

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет будівництва та архітектури

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ХРИСТЕНКО АРТУР МИКОЛАЙОВИЧ**

УДК 628.35

ДИСЕРТАЦІЯ  
**ЕКСПЛУАТАЦІЯ СПОРУД БІОЛОГІЧНОЇ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ  
ВОД З ВИКОРИСТАННЯМ МЕМБРАННИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

Спеціальність 192 – Будівництво та цивільна інженерія  
Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

  
\_\_\_\_\_ А. М. Христенко  
(підпис)

Науковий керівник:  **Юрченко Валентина Олександрівна**  
доктор технічних наук, професорка

м. Харків – 2023 р.

## АНОТАЦІЯ

*Христенко А. М.* Експлуатація споруд біологічної очистки стічних вод з використанням мембранних технологій. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 192 – Будівництво та цивільна інженерія. Харківський національний університет будівництва та архітектури, Харків, 2022.

У дисертаційній роботі на підставі результатів досліджень, виконаних в лабораторних умовах та на діючих очисних спорудах, було вирішено важливе науково-практичне завдання, яке полягало в науковому обґрунтуванні та розробці методів контролю та управління станом активного мулу, які підвищують ефективності роботи МБР при біологічній очистці промислових стічних вод.

Проведено науковий аналіз існуючого стану і напрямків досліджень щодо використання мембранних біологічних реакторів, які об'єднують деструктивну потужність процесів біологічної очистки з ефективністю мембранної фільтрації, для очистки промислових стічних вод. Розглянуто основні експлуатаційні показники сучасних МБР: характеристики мембран (матеріал, тип, опір, забруднення, конфігурація та ін.) та технологічні властивостей активного мулу (окисної та седиментаційної здатності) в цих очисних спорудах.

При дослідженні активного мулу та біоплівки лабораторних установок проведено аналіз інформативності біохімічних та фізіологічних методів контролю активності гетеротрофної мікрофлори щодо окиснення органічних забруднень та контролю активності автотрофної нітрифікуючої мікрофлори.

Встановлено, що між дослідженими фізіологічними (швидкість поглинання  $O_2$ , видалення  $N-NH_4$  при нітрифікації I фази, виділення  $CO_2$ ) та біохімічними показниками (ДГА, ГДОР, КА, ПА) метаболізму активного мулу, як очисних споруд, так і спеціалізованого іммобілізованого нітрифікуючого мікробіоценозу, існують кількісні співвідношення, які кореспондуються з співвідношеннями між ними, визначеними при теоретичних розрахунках.

Співвідношення швидкості поглинання  $O_2$  мікробіоценозом активного мулу і швидкості акцептування  $H_2$  в дихальному метаболізмі (яке визначали за значенням ДГА) становить 9,4 при теоретично розрахованому – 8. Співвідношення швидкості поглинання  $O_2$  іммобілізованим нітрифікуючим мікробіоценозом лабораторної установки і швидкістю акцептування ним  $H_2$  при нітрифікації I фази (яке визначали за значенням ГДОР) становить 9,3 при теоретично розрахованому – 8. Співвідношення між швидкістю споживання розчинного кисню зі швидкістю видалення  $N-NH_4$  іммобілізованим нітрифікуючим мікробіоценозом в лабораторній установці становить 2,1, а теоретично розраховане для нітрифікації I фази – 2,86.

Встановлений дихальний коефіцієнт метаболізму активного мулу біологічних очисних споруд (відношення швидкості накопичення  $CO_2$  до швидкості поглинання кисню) наближається до 0,8, що свідчить про наявність в воді білковоподібних речовин та вуглеводів. Контроль метаболізму активного мулу за динамікою  $CO_2$  є перспективним оскільки дозволяє поділяти метаболізм гетеротрофних мікроорганізмів, що виділяють  $CO_2$ , та автотрофних мікроорганізмів, що поглинають  $CO_2$ .

Серед біохімічних показників зі швидкістю окиснення  $N-NH_4$  (активністю нітрифікації) найбільше корелює ГДОР мікробіоценозів. Значення ПА біоплівки лабораторного нітрифікатора в цілому позитивно корелювали з величиною нітрифікуючої здатності мікробіоценозу, проте її чутливість до активності нітрифікації I фази була значно нижче ніж ГДОР.

Динаміка ГДГА, ДГА, ПА і КА активного мулу в динаміці очистки стічних вод в аеротенках-витіснювачах віддзеркалювала зменшення концентрації органічних сполук в стічних водах і зменшення співвідношення  $(X_{SK})/N-NH_4$ .

Для оперативного (не більше 2 год) контролю стану мулу міських очисних споруд рекомендовано показники ДГА (у випробуваній модифікації) та КА мулу й швидкість споживання ним  $O_2$ , між якими встановлені кореляції, що відповідають їх біологічній природі.

Для оперативного контролю нітрифікуючої активності мікробіоценозів рекомендовано показники ГДОР та швидкість споживання ним  $O_2$  в мінералізованих середовищах з  $N-NH_4$ , між якими встановлені стійкі кореляції, що відповідають їх біологічній природі.

При експериментальних дослідженнях на діючих промислових МБР встановлено високу глибину вилучення з стічних вод сполук біогенних елементів: за ХСК до 96,5 %, амонійним азотом до 97,2 % при концентрації активного мула в споруді до 8,0 г/дм<sup>3</sup>.

Активний мул в дослідженому МБР за гідробіологічними показниками був низької якості, за фізіологічним тестуванням (швидкістю споживання кисню) він проявляв низьку окисно-метаболичну активність. В цілому активний мул в МБР недовантажений, глибоко мінералізований та старий за віком. Основною причиною незадовільного стану активного мулу є його голодування через недозавантаженість органічними речовинами.

Співвідношення Ca:Mg при міграції в системі стічна вода-активний мул-налипання на мембранах змінюється: збільшується в активному мулі порівняно з стічною водою через більшу розчинність солей магнію в активному мулі і більш активне накопичення кальцію, та надзвичайно збільшується в налипаннях на мембранах. Таке накопичення зумовлено вже не тільки процесами на мембрані при ультрафільтрації, а хімічними та біохімічними процесами в органічній та неорганічній частині самих налипань, в тому числі процесами вилуговування цих елементів.

Доки налипання на мембрані незначні (після промивки мембрани) в динаміці концентрацій кальцію та магнію при ультрафільтрації домінує вплив процесів з катіонами та аніонами на мембрані: концентрація лужно-земельних катіонів та лужність (концентрація бікарбонату) дещо зменшується. А, коли минає певний час до наступної промивки, то налипання на мембранах починають істотно впливати на ультрафільтрацію, перетворюючи її можливо навіть в нанофільтрацію та додаючи катіони з налипань.

Встановлено, що рухливість катіонів магнію в налипаннях значно вища за рухливість катіонів кальцію, тому магній активніше переходить через мембрану в перміат і співвідношення Ca:Mg в перміаті зменшується порівняно з стічними водами до фільтрації.

В налипаннях на мембранах виявлено дуже високу зольність – 62,2 %. Серед зольних елементів надзвичайно переважали сполуки кальцію – до 21 % золи, або 12,7 % сухої речовини налипань. Друге місце за концентрацією в налипаннях займали сполуки феруму, їх концентрація в золі становила 3,7 %, а в сухій речовині – 2,3 %. Концентрація магнію становила 0,91% золи, або 0,6% сухої речовини налипань.

Досліджені налипання на мембранах мали товщину 5-12 мм. В них можна виділити 2 чітко розмежовані шари: перший на поверхні налипань світло-коричньового кольору (дякуючи наявності сполук феруму) – окисна зона, товщиною приблизно 1 мм, другий значно товщий до 11 мм чорного кольору – відновна зона.

Дослідження налипань виявили в них велику кількість макропластику (частинок розміром > 5мм): 29 г/кг (сухої ваги налипань) та мікропластику (розміром ≤5мм): 4,33 г/кг, або 1940 шт/кг. Весь виявлений пластик був однотипним - поліетилен. В перміаті мікропластик не виявлено, що свідчить про високу ефективність мембран в захисті природного водного середовища від забруднення мікропластиком – однієї з найгостріших глобальних екологічної проблеми сучасності.

Розроблена комп'ютеризована методика з використанням обробки мікрофотознімків мулу в програмному продукті ImadgeJ, яка дозволяє кількісно охарактеризувати технологічні показники активного мулу – форму, розміри та структуру, які дотепер визначали лише якісно за візуальним спостереженням.

За допомогою методики доведено позитивний вплив додавання солей магнію на морфологічні характеристики активного мулу, важливі для обробки стічних вод в аеротенках (седиментаційні властивості) та в МБР (зменшення активності обростань мембран).

Експериментальні дослідження на діючому МБР, в якому відбулось спухання активного мулу, були спрямовані на визначення впливу цього процесу на ефективність очистки стічних вод, виявлення причин спухання активного мулу, ідентифікацію нитчастих бактерій-збудників спухання та причин їх масового розвитку, визначення заходів щодо придушення цього процесу й подальшої його профілактики. Глибина очистки стічних вод в дослідженому МБР за ХСК була дуже високою, що було зумовлено високою дозою мулу і мембранною фільтрацією. Технологічний аналіз активного мулу (об'ємна доза мулу, муловий індекс) свідчили про спухання активного мулу. Мікроскопічне дослідження активного мулу показали, що причиною спухання є не властивості флоків мулу, а наявність високої концентрації нитчастих бактерій.

Експериментальні дослідження на діючому МБР, проведені в лабораторних умовах, дозволили з допомогою тестів, рекомендованих Д.Ейкельбубом, та розроблених ним ідентифікаційних ключів ідентифікувати нитчасту бактерію, яка спричинила спухання активного мулу в досліджуваному МБР, як Type 021N. Дослідження на діючому МБР встановили негативний вплив спухання активного мулу в МБР на активність нітрифікації в споруді, що спричиняло зменшення ефективності видалення амонійного азоту.

Аналіз схеми обробки стічних вод та аналіз окисно-відновних показників стічних вод дозволив визначити джерело ініціації активного розвитку бактерій Type 021N, що спричиняють спухання активного мулу, а саме джерело сірководню, який надходить в МБР – усереднювач. Для запобігання розвитку сульфатредукції в усереднювачі необхідно проводити регулярну очистку ємностей від біоплівки, додавати в стічні води нітрати, використовувати для перемішування крупнобульбашкову аерацію або перед подачею в МБР – преаерацію стічних вод.

**Ключові слова:** мембранний біореактор, стічні води, активний мул, фізіологічні та біохімічні показники, видалення біогенних елементів, міграція кальцію і магнію, втрати напору, спухання активного мулу, очищення води.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Наукові праці, в яких опубліковано основні результати дисертації.

#### *Колективна монографія*

1. Iurchenko V., Radionov V., Melnikova O., Khrystenko. A. Influence of Waste Water Discharge on Nitrification Processes in Natural Water Basin. Water security. Monograph. Issue 2 (Mykolaiv: PMBSNU – Bristol: UWE, 2021). Mykolaiv–Bristol, 2021. P. 109-122.

#### *Публікації у спеціалізованих виданнях України*

2. Христенко А.М., Юрченко В.О. Мембранні біологічні реактори та практичний досвід їх використання. *Науковий вісник будівництва*. ХНУБА. 2020. № 2(100), С. 246-251. DOI: 10.29295/2311-7257-2020-100-2-246-251.

3. Христенко А.М., Юрченко В.О., Мовчан К.В. Показники очистки стічних вод в мембранному біологічному реакторі. *Науковий вісник будівництва*. ХНУБА. 2021. № 3(105), С. 227-233. doi.org/10.29295/2311-7257-2021-105-3-227-233.

4. Юрченко В.О., Христенко А.М., Мельникова О.Г., Пономарьов К.С. Біохімічне та фізіологічне тестування активного мулу біологічних очисних споруд. *Науковий вісник будівництва*. ХНУБА. 2021. №4(106), С. 166-172. doi.org/10.29295/2311-7257-2021-106-4-166-172.

5. Христенко А.М. Особливості спухання активного мулу в мембранних біореакторах. *Науковий вісник будівництва*. ХНУБА. 2022. №1(107). С. 41-48. doi.org/10.29295/2311-7257-2022-107-1-41-48.

6. Юрченко В.О., Ткаченко С.О., Мельникова О.Г., Христенко А.М. Особливості складу налипань на мембранах мембранного біологічного реактора. *Науковий вісник будівництва*. ХНУБА. 2022. №1(108). С. 68-72. doi.org/10.29295/2311-7257-2022-108-2-68-72

### Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації.

7. Юрченко В.О., Христенко А.М., Цитлішвілі К.О., Радіонов М.П. Мікробіоценози біологічних очисних споруд, що перетворюють азотвмісні сполуки, та їх вплив на процеси в природних водоймах. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: Матер. VI Міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, НТУ «КПІ ім. І. Сікорського», 14–15 листопада 2019). Київ, 2019. С. 206–209.
8. Христенко А.М., Юрченко В.О. Динаміка концентрації фосфатів у мембранних біореакторах. *Екологія. Ресурси. Енергія*: Матер. Міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, КНУБА, 25-26 листопада 2020). Київ, 2020. С. 56.
9. Khrystenko. A., Iurchenko V. Smirnov O., Rachkovskiy O. Membrane biological reactors and practical experience of their use. Science and education: problems, prospects and innovations. Abstracts of IV International Scientific and Practical Conference (Kyoto, 29-31 December 2020). Kyoto, 2020. P. 52-55.
10. Христенко А.М., Юрченко В.О., Смирнов О.В. Мембранні біологічні реактори та практичний досвід їх використання. *Методи підвищення ресурсу міських інженерних інфраструктур*: Матер. XI Всеукр. наук.-практ. семінарі. (Харків, ХНУБА, 20-21 жовтня 2020). Харків, 2020. С. 52-54.
11. Юрченко В.О., Христенко А. М., Мельнікова О.Г., Смирнов О.В., М. Yesin. Тестування активного мулу для забезпечення стабільної роботи міських очисних споруд. *Інноваційні технології в архітектурі і дизайні*: Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції (Харківське обласне територіальне відділення академії будівництва України, Харківський національний університет будівництва та архітектури, 20-21 травня 2021). Харків : ХНУБА, 2021.-С. 443-446.
12. Юрченко В.О., Христенко А. М., Мельнікова О. Г. Міграція катіонів в інтенсифікованій біотехнології захисту природних водойм від забруднення компонентами стічних вод Збірник матеріалів II Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія.Довкілля. Енергозбереження», присвяченої 203-річчю Національного університету «Полтавська політехніка імені Юрія



Кондратюка» (2-3 грудня 2021 року). Полтава : НУПІ, Полтава: НУПІ,ППІ «Астроя», 2021. С. 365-367.

13. Юрченко В.О., Мельнікова О.Г., Христенко А.М. Визначення технологічних характеристик активного мулу в біологічних очисних спорудах. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення*: Матер. XVIII Міжнар. Наук.-практ. Конф. (Харків, НДС «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», 15-16 вересня 2022). Харків, 2022. С. 338-343.

14. Юрченко В.О., Ткаченко С.О., Христенко А.М. Удосконалення визначення технологічних характеристик активного мулу в біологічних очисних спорудах. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення*: Матер. XVIII Міжнар. Наук.-практ. Конф. (Харків, НДС «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», 15-16 вересня 2022). Харків, 2022. С. 344-348.

## ABSTRACT

*Khrystenko A. M.* Operation of biological wastewater treatment facilities using membrane technologies

In the dissertation work, based on the results of research carried out in laboratory conditions and at operating treatment plants, an important scientific and practical task was solved, which consisted in the scientific substantiation and development of methods for controlling and managing the condition of activated sludge, which increase the efficiency of the MBR in the biological treatment of industrial waste water

A scientific analysis of the existing state and directions of research regarding the use of membrane biological reactors, which combine the destructive power of biological purification processes with the efficiency of membrane filtration, for the treatment of industrial wastewater, was carried out. The main performance indicators of modern MBR are considered: membrane characteristics (material, type, resistance, pollution, configuration, etc.) and technological properties of activated sludge (oxidation and sedimentation capability) in these treatment plants.

During research of activated sludge and biofilm of laboratory installations, an analysis of the informative of biochemical and physiological methods of control of the activity of heterotrophic microflora in relation to the oxidation of organic pollutants and autotrophic nitrifying microflora activity control was carried out.

It was found that between the studied physiological (rate of O<sub>2</sub> absorption, removal of N-NH<sub>4</sub> during phase I of nitrification, release of CO<sub>2</sub>) and biochemical parameters (DHA, HAO, CA, PA) of the metabolism of activated sludge, both from treatment plants and specialized immobilized nitrifying microbiocenosis, there are quantitative ratios that correspond to the ratios between them determined by theoretical calculations.

The ratio of the rate of O<sub>2</sub> absorption by the activated sludge microbiocenosis and the rate of H<sub>2</sub> acceptance in respiratory metabolism (which was determined by the DHA value) is 9.4, while the theoretically calculated ratio is 8. The ratio of the rate of O<sub>2</sub> absorption by the immobilized nitrifying microbiocenosis of the laboratory installation and the rate of H<sub>2</sub> acceptance by it during phase I nitrification (which was

determined by the value of HAO) is 9.3, while the theoretically calculated one is 8. The ratio between the rate of consumption of dissolved oxygen and the rate of removal of N-NH<sub>4</sub> by the immobilized nitrifying microbiocenosis in a laboratory setup is 2.1, and the theoretically calculated one for phase I nitrification is 2.86.

The established respiratory coefficient of metabolism of activated sludge of biological treatment plants (the ratio of the CO<sub>2</sub> accumulation rate to the oxygen absorption rate) is close to 0.8, which indicates the presence of protein-like substances and carbohydrates in the water. Controlling the metabolism of activated sludge by CO<sub>2</sub> dynamics is promising because it allows to separate the metabolism of heterotrophic microorganisms that emit CO<sub>2</sub> and autotrophic microorganisms that absorb CO<sub>2</sub>.

Among the biochemical indicators with the rate of oxidation of N-NH<sub>4</sub> (nitrification activity) is most correlated the HAO of microbiocenosis. The value of PA of the biofilm of the laboratory nitrifier was generally positively correlated with the nitrifying capacity of the microbiocenosis, but its sensitivity to the nitrification activity of the I phase was significantly lower than HAO.

The dynamics of HAO, DHA, PA and CA of activated sludge in the dynamics of wastewater treatment in aerotanks-displacers reflected a decrease of the concentration of organic compounds in wastewater and a decrease of the (COD)/N-NH<sub>4</sub> ratio.

For operational (no more than 2 hours) control of the state of sludge in municipal wastewater treatment plants, indicators of DHA (in the tested modification) and CA of sludge and the rate of consumption of O<sub>2</sub> by it are recommended, between which the correlations that correspond to their biological nature have been established.

For operational monitoring of the nitrifying activity of microbiocenosis, the indicators of DHOR and the rate of its consumption of O<sub>2</sub> in mineralized environments with N-NH<sub>4</sub> are recommended, between which stable correlations that correspond to their biological nature have been established.

During experimental studies on operating industrial MBR, a high depth of extraction of compounds of biogenic elements from wastewater was established:

according to COD up to 96.5%, with ammonium nitrogen up to 97.2% at a concentration of activated sludge in the MBR up to 8.0 g/dm<sup>3</sup>.

According to hydrobiological indicators, the activated sludge in the investigated MBR was of low quality, according to physiological testing (oxygen consumption rate) it showed low oxidative-metabolic activity. In general, the active mud in the MBR is underloaded, deeply mineralized, and old in age. The main reason for the unsatisfactory state of activated sludge is its starvation due to underloading of organic substances.

The Ca:Mg ratio during migration in the system «wastewater-activated sludge-sticking on the membranes» changes: it increases in activated sludge compare to wastewater due to a greater solubility of magnesium salts in activated sludge and more active accumulation of calcium, and it increases extremely in the stickings on the membranes. Such accumulation is caused not only by the processes on the membrane during ultrafiltration, but also by chemical and biochemical processes in the organic and inorganic part of the sludge stickings themselves, including the leaching processes of these elements.

While sticking to the membrane is insignificant (after washing the membrane), in the dynamics of calcium and magnesium concentrations during ultrafiltration is dominated the influence of processes with cations and anions on the membrane: the concentration of alkaline-earth cations and alkalinity (bicarbonate concentration) slightly decrease. And when a certain amount of time passes till the next wash, stickings on the membranes begin to significantly affect ultrafiltration, possibly even turning it into nanofiltration and adding cations from the stickings.

It was established that the mobility of magnesium cations in the stickings is much higher than the mobility of calcium cations, therefore magnesium more actively passes through the membrane into the permeate and the Ca:Mg ratio in the permeate decreases compared to wastewater before filtration.

A very high ash content - 62.2% - was found in the stickings on the membranes. Among the ash elements, calcium compounds were extremely predominant - up to 21% of the ash, or 12.7% of the dry matter of the deposits. The second place in terms of concentration in the stickings was occupied by eisen compounds, their concentration

in the ash was 3.7%, and in the dry matter - 2.3%. The concentration of magnesium was 0.91% of the ash, or 0.6% of the dry matter of the stickings.

The researched stickings on the membranes had a thickness of 5-12 mm. In them, 2 clearly separated layers can be marked: the first on the surface of the distinguished is light brown in color (due to the presence of ferrum compounds) - the oxidation zone, about 1 mm thick, and the second which is much thicker - up to 11 mm, black color is the recovery zone.

Research of stickings found a large amount of macroplastics (particles > 5 mm in size) in it: 29 g/kg (dry weight of stickings) and microplastics (size  $\leq 5$  mm): 4,33 g/kg, or 1940 pieces/kg. All the plastic found was of the same type - polyethylene. No microplastics were detected in the permeate, which indicates the high efficiency of the membranes in protecting the natural water environment from contamination by microplastics - one of the biggest global environmental problems of today.

A computerized method was developed using the processing of microphotographs of sludge in the ImadgeJ software product, which allows to quantitatively characterize the technological parameters of activated sludge - the shape, size and structure, which were determined only qualitatively by visual observation until now.

Using the method, the positive effect of adding magnesium salts on the morphological characteristics of activated sludge, which are important for wastewater treatment in aeration tanks (sedimentation properties) and in MBR (reduction of membrane fouling activity), has been proven.

Experimental studies at the operating MBR, in which the swelling of activated sludge took place, were aimed at determining the impact of this process on the efficiency of wastewater treatment, identifying the causes of swelling of activated sludge, identifying the filamentous bacteria that cause swelling and the reasons for their mass development, determining measures to suppress this process and its further prevention. The depth of wastewater treatment in the studied MBR by COD was very high, which was caused by a high dose of the sludge and membrane filtration. Technological analysis of activated sludge (volumetric dose of sludge, sludge index)

indicated the swelling of activated sludge. Microscopic examination of activated sludge showed that the cause of swelling is not the properties of sludge flocs, but the presence of a high concentration of filamentous bacteria.

Experimental studies on an operating MBR, carried out in laboratory conditions, made it possible, with help of tests recommended by D. Eikelboom and the identification keys developed by him, to identify the filamentous bacterium that caused the swelling of active sludge in the investigated MBR as Type 021N. Research on an operating MBR established a negative effect of the swelling of activated sludge in the MBR on the activity of nitrification in the MBR, which caused a decrease in the efficiency of ammonium nitrogen removal.

The analysis of the wastewater treatment scheme and the analysis of the oxidation-reduction indicators of wastewater made it possible to determine the source of the initiation of the active development of Type 021N bacteria, which cause the swelling of activated sludge, precisely - the source of hydrogen sulfide, which enters the MBR - the buffering tank. To prevent the development of sulfate reduction in the buffering tank, it is necessary to regularly clean the tanks from biofilm, add nitrates to the wastewater, use large-bubble aeration for mixing, or pre-aerate the wastewater before pumping it to the MBR.

**Key words:** membrane bioreactor, wastewater, activated sludge, physiological and biochemical parameters, removal of biogenic elements, migration of calcium and magnesium, head loss, swelling of activated sludge, water treatment.

## **LIST OF PUBLISHED WORKS ON THE THEME OF THE DISSERTATION**

### **Scientific works in which the main results of the dissertation are published.**

#### *Collective monograph*

1. Iurchenko V., Radionov V., Melnikova O., Khrystenko. A. Influence of Waste Water Discharge on Nitrification Processes in Natural Water Basin. Water security. Monograph. Issue 2 (Mykolaiv: PMBSNU – Bristol: UWE, 2021). Mykolaiv–Bristol, 2021. P. 109-122.

#### *Publications in specialized publications of Ukraine*

2. Khrystenko A.M., Iurchenko V.O. Membranni biolohichni reaktory ta praktychnyi dosvid yikh vykorystannia. Naukovyi visnyk budivnytstva. KhNUBA. 2020. № 2(100), S. 246-251. DOI: 10.29295/2311-7257-2020-100-2-246-251.

3. Khrystenko A.M., Iurchenko V.O., Movchan K.V. Pokaznyky ochystky stichnykh vod v membrannomu biolohichnomu reaktori. Naukovyi visnyk budivnytstva. KhNUBA. 2021. № 3(105), S. 227-233. doi.org/10.29295/2311-7257-2021-105-3-227-233.

4. Iurchenko V.O., Khrystenko A.M., Melnykova O.H., Ponomarov K.S. Biokhimichne ta fiziolohichne testuvannia aktyvnoho mulu biolohichnykh ochysnykh sporud. Naukovyi visnyk budivnytstva. KhNUBA. 2021. №4(106), S. 166-172. doi.org/10.29295/2311-7257-2021-106-4-166-172.

5. Khrystenko A.M. Osoblyvosti spukhannia aktyvnoho mulu v membrannykh bioreaktorakh. Naukovyi visnyk budivnytstva. KhNUBA. 2022. №1(107). S. 41-48. doi.org/10.29295/2311-7257-2022-107-1-41-48.

6. Iurchenko V.O., Tkachenko S.O., Melnikova O.H., Khrystenko A.M. Osoblyvosti skladu nalypan na membranakh membrannoho biolohichnoho reaktora. Naukovyi visnyk budivnytstva. KhNUBA. 2022. №1(108). S. 68-72. doi.org/10.29295/2311-7257-2022-108-2-68-72

### **Scientific works certifying the approval of the dissertation materials.**

7. Iurchenko V.O., Khrystenko A.M., Tsytlshvili K.O., Radionov M.P. Mikrobiotsenozy biolohichnykh ochysnykh sporud, shcho peretvoriuiut azotvmisni spoluky, ta yikh vplyv na protsesy v pryrodnykh vodoimakh. Chysta voda. Fundamentalni, prykladni ta promyslovi aspekty: Mater. VI Mizhnar. nauk.-prakt. konf. (Kyiv, NTU «KPI im. I. Sikorskoho», 14–15 lystopada 2019). Kyiv, 2019. S. 206–209.

8. Khrystenko A.M., Iurchenko V.O. Dynamika kontsentratsii faszfativ u membrannykh bioreaktorakh. Ekolohiia. Resursy. Enerhiia: Mater. Mizhnar. nauk.-prakt. konf. (Kyiv, KNUBA, 25-26 lystopada 2020). Kyiv, 2020. S. 56.

9. Khrystenko. A., Iurchenko V. Smirnov O., Rachkovskiy O. Membrane biological reactors and practical experience of their use. Science and education: problems, prospects and innovations. Abstracts of IV International Scientific and Practical Conference (Kyoto, 29-31 December 2020). Kyoto, 2020. P. 52-55.

10. Khrystenko A.M., Iurchenko V.O., Smyrnov O.V. Membranni biolohichni reaktory ta praktychnyi dosvid yikh vykorystannia. Metody pidvyshchennia resursu miskykh inzhenernykh infrastruktur: Mater. KhI Vseukr. nauk.-prakt. seminari. (Kharkiv, KhNUBA, 20-21 zhovtnia 2020). Kharkiv, 2020. S. 52-54.

11. Iurchenko V.O., Khrystenko A. M., Melnikova O.H., Smyrnov O.V., M. Yesin. Testuvannia aktyvnoho mulu dlia zabezpechennia stabilnoi roboty miskykh ochysnykh sporud. Innovatsiini tekhnolohii v arkhitekturi i dyzaini: Materialy V Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii (Kharkivske oblasne terytorialne viddilennia akademii budivnytstva Ukrainy, Kharkivskiy natsionalnyi universytet budivnytstva ta arkhitektury, 20-21 travnia 2021). Kharkiv : KhNUBA, 2021.-S. 443-446.

12. Iurchenko V.O., Khrystenko A. M., Melnikova O. H. Mihratsiia kationiv v intensyfikovanii biotekhnolohii zakhystu pryrodnykh vodoim vid zabrudnennia komponentamy stichnykh vod Zbirnyk materialiv II Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii «Ekolohiia.Dovkillia. Enerhozberezhennia», prysviachenoj 203-richchju Natsionalnoho universytetu «Poltavska politehnika imeni Yuriia Kondratiuka» (2-3 hrudnia 2021 roku). Poltava : NUPP, Poltava: NUPP,PPP «Astraia», 2021. S. 365-367.

13. Iurchenko V.O., Melnikova O.H., Khrystenko A.M. Vyznachennia tekhnolohichnykh kharakterystyk aktyvnoho mulu v biolohichnykh ochysnykh sporudakh. Ekolohichna bezpeka: problemy i shliakhy vyrishennia: Mater. XVIII Mizhnar. Nauk.-prakt. Konf. (Kharkiv, NDS «Ukrainskyi naukovo-doslidnyi instytut ekolohichnykh problem», 15-16 veresnia 2022). Kharkiv, 2022. S. 338-343.

14. Iurchenko V.O., Tkachenko S.O., Khrystenko A.M. Udoskonalennia vyznachennia tekhnolohichnykh kharakterystyk aktyvnoho mulu v biolohichnykh



ochysnykh sporudakh. Ekolohichna bezpeka: problemy i shliakhy vyrishennia: Mater. XVIII Mizhnar. Nauk.-prakt. Konf. (Kharkiv, NDS «Ukrainskyi naukovo-doslidnyi instytut ekolohichnykh problem», 15-16 veresnia 2022). Kharkiv, 2022. S. 344-348.

## ЗМІСТ

Вступ.....	20
1. Використання мембранних технологій для глибокої біологічної очистки міських та промислових стічних вод.....	26
1.1 МБР – історія та сьогодення технології.....	26
1.1.1 Сучасне впровадження МБР .....	26
1.1.2 Історія розвитку МБР.....	27
1.2 Мембрани та процес мембранної сепарації.....	29
1.3 Матеріали для виробництва мембран .....	32
1.4 Високоєфективні біореактори, як альтернатива класичним спорудам біологічної очистки .....	34
1.4.1 Вимоги до конфігурації біореактору.....	34
1.4.2 Системи МБР .....	36
1.5 Основні технологічні параметри та експлуатаційні процеси.....	37
1.5.1 Витрата, тиск, опір і проникність .....	37
1.5.2 Тупиковий та перехресний процес фільтрації .....	38
1.5.3 Фізична та хімічна очистка .....	39
1.6 Технологічні властивості активного мулу в біологічних очисних спорудах та його якість .....	43
1.6.1 Активний мул, його властивості та якість.....	43
1.6.2 Оцінка окисно-деструктивної активності мулу .....	45
1.6.3 Седиментаційні властивості активного мулу. Спухання активного мулу .	45
1.7 Вибір напрямків досліджень .....	49
2. Визначення інформативності біохімічних та фізіологічних показників для контролю гетеротрофної та автотрофної нітрифікуючої мікрофлори активного мулу в біологічних очисних спорудах .....	51
2.1 Теоретичні основи використання біохімічних та фізіологічних показників для контролю активного мулу в біологічних очисних спорудах .....	51
2.2 Об’єкти та методи експериментальних досліджень .....	58

2.3 Результати фізіологічних та біохімічних тестувань активного мулу різних біологічних очисних споруд та біоплівки лабораторного нітрифікатора .....	61
Висновки до другого розділу .....	69
3. Показники очистки промислових стічних вод в мембранному біологічному реакторі.....	72
3.1 Теоретичні основи впливу складу стічних вод та властивостей активного мулу на роботу МБР .....	72
3.2 Об'єкти і методи експериментальних досліджень .....	75
3.3 Результати контролю очистки промислових стічних вод в МБР.....	78
3.4 Характеристики активного мулу в МБР .....	82
3.5 Дослідження міграції іонів кальцію та магнію в системі стічна вода-активний мул-налипання на мембранах.....	85
3.6 Склад налипань на мембранах в дослідженому МБР .....	90
3.6.1 Хімічний склад налипань та їх структура.....	90
3.6.2 Мікропластик в налипаннях на мембранах МБР .....	93
3.7 Розробка комп'ютеризованої методики кількісного визначення технологічних характеристик активного мула.....	96
Висновки до третього розділу .....	103
4. Спухання активного мулу в мембранному біологічному реакторі та його вплив на ефективність очистки стічних вод від сполук біогенних елементів .....	106
4.1 Спухання активного мулу та його вплив на ефективність очистки стічних вод .....	106
4.2 Об'єкт та методи експериментальних досліджень .....	112
4.2 Визначення якості мулу в МБР та ідентифікація збудників нитчастого спухання .....	115
Висновки по четвертому розділу.....	123
Загальні висновки.....	125
Список використаних джерел .....	127
ДОДАТОК А	
ДОДАТОК Б	

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** У зв'язку з посиленням вимог до якості очищених стічних вод при скиданні в природні водойми зростає необхідність у розробці як нових методів очищення, так і у інтенсифікації відомих. Об'єднання в мембранних біологічних реакторах (МБР) окисно-деструктивної потужності процесів біологічної очистки з ефективністю мембранної фільтрації відкрили цілий ряд можливостей в області очищення промислових та господарсько-побутових стічних вод. Поділ активного мулу і очищеної рідини, який традиційно проводять в гравітаційному освітлювачі, в системі МБР замінюється мембранною фільтрацією, що значно підвищує експлуатаційну надійність очисної системи. Система МБР дозволяє суттєво підвищити концентрацію активного мулу у споруді, змінити кінетику та інші показники автотрофних і гетеротрофних біохімічних процесів, що протікають у системі, поглибити видалення сполук біогенних елементів. Порушення технологічних характеристик активного мулу (наприклад, седиментаційних властивостей) не призводить до таких масштабних негативних наслідків, як у спорудах із традиційними аеротенками. Комбінування мембранних технологій в одній споруді з біологічним очищенням є новим напрямом в очищенні стічних вод, яке в Україні ще практично не реалізоване. До того ж більшість наукових досліджень в області експлуатації МБР стосуються управління мембранними модулями. Тому встановлення оптимальних параметрів глибокого біологічного очищення промислових стічних вод в МБР на підставі контролю та управління особливостей стану, окисної здатності активного мулу в МБР (в умовах його надвисокої концентрації), участі його в утворенні налипаних на мембранах, а також усунення негативних наслідків спухання мулу – актуальне наукове та практичне завдання.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана у відповідності до Закону України про основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2030 року від 28 лютого 2019 року № 2697-VIII та у рамках держбюджетної

науково-дослідної роботи МОН України «Захист природних водойм від евтрофікації через забруднення сполуками біогенних елементів, що надходять з стічними водами» (ДР № 0121U109685).

**Мета і завдання дослідження. Мета** – забезпечення стабільно глибокого видалення сполук біогенних елементів при очистці промислових стічних вод в мембранному біологічному реакторі з допомогою контролю та управління станом активного мулу.

**Завдання:**

1. Аналіз основних експлуатаційних показників сучасних МБР: характеристик мембран (матеріал, тип, опір, забруднення, конфігурація та ін.) та технологічних властивостей активного мулу (окисної та седиментаційної здатності) в цих очисних спорудах.

2. Експериментальне визначення інформативності біохімічних (активність ферментів оксидоредуктаз) та фізіологічних (швидкість споживання розчиненого кисню і амонійного азоту та виділення  $\text{CO}_2$ ) показників для контролю активності гетеротрофної та автотрофної нітрифікуючої мікрофлори в мікробіоценозах біологічних очисних споруд (аеротенках, МБР).

3. Експериментальне визначення на діючому промисловому МБР та в лабораторних умовах показників очистки стічних вод від біогенних елементів й стану активного мулу в споруді.

4. Аналіз динаміки концентрації неорганічних іонів (катионів жорсткості води) в промислових стічних водах при обробці в МБР та міграції цих катионів в системі стічна вода–активний мул–налипання на мембранах.

5. Визначення наслідків спухання активного мулу в МБР для ефективності очистки стічних вод від сполук біогенних елементів. Ідентифікація збудників спухання активного мулу.

6. Визначення причин спухання активного мулу в МБР та розробка технологічних заходів для попередження спухання при обробці промислових стічних вод.

**Об'єкт дослідження** – активний мул та налипання на мембранах в МБР.

**Предмет дослідження** – залежність ефективності видалення сполук біогенних елементів при очистці промислових стічних вод в МБР від технологічних характеристик активного мулу.

**Методи дослідження.** У дисертації використано загальнонаукові теоретичні (синтез, аналіз, узагальнення) та емпіричні методи дослідження, зокрема: методи гідрохімічного і фізико-хімічного аналізу стічних вод, хімічного, біохімічного та фізіологічного аналізу активного мулу, методи мікробіологічного аналізу нитчастих бактерій в активному мулі. Обробку експериментальних даних і даних вимірювань, статистичну обробку даних виконано із застосуванням комп'ютерної програми Microsoft Excel.

#### **Наукова новизна отриманих результатів.**

1. Вперше експериментально в МБР визначено особливості міграції іонів кальцію та магнію в системі стічна вода-активний мул-налипання на мембранах, що впливає на фільтруючу здатність мембрани та седиментаційні властивості активного мулу.

2. Вперше науково обгрунтовано та розроблено помп'ютеризовану (що виключає суб'єктивізм при оцінці) методику кількісного визначення технологічних характеристик активного мулу (форма, розмір, структура пластівців) з використанням обробки мікрофотознімків в програмному продукті ImageJ..

3. Удосконалено методологію кількісного визначення показників окиснюючої здатності активного мулу із залученням біохімічних (дегідрогеназна активність, активність гідроксиламін оксидоредуктази) і фізіологічних (швидкість поглинання кисню, виділення вуглекислого газу) показників та доведено їх відповідність одне одному.

4. Набули подальшого розвитку оцінка впливу спухання активного мулу на видалення сполук біогенних елементів при біологічній очистці та визначення заходів із придушення розвитку нитчастих мікроорганізмів-збудників спухання.

**Практична цінність отриманих результатів.** На підставі результатів дослідження:

– науково-обґрунтовано та практично підтверджено методику кількісного визначення технологічних характеристик активного мула (форма, розмір, структура пластівців) з використанням обробки мікрофотознімків в програмному продукті ImadgeJ, яка може бути використана в практичному технологічному контролі на діючих очисних спорудах та в науково-дослідних роботах;

– експериментально підтверджено роль катіонів кальцію та магнію в утворенні налипань на мембранах і зменшенні їх фільтруючої здатності;

– визначено ділянки технологічного ланцюга, де генерується сірководень, що викликає спухання активного мулу, й розроблено рішення, які суттєво зменшують загрозу генерації сірководню та спухання активного мулу в МБР.

Рекомендації щодо заходів з придушення утворення сірководню та спухання активного мулу в мембранних біологічних реакторах впроваджено на науково-виробничій фірмі «Екополімер» (акт прийомки-здачі від листопада 2022 р. (додаток Б).

#### **Особистий внесок здобувача.**

Основні наукові результати, викладені в дисертаційній роботі, досягнуті здобувачем особисто. В опублікованих наукових працях [1-14], наведених у додатку А, здобувачеві належать:

– аналіз основних експлуатаційних показників сучасних МБР, характеристик мембран та технологічних властивостей активного мулу в цих очисних спорудах [2,8-10];

– збір даних щодо концентрації забруднень стічних вод в динаміці очистки в МБР, обробка даних [2-6, 8-9];

– обстеження споруд, участь в біохімічному і фізіологічному аналізі відібраних проб й обробка даних [1-7, 11];

- участь в експериментальному визначенні вмісту кальцію та магнію в стічній воді, активному мулі та налипаннях на мембрані [3, 12-14];
- відбір проб активного мулу, участь в їх мікроскопіюванні та ідентифікації збудника спухання активного мулу [5].

Автор самостійно визначив ділянку технологічної схеми, де можливе генерування сірководню, і довів утворення наявність цього процесу, що викликає спухання активного мулу, й особисто розробив заходи щодо придушення утворення сірководню на цій ділянці.

**Апробація роботи.** Основні результати і окремі розділи дисертації доповідалися та обговорювалися на науково-практичних та міжнародних науково-технічних конференціях: VI Міжнародній науково-практичній конференції. «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (14–15 листопада 2019 р., м. Київ, НТУ «КПІ ім. І. Сікорського»), Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Ресурси. Енергія» (25-26 листопада 2020 р., м. Київ, КНУБА), IV International Scientific and Practical Conference (29-31 December 2020 Kyoto), XI Всеукраїнському науково-практичному семінарі «Методи підвищення ресурсу міських інженерних інфраструктур» (20-21 жовтня 2020 р., м. Харків, ХНУБА), V Міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційні технології в архітектурі і дизайні» (20-21 травня 2021 р., Харківське обласне територіальне відділення академії будівництва України, ХНУБА), II Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Довкілля. Енергозбереження», присвяченої 203-річчю Національного університету «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка» (2-3 грудня 2021 р., м. Полтава, НУПП), XVIII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення» (15-16 вересня 2022 р., м. Харків, НДС «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем»).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи викладено у 14 друкованих працях, з них 1 колективна монографія, 5 статей у спеціалізованих



виданнях України (в тому числі одна без співавторів) та 8 тез доповідей у міжнародних і регіональних наукових конференціях.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг роботи складає 139 сторінок. Робота містить 21 рисунок, 26 таблиць. Список використаних джерел включає 114 найменувань.

## РОЗДІЛ 1

# ВИКОРИСТАННЯ МЕМБРАННИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ГЛИБОКОЇ БІОЛОГІЧНОЇ ОЧИСТКИ МІСЬКИХ ТА ПРОМИСЛОВИХ СТІЧНИХ ВОД

### 1.1 МБР – Історія та сьогодення технології

#### 1.1.1 Сучасне впровадження МБР

Мембранний біореактор (МБР) поєднує біологічну обробку активним мулом з механічною мембранною фільтрацією. Мембранний модуль використовується для поділу мулової суміші і являє собою альтернативу широко застосованому методу осадження активного мулу у вторинних відстійниках, що використовується в традиційних системах біологічного очищення в аеротенках.

За останні два десятиліття мембранні біореактори (МБР) привертають значну увагу вчених і інженерів. Удосконалення мембранних технологій в поєднанні з досвідом, отриманим в результаті застосування мембран в різних виробничих процесах, відкрили цілий ряд можливостей в області очищення промислових та господарсько-побутових стічних вод. Поділ твердих речовин і рідини, яке зазвичай проводять в гравітаційному освітлювачі, замінюють мембранною фільтрацією в системі МБР, таким чином об'єднуючи силу процесів біологічної очистки та ефективність мембранної фільтрації. Це і ряд інших переваг зробили систему MBR ідеальною для очищення сильно забруднених промислових стічних вод і регенерації води. До кінця 1990-х років у багатьох галузях промисловості можна було спостерігати широке комерційне застосування MBR, і з кожним роком це число швидко зростає. Дослідження по МБР все частіше фінансуються муніципальними радами, промисловими підприємствами, виробниками мембранних модулів, що є явною ознакою популярності і потенціалу МБР [1].

На сьогоднішній день у світі щорічно запроваджується близько 1 000 нових станцій з використанням МБР, із них 40% в США. Більшість станцій націлені на повторне використання води. Сьогодні розроблені гібридні

технології – МБР-зворотній осмос для наступних галузей: виробництво косметичних препаратів, фармацевтика, текстильна промисловість, металообробка, харчова та консервна промисловість, целюлозно-паперові заводи, красильні цеха, виробництво хімічних реагентів.

МБР запроваджені в більш ніж 200 країнах, а темпи зростання світового ринку до 15% регулярно повідомляються в різноманітних ринкових аналізах. Довіра до процесу зростає, а кількість та масштаби установок зростають ще у більшому ступені.

### **1.1.2 Історія розвитку МБР**

Вперше ідея мембранних біореакторів була реалізована в кінці 1960-х років, як тільки мембрани ультрафільтрації (УФ) і мікрофільтрації (МФ) стали доступні не тільки для наукового, а й для комерційного використання. Оригінальний процес був впроваджений корпорацією Dorr-Olivier із застосуванням для очищення стічних вод на борту судна. Всі системи МБР того часу були основані на так званій конфігурації «з боковим потоком» (бМБР), у відмінності від більш комерційно значущої «зануреної» (зМБР) конфігурації. Плоскі листи мембрани, що застосовуються в цьому процесі, були полімерними, величина пор від 0,003 до 0,01 мкм, які працювали при надлишковому тиску (тиск на вході 3,5 бар) и низькою продуктивністю (17 л/(м<sup>2</sup>×год)), що дає середню проникність 10 л/(м<sup>2</sup>×год×бар). Система продавалася в Японії з деяким успіхом до 1990-х років.

Хоча ідея заміни традиційного відстійника активного мулу була привабливою, було важко виправдати застосування такого складного процесу для очищення стічних вод через три чинники: високої вартості мембран, низьку економічну вартість товару (сірих стоків), а також швидкої втрати пропускної спроможності мембрани через забруднення її пор. Через низьку окупності всіх мембранних біореакторів першого покоління вони знайшли застосування тільки

на дуже малій частці очисних споруд з особливими потребами, наприклад, на окремо розташованих гірськолижних курортах.

Прорив у розвитку мембранних біореакторів стався в 1989 році, коли корпорація «Yamamoto» вирішила занурити мембрани безпосередньо в біореактор. До тих пір всі мембранні біореактори були розроблені з поділом біореактору та мембранного модулю і принцип їх роботи базувався на створенні високого трансмембранного тиску (ТМТ) для підтримки фільтрації, а це вимагало підтримки великої витрати стічних вод. Системи очищення з мембраною, зануреної в біореактор, працюють при більш низькій витраті стічних вод і споживають значно меншу кількість енергії (енергоспоживання може бути на два порядки нижче, ніж у роздільних систем). У конфігурації із зануреною мембраною важливим параметром, що впливає на процес очищення вод, є аерація. Аерація підтримує завислі речовини в стані суспензії, очищає поверхні мембрани і забезпечує киснем біомасу, що призводить до кращого біологічного метаболізму і клітинному синтезу.

Zenon Environmental, компанія що заснована у 1980 році займалася розробкою системи зМБР (порожнистоволоконні), яка в підсумку призвела до впровадження першого процесу ZenoGem® на початку 1990-х років.

Тим часом в Японії за ініціативою уряду в рамках програми Aqua Renaissance була розроблена система зМБР (з плоскою рамними модулями) компанією з виробництва сільськогосподарської техніки Kubota. Згодом установка була продемонстрована на пілотній установці спочатку в Хіросімі в 1990 році (25 м<sup>3</sup>/добу), а згодом на власному заводі у 1992 (110 м<sup>3</sup>/добу). До кінця 1996 року в Японії вже було встановлено 60 установок Kubota для побутових та промислових стічних вод, що забезпечувало загальну встановлену продуктивність 5 500 м<sup>3</sup>/добу. На початку 1990-х років за межами Японії були встановлені лише одні очисні споруди з використанням МБР Kubota в Великобританії. Станом на 2006 рік Kubota забезпечувала найбільшу кількість МБР у світі, хоча близько 86% з них призначені для продуктивності менше ніж 200 м<sup>3</sup>/добу.

Наприкінці 1980-х років розробка з МБР з порожнистих волокон велася в Японії і США. На початку 1990-х років процес ZenoGem® був запатентований, та загальна встановлена продуктивність МБР досягла 2 800 м<sup>3</sup>/добу від установки у Північній Америці. Zenon представив свій перший занурений модуль HF ZeeWeed® у 1993 році, це ZW145 (145 квадратних футів), за яким незабаром пішли модулі ZW130 та 150. Вони були замінені першою серією ZW500 у 1997 році. Компанія представила модулі ZW500b, c та d відповідно у 1999, 2001 та 2003 роках, змінивши конструкцію, щоб підвищити загальну ефективність процесу та циклічну аерацію у 2000 році.

В цей період Kubota також розробила продукт з покращеною загальною енергоефективністю, представивши двоповерховий дизайн у 2003 році. Як вже зазначалося сукупна ємність як Zenon так і Kubota збільшувалась у геометричній прогресії, з того часу, коли були застосовані занурені мембранні модулі.

На сьогоднішній день існує близько 70 компаній, що виготовляють мембранні елементи та модулі для даної технології. Комерційно доступні МБР продукти відрізняються як за експлуатаційним характеристикам так і за типом та матеріалам що використовуються, а також за способом використання мембранних елементів та модулів на їх основі. Найбільший МБР проекти досягли продуктивності 1 млн. м<sup>3</sup>/добу.

## **1.2 Мембрани та процес мембранної сепарації**

Мембрана, що застосовується для стічних вод - це просто матеріал який дозволяє деяким фізичним або хімічним компонентом проходити крізь нього легше ніж іншим. Таким чином мембрана є селективною по відношенню до тих компонентів, які проходять крізь неї. Компоненти що проходять крізь мембрану стають перміатом, що не проходять стають ретентатом. Ступінь селективності залежить від розміру пор мембрані. Найбільш груба мембрана застосовується при мікрофільтрації, затримує лише тверді частки. Найбільш селективна мембрана застосовується при зворотному осмосі, затримує іони, такі як натрій та

хлор. Процес мембранного розділення в яких вода утворює перміат можна поділити на чотири основні типи: зворотній осмос (ЗО), нанофільтрація (НФ), ультрафільтрація (УФ) та мікрофільтрація (МФ) (рис. 1.1).

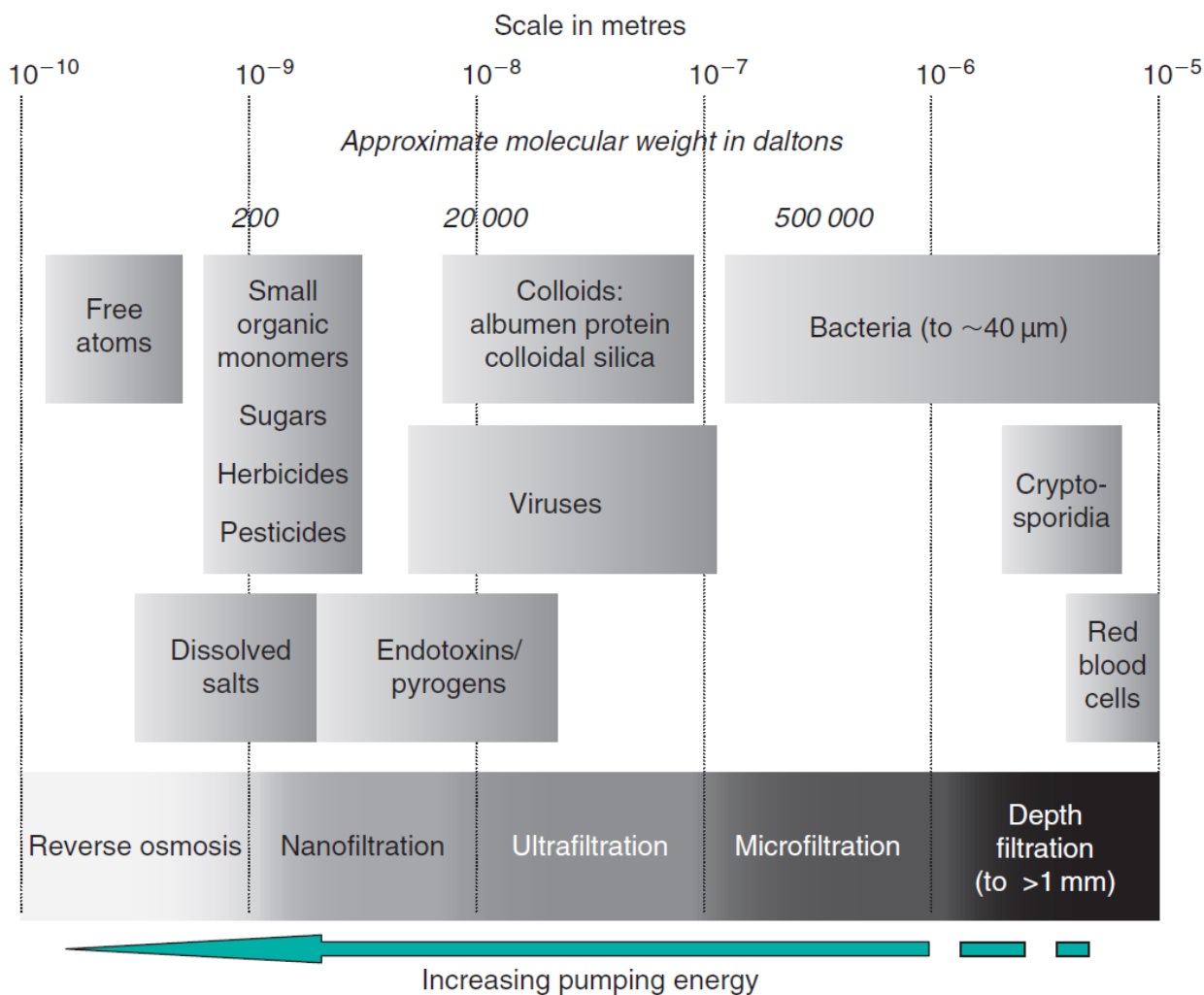


Рисунок 1.1 – Спектр мембранних процесів

Таким чином мембрани можуть бути поділені за типом розділення, при яких вони можуть бути використані, що дає уявлення про розміри пор. Розмір пор може бути виражений у ефективному еквівалентному діаметрі пор, зазвичай у м, або у еквівалентній масі самої маленької молекули в дальтонах (Да), яку мембрана здатна затримувати, де 1 Да – маса атому водню. Таким чином для мембрани ультрафільтрації селективність визначається молекулярною масою, що крізь неї проходить в дальтонах. Одним з ключових параметрів для роботи мембранних процесів є тиск який застосовується для протікання води крізь

мембрану. Однак існують додаткові мембранні процеси, при яких мембрана не обов'язково використовується для утримання забруднюючих речовин та пропускання води через неї, але й може бути використана для:

- вибіркового екстрагування складових (екстрактний);
- відокремлення компонентів у молекулярній формі (дифузійний).

Діапазон доступних мембранних процесів наведено в табл. 1.1, а також окреслено механізм роботи кожного процесу.

Таблиця 1.1 – Щільні та пористі оболонки для очищення води

Тип мембранної фільтрації	Екстрактний/дифузійний
Зворотній осмос (ЗО) Поділ досягається завдяки різній розчинності та швидкості дифузії води (розчинника) та розчинних речовин у воді.	Електродіаліз (ЕД) Поділ, що досягається завдяки різному іонному розміру, щільності заряду та заряду розчинених іонів, використовуючи іонообмінні мембрани
Нанofільтрація (НФ) Розділення, що досягається комбінацією відторгнення заряду, розчинності – дифузії та просіюванням через мікропори (< 2 нм)	Первапорація (ПВ) Той самий механізм, що і ЗО, але з (летючим) розчиненням речовин які частково випаровується в мембрані шляхом вакуумування перміату.
Ультрафільтрація (УФ) Поділ просіюванням через мезопори (2-50 нм)	Мембранне вилучення (МВ) Складова частина видаляється внаслідок градієнта концентрації між ретентатом і проникною стороною мембрани
Мікрофільтрація (МФ) Виділення завислих твердих речовин з води шляхом просіювання через макропори (> 50 нм)	Передача газу (ПГ) Газ, що передається під частковим градієнтом тиску, в або з води у молекулярній формі.

Застосування зрілих комерційних мембран для очищення води та стічних вод обмежується процесами, що впливають на тиск та електродіаліз (ЕД), які можуть вилучати проблемні іони, такі як нітрати та ті іони, пов'язані з жорсткістю або засоленням. Мембранні технології, що застосовуються до муніципального сектору, переважно впливають на тиск, і, хоча механізм перміселективності та сепарації мембран може змінюватись від одного процесу до іншого, всі такі процеси мають загальні елементи очищеного продукту перміату та концентрованих відходів затримки.

Затримання поверхнею мембрани часток зрештою ставить фундаментальне обмеження для всіх мембранних процесів. Затримані компоненти в ретентаті, як правило, накопичуються на поверхні мембрани, що призводять до зменшення потоку води що проходить крізь мембрану при заданому трансмембранному тиску (ТМТ) або, навпаки, збільшення ТМТ для заданого потоку. Ці явища в сукупності називаються забрудненнями. Зважаючи на те, що забруднення мембрани є головним обмеженням роботи мембранного процесу, не дивно, що більшість проведених досліджень та розробок присвячені поліпшенню характеристик мембранних матеріалів.

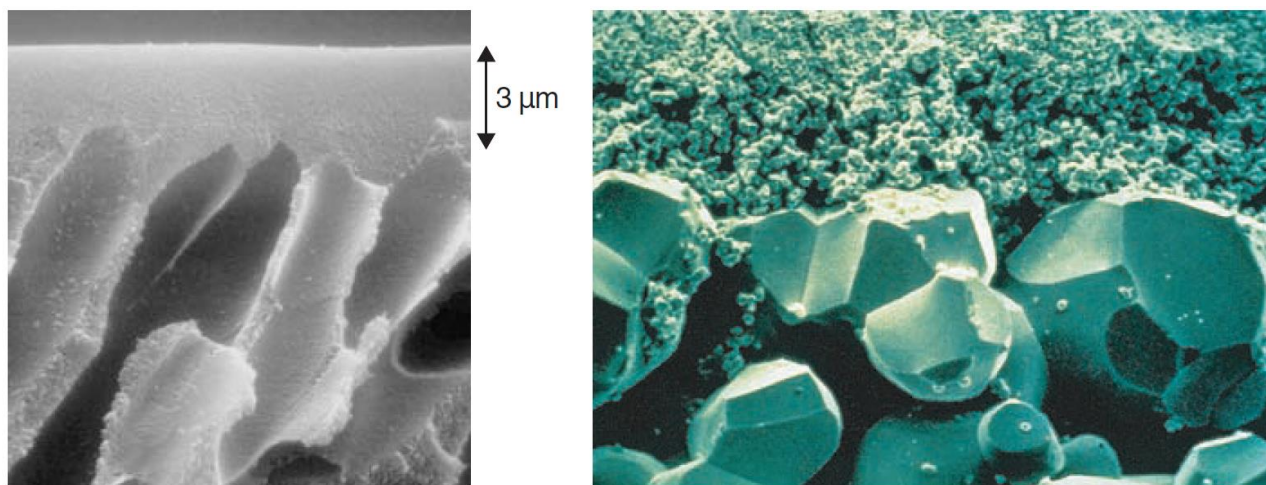
### **1.3 Матеріали для виробництва мембран**

Переважно існує два різних типи матеріалу для виробництва мембран, це полімерний та керамічний. Металеві мембранні фільтри також існують, але вони мають дуже специфічне застосування, яке не стосується технології мембранного біореактора (МБР).

Для виробництва мембран використовують ряд різних полімерних та керамічних матеріалів, але, як правило, майже завжди мембрана має тонкий поверхневий шар, що забезпечує необхідну перміселективність, а під нею більш товстий та пористий шар, що є опорою (каркосом), яка забезпечує механічну стійкість мембрани. Класична мембрана, таким чином, має анізотропну будову, має симетрію лише в площині, ортогональній поверхні мембрани (рис. 1.2).



Полімерні мембрани також зазвичай виготовляють як з високою пористістю поверхні, так і у відсотках загальної площі пор, і вузьким розподілом розмірів пор, щоб забезпечити максимально високу пропускну здатність і максимально селективну ступінь відхилення.



*Полімерна*

*Керамічна*

Рисунок 1.2 – Анізотропні мембрани ультрафільтрації

Мембрана також повинна бути механічно міцною (тобто мати структурну цілісність). Нарешті, матеріал, як правило, має певну стійкість до термічного та хімічного впливу, тобто критичних температур, рН та/або концентрацій окиснювачів, які зазвичай виникають при хімічному очищенні мембрани і повинен надавати деяку стійкість до забруднення. Хоча переважно будь-який полімер може бути використаний для формування мембрани, для виробництва мембран для МБР придатна лише обмежена кількість матеріалів, найпоширенішими є:

- полівініліденфторид (PVDF);
- поліетілсульфон (PES);
- поліетилен (PE);
- поліпропілен (PP).

Усі перераховані вище полімери можуть бути використані в якості матеріалу для виготовлення мембрани, що мають бажані фізичні властивості, та

хімічну стійкість. Однак вони також є гідрофобними, що робить їх чутливим до забруднення гідрофобними речовинами в біореакторах. Це, як правило, потребує модифікації поверхні основного матеріалу для отримання гідрофільної поверхні з використанням таких методів, як хімічне окислення, органічна хімічна реакція або плазмова обробка. Саме це відрізняє один матеріал від іншого, що утворені від одного й того ж базового полімеру. Цей процес модифікації, способу виготовлення, що використовується для виробництва мембрани з полімеру найчастіше PVDF для багатьох мембран МБР.

## **1.4 Високоєфективні біореактори, як альтернатива класичним спорудам біологічної очистки**

### **1.4.1 Вимоги до конфігурації біореактору**

Ідеальна конфігурація біореактору для видалення органічних та неорганічних забруднень з промислових та господарсько побутових вод є конфігурація, що буде працювати ефективно для досягнення проектних характеристик. Основні фактори, які важливо враховувати, окрім ефективності та продуктивності при виборі конфігурації біореактору для конкретного випадку є наступні:

- характеристика забруднюючих речовин, а саме таких факторів, як здатність до біологічної обробки (наприклад, вміст легко та складно окиснювальних речовин), забруднення представлені розчиненою, колоїдною або зваженою фракцією та ін.;

- здатністю проектувати та експлуатувати біореактор у необхідних і/або оптимальних умовах біологічного процесу для обробки забруднюючих речовин (наприклад, аеробних, аноксидних або анаеробних умов, присутність ідеального акцептора електронів, температурні умови та ін.), гідравлічні умови, обумовлені співвідношенням між концентрацією забруднюючих речовин та швидкістю обробки;

- здатність контролювати і регулювати запас біомаси у біореакторі, максимізуючи активну фракцію біомаси, попереджуючи втрати через несприятливі зміни та інгібіруючих умов в робочих умовах процесу;
- механічна простота конфігурації біореактору, а також простота експлуатації і технічного обслуговування системи. Ці фактори важливі для визначення капітальних та операційних витрат.

Об'ємна ефективність будь-якого процесу біологічної очистки залежить від підтримання високої концентрації активної біомаси в реакторі. Біологічні реактори можуть бути класифіковані в залежності від стану в якому вони знаходяться в реакторі. Ті в яких активна біомаса знаходиться в суспендованому стані, в прикріпленому стані до мобільного носія та в прикріпленому стані до фіксованого носія. Можливо реалізувати реактори що об'єднують використання фіксованої біомаси на носіях, в реакторах з біомасою в суспендованому стані. Кожна з цих конфігурацій біореактору комерційно доступні та здатні працювати в аеробних, аноксидних та анаеробних умовах при більш високих об'ємних швидкостях. Кожна з них забезпечує ефективність завдяки конструкції біореактору для підтримання високої концентрації активної біомаси. В конфігурації МБР висока концентрація біомаси, що вимірюється у вигляді беззольної частини активного мулу (VSS) (зазвичай більше ніж 10 г/л), досягається за рахунок абсолютного утримання завислих речовин, за рахунок використання мембранного блоку мікро- або ультрафільтрації. Значення концентрації VSS що перевищує 30 г/л, підтримувалося в системах МБР на основі зовнішніх мембран (тобто мембрани розташовані поза біореактором та працюють при високій швидкості поперечного потоку та трансмембранному тиску). Вибрана розрахункова концентрація VSS в біореакторі зазвичай визначається ефективністю мембрани, тобто проникністю.

## 1.4.2 Системи МБР

Промислові стічні води, які можуть бути складно окиснювані без тривалого часу утримання біомаси (SRT), та де існують проблеми з освітленням є типовими для застосування технології МБР. З розробкою більш економічних та ефективних мембранних модулів системи МБР стали можливими варіантами для аеробної очистки міських та промислових стічних вод і можливо для анаеробної очистки споруд низької та середньої продуктивності.

Конкретними перевагами системи МБР при очистці промислових стічних вод є:

- мікроорганізми що повільно зростають, такі як нітрифікуючі, та ті, що здатні окислювати складні органічні речовини, можуть бути збережені в МБР;

- в значному ступені вільний контроль SRT забезпечує оптимальний контроль мікробної популяції та гнучкість в роботі. Дає можливість експлуатувати біореактор з дуже малим, або дуже великим віком мулу (наприклад, 1 доба або менше або більш ніж 30 діб). Малий SRT максимізує продукцію біомаси та її органічний вміст, якщо біомаса піддається анаеробній обробці, максимізує виробництво метану, отже його енергетичну цінність. Великий SRT сприяє аеробному засвоєнню біологічно окислювальних завислих речовин, що може бути використано при деяких обставинах;

- високі концентрації активного мулу в реакторі дозволяють ефективно очищувати стічні води при великому SRT, що мінімізує продукцію біомаси;

- більш компактні розміри біореактору;

- біологічно нерозкладені сполуки, як правило видаляються з активним мулом, а не з очищеною водою;

- швидкий запуск на початку роботи процесу завдяки збереженню всієї біомаси;

- органічні сполуки, колоїди та сполуки з високою молекулярною масою зберігаються в реакторі протягом періоду еквівалентному SRT, в залежності від часу контакту з рідиною або періоду гідравлічного перебування, що забезпечує максимально можливу здатність біологічного окислення цих сполук;
- усуває проблеми щодо зміни характеристик осідання біомаси (наприклад, розвиток нитчастих) та пов'язані з цим наслідки;
- може бути легко конфігурований для досягнення біологічного видалення азоту та фосфору за необхідністю. Ідеальна конфігурація процесу для пришвидшення видалення деяких металів шляхом додавання реагенту ззовні та утримання отриманих солей та гідроксидів;
- системі МБР мають великий рівень автоматизації, що дозволяє загалом працювати без нагляду персоналу, за винятків періодичних регулярних перевірок продуктивності та технічного обслуговування механічних компонентів;
- є привабливою технологією для модернізації або розширення існуючої системи біологічної очистки, що має проблеми з продуктивністю відстійників там де є обмеження за площею;
- ідеальна перша ступінь для виробництва води для повторного використання [3].

## **1.5 Основні технологічні параметри та експлуатаційні процеси**

### **1.5.1 Витрата, тиск, опір і проникність**

Основні елементи будь-якого мембранного процесу пов'язані з впливом наступних параметрів на загальну продуктивність перміату:

- мембранний опір;
- діючу рушійну силу на одиницю площі мембрани;
- гідродинамічні умови на межі поділу мембрана - рідина;
- забруднення та очистка поверхні мембрани.

Потік або продуктивність (зазвичай позначається  $J$ ) – це кількість речовини, що проходить крізь одиницю площі мембрани за одиницю часу. Має одиниці виміру в системі СІ  $\text{м}^3/\text{м}^2/\text{с}$ , або  $\text{мс}^{-1}$ , і називають швидкість фільтрації. Інші одиниці виміру, що не відносяться до системи СІ є літри на  $\text{м}^2$  за годину ( $\text{л}/\text{м}^2/\text{год}$ ) та  $\text{м}^3/\text{добу}$ , які дають більш доступні числа. МБР, як правило працюють при витратах між 10 та 100  $\text{л}/\text{м}^2/\text{год}$ . Витрата має безпосереднє відношення до рушійної сили (тобто ТМТ для звичайних МБР) і до загального гідравлічного опору, що створюється мембраною та міжфазною областю.

Загальний опір складається з декількох компонентів:

- опір мембрани;
- опір шару обростання (адсорбованим на поверхні мембрани);
- опір прикордонного шару: розчину міжфазної області.

Опір мембрани визначається саме матеріалом мембрани і найголовніше розміром пор, пористістю поверхні (у відсотках від площі поверхні вкритою порами) та товщиною мембрани. Опір шару обростання пов'язано з механізмом фільтрації, який залежить від характеристик мембрани та відфільтрованих твердих часток. В цілому опір мембрани переважає тільки тоді, коли забруднення відсутнє, тобто рідина практично не містить забруднюючих речовин.

### **1.5.2 Тупиковий та перехресний процес фільтрації**

Звичайні мембранні процеси на основі тиску з проникненням рідини можуть працювати в одному з двох режимів. Якщо немає ретентатного потоку то такий процес називають «тупиком» або «повним потоком». Якщо потік ретентату безперервно витікає з модулю тоді процес називають «перехресний потік» (рис. 1.3).

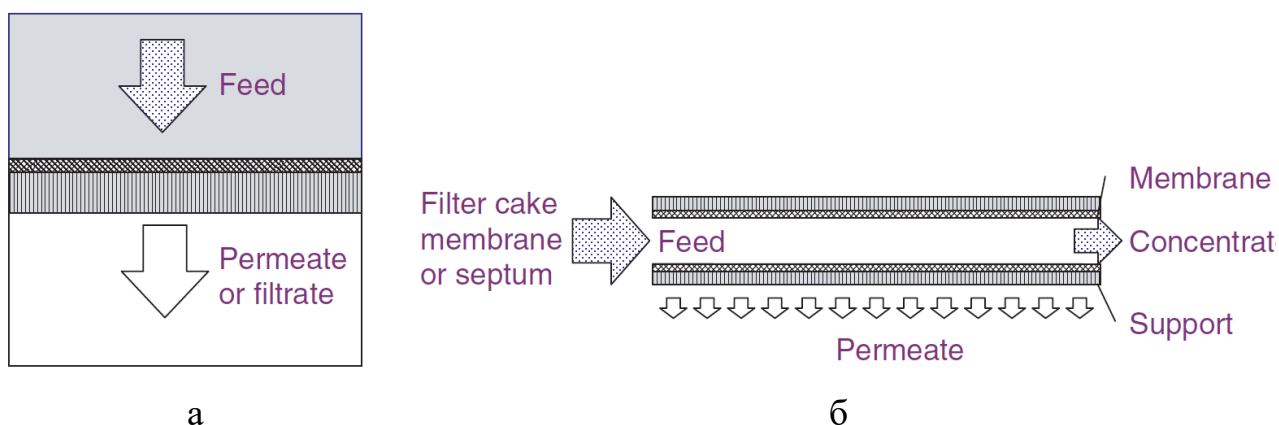


Рисунок 1.3 – Тупиковий (а) і перехресний (б) процеси

Перехресний потік передбачає, що лише частина води що надходить до мембрани перетворюється на перміат. Цей процес називається конверсія або відновлення. Відновлення додатково зменшується, якщо перміат використовується для очищення мембрани. Фільтрація завжди призводить до збільшення опору потоку. У випадку з тупиковим процесом фільтрації опір збільшується залежно від товщини осаду, що утворюється на мембрані і приблизно пропорційний об'єму перміату. Тому відбувається швидке зниження проникності та швидкості фільтрації, що передбачає періодичну очистку. Для перехресного процесу осадження осаду триває до тих пір, поки сили адгезії, що зв'язують осад з мембраною, не врівноважуються силами очищення рідини (рідини або комбінації повітря та рідини), що проходять крізь мембрану. За інших рівних обставин очікується, що процес фільтрації перехресного потоку досягатиме стаціонарних умов.

### 1.5.3 Фізична та хімічна очистка

Оскільки продуктивність і рушійна сила взаємопов'язані то для проектування можуть бути встановлені будь-які значення. Зазвичай для фільтрації води під тиском фіксують значення витрати, а потім визначають відповідне значення ТМТ. Вплив робочого потоку між періодами очищення, яке може бути фізичним чи хімічним. У МБР фізичне очищення, як правило

досягається зворотними промивками, або періодами релаксації, під час якої припиняється фільтрація, але продовжується очистка бульбашками повітря. Ці два методи можна використовувати комбіновано, а промивка може бути посилене за рахунок комбінації з повітрям. Хімічне очищення проводиться мінеральними або органічними кислотами або гіпохлоритом натрію. Хімічні реагенти додаються в потік промивних вод при зворотній промивці.

Фізична очистка менш обтяжлива, ніж хімічна за рядом підстав. Це, як правило, більш швидкий процес, ніж хімічне очищення. Він не вимагає хімічних реагентів і не утворює хімічних відходів, а також майже не призводить до деградації мембран. З іншого боку, він менш ефективний, ніж хімічне очищення. Фізичне очищення видаляє грубі тверді речовини, прикріплені до поверхні мембрани, що називаються «тимчасовими» забрудненнями, тоді як хімічна очистка видаляє більш стійкі матеріали, які називають «постійними». Оскільки первісна проникність мембрани ніколи не відновлюється, навіть після фізичних та хімічних промивок, залишається залишковий опір, який можна назвати «непоправне забруднення». Саме ця забрудненість накопичується протягом кількох років і у кінцевому рахунку визначає термін служби мембрани (рис. 1.4).

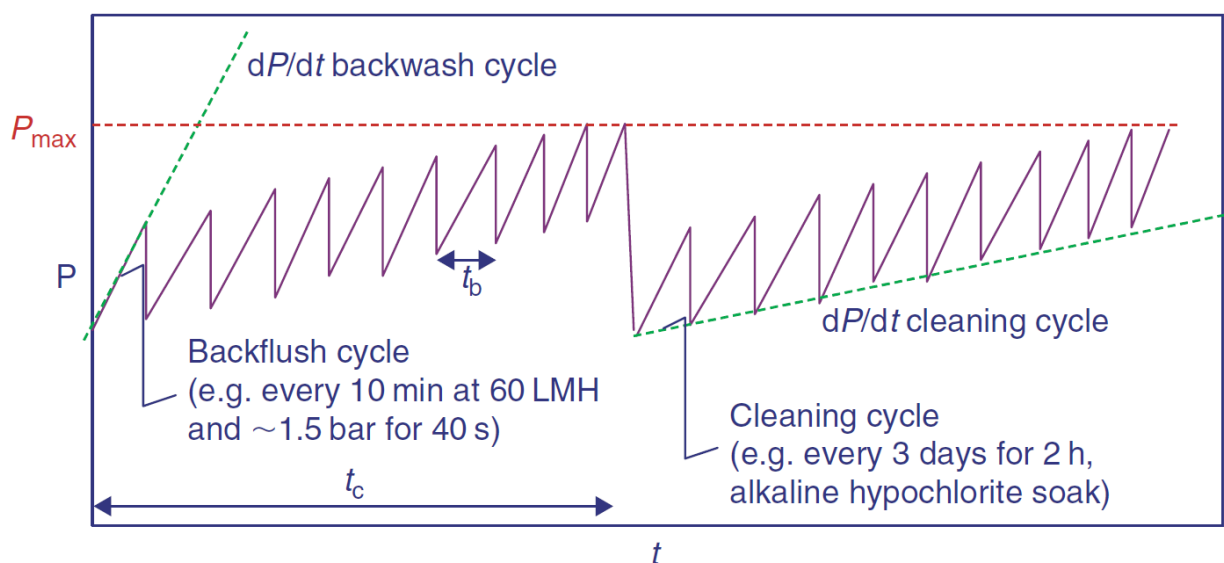


Рисунок 1.4 – Динаміка зміни тиску при роботі тупикового типу фільтрації



Оскільки витрата, крім усього іншого, визначає швидкість зниження проникності (або підвищення ТМТ), вона також визначає період між фізичною очисткою (зворотною промивкою або релаксацією), тобто час циклу фізичного очищення. Якщо після декількох циклів зворотної промивки ТМТ не знижується до значень уставки необхідно проводити хімічне очищення, щоб повернути тиск до вихідного базового значення. Як і фізичне очищення хімічна чистка не відновлює первісну проникність мембрани, але є значно ефективніше. Для перехресного типу фільтрації зворотна промивка не є можливою через конструктивні особливості і мембранна проникність підтримується комбінацією релаксації та хімічного очищення.

В теперішній час всі існуючі мембранні модулі, які виготовляють для МБР систем можливо поділити на три типи: порожнистоволоконні, плоско-рамні та мультитрубні.

Характеристика та умови застосування різних типів мембранних модулів для систем МБР представлені в табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Характеристика та умови застосування різних типів мембранних модулів

Тип мембранного модуля	Порожнистоволоконні	Плоско-рамні	Мультитрубні
Виконання мембранної установки	Порожнисті волокна зібрані у пучки. Пучки кріпляться до рами. В раму інтегровані збірні/розподільчі колектори води та повітря.	Плоско-рамні плити паралельно встановлені в раму. В раму інтегровані збірні/розподільчі колектори води та повітря.	Порожнисті труби зібрані в колби. Колби за допомогою ущільнювачів з'єднані з колектором підведення/відведення води.

Тип мембранного модуля	Порожнистоволокнисті	Плоско-рамні	Мультитрубні
Тип фільтрації	Ультрафільтрація	Ультрафільтрація, мікрофільтрація	Ультрафільтрація
Напрямок фільтрування	Зовні - всередину	Зовні - всередину	Зсередини - назовні
Тип установки	Занурені	Занурені	Суха установка
Критерій доцільності застосування – продуктивність, м <sup>3</sup> /добу	Не обмежений	Від 2 000	≤2 000
Сильні сторони	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Компактність мембранних установок</li> <li>- Компактність мембранних резервуарів</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Тривалий термін експлуатації 6-8 років</li> <li>- Низька частота промивок</li> <li>- Низька витрата реагентів на регенерацію</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Найбільш компактна установка</li> <li>- Відсутність мембранних резервуарів</li> </ul>
Слабкі сторони	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Висока частота регенерації</li> <li>- Підвищена витрата реагентів для промивки</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Відносно великий розмір мембранних установок</li> <li>- Великі витрати повітря на очищення</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Швидке забруднення</li> <li>- Висока енергоємність</li> <li>- Незначний термін служби 4-6 років</li> </ul>

Тип мембранного модуля	Порожнестоволоко нні	Плоско-рамні	Мультитрубні
	- Незначний термін служби 4-6 років		
Виконання			

## 1.6 Технологічні властивості активного мулу в біологічних очисних спорудах та його якість

### 1.6.1 Активний мул, його властивості та якість

Основними технологічними властивостями активного мулу в біологічних очисних спорудах є: сорбція забруднень зі стічних вод, деструкція забруднень і ефективне безпримусове відділення очищеної рідини від біомаси [1-4]. Активний мул є автофлокульованою біомасою, створеною бактеріями, актиноміцетами, грибами, водоростями і найпростішими, у якій домінують капсульні, грамнегативні, паличковидні бактерії *Zoogloea ramigera*. Мікрофлора активного мулу представлена одноклітинними бактеріями, нитчастими бактеріями, актиноміцетами, грибами, водоростями. Бактерії активного мулу належать, головним чином, до  $\alpha$  і  $\beta$  – мезосапробних груп, видовий склад яких залежить від складу стічних вод (концентрації біогенних елементів, що містять їхні сполуки, кількісних співвідношень між ними та ін.) [1-3, 6, 7]. Саме бактеріям належить основна роль у мінералізації розчинених органічних і неорганічних забруднень [1, 2, 5]. Мікрофауна активного мулу представлена одноклітинними тваринами – найпростішими. Найпростіші є добрим

біоіндикатором процесу та в підсумку ефективності біологічної очистки води. У мулі присутні також більш складно організовані тварини – коловертки, круглі хробаки, личинки комах [1, 4, 8].

В роботах [4] запропоновано найважливіші кількісні критерії для визначення якості активного мулу (табл. 1.3).

В даний час оцінка окиснювально-деструктивної активності мікроорганізмів активного мулу, його адсорбційних та седиментаційних властивостей виконується за допомогою методів кількісного тестування. Ці методи розробляються на основі гідробіологічних, мікробіологічних, біохімічних та фізіологічних досліджень активного мулу, а також аналізу низки технологічних властивостей цього мікробіоценозу [9-17].

Таблиця 1.3 - Критерії для встановлення якості активного мулу (за Eikelboom D.H. [4])

Показники	Добрий	Задовільний	Поганий
Індекс нитчастих	< 3	3-4	4-5
Спірілли	0	1	$\geq 2$
Вільно живучі клітини	0-1	2-3	$\geq 3$
Співвідношення війчасті : амеби	$\geq 1$	<1	0
Джгутикові : амеби	0	1-2	$\geq 3$
%-ий вміст пластівців > 25 $\mu$ m	> 80-90	> 50-70	< 50
Структура пластівців	компактна	відкрита	-
Щільність пластівців	щільний	слабкий	-
Форма пластівців	кругла	неправильна	-

### **1.6.2 Оцінка окисно-деструктивної активності мулу**

Біологічна очистка стічних вод шляхом аерації з активним мулом – розкладання, мінералізація аеробним або анаеробним шляхом колоїдних, нерозчинених і розчинених речовин, являє собою комплекс фізичних, хімічних і біологічних реакцій. Оскільки основна роль в деградації забруднень належить найбільш численній групі мікроорганізмів активного мулу – бактеріям, тобто фізіологічні, морфологічні і біохімічні властивості бактерій, що містяться в активному мулі, визначають функціональну активність біоценозу в цілому.

Ряд методів, які визначають стан мікроорганізмів активного мулу, засновані на визначенні їх ферментативної активності (дегідрогеназної, каталазної, пероксидазної, а також деяких інших ферментів), тобто являють собою біохімічні характеристики біоценозу [11-15]. Найбільш поширена у практиці наукових експериментів і контролю активного мулу в промислових біологічних очисних спорудах методика визначення дегідрогеназної активності (ДГА) [14, 15].

Фізіологічний метод оцінки окиснюючої здатності мулу базується на кількісному визначенні споживання ним розчиненого в стічній воді  $O_2$  (кінцевого акцептора електронів, що знімаються з органічних сполук) при окисненні органічних та неорганічних субстратів [16].

До морфологічних методів оцінки стану активного мулу відноситься поширений в технологічному контролі роботи діючих очисних споруд гідробіологічний аналіз, у якому для оцінки стану мулу в якості тест-об'єктів використовуються індикаторні найпростіші організми [8].

### **1.6.3 Седиментаційні властивості активного мулу. Спухання активного мулу**

Здатність активного мулу утворювати міцні, швидко осідаючі пластівці є однією з основних його властивостей, що використовуються для організації

процесу біологічної очистки стічних вод у системі аеротенк – вторинний відстійник. Утворення пластівців обумовлене присутністю в мікробіоценозі активного мулу бактерій, що виділяють біополімери-флокулянти, які з'єднують окремі клітини в агрегати (флоки), здатні укрупнюватися й відділятися від обробленої рідини. Активність цього процесу залежить від багатьох факторів, у тому числі – видового складу мікрофлори й мікрофауни, кисневого режиму, фізико-технічних параметрів і ін. [1-4].

Потенційна здатність активного мулу до осадження оцінюється муловим індексом – об'ємом ( $\text{см}^3$ ), що займає один грам за сухою речовиною активного мулу через 30 хв. відстоювання. Звичайно муловий індекс активного мулу становить 80–150  $\text{см}^3/\text{г}$ . При муловому індексі вище 150  $\text{см}^3/\text{г}$  без коректування роботи вторинних відстійників може відбуватися винос мулу із вторинних відстійників [1, 4, 6].

Спухання активного мулу – порушення процесу відділення активного мулу від очищеної стічної рідини, обумовлено інтенсивним розвитком нитчастих мікроорганізмів, внаслідок чого мул втрачає здатність до осадження [1, 4, 6, 9, 18-27]. Виявлення експлуатаційних впливів, керуючих седиментаційними властивостями активного мулу, і спрямоване їхнє використання дозволить інтенсифікувати біологічну очистку, підвищити її ефективність, надійність і екологічну безпеку. Керування седиментаційними властивостями активного мулу включає методи попередження спухання активного мулу й методи оперативного пригнічення цього вкрай небезпечного явища [1, 4, 6, 7, 10].

В активному мулі з ідеальною здатністю до осадження (муловий індекс 80–120  $\text{см}^3/\text{г}$ ) завжди присутня деяка кількість нитчастих мікроорганізмів. При цьому нитчасті форми відіграють істотну роль у створенні міцних і великих (100–2000 мкм) флоків активного мулу [4, 9]. При надмірному розвитку нитчастих форм в активному мулі прийнято вживати термін нитчасте спухання. Розвиток такого активного мулу приводить до зменшення об'єму надосадової рідини, виносу мулових часток разом з очищеною водою й зниженню концентрації активного мулу в системі аеротенк-відстійник [4, 6, 9].

Мікробні клітини в активному мулі можуть бути представлені двома формами: вільноплаваючими окремими клітинами й агрегатами окремих клітин. Окремі клітини перебувають у прямому контакті із середовищем культивування, так що дифузійний опір середовища для них досить незначний або навіть відсутній. У системах ідеального витіснення, подібних реально існуючим спорудам, маленькі й легкі індивідуальні клітини не можуть утримуватися й легко вимиваються. Агрегати – флоки й біоплівка – дають можливість одиночним бактеріальним клітинам утримуватися в рециркуляційному потоці. Однак ця перевага супроводжується ускладненням процесів дифузії живильних субстратів усередину цих утворень. Ріст у формі ниток представляється ідеальною комбінацією двох цих форм росту. Фактично нитки (тріхоми) є ланцюжками індивідуальних клітин, для яких властивий майже такий же масообмін, як для індивідуальних клітин, а здатність утримуватися в спорудах наближається до пластівців або прикріпленої біомаси [4].

В аеротенку мікробні популяції активного мулу жорстко конкурують за живильні субстрати. Види з більш високою швидкістю споживання живильних субстратів можуть стати домінуючою популяцією. Якщо домінувати будуть нитчасті організми, виникне спухання активного мулу. Крім того, присутність деяких компонентів в стічних водах, що поступають на очистку, особливо відновлених сполук сірки (включаючи  $H_2S$ ), може стимулювати ріст деяких нитчастих бактерій [4, 9, 19-22].

Відомо більше 30 різних видів мікроорганізмів, переважно бактерій, що викликають той або інший ступінь «спухання» активного мулу. Більшість нитчастих бактерій-збудників спухання не мають конкретних систематичних назв (тобто не ідентифіковані за показниками, прийнятими у загальній мікробіології), а мають номер, оскільки їхні характеристики ще мало вивчені. Із цих 30 видів нитчастих бактерій-збудників спухання близько 10 видів часто викликають експлуатаційні проблеми на біологічних очисних спорудах [4, 18, 19].

Поки кількість нитчастих мікроорганізмів невисока, їхня присутність не здійснює значний вплив на ефект роботи очисних споруд. Однак збільшення концентрації нитчастих мікроорганізмів у популяції активного мулу звичайно приводить до зменшення швидкості осадження пластівців, що викликає погіршення мулового індексу аж до спухання активного мулу [1, 9, 22].

Спухання активного мулу може заподіяти серйозні експлуатаційні проблеми й збільшити витрати на очистку стічних вод [4]:

- високий ризик втрати активного мулу з вихідним потоком очищеної води;
- підвищений вміст завислих речовин в очищеній воді;
- зниження дози активного мулу в аеротенках і регенераторах;
- погіршення щільності й водовіддачі мулу;
- придушення нітрифікації [27].

В 50–60 роки ХХ сторіччя «спухання» мулу зі значенням мулового індексу 400–600 см<sup>3</sup>/г, а іноді вище, відбувалося дуже часто на 50–60 % всіх біологічних очисних спорудах [4]. До теперішнього часу накопичена велика кількість інформації про методи управління властивостями мулу, які запобігають або придушують спухання. Процеси стабілізації ситуації з спуханням мулу значно покращилися, особливо на міських очисних спорудах. Так, на нідерландських спорудах очистки побутових стічних вод спухання активного мулу спостерігається рідко, в основному взимку, але муловий індекс звичайно залишається на рівні 250–300 см<sup>3</sup>/г [4, 9, 18-24]. Навпаки спухання мулу на багатьох промислових очисних спорудах дотепер викликає серйозні експлуатаційні проблеми, особливо на спорудах з високими концентраціями в стічній воді сполук, що легко розщеплюються під впливом біоти (сільськогосподарські підприємства) [25-34].



## 1.7 Вибір напрямків досліджень

Аналіз існуючого стану і напрямків досліджень щодо використання мембранних біологічних реакторів, які об'єднують деструктивну потужність процесів біологічної очистки з ефективністю мембранної фільтрації, для очистки промислових та міських стічних вод, дозволив виявити ряд проблем, що потребують нагального рішення.

Поділ твердих речовин і рідини, який зазвичай проводять в гравітаційному освітлювачі, в системі МБР замінюється мембранною фільтрацією, що значно підвищує експлуатаційну надійність очисної системи. До основних переваг системи МБР при очистці промислових стічних вод також відносяться: збереження в МБР повільно зростаючих автотрофних мікроорганізмів (наприклад, нітрифікуючих); використання високих концентрацій активного мулу (яка підвищує окисну потужність системи) при великому SRT, що мінімізує продукцію біомасою; ефективне видалення органічних сполуки, в тому числі високомолекулярних; усунення проблем з порушенням седиментаційних властивостей мулу (спуханням).

Науково-дослідні роботи, присвячені технології МБР, зосереджені в більшому ступені на мембранному модулі МБР (типах мембран, їх конфігурації, забрудненні та очистці поверхні мембрани, мембранному опорі та ін.), аніж на біологічній системі з активним мулом. Так залишається мало дослідженими особливості стану активного мулу в МБР в умовах його надвисокої концентрації, окисна здатність, біохімічні та фізіологічні характеристики, участь активного мулу в утворенні налипань на мембранах, роль в цьому процесі міграцій катіонів жорсткості, а також наслідки спухання активного мулу в МБР для ефективності видалення біогенних елементів.

Удосконалення мембранних технологій шляхом управління станом активного мулу відкривають додаткові можливості в області підвищення ефективності очищення промислових та господарсько-побутових стічних вод.

На підставі аналізу даних науково-технічної літератури сформульовані наступні напрямки дисертаційного дослідження:

- Аналіз основних експлуатаційних показників сучасних МБР: характеристик мембран (матеріал, тип, опір, забруднення, конфігурація та ін.) та технологічних властивостей активного мулу (окисної та седиментаційної здатності) в цих очисних спорудах.

- Експериментальне визначення інформативності біохімічних (активність ферментів оксидоредуктаз) та фізіологічних (швидкість споживання розчиненого кисню і амонійного азоту та виділення CO<sub>2</sub>) показників для контролю активності гетеротрофної та автотрофної нітрифікуючої мікрофлори в мікробіоценозах біологічних очисних споруд (аеротенках, МБР).

- Експериментальне визначення на діючому промисловому МБР та в лабораторних умовах показників очистки стічних вод від біогенних елементів й стану активного мулу в споруді.

- Аналіз динаміки концентрації неорганічних іонів (катионів жорсткості води) в промислових стічних водах при обробці в МБР та міграції цих катионів в системі стічна вода–активний мул–налипання на мембранах.

- Визначення наслідків спухання активного мулу в МБР для ефективності очистки стічних вод від сполук біогенних елементів. Ідентифікація збудників спухання активного мулу.

- Визначення причин спухання активного мулу в МБР та розробка технологічних заходів для попередження спухання при обробці промислових стічних вод.

## РОЗДІЛ 2

### ВИЗНАЧЕННЯ ІНФОРМАТИВНОСТІ БІОХІМІЧНИХ ТА ФІЗІОЛОГІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ДЛЯ КОНТРОЛЮ ГЕТЕРОТРОФНОЇ ТА АВТОТРОФНОЇ НІТРИФІКУЮЧОЇ МІКРОФЛОРИ АКТИВНОГО МУЛУ В БІОЛОГІЧНИХ ОЧИСНИХ СПОРУДАХ

#### 2.1 Теоретичні основи використання біохімічних та фізіологічних показників для контролю активного мулу в біологічних очисних спорудах

Забезпечення стабільно високої глибини видалення біогенних елементів та необхідної ефективності роботи міських біологічних очисних споруд в цілому залежить від управління станом активного мулу, яке неможливе без оперативних та достовірних методів його контролю [1, 35-37]. Тестування стану мулу, тобто. кількісна оцінка його якості та потенційної активності в окисненні забруднень – найважливіший інструмент як науково-дослідних робіт, так і практики експлуатації очисних споруд, що створюється із залученням різноманітних біологічних та технологічних дисциплін, розробок фундаментальних наук та практики очищення стічних вод [37-39]. Однак до теперішнього часу завдання методичних розробок та практичного застосування тестів стану активного мулу вирішено далеко не повною мірою, особливо оцінка стану нітрифікуючого мулу та його активності в окисненні  $N-NH_4$ .

Декілька зручних та достовірних біологічних тестів, що використовуються на промислових спорудах очищення стічних вод, розроблені для аналізу стану мулу, що окиснює органічні сполуки (контроль гетеротрофної мікрофлори). Найвідомішим і найпоширенішим є гідробіологічний аналіз, у якому для оцінки стану мулу в якості тест-об'єктів використовуються індикаторні мікроскопічні організми [4, 8, 11, 37–40]. Нажаль, цей аналіз швидше якісний і характеризує загальний стан біоценозу, а не його здатність до окиснення конкретних органічних чи неорганічних забруднень.

Виходячи з провідної ролі бактеріальної флори в окисненні забруднень, потенційну активність мулу, ймовірно, найбільш коректно та точно можна

оцінити за чисельністю в ньому гетеротрофних та автотрофних бактерій конкретних еколого-трофічних груп [41-43]. Питання вкрай складне як теоретично, так і для практичного виконання, оскільки мікробіоценоз активного мулу включає безліч таких груп гетеротрофних бактерій і декілька груп автотрофних бактерій, що окиснюють  $N-NH_4$ . Кожна еколого-трофічна група бактерій вимагає для кількісного обліку своїх елективних середовищ і методів культивування. Застосування в якості інтегральної характеристики концентрації гетеротрофних мікроорганізмів в активному мулі показника «Загальне мікробне число» (або загальна кількість сапрофітних мікроорганізмів) некоректне, оскільки цей показник визначає концентрацію мікроорганізмів при культивуванні проб на МПА (м'ясо-пептонному агарі) [44-47]. Це живильне середовище елективне для мікроорганізмів, які ростуть на концентрованих органічних субстратах (біля 10000 мг/л за ХСК), причому білкових. Середовища такого складу створюються в біологічних очисних спорудах, що обробляють специфічні стічні води лише окремих виробництв (переробки м'ясної сировини). Середовища для обліку нітрифікуючих автотрофних бактерій більш визначені та специфічні, але застосування класичних мікробіологічних методів із застосуванням цих середовищ лімітується терміном інкубації посівів. Тривалість інкубації посівів для обліку гетеротрофних еколого-трофічних група бактерій може досягати кількох діб, а для обліку нітрифікуючих бактерій – десятків діб, що виключає оперативність тестування [45, 47].

Застосування сучасних методів обліку мікроорганізмів вкрай обмежене наявністю необхідних реагентів, живильних середовищ, обладнання, а головне – вартістю. Наприклад, для візуальної детекції наявності Апаттох бактерій запропоновано метод флуоресцентної FISH мікроскопії з використанням специфічних мічених зондів [48, 49], але реалізується він лише у спеціалізованих мікробіологічних лабораторіях високого рівня. Внаслідок тривалості традиційних методів аналізу, високої вартості обладнання та матеріалів, а також необхідності висококваліфікованих фахівців, для сучасних методів аналізу

використання мікробіологічних методів для регулярного оперативного технологічного контролю процесів біологічного очищення у промислових установках навряд чи є доцільним.

Одним із найбільш значущих функціональних показників мулу є питома швидкість окиснення забруднень (органічних або  $N-NH_4$ ). Цей показник (кінетичний [50, 51]) характеризує фізіологічну активність розвитку біоценозу, а для бактерій, що нітрифікують, конкретно напруженість енергетичного обміну амонійокиснюючих бактерій (нітрифікації I фази).

Про напруженість процесу окиснення активним мулом органічного субстрату або амонійного азоту з рівною достовірністю можна судити як за убитком донора електронів (протонів) – органічних речовин для гетеротрофної мікрофлори та  $N-NH_4$  для автотрофних нітрифікуючих бактерій, так і за витратою їх акцептора – розчинного  $O_2$  [12, 16, 41, 43, 51]. Це уявлення базується на закономірностях обміну речовин (метаболізмі) автотрофних та гетеротрофних аеробних бактерій.

Обмін речовин включає синтез (асиміляцію) і деструкцію (дисиміляцію) компонентів живого організму. Дисиміляція, екзергонічний процес розщеплення живильних субстратів (органічних речовин для гетеротрофних бактерій та  $N-NH_4$  і  $N-NO_2$  для автотрофних нітрифікуючих бактерій ) надає енергію (у вигляді молекул АТФ) процесам асиміляції (ендергонічного процесу).

Гетеротрофна дисиміляція в аеробних умовах – дихальний метаболізм складається із двох часткових процесів [41-43]:

- 1) поступового розщеплення органічного субстрату з відібранням протонів  $[H_2]$ , що зв'язується з коферментами (споживання органічних сполук), і
- 2) поступового окислювання протонів  $[H_2]$  у результаті переносу їх на кисень (споживання розчинного кисню) за сумарною реакцією:



Автотрофна дисиміляція нітрифікуючих бактерій теж складається з двох часткових процесів:

- 1) відбирання  $[H_2]$  від  $NH_4^+$  (перша фаза нітрифікації) та від  $NO_2^-$  (друга фаза нітрифікації);
- 2) поступового окислювання  $[H_2]$  у результаті переносу його на кисень за тією ж самою сумарною реакцією, як в дихальному метаболізмі гетеротрофних мікроорганізмів.

В метаболізмі гетеротрофних мікроорганізмів  $CO_2$  утворюється в результаті декарбоксілювання органічних субстратів (тобто споживання органічних субстратів в аеробних умовах). А автотрофні мікроорганізми навпаки споживають  $CO_2$  у вигляді бікарбонатів [41-43].

Фізіологічний метод оцінки окиснюючої здатності мулу базується на кількісному визначенні споживання ним розчиненого в стічній воді  $O_2$  (кінцевого акцептора електронів, що знімаються з органічних сполук або з  $NH_4^+$ ) при окисненні органічних та неорганічних субстратів [12, 16, 50, 51]. Особливості енергетичного обміну бактерій-нітрифікаторів зумовлюють пропорційність між зміною швидкості споживання кисню та зміною швидкості видалення амонійного азоту біоценозом. Це з тим, що  $NH_4^+$  є єдиним донором, а кисень - єдиним акцептором електронів в енергетичному обміні бактерій-нітрифікаторів першої фази нітрифікації. Співвідношення споживання  $N-NH_4/O_2$  з рівнянь реакцій при окисненні  $N-NH_4$  до  $N-NO_2$ , теоретично становить 2,86, а при окисненні до  $N-NO_3$  – 4,0 [12, 51]. В метаболізмі гетеротрофних бактерій пропорційність між швидкістю споживання кисню і швидкістю споживання органічних речовин (за ХСК) не настільки однозначна. Це зумовлено тим, що органічні речовини перетворюються гетеротрофними мікроорганізмами як в процесах дисиміляції, так і в процесах асиміляції, співвідношення активності яких можуть сильно коливатись. До того ж ХСК є інтегральним показником загальної концентрації різних органічних речовин, які можуть асимілюватись та дисимілюватись з різною активністю [52, 53-54].

В цілому, для спеціалізованих мулів споруд-нітрифікаторів, в яких обробляються повністю мінералізовані стічні води з високим вмістом  $N-NH_4$ , вибір контрольованого параметра при проведенні контролю активного мулу залежить лише від доступності та оперативності методу аналізу.

Великий потенціал у тестуванні активного мулу мають біохімічні показники – активність певних ферментів головним чином класу оксидоредуктаз (дегідрогеназ, каталази, пероксидази, а також деяких інших) [13-15, 17, 54]. Найбільш поширена у практиці наукових експериментів та контролю мулів на промислових очисних спорудах методика визначення дегідрогеназної активності (ДГА) [14-15, 17]. Вона ґрунтується на біохімічних реакціях дисиміляції, згідно з якими, основний шлях біологічного окиснення полягає у дегідрогенізації субстрату ферментами та проходженні активного водню (електронів) через систему ферментів-переносників водню до з'єднання його з кінцевим акцептором (в аеробних процесах – киснем) (формула 2.1) [51, 56].

Окислювально-відновними ферментами, що виконують роль переносників водню від окислюваного субстрату до його акцептора, є дегідрогенази. Напруженість потоку протонів від окислюваних субстратів, тобто, активність процесу окислення пропорційна сумарній активності дегідрогеназу. Для оцінки кількості протонів (електронів), що передаються ферментами дихального ланцюга до  $O_2$  (а, отже, сумарної дегідрогеназної активності мікробного співтовариства), використовується наступний прийом: в середу, де інкубується досліджуваний матеріал, вводиться сполука, що легко проникає в клітини і в силу своїх окислювально-відновлювальних властивостей здатне перехопити потік протонів, заміщаючи кисень і граючи роль кінцевого акцептора. У біохімічній практиці з цією метою зазвичай використовується хлорид трифенілтетразолію (ТТХ). Безбарвна окислена форма ТТХ при відновленні переходить у яскраво-червоний формазан (речовина нерозчинна у воді, але розчинна в етанолі, ацетоні, бензолі). Кількість формазану, що утворився, пропорційна активності дегідрогеназу і напруженості окислювальних процесів, що здійснюються біологічним матеріалом [15, 55-57].

Різні варіанти цього методу широко використовуються для оцінки окислювальної здатності чистих і змішаних культур мікроорганізмів. В даний час цей метод застосовують при аналізі змішаних мікробіоценозів для оцінки здатності мулу окиснювати органічні субстрати, визначення повноти очищення стічних вод, закінчення регенерації мулу або аеробної стабілізації [13, 14-15, 55-56]. Встановлено, що ДГА корелює з кількістю сапрофітних бактерій (мікробним числом, що визначається при сівбі на МПА) в активному мулі. На різних етапах очищення стічних вод ферментативні центри дегідрогеназ бактеріальних клітин знаходяться в різному ступені насичення субстрату. Цей принцип послужив теоретичною базою для розробки способу технологічного контролю процесу біологічного очищення міських стічних вод, що ґрунтується на визначенні ДГА мулу [14-15, 55-56]. Проте оцінити нітрифікуючу активність мулу за допомогою показника ДГА, який є не специфічною, а інтегральною характеристикою окисних реакцій у клітині, причому при дегідрогенізації органічних субстратів, за відомими до цього часу методиками визначення неможливо.

В обміні речовин біоценозів гетеротрофних мікроорганізмів пропорційність між зміною швидкості споживання кисню та окиснення органічного субстрату шляхом дегідрогенізації (ДГА) як правило нестабільна, оскільки органічні речовини в співвідношеннях, що постійно змінюються, є субстратом і енергетичного, і конструктивного обміну (дисиміляції та асиміляції) гетеротрофних бактерій. Крім того, багато органічних речовин включаються в метаболізм бактерій через стадію сорбції-накопичення. Тому споживання кисню та споживання органічного субстрату біоценозом характеризують напруженість не аналогічних шляхів метаболізму гетеротрофних мікроорганізмів.

Ключовим ферментом першої фази нітрифікації (окиснення  $N-NH_4$  до  $N-NO_2$ ) є гідроксиламін оксидоредуктаза (ГДОР), яка каталізує першу екзергонічну реакцію процесу [57].





Цей фермент глибоко специфічна дегідрогеназа, яка перетворює лише один субстрат – гідроксиламін. Для оперативного контролю нітрифікуючої здатності мулу розроблено біохімічний метод оцінки активності ГДОР [12, 58].

Отже, між біохімічними та фізіологічними показниками життєдіяльності мікробіоценозів існує певний зв'язок та кількісні співвідношення. У разі глибоко спеціалізованих нітрифікуючих мікробіоценозів теоретично повинна бути стійка пропорційність між швидкістю споживання  $O_2$  мікробіоценозом, швидкістю деамонізації ним середовища та ГДОР активністю (швидкістю дегідрогенізації  $N-NH_4$ ).

Визначення ДГА за допомогою 2,3,5-трифенілтетразолійхлориду (ТТХ) (безбарвна речовина) засноване на акцептуванні ним мобілізованого дегідрогеназами водню і відновленні в інкубаційному середовищі у 2,3,5 ( $C_{19}H_{16}N_4$ ) формазан, речовину червоного кольору) [14, 55, 56] за реакцією:



Звідси через молекулярні маси знаходимо, що маса знятого водню дорівнює  $\frac{\text{Маса утвореного формазану}}{150}$ .

Споживання мікробіоценозом кисню на зв'язування знятих дегідрогеназами протонів у дихальному ланцюгу відбувається за реакцією:



Тобто маса знятого водню дорівнює  $\frac{\text{Маса поглинутого } O_2}{8}$ .

При нітрифікації I фази маса знятого водню повинна корелювати з масою видаленого  $N-NH_4$  (у вигляді молекули  $NH_3$ ) Теоретично співвідношення видалених  $H/N$  (в молекулі  $NH_3$ ) за масами становить 0,21, експериментально визначене таке співвідношення [12] становить 0,22.

Дихальним коефіцієнтом в фізіології макро– та мікроорганізмів називається мольне відношення виділеної при диханні вуглекислоти до кількості поглиненого кисню ( $\text{CO}_2/\text{O}_2$ ). У разі класичного дихання, коли окислюються вуглеводи  $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$  і як кінцеві продукти утворюються тільки  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ , дихальний коефіцієнт дорівнює одиниці [50]. При використанні в процесі дихання замість вуглеводів жирів, які менш окислені, ніж вуглеводи, на їхнє окислення використовуватиметься більше кисню — у такому разі дихальний коефіцієнт зменшуватиметься (до величини 0,6 – 0,7). Якщо ж при диханні будуть окислюватися органічні кислоти (речовини, більш окислені порівняно з вуглеводами), то кисню буде використовуватися менше, ніж виділяться вуглекислоти, і дихальний коефіцієнт зростає до величини більше одиниці. Як і інші фізіологічні процеси, інтенсивність дихання залежить від низки екологічних чинників.

## 2.2 Об'єкти та методи експериментальних досліджень

Об'єкт дослідження – активний мул міських споруд біологічної очистки, активний мул МБР, що обробляє промислові стічні води, та біоплівка лабораторного нітрифікатора, іммобілізованої на лавсанових йоржах і сформованої при обробці стічних вод, які містять тільки неорганічні забруднення і більше 300 мг/л N- $\text{NH}_4$ .

Швидкість споживання кисню з інкубаційного середовища встановлювали в лабораторних установках за допомогою портативного кисневимірювача YSI 55 55/12ft Dissolved Oxygen Meter (США) (рис.2.1а, 2.2а).

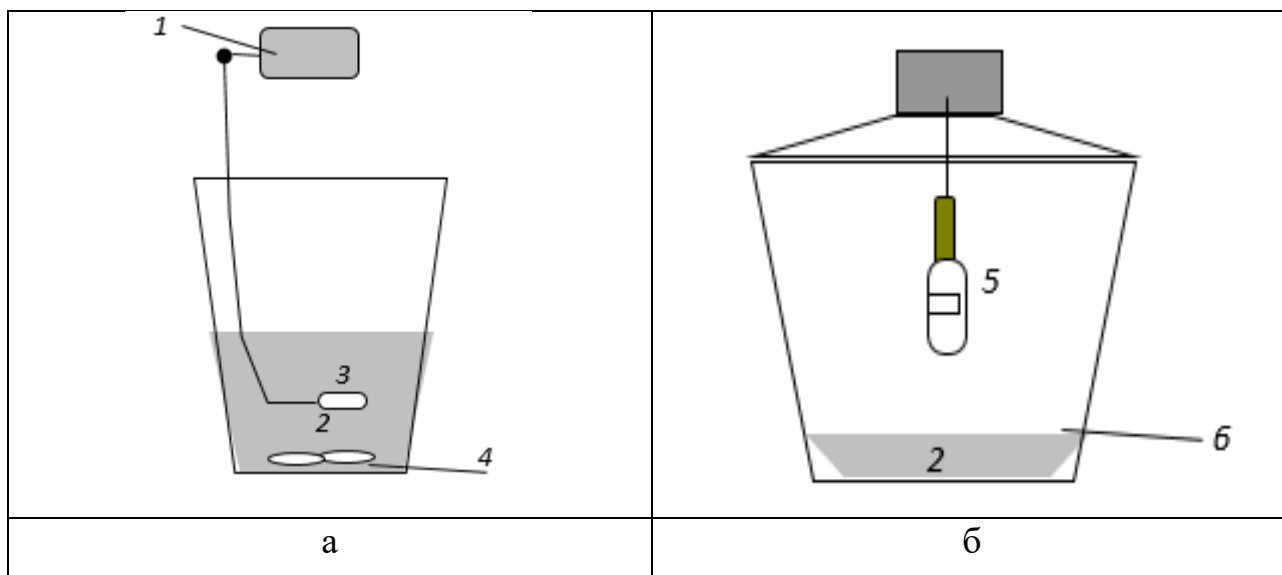


Рисунок 2.1 – Схема установок для вимірювання швидкості споживання кисню (а) та швидкості виділення  $\text{CO}_2$  (б) активним мулом: 1 – дисплей кисневимірювача, 2 – мулова рідина, 3 – датчик кисневимірювача, 4 – магнітна мішалка, 5 – вимірювач концентрації  $\text{CO}_2$  в газоповітряному середовищі, 6 – посудина з муловою рідиною

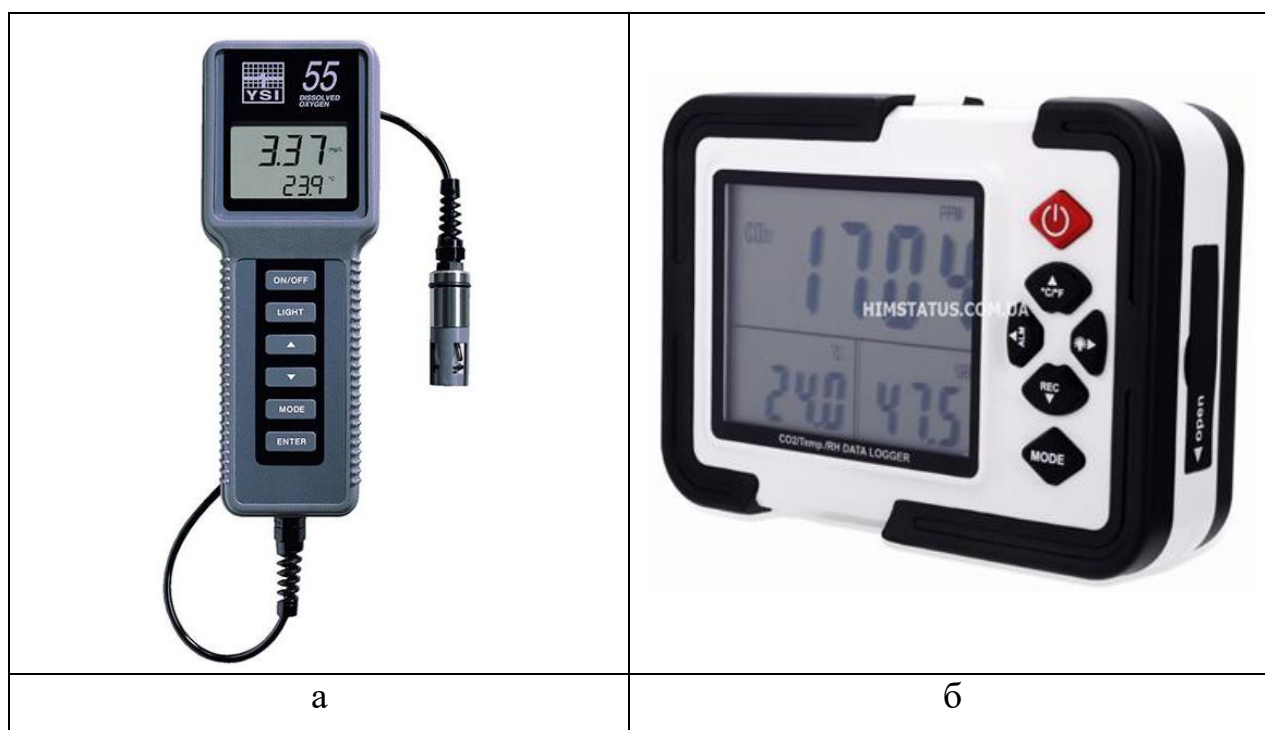


Рисунок 2.2 – Портативний вимірювач кисню YSI 55 55/12ft Dissolved Oxygen Meter (а) та багатофункціональний вимірювальний прилад NT-2000 – детектора вуглекислого газу (б)

В судину вносили мулову суміш та слабо перемішували її (щоб запобігти осіданню мулу) з допомогою магнітної мішалки. Паралельно визначали концентрацію активного мулу в муловій рідині. Динаміку концентрації розчиненого кисню в муловій рідині контролювали з допомогою кисневимірвача.

Швидкість утворення  $\text{CO}_2$  встановлювали за накопиченням цього газу в газо-повітряному середовищі герметично закритого культиватора (1 л) певним об'ємом мулової рідини (100 мл). Мулову рідину з відомою концентрацією активного мулу наливали в плоский посуд. Концентрацію  $\text{CO}_2$  в культиваторі вимірювали за допомогою багатофункціонального вимірювального приладу НТ-2000 - детектора вуглекислого газу ( $\text{CO}_2$ ), вміщеного в газо-повітряне середовище культиватора (рис.2.1б, 2.2б).

ДГА і ГДОР активність мулів встановлювали за методикою, викладеною в [12, 59], з 2,3,5- ТТХ та виражали в мкг формазану, утвореного в сухої/беззольної речовини мулу за хвилину. Методика визначення ГДОР є модифікацією визначення ДГА, в якій за допомогою підбору фізико-хімічних параметрів, концентрацій компонентів інкубаційної суміші створюються умови, що пригнічують дегідрогенази мікроорганізмів, які окислюють органічні субстрати, та створюється оптимальний режим для окислення  $\text{N-NH}_4$  дегідрогеназами нітрифікуючих бактерій I фази (амонійокиснюючих). Основна роль у придушенні ферментів дегідрогеназ органічних сполук та активації дегідрування  $\text{N-NH}_4$  належить гідроксиламіну – субстрату ферменту ГДОР.

Визначення ДГА і ГДОР складається з 4-х операцій: відділення мулу (біоплівки) від надмулової рідини, інкубації в спеціальних середовищах, екстракції формазану етанолом і колориметрування. При введенні в інкубаційне середовище гідроксиламіну кількісно оцінювали активність - гідроксиламіноксидоредуктази (ГДОР). В інкубаційному середовищі без гідроксиламіну - визначали ендогенну ДГА, що характеризує активність окислення органічних субстратів мікробіоценозом. Таким чином, якісно

оцінювали, який тип метаболізму переважає в біоценозі: гетеротрофний чи автотрофний нітрифікуючий.

Каталазну активність (КА) мікробіоценозів визначали титрометрично та виражали в мг перекису водню, розкладеного 1 г сухої біомаси мікробіоценозу за 1 хвилину [60]. Пероксидазну активність (ПА) мікробіоценозів визначали фотометрично з бензидином та виражали в умовних одиницях активності 1 г сухої/беззольної біомаси [60].

Гідрохімічні визначення в водних середовищах виконували за методиками, рекомендованими для контролю роботи біологічних очисних споруд [61-69]:

- концентрацію  $N-NH_4$  – фотометрично з реактивом Неслера;
- ХСК – арбітражним методом;
- суху та беззольну (після прожарювання при  $700\text{ }^{\circ}C$ ) вагу мулу визначали гравіметрично.

Тривалість одного визначення ДГА, ГДОР 1-2 год, швидкості споживання  $O_2$  – 0,5-1,0 год, швидкості виділення  $CO_2$  – 1-2 год. Проте при визначенні біохімічних показників одночасно можна контролювати багато зразків мулу одночасно, а кількість проб при визначенні швидкості споживання  $O_2$  та виділення  $CO_2$  обмежено можливостями лабораторних установок.

### **2.3 Результати фізіологічних та біохімічних тестувань активного мулу різних біологічних очисних споруд та біоплівки лабораторного нітрифікатора**

Результати фізіологічних та біохімічних досліджень активного мулу міських очисних споруд та біоплівки лабораторної біосорбційної установки представлені на рис. 2.3 та в табл. 2.1. На підставі значень ДГА (табл. 2.1) розраховували активність акцептування  $H_2$  в дихальному метаболізмі гетеротрофного мікробіоценозу, виходячи із співвідношень мас діючих сполук за формулою 2.3. Як видно, у варіанті з активним мулом міських очисних споруд

співвідношення  $O_2/H_2$  дорівнює 9,4, що трохи вище співвідношення за рівнянням реакції (2.1). Це, розходження мабуть, обумовлено втратами кисню за умов експерименту при перемішуванні мулової рідини, або іншими технічними причинами, які не змінюють в цілому задовільну кількісну кореляцію цього співвідношення з теоретичним розрахунком.

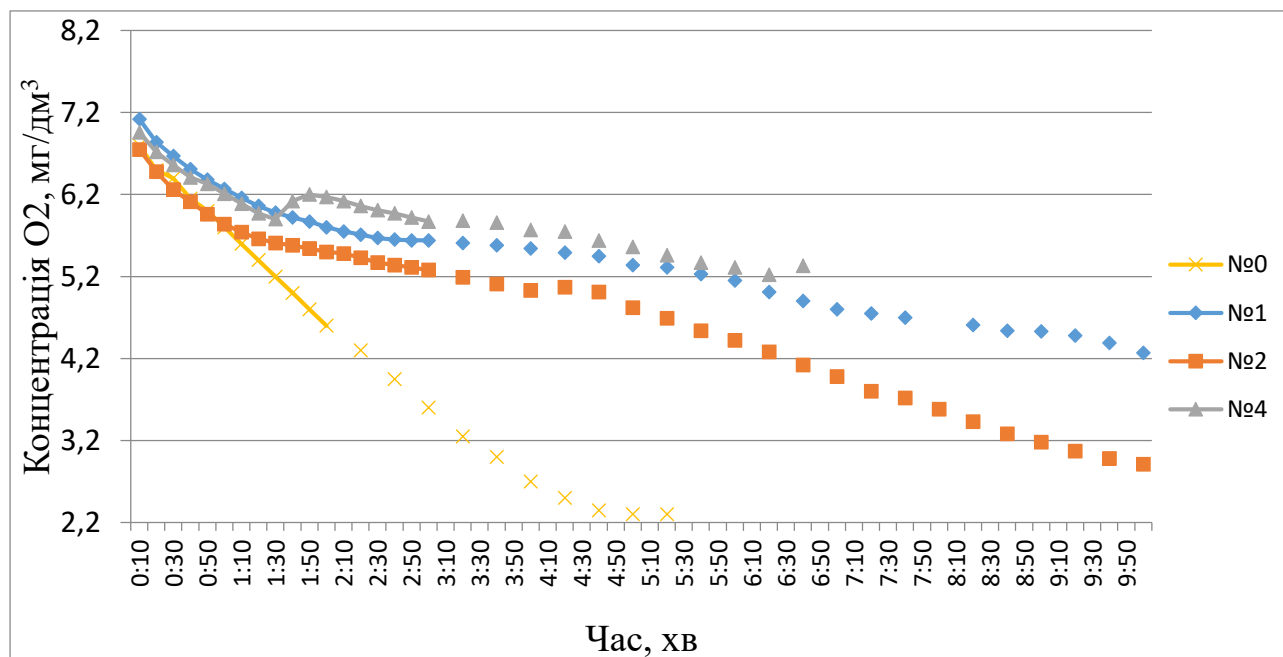


Рисунок 2.3 – Визначення споживання розчинного кисню зразками мікробіоценозів активного мулу в лабораторній установці

Таблиця 2.1 – Показники біохімічного та фізіологічного дослідження мікробіоценозів, що характеризують дихальний метаболізм гетеротрофної мікрофлори

Мікробіоценоз	ДГА, мкг формазана/ $\Gamma_{\text{без}} \cdot \text{ХВ}$	Розрахункова активність акцептування $H_2$ , мкг/ $\Gamma_{\text{без}} \cdot \text{ХВ}$	*Швидкість споживання $O_2$ , мкг/ $\Gamma_{\text{без}} \cdot \text{ХВ}$
Активний мул міських очисних споруд	2500	17	160

Мікробіоценоз	ДГА, мкг формаза/Г <sub>бєз</sub> ·хв	Розрахункова активність акцептування Н <sub>2</sub> , мкг/ Г <sub>бєз</sub> хв	*Швидкість споживання О <sub>2</sub> , мкг/Г <sub>бєз</sub> хв
Біоплівка лабораторної установки нітрифікації	20	0,13	5

\*у вхідній стічній воді міських очисних споруд

Біоплівка лабораторного нітрифікатора, утворена переважно автотрофними нітрифікуючими мікроорганізмами, практично не здатна окиснювати (дегідрогенізувати) органічні сполуки (ДГА наближається до 0). У присутності органічних сполук стічних вод нітрифікуючі мікроорганізми практично нежиттєздатні, звідси надзвичайно дуже низька швидкість споживання О<sub>2</sub> в такому середовищі.

Результати досліджень нітрифікуючої здатності активного мулу та біоплівки лабораторної установки представлені у табл. 2.2. Активність акцептування Н<sub>2</sub> у дихальному метаболізмі мікробіоценозу (за формулою 2.3) розраховували на підставі значень ГДОР активності. Як видно з представлених даних, співвідношення за масами О<sub>2</sub>/Н<sub>2</sub>, отримане при обстеженні нітрифікуючого мікробіоценозу лабораторної установки, наближається до 8, тобто відповідає теоретичним розрахункам.

Причому активність акцептування протонів ТТХ (табл. 2.2) підтверджує і показник видалення донора протонів – N-NH<sub>4</sub>. Співвідношення N/H в молекулі аміака (NH<sub>3</sub>), у вигляді якого переважно починається мікробіологічна нітрифікація I фази азоту валентності -3, становить 4,7. Співвідношення N/H в іоні амонію (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) становить 2,9. В цьому варіанті дослідів співвідношення знятих N/H становить 4,4, тобто в межах теоретичного значення.

В цьому варіанті дослідів можливо співставити швидкість споживання розчинного кисню зі швидкістю видалення N-NH<sub>4</sub>, та порівняти це

співвідношення з теоретичним (для нітрифікації I фази) – 2,86. В експериментах з біоплівкою лабораторної установки нітрифікації це співвідношення становить 2,1, тобто дещо нижче теоретичного. Це зумовлено в тому числі додатковим видаленням  $N-NH_4$  Анаптох бактеріями іммобілізованої біоплівки, які видаляють  $N-NH_4$ , в аноксидних умовах, тобто без споживання розчинного кисню. У варіанті з активним мулом міських очисних споруд таких відповістей у співвідношенні мас  $O_2/N_2$  не встановлено.

Таблиця 2.2 – Показники біохімічного та фізіологічного дослідження мікробіоценозів, що характеризують їх нітрифікуючу активність

Мікробіоценоз	ГДОР, мкг формаза/Г <sub>без</sub> ·хв	Розрахункова активність акцептування Н <sub>2</sub> , мкг/Г <sub>без</sub> ·хв	*Швидкість споживання О <sub>2</sub> , мкг/Г <sub>без</sub> ·хв	Швидкість видалення N- NH <sub>4</sub> , мг/(Г <sub>без</sub> ·хв)
Активний мул міських очисних споруд	90	0,6	18	0,003
Біоплівка лабораторної установки нітрифікації	4000	27	250	0,12

\*В модельній мінералізованій стічній воді з концентрацією  $N-NH_4$  до 1 г/л

Середня швидкість накопичення  $CO_2$  (100 мл мулової рідини з концентрацією активного мулу 2,1 г/л) у газо-повітряному просторі установки (рис. 2.4) становила 10 мг/(м<sup>3</sup>·хв). З урахуванням маси активного мулу в установці – 0,21 г, та об'єму газоповітряного середовища в ній – біля 1л,



швидкість накопичення  $\text{CO}_2$  в результаті виділення його активним мулом, становить близько  $50 \text{ мкг}/(\text{Г}_{\text{сух.реч.мулу}} \text{ хв})$ , що дорівнює  $1,1 \text{ мікроМоль } \text{CO}_2 / (\text{Г}_{\text{сух.реч.мулу}} \text{ хв})$ .

Співвідношення швидкості утворення  $\text{CO}_2$  –  $1,1 \text{ мікроМоль } \text{CO}_2 / (\text{Г}_{\text{сух.реч.мулу}} \text{ хв})$  і швидкості споживання  $\text{O}_2$  (в даному експерименті  $1,8 \text{ мкМоль}/(\text{Г хв})$ ) становить  $0,6$ . Це свідчить про те, що в стічних водах, на яких проводили експеримент, переважають забруднення, що є важко окиснюваними сполуками, наприклад, ліпідоподібними, або білковоподібними, а вуглеводи знаходяться в меншості.

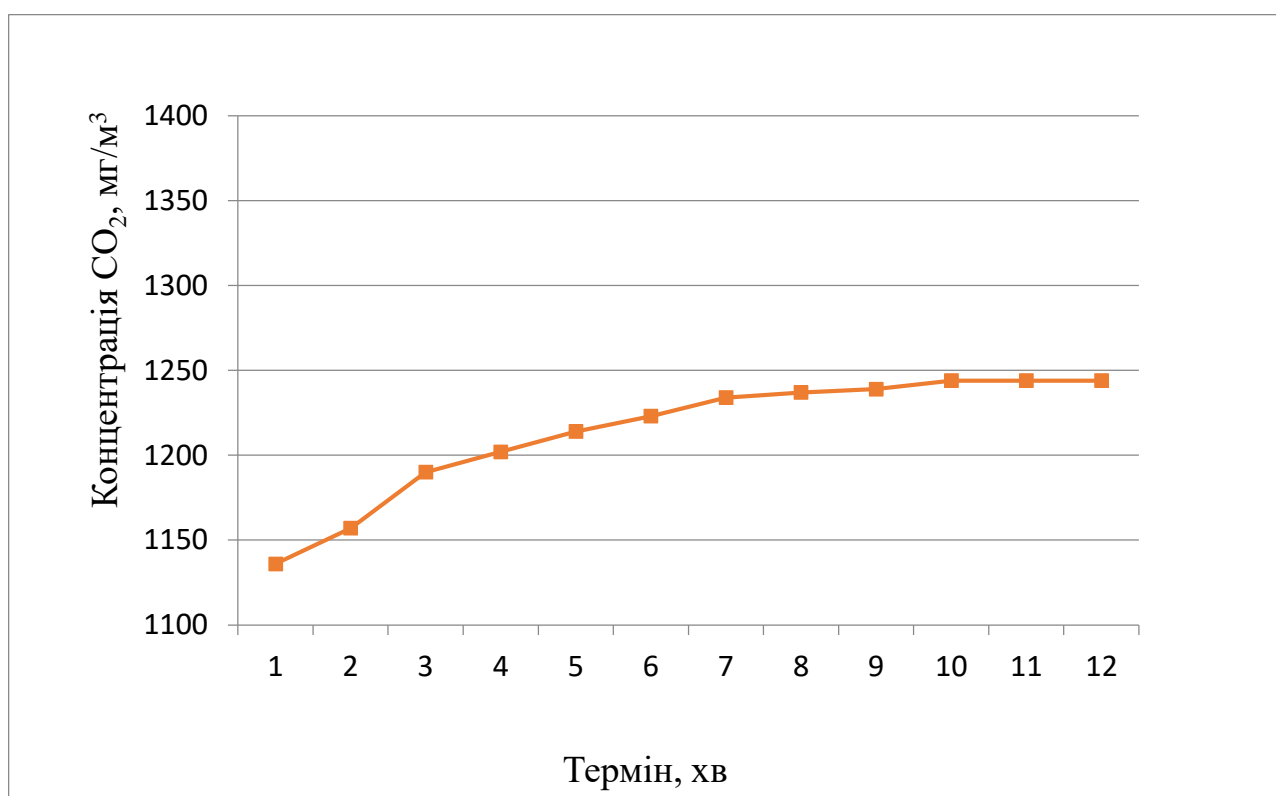


Рисунок 2.4 - Динаміка накопичення  $\text{CO}_2$  в газо-повітряному просторі лабораторної установки

Але необхідно врахувати, що на визначення цього показника активного мула впливав і метаболізм автотрофних нітрифікуючих мікроорганізмів, які споживають  $\text{CO}_2$ . Тому в підсумку дихальний коефіцієнт наближається до  $0,8$ , що свідчить про наявність в воді білковоподібних речовин та вуглеводів. Хоча

загалом порівняння динаміки  $O_2$  в рідкому середовищі, а динаміка  $CO_2$  в газоподібному не зовсім коректне й потребує додаткових досліджень. Проте можливість контролю метаболізму активного мулу за динамікою  $CO_2$  є перспективним оскільки дозволяє поділяти метаболізм гетеротрофних мікроорганізмів, що виділяють  $CO_2$ , та автотрофних мікроорганізмів, що поглинають  $CO_2$ .

Хемолітоавтотрофні нітрифікуючі бактерії не мають каталазної активності (КА). Натомість пероксидазна активність (ПА) у нітрифікуючих бактерій висока, що послужило свого часу основою припущень про провідну роль цього ферменту у здійсненні окисних реакцій автотрофної нітрифікації. Можна припустити, що пероксидазна активність мікробіоценозів є перспективним універсальним показником, який відображає активність як автотрофної, так і гетеротрофної нітрифікації, а кількісну оцінку цієї активності можна використовувати як інтегральний показник сумарної нітрифікуючої здатності активних мулів очисних споруд.

Як видно з даних табл. 2.3, КА мулів, що здійснюють нітрифікацію  $N-NH_4$  в лабораторних установках у середовищі з високою концентрацією  $N-NH_4$  та низьким вмістом органічних сполук, була невисокою порівняно з КА мулів в аеротенках міських очисних споруд.

Значення ПА біоплівки лабораторного нітрифікатора позитивно корелювали з величиною нітрифікуючої здатності мікробіоценозу. При швидкості окислення  $N-NH_4$  не менше  $5 \text{ мг}/(\text{г}_{\text{без}} \cdot \text{год})$  коефіцієнт кореляції між величиною ПА та нітрифікуючою здатністю становив від 0,58 до 0,99 у різних дослідах. Проте значення ПА активних мулів з очисних споруд мали такий самий порядок величин, як і ПА мікробних угруповань з лабораторних нітрифікаторів, тоді як їх нітрифікуюча здатність була на 1-2 порядки нижче.

Порівняння біохімічних показників активного мулу міських очисних споруд та біоплівки лабораторних установок біосорбційної нітрифікації (табл. 2.3) свідчить:

- біоплівка, в якій переважали нітрифікуючі бактерії аеробного хемосинтезу, мала низькі КА та ПА;
- активний мул міських очисних споруд, у якому переважно домінували хемоорганогетеротрофні мікроорганізми, мав вищі значення ПА і КА;
- значення ГДГА у біоплівці лабораторних установок на 2–3 порядки перевищувала активність цього ферменту в мулах міських очисних споруд.

Таблиця 2.3 – Активність оксидоредуктаз мікробіоценозів, що володіють різною аммонійокиснюючою здатністю

Мікробіоценоз	Питома швидкість окиснення N-NH <sub>4</sub> мікробіоценозом, мг/Г <sub>сух</sub> ·год	Біохімічні характеристики мікробіоценозів		
		КА, мгН <sub>2</sub> О <sub>2</sub> /Г <sub>сух</sub>	ПА, ум. од./Г <sub>сух</sub>	ГДОР, МКГ/Г <sub>сух</sub> ·хв
Активний мул міських очисних споруд	0,007	985	н.в.	7,0
	0,145	н.в.	7,7	10,5
	0,250	630	2,8	15
	0,340	247	6,3	28
	0,470	280	4,9	32
	0,47	522	0,8	350
Біоплівка лабораторної установки нітрифікації	1,9	35,1	2,4	500
	4,8	30,1	5,2	1020
	10,8	120,0	6,6	2220
	12,0	55,0	12,0	3300

Активність оксидоредуктаз – КА, ПА, ГДОР, ДГА, визначали в мулах очисних споруд у динаміці процесу очищення стічних вод. Як видно з даних табл. 2.4, динаміка біохімічних показників активного мулу в динаміці очищення стічних вод в аеротенці-витіснювачі мала такі особливості:

- КА стійко знижувалась;
- ПА активність підвищувалась;
- ГДОР підвищувалась;
- ДГА знижувалась.

Таблиця 2.4 – Біохімічні характеристики активного мулу в динаміці біологічної очистки стічних вод в аеротенках витіснювачах

Мікробіоценоз	Біохімічні характеристики мікробіоценозів			
	КА, мг Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub> /Г <sub>сух.</sub>	ПА, ум. од./Г <sub>сух.</sub>	ГДОР МКГ/Г <sub>сух.</sub> ХВ	ДГА, МКГ/Г <sub>сух.</sub> ХВ
Активний мул міських очисних споруд:				
- початок аеротенка- витіснювача	459-580	8,9-12,0	97,3-135,8	1400-2100
- кінець аеротенка- витіснювача	235-303	24,0-35,1	201,5-262,0	700-1010

Підвищення ГДОР та зменшення ДГА свідчать про посилення метаболічної активності амонійокиснюючих бактерій автотрофної нітрифікації та зменшення активності гетеротрофних мікроорганізмів, що окиснюють органічні забруднення. Підвищення пероксидазної активності мулу, ймовірно, свідчить про посилення сумарної автотрофної та гетеротрофної нітрифікації у процесі очищення стічних вод. Така динаміка ГДГА, ДГА, ПА і КА активного мулу є наслідком зменшення концентрації органічних сполук і зменшення співвідношення (ХСК)/N-NH<sub>4</sub> в стічних водах, що очищаються, в процесі їх обробки в аеротенках-витіснювачах.

Для оперативного (не більше 2 год) контролю стану мулу міських очисних споруд рекомендовано показники ДГА мулу (у випробуваній модифікації) та

швидкість споживання ним  $O_2$ , між якими встановлені стійкі кореляції, що відповідають їх біологічній природі.

Для контролю стану мікробіоценозів установок нітрифікації рекомендовані показники ГДОР активності біоценозу та швидкість споживання ним  $O_2$ , між якими також встановлені стійкі кореляції (рис.2.5), що відповідають їх біологічній природі.

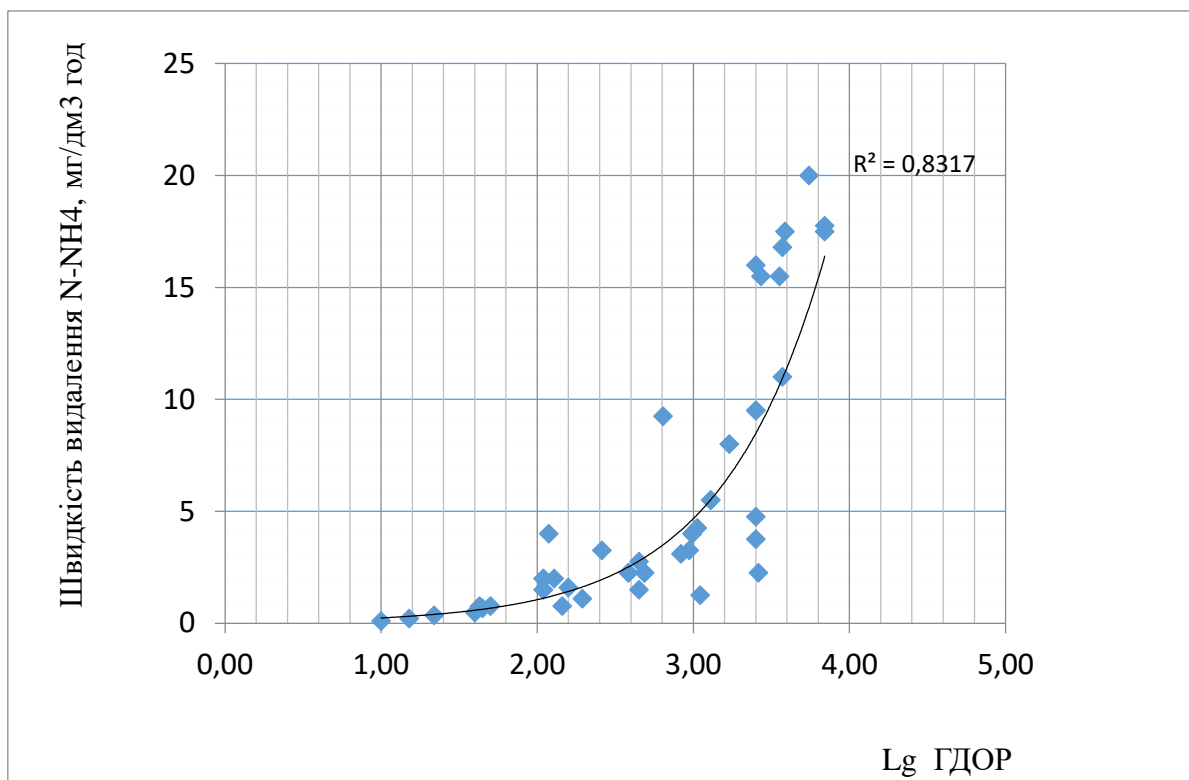


Рисунок 2.5 – Влияние ГДОР микробиоценоза на его активность в удалении  $N-NH_4$  из сточных вод

## ВИСНОВКИ ДО ДРУГОГО РОЗДІЛУ

1. При дослідженні активного мулу міських очисних спорудах та біоплівки лабораторних установок проведено аналіз інформативності біохімічних та фізіологічних методів контролю активності гетеротрофної мікрофлори щодо окиснення органічних забруднень та контролю активності автотрофної нітрифікуючої мікрофлори.

2. Встановлено, що між дослідженими фізіологічними (швидкість поглинання  $O_2$ , видалення  $N-NH_4$  при нітрифікації I фази, виділення  $CO_2$ ) та біохімічними показниками (ДГА, ГДОР, каталазна активність, пероксидазна активність) метаболізму активного мулу, як очисних споруд, так і спеціалізованого іммобілізованого нітрифікуючого мікробіоценозу, існують кількісні співвідношення, які кореспондуються з співвідношеннями між ними, визначеними при теоретичних розрахунках. Невеликі розходження між експериментальними та теоретичними значеннями показників зумовлені технічними умовами експериментів та неоднорідним складом досліджуваних мікробіоценозів.

3. Співвідношення швидкості поглинання  $O_2$  мікробіоценозом активного мулу і швидкості акцептування  $H_2$  в дихальному метаболізмі (яке визначали за значенням ДГА) становить 9,4 при теоретично розрахованому – 8.

4. Співвідношення швидкості поглинання  $O_2$  іммобілізованим нітрифікуючим мікробіоценозом лабораторної установки і швидкістю акцептування ним  $H_2$  при нітрифікації I фази (яке визначали за значенням ГДОР) становить 9,3 при теоретично розрахованому – 8.

5. Співвідношення між швидкістю споживання розчинного кисню зі швидкістю видалення  $N-NH_4$  іммобілізованим нітрифікуючим мікробіоценозом в лабораторній установці становить 2,1, а теоретично розраховане для нітрифікації I фази – 2,86.

6. Дихальний коефіцієнт метаболізму активного мулу біологічних очисних споруд (відношення швидкості накопичення  $CO_2$  до швидкості поглинання кисню) наближається до 0,8, що свідчить про наявність в воді білковоподібних речовин та вуглеводів. Контроль метаболізму активного мулу за динамікою  $CO_2$  є перспективним оскільки дозволяє поділяти метаболізм гетеротрофних мікроорганізмів, що виділяють  $CO_2$ , та автотрофних мікроорганізмів, що поглинають  $CO_2$ .

7. Серед біохімічних показників зі швидкістю окиснення  $N-NH_4$  (активністю нітрифікації) найбільше корелює ГДОР мікробіоценозів. Значення

ПА біоплівки лабораторного нітрифікатора в цілому позитивно корелювали з величиною нітрифікуючої здатності мікробіоценозу, проте її чутливість до активності нітрифікації I фази була значно нижче ніж ГДОР.

8. Динаміка ГДГА, ДГА, ПА і КА активного мулу в динаміці очистки стічних вод в аеротенках-витіснювачах віддзеркалювала зменшення концентрації органічних сполук в стічних водах і зменшення співвідношення (ХСК)/N-NH<sub>4</sub>.

9. Для оперативного (не більше 2 год) контролю стану мулу міських очисних споруд рекомендовано показники ДГА (у випробуваній модифікації) та КА мулу й швидкість споживання ним O<sub>2</sub>, між якими встановлені кореляції, що відповідають їх біологічній природі.

10. Для оперативного контролю нітрифікуючої активності мікробіоценозів рекомендовано показники ГДОР та швидкість споживання ним O<sub>2</sub> в мінералізованих середовищах з N-NH<sub>4</sub>, між якими встановлені стійкі кореляції, що відповідають їх біологічній природі.

## РОЗДІЛ 3

### ПОКАЗНИКИ ОЧИСТКИ ПРОМИСЛОВИХ СТИЧНИХ ВОД В МЕМБРАННОМУ БІОЛОГІЧНОМУ РЕАКТОРІ

#### 3.1 Теоретичні основи впливу складу стічних вод та властивостей активного мулу на роботу МБР

Параметри біологічного процесу в МБР не відрізняються від параметрів класичного процесу, однак найбільш важливим параметром системи з МБР є потік - об'єм перміату, що фільтрується крізь одиницю площі мембрани за одиницю часу. Коли перміат проходить крізь мембрану, супротив потоку збільшується через забруднення поверхні мембрани, що призводить до збільшення трансмембранного тиску. Відношення витрати перміату до трансмембранного тиску називається проникністю, або питомою витратою. Проникність вказує на стан мембрани та/або модуля. Для нормалізації трансмембранного тиску і відновлення проникності, яка істотно зменшується внаслідок обростань та налипань, передбачені зворотні промивки, під час яких мембранний модуль, по-перше, припиняє процес фільтрації, а, по-друге, повертає перміат в біореактор, тобто ККД мембрани знижується. Важливими чинниками зменшення проникності мембран в МБР є властивості активного мулу та склад стічних вод [70-72].

Високі значення дози мулу в МБР (одна з ключових переваг технології) можуть негативно впливати на продуктивність процесу. Це зумовлено тим, що високий вік мулу призводить до накопичення в водному середовищі інертних сполук за рахунок мінералізації мулу, збільшення схильності до забруднення або «зашлакування» мембран - накопичення твердих речовин на поверхні мембран, зниження ефективності аерації.

Класичні міські очисні споруди з аеротенками і вторинними відстійниками працюють з віком мулу (SRT) в діапазоні 5-15 діб, дозою мулу (MLSS) 2-4 г/дм<sup>3</sup> і відповідними значеннями навантаження на активний мул (F/M) 0,2-0,4 кгХСК/(кгMLSS·добу). Тоді як МБР працюють з SRT до 40 діб (який ще можна



подовжити), при співвідношеннях  $F:M=0,05-0,12$  кгХСК/(кгMLSS·добу) й можуть мати дозу мулу 8-12 г/дм<sup>3</sup> [70]. Низький коефіцієнт F:M передбачає високу дозу мулу і низький приріст активного мулу, що є однією з ключових переваг MBR. З іншого боку, високі значення MLSS негативно впливають на продуктивність процесу. По-перше, високий вік мулу призводить до накопичення інертних сполук за рахунок мінералізації мулу, що призводить до зменшення концентрації летючих завислих речовин (беззольної частини активного мулу) – MLVSS, і суттєве зменшення співвідношення MLVSS/MLSS. По-друге, високі концентрації мулу збільшують схильність до забруднення або «зашлакування» - накопичення твердих речовин на поверхні мембранах. По-третє, високі рівні MLSS знижують ефективність аерації в споруді [71, 72].

Не дивлячись на чисельні зусилля у боротьбі з забрудненням мембран в МБР, послідовні та детальні, а також економічно доцільні рішення у реальних умовах все ще розробляються. Робочі умови, характеристика біомаси і властивості мембран є основними факторами, що впливають на продуктивність МБР [73]. Мулова суміш в МБР представляє собою суміш біомаси, компонентів стічних вод і продуктів метаболізму, що утворюється під час біологічних реакцій. На забруднення мембран впливають властивості мулової суміші, такі як доза мулу, в'язкість, розмір пластівця мулу, позаклітинні полімерні речовини, відносна гідрофобність і поверхневий заряд. Гідрофобність пластівця мулу збільшується за рахунок білків і гумінових кислот, в той час як гідрофільність збільшується за рахунок вуглеводів [74, 75]. Гідрофобність підсилює біофлокуляцію [76, 77], що призводить до збільшення розмірів пластівця, а також покращення його проникності і таким чином – зменшення забруднення мембран [78]. Відомо, що підсилена біофлокуляція за рахунок утворення мостиків катіонів призводить до утворення більш крупних пластівців мулу, що більш проникні, а отже зменшують утворення корки на поверхні мембрани [79]. Теорія зв'язування двовалентних катіонів проголошує, що двохвалентні катіони, такі як кальцій і магній, грають важливу роль у біофлокуляції і утворенні негативно заряджених функціональних груп всередині позаклітинних

полімерних речовин тим самим допомагаючи біофлокуляції [79, 80]. Дослідження вказують, що більш гідрофобна фракція позаклітинних полімерних речовин пов'язана з катіонами, тому гідрофобність змінюється зі змінами концентрації двухвалентних катіонів [81].

Чисельні дослідження підтверджують відносно високу роль в забрудненні мембран, яку грають розчинні мікробні продукти в порівнянні з завислими речовинами (біофлоком і зв'язаними позаклітинними полімерними речовинами) [82, 83]. Припускається, що розчинені мікробні продукти або розчинні фракції мулової суміші відповідають за блокування пор мембрани, що не видаляється фізичною очисткою і таким чином значно знижують проникність мембрани [82, 84]. Також відомо, що катіони впливають на розчинні органічні речовини в стічних водах [85-87]. Було виявлено, що збільшення іонної сили зменшує відторгнення розчинених органічних речовин мембраною з 75% до 50% при додаванні іонів  $\text{Na}^+$  (1,75 ммоль/л) і приблизно до 15% при додаванні  $\text{Ca}^{2+}$  (0,6 ммоль/л) [85]. Зменшення відторгнення розчинних органічних речовин при додаванні катіонів можна пояснити зменшенням молекул розчинних органічних речовин через зменшення відштовхування між молекулами [85, 88]. Як наслідок молекули розчинних органічних сполук можуть легше проходити крізь мембрану. Випробування, що проводили на очисних спорудах, показали, що складна взаємодія між катіонами і активним мулом впливають на осадження та зневоднення таким чином, що залежить від співвідношень і концентрацій одновалентних і двовалентних катіонів в активному мулі [89-91]. Критичне співвідношення магнію і кальцію та співвідношення одновалентних і двовалентних катіонів 1:1 і 1:2 (мг. екв/л) визнані важливими параметрами міцності пластівця мулу, його осадження і зневоднення, при цьому руйнування пластівця відбувається нижче першого і вище другого співвідношення [90].

Оптимальними параметрами, що знижують швидкість обростання на мембранах, були концентрації кальцію та натрію (36 та 140 мг/л відповідно), одновалентні катіони/двовалентні катіони (M/D) 1:1 та Mg/Ca 5:1 (параметри в мг-екв). При низькому співвідношенні M/D 1:1 введення магнію було корисним

для зниження активності обростання мембран. Рівень забруднення статистично корелює з концентраціями Ca, Mg та Na, причому як Ca, так і Na підвищують активність забруднення, Mg знижує схильність до обростання. Загалом із зменшенням забруднення мембрани корелюють: підвищена концентрація магнію, збільшення розмірів пластівців та концентрація позаклітинних полімерних речовин, зменшення концентрації розчинних мікробних продуктів [89-91].

### **3.2 Об'єкти і методи експериментальних досліджень**

Об'єктом дослідження був мембранний біореактор, що представляє собою двокоридорний аеротенк витіснювач, в якому установлені модулі з поволоконними мембранами ультрафільтрації (рис. 3.1). Для дослідження були відібрані проби в точках позначеними на рис. 3.1 цифрами 1-9, де 1 – стічні води, 2-7 – мулова суміш по ходу руху в аеротенку, 8 – зворотній активний мул, 9 – перміат.

Проектне навантаження на МБР – 26 400 кгХСК/добу, фактичне – 6 240 кгХСК/добу. Час перебування стічних вод в аеротенку (HRT) складає 13,7 год. Проектне навантаження на активний мул – 0,24 кгХСК/кгMLSS/добу, фактичне 0,056 кгХСК/кгMLSS/добу.

Стічні води після усереднювача зосереджено подаються в початок першого коридору аеротенка. Туди ж насосами подається зворотній мул. Далі мулова суміш послідовно проходить перший і другий коридори. В коридорах аеротенка підтримуються аеробні умови, на дні встановлена дрібнобульбашкова система аерації.

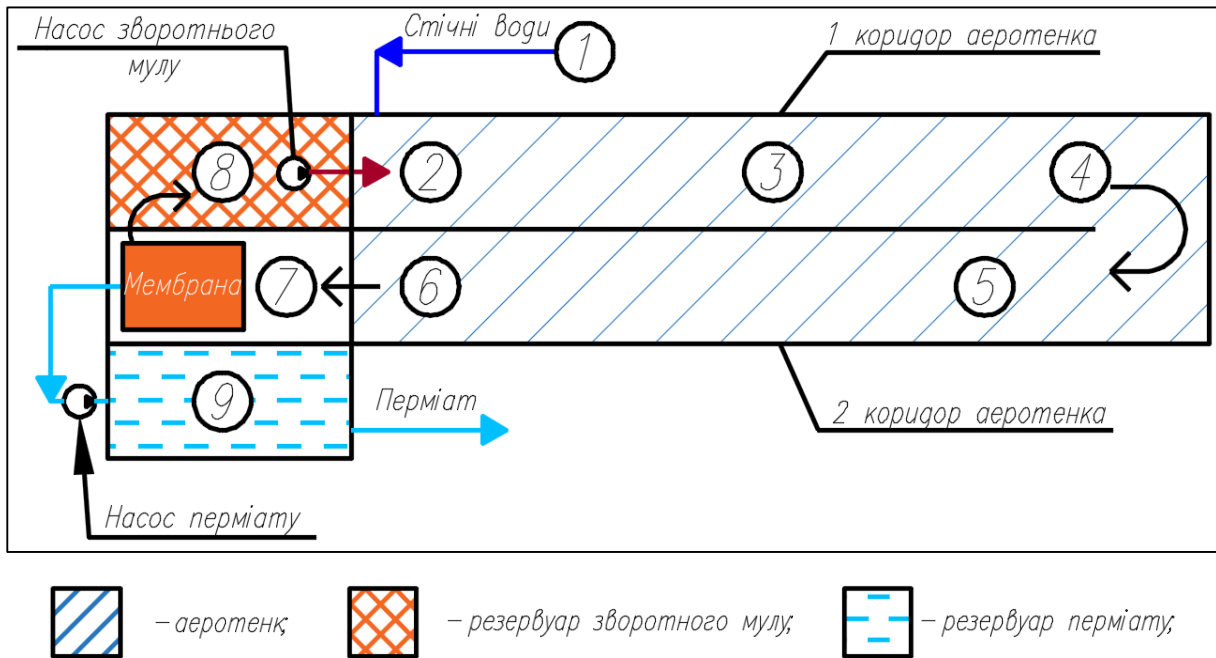


Рисунок 3.1 – Схема роботи досліджуваного аеротенка

Концентрація розчиненого кисню в аеротенку знаходиться в діапазоні 0,3-8,3 мг/дм<sup>3</sup>. Із кінця другого коридору мулова суміш потрапляє в резервуар з мембранними модулями. Для механічної очистки мембранних модулів повітрям під модулями установлена крупнобульбашкова система аерації. Мулова суміш із мембранного резервуару потрапляє в резервуар зворотного мулу і далі за допомогою насоса – в початок першого коридору аеротенка. Очищені води (перміат) насосами перекачуються крізь мембрану і подаються в резервуар перміату.

Склад стічних вод та характеристики активного мулу (вагову дозу, об'ємну дозу, зольність та мулівий індекс) визначали за методиками, рекомендованими нормативними документами України та методиками контролю роботи очисних споруд [76, 92]:

- рН – електрометрично;
- ХСК – арбітражним методом з біхроматом калію;
- концентрацію азоту амонійного – колориметрично з реактивом Неслера;
- азоту нітритного – колориметрично з  $\alpha$ -нафтиламіном;

- азоту нітратного – колориметрично з саліцилатом натрію;
- жорсткість, концентрацію  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$  – титрометрично з Трилоном Б;
- концентрацію заліза – фотометрично з сульфосаліциловою кислотою;
- лужність – титрометрично з  $\text{HCl}$ ;
- щільний залишок та солевміст (після прожарювання при  $800^{\circ}\text{C}$ ) – гравіметрично.

Усі визначення виконували в 2-3 повторностях, в роботі наведені середні значення.

Визначення концентрації кальцію та магнію в осадах та налипаннях виконували в прожарених пробах активного мулу та налипань за ДСТУ EN ISO 11885:2019 Якість води. Визначення вибраних елементів методом оптичної емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OES) (EN ISO 11885:2009, IDT; ISO 11885:2007, IDT) на ІЗП-ОЕС спектрометрі Analytikjena PlasmaQuant PQ 9000 Elite. Метод пробопідготовки: EPA METHOD 3051A Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils на системі мікрохвильової пробопідготовки Milestone ETHOS EASY.

На діючих очисних спорудах вимірювання окисно-відновного потенціалу (ОВП) стічних вод і мулової суміші проводили за допомогою портативного приладу HachHQ30d з датчиком RedOx. Значення ОВП вимірювали щодо хлор-срібного електрода порівняння. Концентрацію кисню вимірювали за допомогою портативного приладу HachHQ30d з датчиком Ox. Швидкість споживання кисню з інкубаційного середовища встановлювали за допомогою портативного Кисневимірювача YSI 55 55/12ft Dissolved Oxygen Meter (США). Мікроскопіювання препаратів проводили в тому числі з застосуванням окуляр-мікрометра на мікроскопі Ломо Мікмед-1.

Статистичну обробку даних виконували в комп'ютерній програмі Microsoft Excel.

### 3.3 Результати контролю очистки промислових стічних вод в МБР

Концентрація органічних забруднень в стічних водах, що подаються в досліджений МБР, становила в середньому 169 мгО<sub>2</sub>/л (табл. 3.1) і 8,0 мг/л амонійного азоту. Ефективність видалення органічних забруднень (ХСК) та амонійного азоту з стічних вод при обробці в дослідженому МБР в період обстеження становили 65,0 і 87,5 % відповідно.

Таблиця 3.1 – Ефективність роботи МБР

Показник забруднення	Вхідна концентрація, мг/л	Ефект очистки, %
ХСК	160-178	65,0
Концентрація N-NH <sub>4</sub>	6,0-10,0	87,5

За проведеними розрахунками, навантаження на мул в досліджуваному МБР за органічними речовинами становило близько 0,33 г/(л доба). В той час, як за даними наукової літератури [93] ефективна робота МБР (ефект очистки за ХСК 83,3 %) спостерігалась при очистці стічних вод з вхідними концентраціями ХСК близько 1000 мг/л і при навантаженні на мул за ХСК 3 г/(л доба). Як видно, в дослідженому МБР активний мул значно недовантажений, що погрожує вторинним забрудненням стічних вод в результаті окисної мінералізації біомаси активного мулу.

В табл. 3.2 представлені дані ефективності очистки за ХСК та концентрацією азоту амонійного, зафіксовані в іншого МБР. В ньому ефективність очистки стічних вод від органічних сполук (ХСК), навіть без врахування додаткових потоків, сягає 94,5-97,8 %. Також позитивною стороною процесу є також ефективна нітрифікація, яка дозволяє знизити концентрацію N-NH<sub>4</sub> на 93,7 – 99,5 %.

Як свідчать результати обстеження першого МБР, максимальний ефект очистки стічних вод від органічних забруднень (ХСК) (рис. 3.2, а) досягається практично одразу після змішування стічних вод з активним мулом (точка 2), при подальшій обробці (точки 2-6) видалення ХСК з стічних вод практично не відбувається: сорбовані забруднення окислюються активним мулом. Деяке зменшення ХСК в інтервалі між точками 7-9, тобто після проходження мембран, зумовлено затриманням високомолекулярних розчинних органічних сполук мембранами.

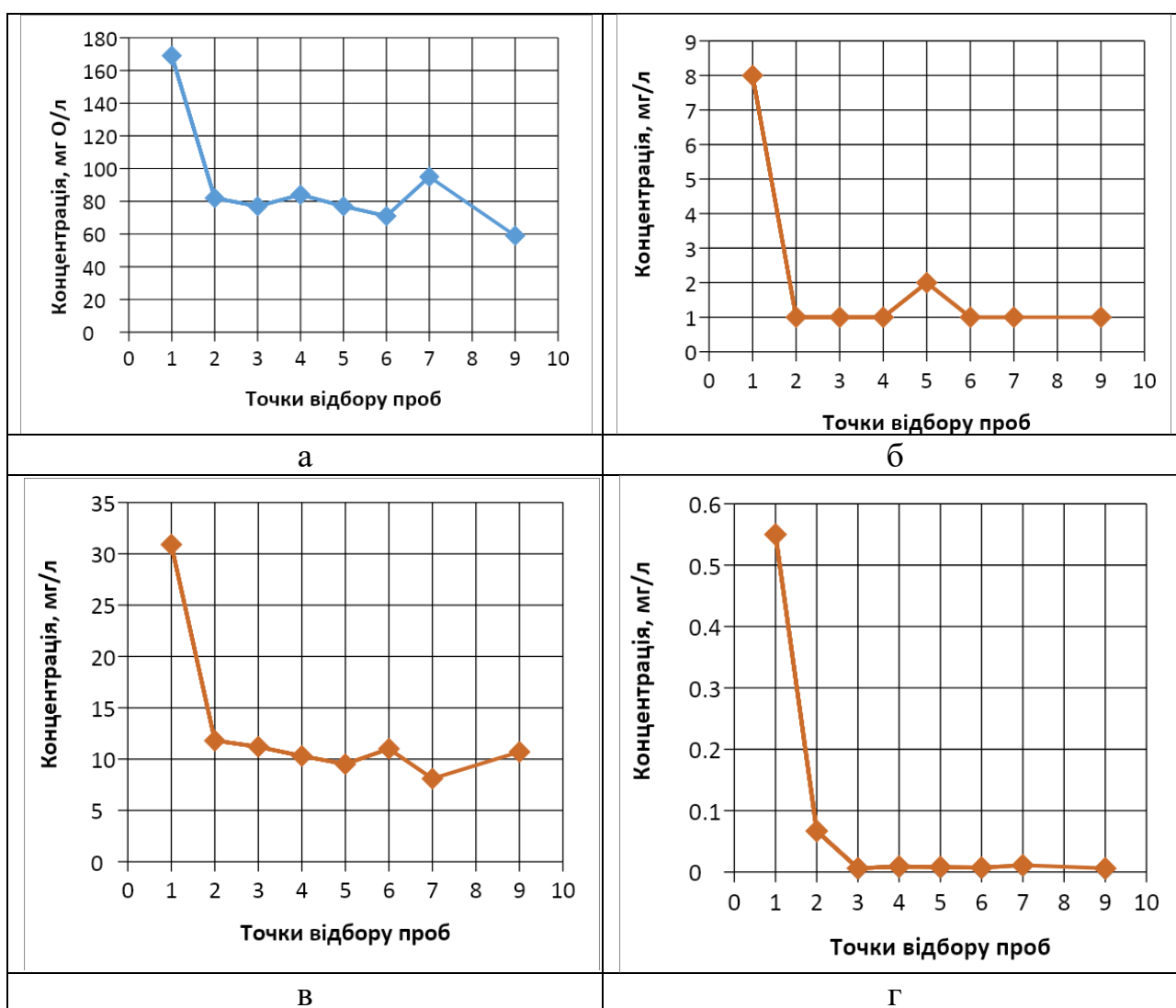
Таблиця 3.2 – Показники очистки промислових стічних вод в МБР

Середньодобові витрати стічних вод, м <sup>3</sup> /год	ХСК			Концентрація N-NH <sub>4</sub>		
	Вхід, мгО/дм <sup>3</sup>	Вихід, мгО/дм <sup>3</sup>	Ефект очистки, %	Вхід, мг/дм <sup>3</sup>	Вихід, мг/дм <sup>3</sup>	Ефект очистки, %
936	623	24,0	96,1	29	0,5	98,3
933,4	712	24	96,6	10	0,5	94,8
933,4	712	24	96,6	10	0,6	93,7
794,3	976	21	97,8	12	0,3	97,5
837	840	20	97,6	18	0,5	97,2
755,5	362	20	94,5	26	0,5	98,1
757,6	538	20	96,3	37	0,2	99,5
679	560	20	96,4	28	0,5	98,2

Динаміка концентрації N-NH<sub>4</sub> в процесі обробки стічних вод в МБР (рис. 3.2, б) не виявляє окремо етапів асиміляції та нітрифікації амонію: N-NH<sub>4</sub> видаляється одномоментно аналогічно ХСК – одразу після контакту з активним мулом. До того ж в інтервалі від точки 2 до точки 4 збільшення концентрації N-

$\text{NO}_3$  в динаміці обробки, яке свідчило б про процес нітрифікації, не спостерігається (рис. 3.2, в).

Деяке збільшення концентрації  $\text{N-NH}_4$  в точці 5 (що може свідчити про процес мінералізації мулу) з подальшим зменшенням (мабуть в процесі нітрифікації) в точці 6 підтверджується динамікою  $\text{N-NO}_3$  (яка типова для нітрифікації) – збільшенням в точці 6. Незначне підвищення концентрації  $\text{N-NO}_3$  в точці 9 після фільтрування стічних вод порівняно з муловою сумішшю в мембранному відділенні, зумовлено, напевно, особливостями процесу переносу через мембрану цього іону.





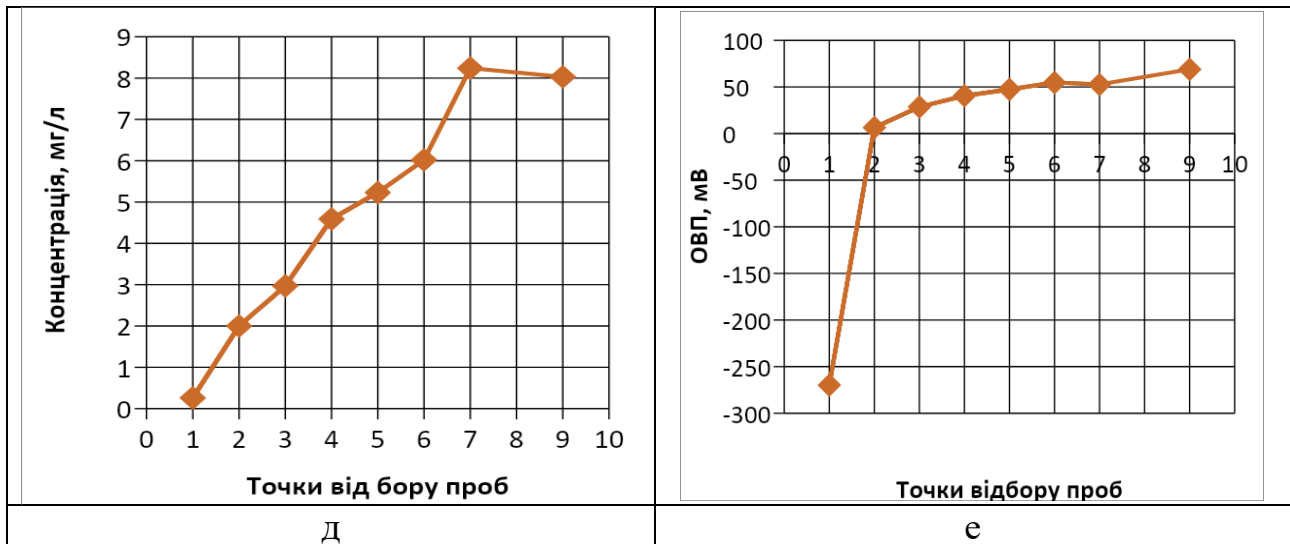


Рисунок 3.2 – Гідрохімічні та фізико-хімічні показники стічних вод при обробці в МБР: а – ХСК, б – концентрація  $N-NH_4$ , в –  $N-NO_3$ , г –  $N-NO_2$ , д – розчинного кисню, е – ОВП

Загалом концентрація нітратів в поступаючих стічних водах висока – до 30 мг  $N-NO_3$ /л, що притаманно промисловим стічним водам. Активне видалення нітратів, яке спостерігається при обробці стічної води в МБР, можливе і за рахунок денітрифікації, яка хоча і є анаеробним процесом, проте за умови високої концентрації активного мулу (яку ми спостерігаємо в МБР) може відбуватись в очисних спорудах. Проте на виході концентрація  $N-NO_3$  дещо перевищує допустимі. В динаміці концентрації  $N-NO_2$  (рис. 3.2, г) спостерігається суттєве видалення в інтервалі 1-2 точка (тобто після змішування стічної води з активним мулом), а в інтервалі між точками 2-3 видалення цього іону відмінне від сорбції. Його можна віднести до специфічних перетворень сполук азоту – нітрифікації або апаттох процесу.

Звертає увагу зміна окисно-відновної ситуації в МБР в процесі обробки стічних вод (рис. 3.2 д, е). Вихідні стічні води практично не містять розчинного кисню, а значення ОВП (-275 мВ) свідчать про перевагу відновних реакцій над окисними. Проте в точці 2 МБР концентрація кисню за рахунок інтенсивної аерації підвищується до 2 мг/л, а ОВП практично досягає позитивних значень. Подальша обробка стічних вод в МБР спричиняє стабільне підвищення

концентрації розчиненого  $O_2$ , яка в мембранному відділенні досягає 8 мг/л, і незначно зменшується після фільтрації в перміаті. ОВП стічної води в процесі обробки стічних вод в МБР, яка відбувається при аерації (точки 2-7), стабільно підвищується, досягаючи в перміаті значень  $\sim 80$  мВ.

### 3.4 Характеристики активного мулу в МБР

При дослідженні хімічного складу активного мулу встановлена надзвичайно висока зольність мулу в МБР – більше 45% при дозі мулу до 8 г/дм<sup>3</sup>. За даними наукової літератури в МБР використовують концентрації мулу до 10 г/л та навіть більше [93]. Ефективність вилучення та окислення забруднень стічної води в МБР залежить не тільки від концентрації активного мулу в муловій суміші, а й від стану активного мулу, який контролювали за показником муловий індекс та швидкістю поглинання мулом кисню (швидкістю дихання) (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Характеристики активного мулу в МБР

Точка відбору проб	Доза мулу, г/л	Зольність, %	Об'ємна доза мулу, мл	Муловий індекс, мл/г	Швидкість споживання кисню, мг $O_2$ /г×год
Початок першого коридору (точка 2)			470		5,4
Кінець другого коридору (точка 6)			460		

Точка відбору проб	Доза мулу, г/л	Зольність, %	Об'ємна доза мулу, мл	Муловий індекс, мл/г	Швидкість споживання кисню, $\text{мгO}_2/\text{г}\times\text{год}$
Початок відділення з мембранами	6,21	45,7	490	79	
1/4 відділення з мембранами			500		
Середина відділення з мембранами	6,77	46,2	505	74	8,7
Кінець відділення з мембранами	7,48	45,5	595	79	

Як видно, в цілому концентрація активного мулу в дослідженому МБР дещо нижче, ніж за даними інших авторів. В динаміці обробки стічних вод в МБР концентрація мулу в точках відбору проб поступово зростає, отже, активної мінералізації мулу (що супроводжується зменшенням його концентрації та підвищенням зольності) в МБР не спостерігається. Цей висновок підтверджує і динаміка зольності мулу: цей показник практично не збільшується. Проте значення зольності, що наближаються до 50 % (за даними [93] зольність активного мулу в МБР становить 20-30%), свідчить про певну мінералізацію мулу (яка відбувалась, мабуть, поступово на окремих ділянках МБР, які не були охоплені нашим дослідженням) і високий його вік. Це припущення підтверджує дуже низький муловий індекс.

Гідробиологічний аналіз активного мулу з МБР свідчив про надзвичайно бідний видовий та кількісний склад індикаторних найпростіших в цьому мікробіоценозі (рис. 3.3).

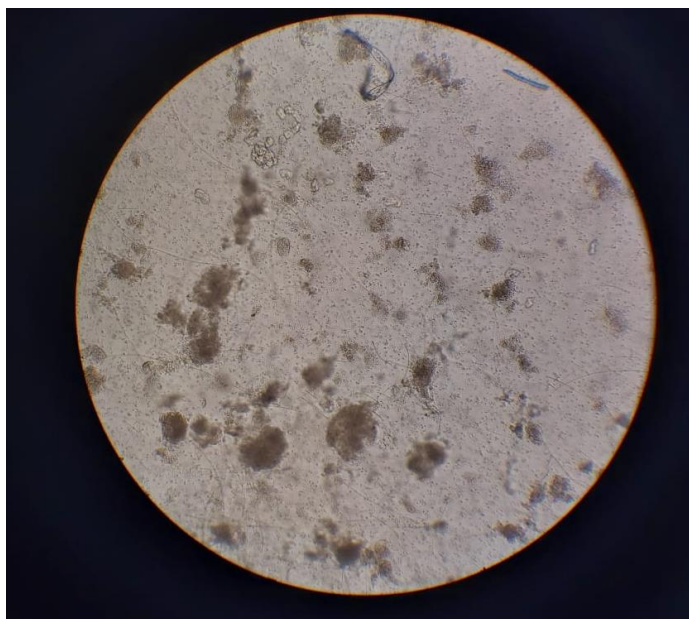


Рисунок 3.3 – Мікрофотознімок активного мулу з МБР (x100)

Мікроскопіювання активного мулу та оцінка за рекомендаціями Д. Ейкельбума (підрозділ 1.7) свідчили про його погану якість. Активний мул з дослідженого МБР мав також низьку активність за і фізіологічним тестуванням (швидкістю споживання кисню) (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – Порівняна швидкість споживання кисню різними мікробіоценозами біологічних очисних споруд

Мікробіоценоз	Концентрація активного мулу в споруді, г/дм <sup>3</sup>	Швидкість споживання кисню, мг O <sub>2</sub> /(г·год)
Активний мул досліджуваного МБР, точки відбору проб:		
3	6,0	5,4
7	7,5	8,7
Активний мул МБР [94]	8,0	20,3

Мікробіоценоз	Концентрація активного мулу в споруді, г/дм <sup>3</sup>	Швидкість споживання кисню, мг O <sub>2</sub> /(г·год)
Налипання на мембранах в досліджуваному МБР		2,3
ОСК м. Харкова (КОС № 2)	2,0	11

За нашими даними, цей показник в очисних спорудах каналізації м. Харкова (КОС № 2) становить близько 11 мг O<sub>2</sub>/г×год (16 мг/(г<sub>без</sub>год)), що кореспондується з даними авторів [16]. В дослідженому МБР навіть з урахуванням зольності мулу швидкість споживання кисню мулом була в 4 рази менше, ніж в установці МБР, дослідженій [94]. По ходу очистки в МБР дихальна активність мулу зростала проте і в мембранному відділенні вона мала відносно невисокі значення. Найнижчу дихальну активність мали налипання на мембранах в досліджуваному МБР. Таким чином мул в МБР можна охарактеризувати як глибоко мінералізований, старий за віком та з низькою окисно-метаболічною активністю. Головною причиною такого стану мулу є його голодування через недозавантаженість органічними речовинами.

### **3.5 Дослідження міграції іонів кальцію та магнію в системі стічна вода-активний мул-налипання на мембранах**

Результати визначення концентрації катіонів лужноземельних елементів, що відповідають за показник жорсткість води, та заліза в стічній воді, яка перебуває в мембранному відділенні до фільтрування (точка 7), та в перміаті, утвореному в результаті фільтрування, представлені в табл. 3.5. Як видно, після фільтрування рН стічної води дещо підкислюється, що зумовлено, напевно, селективною дією мембрани. За умови чистої без біологічних налипань мембрани проводимість протону (H<sup>+</sup>) через мембрану вища за проводимість ОН<sup>-</sup>

іону (при рН  $\sim 7,0$ ), тому через мембрану в перміат протонів проходить більше ніж гідроксилів, і протони підкислюють його, що спостерігається в динаміці рН.

Таблиця 3.5 – Концентрація Ca, Mg та Fe в водних середовищах МБР

Досліджений субстрат	Концентрація, мг/дм <sup>3</sup>			Співвідношення Ca:Mg (мг-екв/дм <sup>3</sup> )	рН
	Ca	Mg	Fe		
Стічна вода	6,49/129,8	0,71/8,52	0,4	9,1:1	7,85
Перміат	5,56/111,2	2,24/26,9	0	2,5:1	7,26

В чисельнику мг-екв/дм<sup>3</sup>, в знаменнику мг/дм<sup>3</sup>

Концентрація кальцію після очистки зменшувалась, а концентрація магнію збільшувалась, залізо повністю вилучалось зі стічних вод. Найвірогіднішими причинами вилучення катіонів зі стічних вод є сорбція активним мулом та затримання мембраною. Щодо катіонів лужно-земельних елементів, то їх перетворення при фільтрування стічної води через ультрамембрану пов'язано, вірогідно, з рухом протонів (протонною проводимістю). А саме видалення протонів з водного середовища перетворює добре розчинні бікарбонати кальцію та магнію в їх малорозчинні карбонати, які осаджуються на мембрані. Тому концентрація кальцію в перміаті порівняно зі стічною водою дещо зменшується. Його концентрація в перміаті порівняно з концентрацією в муловій рідині зменшується практично на 1,5 мг-екв/л. Це сприяє обростанню мембран. В той час як концентрація магнію в перміаті порівняно з цим показником в муловій рідині збільшується практично на 1,5 мг-екв/л. А співвідношення Ca:Mg в стічній воді після ультрафільтрації зменшується. Такий вибірковий перенос іонів магнію зумовлений, вірогідно, селективними властивостями мембрани, більшою розчинністю карбонатів магнію порівняно з карбонатами кальцію, утворенням

струвіту ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) на мембрані, величиною пор, а також відмінностями вилигування іонів кальцію та магнію з налипання на мембранах.

Коректніше динаміку катіонів та її чинники можна визначити порівнюючи не тільки концентрацію катіонів в стічній воді але й аніонів – бікарбонатів (лужність). Оскільки стічні води, що надходять в МБР, розбавляються потоком зворотного мулу та іншими потоками, тому провели обстеження вмісту кальцію та магнію на шляху вихідні стічні води- МБР-перміат (табл. 3.6).

Як свідчать представлені дані, порівняно з МБР в перміаті жорсткість води зменшується, відповідно зменшується і лужність, що кореспондується з зазначеним впливом протонної проводимості мембрани на концентрацію бікарбонатів (лужність). Концентрація Са збільшується, а концентрація магнію зменшується радикально (вдвічі), тобто динаміка протилежна відміченій в табл. 3.5. Співвідношення Са:Мg в перміаті незначно зростає.

Таблиця 3.6 – Динаміка показників в процесі обробки стічних вод в МБР [94]

Показники	Вхідна стічна вода	МБР	Перміат
Жорсткість, мг-екв/дм <sup>3</sup>	8,2	10	8,4
Кальцій, мг-екв/дм <sup>3</sup>	6	3	5
Магній, мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,2	7	3,4
Лужність, мг-екв/дм <sup>3</sup>	6,6	3,6	3,0
Співвідношення Са:Мg	2,7:1	0,43:1	1,47:1
Щільний залишок, мг/дм <sup>3</sup>	960	890	900
Солевміст, мг/дм <sup>3</sup>	600	530	520

Для розуміння таких змін в динаміці досліджених катіонів необхідно враховувати стан мембрани: до промивка та певний час (кілька діб) після промивки лимонною кислотою. Ця кислота видаляє налипання нерозчинних

сполук кальцію та магнію на мембрані і таким чином активізує затримання цих катіонів мембраною при подальшій експлуатації після промивки.

Результати контролю зазначених показників отримали при обстеженні МБР на іншому об'єкті при обробці інших промислових стічних вод (табл. 3.7). Як видно, на цьому об'єкті вихідна стічна вода мала надзвичайно високу жорсткість та лужність, до того ж підвищену концентрацію магнію. Промивка мембрани практично не вплинула на динаміку жорсткості стічної води до та після ультрафільтрації: до промивки мембрани та після неї вона однакова, в перміаті жорсткість знижується. Динаміка лужності дещо інша: до промивки лужність стічної води після ультрафільтрації дещо зменшується, а після промивки – дещо збільшується.

Таблиця 3.7 – Показники складу стічних вод до та після промивки мембран

Локалізація відбору проб	Показники				
	Жорсткість, мг-екв/дм <sup>3</sup>	Лужність, мг-екв/дм <sup>3</sup>	рН	Концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	
				Са	Mg
Вхідна стічна вода	16,4	28,0	7,37	6,0	10,4
Біореактор Т-220	14,8	18,0	8,72	5,8	9,0
МБР до промивки	16,4	17,4	8,90	4,6	11,8
Перміат до промивки	15,4	17,2	8,92	5,4	10,0
МБР після промивки	14,4	17,0	8,94	5,4	9,0
Перміат після промивки	13,6	17,2	8,82	5,2	8,4



Проте на дослідженому об'єкті рН стічної води в МБР суттєво вище за 7,0, тому протонна проводимість в цьому випадку менша за проводимість гідроксилу, отже зазначена залежність між рН та концентрацією кальцію (табл. 3.5) може не спостерігатись. Про це ж свідчить динаміка рН стічної води в процесі фільтрації. До промивки мембрани рН в перміаті порівняно з рН в секції МБР дещо збільшується, після промивки – суттєво зменшується. А концентрація кальцію після ультрафільтрації в випадку до промивки мембрани збільшується, а в випадку після промивки мембрани – зменшується. Тобто динаміка кальцію обернена динаміці лужності. Динаміка концентрації магнію постійна: після ультрафільтрації в перміаті концентрація магнію зменшується. Але оскільки в досліджених стічних водах надвисока концентрація магнію, то встановлену динаміку магнію в процесі ультрафільтрації можна розглядати як нетипову. Як вже згадувалось, на динаміку концентрацій лужно-земельних металів в стічних водах, що пройшли ультрафільтрацію, впливають не тільки властивості мембрани, але й процеси вилуговування цих елементів з мінеральних відкладень та налипань активного мулу на мембранах. Доки такі налипання незначні (після промивки мембрани) в динаміці концентрацій кальцію та магнію при ультрафільтрації домінує вплив процесів з катіонами та аніонами на мембрані: концентрація лужно-земельних катіонів та лужність (концентрація бікарбонату) дещо зменшується. А коли минає певний час до наступної промивки, то налипання на мембранах починають істотно впливати на ультрафільтрацію, перетворюючи її можливо навіть в нанофільтрацію ти додаючи катіони з налипань [96-100].

З цієї позиції цікаво визначити особливості накопичення кальцію та магнію в активному мулі та в створюваних ним налипаннях на мембрані. Результати проведених досліджень представлені в табл. 3.8.

Як видно з даних табл. 3.8, та порівнянні їх з даними табл. 3.5, 3.6, співвідношення Са:Мg при міграції в системі стічна вода-активний мул-налипання на мембранах змінюється: дещо збільшується в активному мулі порівняно з стічною водою (табл. 3.5) (вірогідно, через більшу розчинність солей

магнію в активному мулі більш активно накопичується кальцій) і надзвичайно збільшується в налипаннях на мембранах. Таке накопичення зумовлено вже не процесами на мембрані, а хімічними та біохімічними процесами в органічній та неорганічній частині самих налипань.

Таблиця 3.8 – Концентрація Ca та Mg твердих середовищах МБР [94]

Досліджений субстрат	Концентрація			Співвідношення Ca:Mg (мг-екв/кг)
	Ca	Mg	Fe	
Активний мул	4750/95000	917/11000	3102/58000	5,2:1
Налипання	10500/210000	758/9100	1979/37000	23,1:1

В чисельнику мг-екв/дм<sup>3</sup>, в знаменнику мг/кг

### 3.6 Склад налипань на мембранах в дослідженому МБР

#### 3.6.1 Хімічний склад налипань та їх структура

Органічні і неорганічні речовини, виявлені в неочищених стічних водах, і мікробні продукти є складовими налипань на поверхні мембран (рис. 3.4). Рівень налипання корелює з концентраціями Ca, Mg і Na, причому Mg, знижує схильність до обростання. Знання природи і походження забруднюючих речовин в шарі налипань може допомогти розробці стратегії управління мінімізацією забруднення мембран.

В налипаннях виявлено дуже високу зольність – 62,2 %. Причому серед зольних елементів надзвичайно переважали сполуки кальцію – до 21 % золи, або 12,7 % сухої речовини налипань. Друге місце за концентрацією в налипаннях займали сполуки феруму, їх концентрація в золі становила 3,7 %, а в сухій речовині – 2,3 %. Концентрація магнію становила 0,91% золи, або 0,6% сухої речовини налипань. Як видно, концентрація магнію в налипаннях значно нижча

за концентрацію кальцію, отже мембрана була досить проникною для іонів магнію. При дослідженні міграції катіонів жорсткості в системі стічна вода-активний мул - налипання на мембранах встановлено, що жорсткість вхідної стічної води коливалась від 7 до 10 мг-екв/дм<sup>3</sup>. В перміаті вона зменшувалась, причому паралельно із зменшенням лужності води, що свідчить про іммобілізацію солей кальцію та дещо магнію на мембрані, зумовлену перетворенням солей жорсткості (в основному кальцію) з бікарбонатів в нерозчинні карбонати. Це сприяє обростанню мембран.



а



б

Рисунок 3.4 – Налипання на мембранах: а – загальний вид мембранного блоку, б – налипання, зняті з мембрани

Дослідження процесу інтенсивного вилуговування з мембран іонів кальцію та магнію провели при замочуванні налипань протягом 48 год з наступним інтенсивним перемішуванням з допомогою магнітної мішалки протягом 1,5 год (табл. 3.9). Результати дослідження водної витяжки свідчать, що в водне середовище з налипань з певною перевагою вилуговується кальцій, можливо через його надзвичайно високу концентрацію в налипаннях. А магній незважаючи на те, що його концентрація в налипаннях була на порядок нижча за концентрацію кальцію, співставимо з ним виходив у водний витяг, що

підтверджує припущення про вищу рухливість сполук магнію в налипаннях порівняно зі сполуками кальцію.

Таблиця 3.9 – Співвідношення Ca:Mg в налипаннях та в продуктах вилуговування з них

Варіант досліджу	Співвідношення Ca:Mg
Налипання на мембранах	23,1:1
Продукти інтенсивного вилуговування водою	3,6:1

Досліджені налипання на мембранах мали товщину 5-12 мм (рис. 3.5). В них можна було виділити 2 чітко розмежовані шари: перший на поверхні налипань світло-коричневого кольору (дякуючи наявності сполук феруму) товщиною приблизно 1 мм, другий значно товщій до 11 мм чорного кольору.

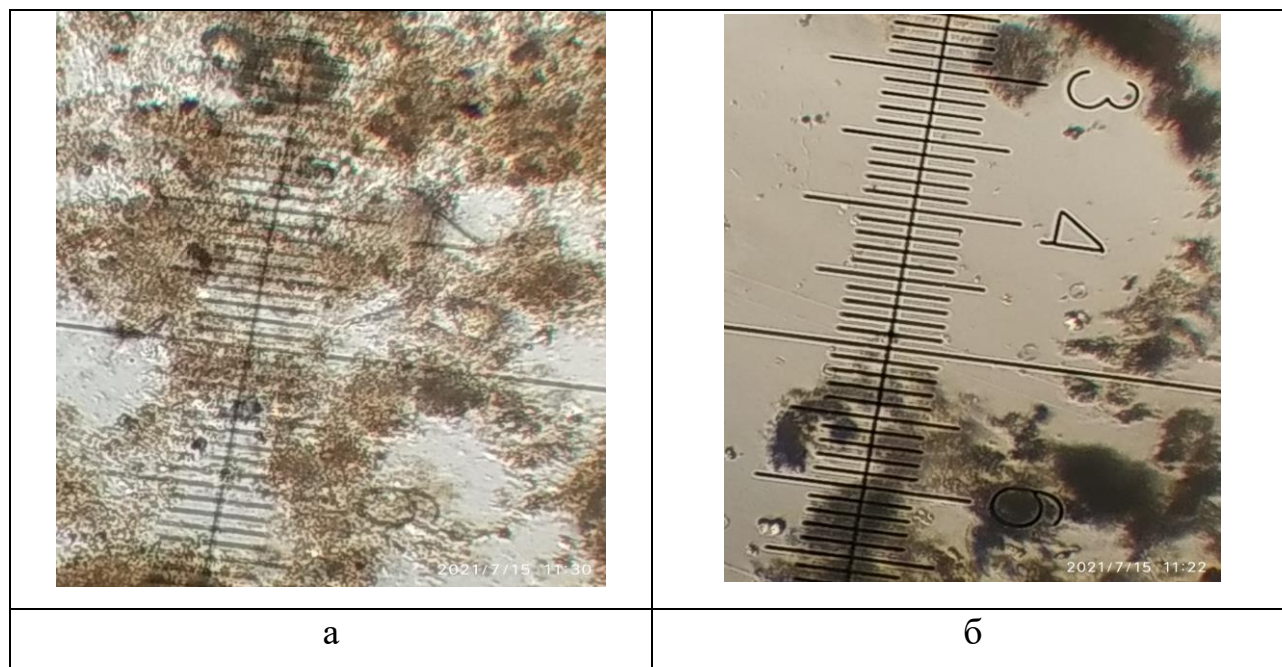


Рисунок 3.5 – Мікроскопія налипань на мембранах: ф – мікробіоценоз світлого шару, б – мікробіоценоз чорного шару

Як видно, біомаса світлого шару налипань досить структурована. Біомаса чорного кольору свідчить про відновні процеси, які відбуваються в цьому шарі та утворення сульфідів феруму, які мають яскравий чорний колір. Це припущення підтвердили дослідження ОВП шарів налипань: в верхньому світло-коричневому значення ОВП досягали 250-300 мВ, в нижньому чорному 90-100 мВ. А оскільки чорний шар за об'ємом значно перевищував світлий, то й дихальна активність мікробіоценозу налипань була дуже слабкою – 2,3 мг O<sub>2</sub>/(г·год) (табл.3.4).

### **3.6.2 Мікропластик в налипаннях на мембранах МБР**

Мікропластик охоплює великий спектр матеріалів із різним хімічним складом, формами, кольорами, розмірами й щільністю. Всі частинки пластику, менше 5 мм прийнято вважати мікропластиком.

За походженням мікропластик поділяють на: первинний (спочатку вироблять в такому розмірному діапазоні (скрабуючі домішки в побутовій хімії та косметичці, блискітки, пайетки для одягу) і вторинний (утворений у результаті фрагментації (розпаданя пластику (пакетів, харчових контейнерів, пляшок та ін. на часточки) під впливом різних чинників).

Існують три види мікропластику, що можуть загрожувати здоров'ю людини:

1. Частки (безпосередньо шматочки пластику);
2. Хімічні речовини (те, що вимивається з часток або те, що частки поглинають з довкілля);
3. Біоплівки (мікроорганізми, які можуть приєднуватися й колонізуватися на частинках мікропластику).

Основними способами потрапляння мікропластику в прісну воду є:

- із поверхневого стоку (стікаючи з прилеглих до водойм об'єктів);
- зі стічних вод (утворюються під час господарсько-побутової чи промислової діяльності);

- із каналізаційних переливів (результат зношення й ерозії очисних споруд і трубопроводу);
- із пластикових відходів, що розпалися (через неправильне поводження з відходами, тобто неконтрольоване викидання пластику в довкілля та звезення на сміттєві полігони й звалища);
- з атмосферних опадів (мікропластик, який може бути в повітрі чи на поверхні ґрунту, поглинають краплини дощу або розносять вітер).

Основними формами мікропластику, які знайдені у воді, є фрагменти й волокна. Найчастіше трапляються такі його види:

- поліетилентерефталат (маркування «PET 1», з якого виготовляють переважно пляшки для води);
- поліпропілен (маркування «PP 5», з якого виготовляють різну тару, в тому числі й одноразову, плівку для пакування продуктів та ін.);
- полістирол «PS 6», з якого виробляють одноразовий посуд;
- полівінілхлорид «PVC 3», з якого виготовляють пластикові труби.

Останні два види пластику є найтоксичнішими, бо містять у собі такі канцерогени як стирол і хлор. Накопичення цих елементів в організмі може викликати рак.

Для виявлення мікропластику в активному мулі та налипання на мембранах був застосований метод [101-102], що включає початкове розкладання висушеної проби пластику на горизонтальній поверхні. Після розкладання пробу просівають через 5 мм і 0,3 мм сита, встановлені один над одним. Мікропластик, що залишився на 0,3 мм сітці піддається рідкому окисленню в розчині перекису водню в присутності каталізатора Fe (II) для розчинення речовини. Частинки пластика залишаються непорушними. Отриманий після розкладання органічної речовини субстрат піддається поділу за щільністю в водному розчині NaCl для відділення пластикових частинок за допомогою флотації. Части, які спливали відділяються від більш щільних нерозчинених мінеральних фрагментів в роздільник. Пластикові частинки, які спливали збираються з роздільника з використанням спеціально виготовлених 0,3

мм сит, висушуються, і відбираються для зважування та визначення концентрації пластика.

Метод застосовується для визначення багатьох видів пластиків, включаючи поліетилен ( $0,91 - 0,97 \text{ г/см}^3$ ), поліпропілен ( $0,94 \text{ г/см}^3$ ), полівінілхлорид ( $1,4 \text{ г/см}^3$ ) і полістирол ( $1,05 \text{ г/см}^3$ ).

Цим методом визначаються частки як мікропластик, якщо вони мають розмір від 5 до 0,3 мм, не схильні до розкладання в середовищі перекису водню, проходять флотацію в 5М розчині NaCl ( $1,15 \text{ г/дм}^3$ ) і проходять візуальний мікроскопічний контроль при 40х збільшенні.

Дослідження налипань виявили в них велику кількість макропластику (частинок розміром  $> 5\text{мм}$ ):  $29 \text{ г/кг}$  (сухої ваги налипань) та мікропластику (розміром  $\leq 5\text{мм}$ ):  $4,33 \text{ г/кг}$ , або  $1940 \text{ шт/кг}$  (рис. 3.6). Весь виявлений пластик був однотипним - поліетилен. Джерелом пластику можливо були пластикові мішки з під хімічних реагентів, які використовували в реагентному господарстві при додаванні реагентів в стічні води, що обробляються в МБР.

В перміаті мікропластик не виявлено, що свідчить про високу ефективність мембран в захисті природного водного середовища від забруднення мікропластиком – однієї з найгостріших глобальних екологічної проблеми сучасності.



Рисунок 3.6 – Мікропластик в налипаннях на мембранах

### **3.7 Розробка комп'ютеризованої методики кількісного визначення технологічних характеристик активного мула**

Розроблено комп'ютеризовану методику кількісного визначення технологічних характеристик активного мула (щільність, форма, структура пластівців) з використанням обробки мікрофотознімків мулу в програмному продукті ImageJ. Ці показники дуже важливі для тестування стану мулу в як в аеротенках, де вони характеризують в тому числі седиментаційну здатність мулу, так і в МБР, де як відомо, розміри та властивість пластівців мулу впливають на активність обростань на налипаних на мембранах.

ImageJ підтримує стандартні функції обробки зображень, такі як логічні та арифметичні операції між зображеннями, маніпуляції з контрастністю, підвищення різкості, згладжування, виявлення меж та медіанний фільтр. Комплекс дозволяє робити різні геометричні перетворення, такі як масштабування, поворот або відображення. Комплекс підтримує будь-яку кількість зображень, що одночасно використовуються, обмеження пов'язане тільки з об'ємом доступної пам'яті.

Для аналізу виконували наступні дії:

- фотографування мікроскопічних зображень з паралельним виміром часток за допомогою окуляр мікрометра;
- відкриття файлу зображення;
- збільшення зображення до зручного розміру;
- позначення довжини одного пластівця, фіксація розміру та одиниць вимірювання;
- перехід до чорно-білого зображення, збільшення контрастності для сегментування частинок та фону,;
- зафарбовування пустих місць;
- перетворення поточного зображення в чорно-біле на основі вже виставлених налаштувань;



- відділення зображення частинок одне від одного в тому числі вручну;
- отримання результатів виміру геометричних характеристик;
- задавання характеристик, які необхідно аналізувати;
- виконання обробки експериментальних даних.

Найважливішими характеристиками пластівців є розмір і форма, оскільки більшість інших властивостей залежить від цих параметрів. Під розміром частки зазвичай розуміють її діаметр. За допомогою цієї величини можна однозначно охарактеризувати лише частинки, що мають сферичну форму. У разі коли частка має неправильну форму, вводять поняття еквівалентного діаметра.

Одним із варіантів визначення еквівалентного діаметра частинок є використання середнього проектованого діаметра, який є діаметром кола, площа якого дорівнює площі зображення проекції частинки. Оскільки площа проекції сферичної частки дорівнює:

$$S_{\Pi} = \frac{\pi d^2}{4} \quad (3.1)$$

то середній проектований діаметр розраховується як:

$$d_{\Pi} = \sqrt{\frac{4S_{\Pi}}{\pi}} \quad (3.2)$$

Форму частинок у числовому вираженні характеризують за допомогою різних коефіцієнтів, що враховують міру неправильності форми. Найчастіше з таких коефіцієнтів використовується об'ємний коефіцієнт форми частинок -  $a_v$ . Цей коефіцієнт визначається за рівнянням:

$$a_v = \frac{0,455c}{\sqrt{a^T}} \quad (3.3)$$

де  $c$  - відношення товщини частинки до її проектованого діаметру,

$a'$  - відношення довжини частинки до її проектованого діаметру.

Коефіцієнт форми дозволяє розрахувати об'єм частки неправильної форми:

$$V = a_v d_{\text{пр}}^3 \quad (3.4)$$

Дані розрахунки та обробку експериментальних даних виконували із застосуванням комп'ютерної програми Microsoft Excel.

За допомогою даної методики було проаналізовано налипання на мембранах, а саме зовнішній світлий шар (табл. 3.10) і внутрішній чорний шар налипань (табл. 3.11) (рис.3.5).

Таблиця 3.10 – Морфологічні показники зовнішнього шару налипань

	Area	Perim.	Circ.	Feret	FeretAngle	MinFeret	AR	дп, мкм	Кф	V, мкм <sup>3</sup>	дб
Ср.знач	4,500116	7,412116	0,649286	1,990442	103,3643	1,23207	1,655465	1,412397	0,339409	15,52261	1,611256
Мода	0,3	2,3	0,7	0,8	42,2	0,6	1,2	0,6	0,3	0,1	0,7
Медіан	0,517	3,085	0,691	1,083	107,148	0,761	1,657	0,811541	0,335155	0,218004	0,915
Сумма	193,505	318,721	27,27	85,589	4444,666	52,979	71,185	60,73309	14,59458	667,4724	69,284
Макс	96,433	119,088	0,832	17,801	176,222	11,085	2,515	11,08353	0,434789	488,8999	14,443
Мін	0,101	1,41	0,085	0,532	3,073	0,276	1,059	0,358695	0,252363	0,013267	0,404
n	43										

Таблиця 3.11 – Морфологічні показники внутрішнього шару налипань

	Area	Perim.	Circ.	Feret	FeretAngle	MinFeret	AR	дп, мкм	Кф	V, мкм <sup>3</sup>	дб
Ср.знач	10,67906	12,49628	0,602853	3,91213	100,2564	2,517779	1,619013	2,762656	0,3486	32,80024	3,214955
Мода	0,7	3,5	0,6	1,2	136,8	1,4	1,5	1,6	0,4	0,3	1
Медіан	2,105	6,711	0,583	2,396	112,011	1,559	1,488	1,637537	0,361236	1,574476	1,8305
Сумма	822,288	937,221	45,214	301,234	7719,746	193,869	121,426	212,7245	26,84219	2525,619	247,5515
Макс	111,066	76,411	0,893	22,205	175,206	10,27	3,56	11,89476	0,42854	483,8891	16,2375
Мін	0,142	1,467	0,233	0,527	7,732	0,377	1,068	0,425314	0,221203	0,027875	0,452
n	77										

Примітки: Area-площа, Perim-периметр, Circ.-округлість, Feret-довжина, FeretAngle-діаметр Ферета, що вимірюється під кутом 90° до макс. діаметра Ферета, MinFeret-ширина, AR-співвідношення сторін, дп-середній проектований

діаметр, Кф-об'ємний коефіцієнт форми, V-об'єм, n-кількість часток для яких виконувались вимірювання

Як видно, форма світлих налипань була ближче до округлої, ніж чорних налипань, проте загалом їх розміри були значно меншими. Структура пластівців обох видів налипань була скоріше закритою, то б то мул був структурованим.

В науково-технічній літературі представлені данні про позитивний вплив іонів Mg на властивості флоків активного мулу в МБР та зменшення активності налипань на мембранах при додаванні солей цього лужно-земельного металу в стічні води, що оброблюються [95]. Ефективність дії іонів Mg в цих дослідженнях контролювали за величиною швидкості забруднення мембран, яку вираховували за мембранним опором. Морфологічні властивості активного мулу в МБР при цьому не контролювали.

Провели лабораторне дослідження впливу іонів Mg на властивості пластівців активного мулу при контролі морфології пластівців за допомогою розробленої комп'ютеризованої методики. В зразки мулової рідини (100 мл) додавали аліквоту розчину сульфату магнію для збільшення за розрахунком концентрації Mg на 2 та 4 мг/л в варіантах досліду. Після цього мулову суміш аерували, а через 1 годину відбирали зразки для мікроскопіювання та дослідження морфологічних характеристик пластівців активного мулу. Результати досліджень представлені в табл. 3.12 (а – без додавання Mg, б – додано 2 мг/л Mg, в – додано 4 мг/л Mg) (рис.3.7).

Таблиця 3.12 – Морфологічні показники активного мулу з різною концентрацією Mg

	Area	Perim.	Circ.	Feret	FeretAngl	MinFeret	AR	дп, мкм	Кф	V, мкм <sup>3</sup>
<b>Ср.знач</b>	14,88471	16,85957	0,676	5,390571	80,40329	3,553429	1,545714	3,943057	0,362557	35,43385
<b>Медіан:</b>	13,245	15,474	0,664	5,372	66,311	3,393	1,531	4,107628	0,363213	22,77745
<b>Сумма</b>	104,193	118,017	4,732	37,734	562,823	24,874	10,82	27,6014	2,537899	248,0369
<b>Макс</b>	42,075	41,44	0,896	12,032	156,114	6,312	2,462	7,321115	0,430214	120,075
<b>Мін</b>	2,017	5,319	0,308	1,791	8,531	1,511	1,067	1,602943	0,306	1,671181
<b>n</b>	7									

<b>Ср.знач</b>	17,46	18,11014	0,578571	5,448143	109,2776	3,993571	1,404286	4,158002	0,378112	54,96937
<b>Медиан:</b>	8,349	13,18	0,597	4,145	115,03	3,157	1,279	3,261237	0,395417	13,47111
<b>Сумма</b>	122,22	126,771	4,05	38,137	764,943	27,955	9,83	29,10602	2,646783	384,7856
<b>Макс</b>	59,693	44,665	0,718	12,077	170,792	8,396	1,778	8,720209	0,418848	246,8434
<b>Мин</b>	2,178	7,571	0,376	2,605	21,675	1,443	1,121	1,66569	0,307667	1,421883
<b>п</b>	7									

б

<b>Ср.знач</b>	34,89186	30,76529	0,470714	8,721571	123,0827	5,698429	1,648	6,193853	0,34773	132,7474
<b>Медиан:</b>	17,672	21,942	0,467	7,914	127,898	4,427	1,549	4,744692	0,376245	38,58194
<b>Сумма</b>	244,243	215,357	3,295	61,051	861,579	39,889	11,536	43,35697	2,434108	929,2318
<b>Макс</b>	76,136	66,474	0,604	14,779	176,37	9,97	2,733	9,848276	0,387283	369,9206
<b>Мин</b>	7,924	14,604	0,215	4,847	44,119	3,07	1,297	3,177148	0,227954	12,06655
<b>п</b>	7									

в

Area-площа, Perim-периметр, Circ.-округлість, Feret-довжина, FeretAngle-діаметр Ферета, що вимірюється під кутом  $90^\circ$  до макс. діаметра Ферета, MinFeret-ширина, AR-співвідношення сторін, dp-середній проєктований діаметр, Kф-об'ємний коефіцієнт форми, V-об'єм, n-кількість часток для яких виконувались вимірювання

Порівняння основних морфологічних показників активного мулу при додаванні солей Mg представлені в табл. 3.13.

Як видно, при додаванні солей магнію в мулову суміш морфологічні показники пластівців активного мулу змінюються. Спостерігається чітка тенденція зменшення округлості, що є негативною зміною.

Таблиця 3.13 – Вплив додавання солей Mg на морфологічні характеристики пластівців активного мулу, які визначені з допомогою розробленої методики

Варіант досліджу	Концентрація Mg, мг/л	Морфологічні показники			
		Форма (округлість)	Розмір (Feret) мкм	Об'єм, мкм <sup>3</sup>	Структура (Kф)
1	9	0,68	5,39	35,43	0,36
2	11	0,58	5,44	54,97	0,38
3	13	0,47	8,72	132,75	0,35

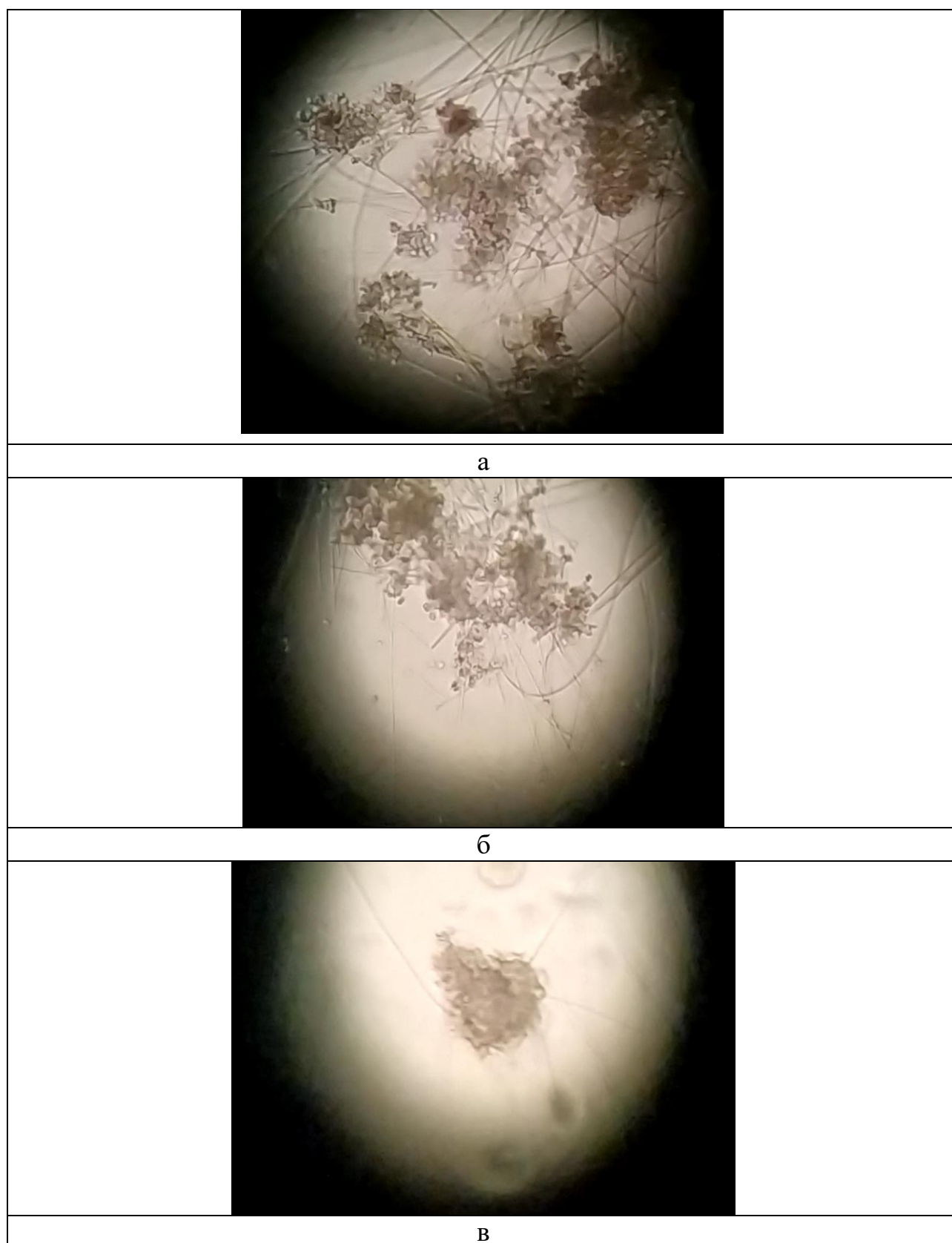


Рисунок 3.7 – Мікрофотознімки активного мулу (x100) з різною концентрацією Mg в водному середовищі: а – без додавання Mg, б – додано 2 мг/л Mg, в – додано 4 мг/л Mg

Але розміри та об'єм пластівців із збільшенням концентрації магнію в муловій рідині зростають, причому радикально при переході від концентрації магнію 11 мг/л до 13 мг/л. Вірогідно, що зміни концентрації магнію в діапазоні до 11 мг/л не суттєво впливали на морфологічні характеристики пластівців активного мулу. А от при концентрації магнію 13 мг/л вже спостерігається суттєвий позитивний вплив додавання цього катіону. Структура пластівця (відкрита чи закрита) дещо погіршилась (Кф збільшився) у другому варіанті досліду, проте в третьому варіанті при збільшенні концентрації магнію в муловому середовищі до 13 мг/л Кф зменшився, отже структура покращилась навіть дещо перевершивши цей показник в контрольному варіанті досліду.

## ВИСНОВКИ ДО ТРЕТЬОГО РОЗДІЛУ

Експериментальні дослідження роботи МБР, проведені в лабораторних та натурних умовах, дозволили зробити наступні висновки щодо ефективності роботи дослідженої споруди, активності окисних мікробіологічних процесів та стану активного мулу:

1. При експериментальних дослідженнях на діючих промислових МБР встановлено високу глибину вилучення з стічних вод сполук біогенних елементів: за ХСК до 96,5 %, амонійним азотом до 97,2 % при концентрації активного мула в споруді до 8,0 г/дм<sup>3</sup>.

2. Активний мул в дослідженому МБР за гідробіологічними показниками був низької якості, за фізіологічним тестуванням (швидкістю споживання кисню) він проявляв низьку окисно-метаболічну активність. В цілому активний мул в МБР недовантажений, глибоко мінералізований та старий за віком. Основною причиною незадовільного стану активного мулу є його голодування через недозавантаженість органічними речовинами.

3. Співвідношення Са:Mg при міграції в системі стічна вода-активний мул-налипання на мембранах змінюється: збільшується в активному мулі порівняно з стічною водою через більшу розчинність солей магнію в активному мулі і більш активне накопичення кальцію та надзвичайно збільшується в налипаннях на мембранах. Таке накопичення зумовлено вже не тільки процесами на мембрані при ультрафільтрації, а хімічними та біохімічними процесами в органічній та неорганічній частині самих налипань, в тому числі процесами вилуговування цих елементів.

4. Доки налипання на мембрані незначні (після промивки мембрани) в динаміці концентрацій кальцію та магнію при ультрафільтрації домінує вплив процесів з катіонами та аніонами на мембрані: концентрація лужно-земельних катіонів та лужність (концентрація бікарбонату) дещо зменшується. А коли минає певний час до наступної промивки, то налипання на мембранах починають

істотно впливати на ультрафільтрацію, перетворюючи її можливо навіть в нанофільтрацію та додаючи катіони з налипань.

5. Встановлено, що рухливість катіонів магнію в налипаннях значно вища за рухливість катіонів кальцію, тому магній активніше переходить через мембрану в перміат і співвідношення Ca:Mg в перміаті зменшується порівняно з стічними водами до фільтрації.

6. В налипаннях на мембранах виявлено дуже високу зольність – 62,2 %. Серед зольних елементів надзвичайно переважали сполуки кальцію – до 21 % золи, або 12,7 % сухої речовини налипань. Друге місце за концентрацією в налипаннях займали сполуки феруму, їх концентрація в золі становила 3,7 %, а в сухій речовині – 2,3 %. Концентрація магнію становила 0,91% золи, або 0,6% сухої речовини налипань.

7. Досліджені налипання на мембранах мали товщину 5-12 мм. В них можна виділити 2 чітко розмежовані шари: перший на поверхні налипань світло-коричневого кольору (дякуючи наявності сполук феруму) – окисна зона, товщиною приблизно 1 мм, другий значно товщий до 11 мм чорного кольору – відновна зона.

8. Дослідження налипань виявили в них велику кількість макропластику (частинок розміром  $> 5\text{мм}$ ): 29 г/кг (сухої ваги налипань) та мікропластику (розміром  $\leq 5\text{мм}$ ): 4,33 г/кг, або 1940 шт/кг. Весь виявлений пластик був однотипним - поліетилен. В перміаті мікропластик не виявлено, що свідчить про високу ефективність мембран в захисті природного водного середовища від забруднення мікропластиком – однієї з найгостріших глобальних екологічної проблеми сучасності.

9. Розроблена комп'ютеризована методика з використанням обробки мікрофотознімків мулу в програмному продукті ImadgeJ, яка дозволяє кількісно охарактеризувати технологічні показники активного мулу – форму, розміри та структуру, які дотепер визначали лише якісно за візуальним спостереженням.

10. За допомогою методики доведено позитивний вплив додавання солей магнію на морфологічні характеристики активного мулу, важливі для



обробки стічних вод в аеротенках (седиментаційні властивості) та в МБР (зменшення активності обростань мембран).

## РОЗДІЛ 4

### СПУХАННЯ АКТИВНОГО МУЛУ В МЕМБРАННОМУ БІОЛОГІЧНОМУ РЕАКТОРІ ТА ЙОГО ВПЛИВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД ВІД СПЛУК БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ

#### 4.1 Спухання активного мулу та його вплив на ефективність очистки стічних вод

Здатність активного мулу утворювати міцні швидко осідаючі флоки є однією з основних його властивостей, що використовується для організації процесу біологічної очистки стічних вод в системі аеротенк – вторинний відстійник [1, 3-5, 10]. Спухання – порушення процесу відділення активного мулу від очищеної стічної води, обумовлено інтенсивним розвитком нитчастих мікроорганізмів, через що мул втрачає здатність до осадження. Це явище настає, коли загальна довжина нитчастих форм досягає  $10^7$  мкм/мл. В основному ці мікроорганізми є бактеріями. Розвиток такого активного мулу призводить до зменшення об'єму надмулової води, виносу часток мулу разом із очищеною водою і зниженню концентрації активного мулу в рециркуляційному потоці аж до повного виносу з системи [4, 6, 19, 103]. В даний час існує чотири гіпотези, що пояснюють нитчасте спухання активного мулу: гіпотеза селекції запасними речовинами, гіпотеза дифузійної селекції, кінетична гіпотеза та гіпотеза метаболічної селекції [18, 103].

Зараз невідомо, чи є нитчасті мікроорганізми формою існування звичайних видів або це самостійні види мікроорганізмів [18]. Наприклад, нитчаста бактерія Type F6 *Sphaerotilus* sp. має три форми росту – нитчасту, кулясту, дисперсну. Нитчаста бактерія *Mitrothrix parvicella* залежно від концентрації субстрату має різні морфологічні форми: довгі нитки або короткі палички. Нитчасті бактерії Type 021N при іммобілізації на плаваючих носіях ростуть у вигляді окремих дископодібних клітин.

Ці особливості розвитку більшості нитчастих мікроорганізмів унеможливають застосування класичної мікробіологічної техніки

ідентифікації видів, що ґрунтується в одержанні спочатку накопичувальних, а потім виділення чистих культур.

Нитчасті мікроорганізми можуть впливати на седиментаційні характеристики активного мулу трьома способами [4]:

– перший полягає у тому, що нитчасті мікроорганізми, які витикаються із пластівців, або перебувають у водній фазі між пластівцями, перешкоджають їм щільно з'єднуватися. Ефект є найбільш наочним, коли нитки більш прямі, більш жорсткі або більш довгі. При цьому структура флоку не порушується;

– у другому випадку внаслідок розвитку деяких видів нитчастих можуть виникати пластівці з відкритою структурою агломератів. Великі агломерати осаджуються відносно повільно й погано ущільнюються. Агломерати складаються з маленьких пластівців, які зв'язуються між собою нитчастими. Деякі нитчасті бактерії утворюють також клубки ниток;

– третій тип впливу пояснюється тим, що нитчасті мікроорганізми, які викликають спливання активного мулу, що приводить до появи шарів піни.

Разом з розміром популяції форма й довжина нитчастих також впливають на седиментаційні характеристики активного мулу. Деякі нитчасті мікроорганізми ніколи не викликають спухання активного мулу, тому що вони формують гнучкі, малі нитки. Розмір популяції й морфологія нитчастих важливі для седиментації мулу, але це не єдині фактори, що визначають швидкість осадження флоків. Не менш значущими факторами є фізико-хімічні властивості флоків [4]:

а) форма флока – «круглі» пластівці осаджуються краще, ніж пластівці з неправильною формою;

б) розмір флока;

в) структура флока – щільні пластівці осаджуються швидше, ніж відкриті скупчення;

г) розмір неорганічних фракцій (вміст золи) – активний мул зі вмістом неорганічних фракцій > 40–50% завжди осаджується швидше, навіть якщо присутня велика кількість нитчастих;

д) ступінь зв'язку води з флоками (зооглейне «спухання» мулу);

є) поверхнєве навантаження на пластівці.

Таким чином, індекс нитчатості й муловий індекс не завжди дуже явно корелюють.

Диференціальна швидкість росту мікроорганізмів в активному мулі має нестабільні значення, що залежать від умов процесу обробки стічних вод. Мікроорганізми ростуть із максимальною швидкістю, якщо всі необхідні поживні речовини присутні в надлишку, а також при оптимальних значеннях рН і температури. Як тільки виникають умови, що обмежують ріст, швидкість росту біомаси знижується. Як правило, швидкість росту бактерій, що утворюють флок, зменшується більше, ніж швидкість росту нитчастих видів. Тому, нитчасті бактерії ростуть відносно швидко в умовах, що обмежують ріст.

Нестача сполук вуглецю на очисних спорудах «повного циклу» є важливою причиною спухання мулу. У цих спорудах на спухання активного мулу також впливає нестача кисню. Промислові стічні води часто мають дефіцит азоту й фосфору. Нестача інших елементів відіграє непрогнозовану роль. Чим більше кількість елементів, що лімітують ріст, тим вище переваги для розвитку нитчастих бактерій [4].

Крім того, деякі сполуки у стічних водах, що поступають на очисні споруди, можуть стимулювати ріст певних нитчастих бактерій, оскільки ці сполуки не використовуються більшістю інших мікроорганізмів (відсутність конкуренції). Найбільш характерний приклад таких сполук – це сульфіди ( $H_2S$ ). Відновлені сполуки сірки стимулюють розвиток таких нитчастих бактерій як *Thiothrix*, Type 021N, *Beggiatoa* і Type 0914. Ці нитчасті можуть також використовуватися як індикаторні організми надходження сульфідів на станцію очистки [4, 20-22].

Практично всі досліджені до теперішнього часу нитчасті мікроорганізми можуть утилізувати поживні речовини й зростати тільки при доступі  $O_2$ . Вони строго аеробні, але все-таки здатні відносно швидко рости при низьких концентраціях кисню. Їхній ріст повністю зупиняється тільки в бескисневих (анаеробних) умовах. А багато бактерій, що утворюють пластівці, можуть рости в умовах, коли кисень фактично відсутній. На цьому явищі ґрунтуються деякі стратегії керування «спуханням» активного мулу [4, 23-26].

Розвиток конкретних видів нитчастих бактерій залежить від параметрів процесу очистки. У принципі, нитчасті бактерії можуть рости майже при кожній із застосовуваних комбінацій параметрів ведення очистки (вік мулу, якість стічної води, температура і т.д.). Нитчасті реально зникають тільки при дуже високому рівні навантаження на активний мул. Їхня максимальна швидкість росту недостатня для відтворення при дуже невеликому віці мулу. Тому на рівні навантаження приблизно 1–1,5 кг БСК/кг активного мулу в день нитчасті мікроорганізми практично не спостерігаються [4].

В даний час найбільш глибоко і детально класифікацію нитчастих бактерій - збудників спухання активного мулу на біологічних очисних спорудах, розробив Д. Ейкельбум [4]. Класифікаційні ключі й характеристика нитчастих бактерій-збудників спухання мулу засновані на візуальному спостереженні (мікроскопуванні) нитчастих організмів. В активному мулі за допомогою цих ключів можна визначити 21 вид різних нитчастих організмів. За типом живлення всі вони належать до органотрофів.

Для ідентифікації нитчастих мікроорганізмів Д. Ейкельбум використовує дев'ять характеристик: рухливість, розгалуження, форма ниток, прикріплений ріст, діаметр бактерій, наявність поперечних стінок між клітинами, форма клітин, наявність капсул, наявність різних гранул [4]. Класифікація є швидше технологічною, ніж мікробіологічною, оскільки для ряду мікроорганізмів-збудників спухання не встановлена їх видова приналежність. Однак, відзначені їх основні морфологічні ознаки, що дозволяють віднести до того чи іншого типу.

Д.Ейкельбум також відзначає і ряд технологічних параметрів, що сприяють розвитку конкретного збудника нитчастого спухання.

Дані [4], про поширеність нитчастого «спухання» на біологічних очисних спорудах чотирьох країн наприкінці ХХ століття переконливо свідчать про значні масштаби цього явища. Рішення проблеми спухання активного мулу має найважливіше значення для нормалізації роботи очисних споруд і охорони водойм.

Таблиця 4.1 – Кількість станцій з підвищеним вмістом нитчастих мікроорганізмів, що викликають спухання активного мулу [4]

Країна	Кількість згадувань	Станції з підвищеним вмістом нитчастих мікроорганізмів-збудників спухання в активному мулі, %
Великобританія	24	63
Німеччина	25	45
ПАР	26	32
Франція	27	25

Домінуючі форми нитчастих мікроорганізмів в спухлому активному мулі в різних країнах відрізняються. Так, у США перше місце займає нитчасте спухання, викликуване актиноміцетоподібними нокардіями, у Нідерландах – *Mitrothrix parvicella*, у Німеччині й ПАР – Type 0092 [4].

Аналіз вищенаведеної інформації про відомі види нитчастих мікроорганізмів в активному мулі показує, що універсальні умови їхнього росту відсутні. Так, навантаження на мул може бути будь-яке – від 0,05 до 0,6 кг БСК<sub>5</sub> на 1 кг сухої речовини мулу в добу. Будь-яка може бути й концентрація розчиненого кисню. Цікаво, що більшість нитчастих бактерій надає перевагу органічним субстратам, що легко розщеплюються під впливом біоти, в якості

живильних субстратів. Існують види, які віддають перевагу субстратам у вигляді часточок. Більшість нитчастих бактерій не переносять умови, створювані на станціях з біологічним видаленням азоту й фосфору (чергування аноксидних, анаеробних і аеробних умов). Для Type 021N більш сприятливим є навантаження нижче  $0,2 \text{ кг БСК}_5(\text{кг}_{\text{мулу}}\text{доба})^{-1}$ , концентрація розчиненого кисню вище  $2 \text{ мг/дм}^3$ .

Спухання активного мулу може заподіяти серйозні експлуатаційні проблеми й збільшити витрати на очистку стічних вод. Однією з головних проблем є високий ризик втрати активного мулу з очищеними стічними водами, підвищений вміст завислих речовин в обробленій воді, погіршення щільності й властивостей водовіддачі мулу [1, 4, 18-20, 103]. Крім того, спухання активного мулу, що викликане певними видами нитчастих мікроорганізмів, може пригнічувати нітрифікацію і глибоке видалення амонійного азоту [104].

Кардинальні (фундаментальні) рішення щодо придушення спухання використовують умови процесу очистки, спрямовані на видалення сильної конкурентної позиції нитчастих мікроорганізмів. Вони включають заходи, що створюють ситуацію, у якій найбільша частина доступних вуглецевих сполук споживається пластівцеутворюючими бактеріями. При застосуванні високих рівнів навантажень на активний мул він може культивуватися в мул, у якому пластівцеутворюючі бактерії глибоко видаляють речовини, що легко деградують під впливом біоти з водної фази за 10–20 хвилин. Імовірність спухання активного мулу при цьому значно знижується. Селекція популяції, здатної швидко запасати субстрат, звичайно займає кілька тижнів.

Якщо мікроскопічні дослідження встановили присутність великої кількості бактерій, що окиснюють сірку, необхідно видаляти відновлені сполуки сірки зі стічних вод перед їхнім потраплянням в аеротенк [27, 104].

Певною гарантією щодо зменшення негативних наслідків спухання активного мулу в біологічних очисних спорудах із традиційними аеротенками є мембранний модуль, який є альтернативою широко застосованому методу відділення активного мулу від очищеної стічної води у вторинних відстійниках [105-109]. Серед багатьох позитивних властивостей системи з МБР –

виключення наступних масштабних негативних наслідків, які у системах аеротенк-відстійник спричиняє спухання активного мулу: ризик втрати активного мулу з вихідним потоком очищеної стічної води (винос мулу), зниження дози активного мулу, підвищений вміст завислих речовин в обробленій воді. Проте спухання мулу, яке зумовлено надзвичайною зміною мікробіоценозу активного мулу не може не позначитись на ефективності очищення стічних вод за окремими показниками, в тому числі за сполуками біогенних елементів [19, 103]. Визначення особливостей спухання активного мулу в діючих мембранних біореакторах, причин його розвитку та впливу на показники очистки стічних вод – важлива науково-практична задача.

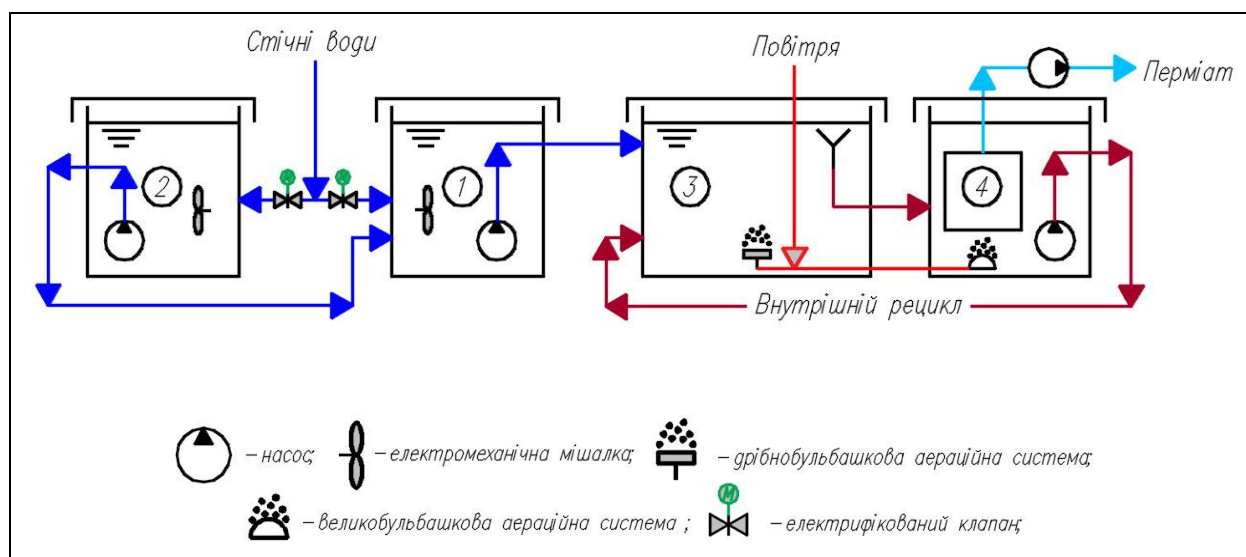
Експериментальні дослідження на діючому МБР, в якому відбулось спухання активного мулу, були спрямовані на:

- визначення впливу цього процесу на ефективність очистки стічних вод;
- виявлення причин спухання активного мулу (технологічний аналіз активного мулу);
- ідентифікацію нитчастих бактерій-збудників спухання;
- виявлення технологічних причин масового розвитку нитчастих бактерій;
- визначення заходів щодо придушення масового розвитку цих нитчастих бактерій й подальшої профілактики спухання.

#### **4.2 Об'єкт та методи експериментальних досліджень**

Об'єкт дослідження активний мул мембранного біореактору локальних очисних споруд (ЛОС) очистки стічних вод заводу з виробництва безалкогольних напоїв (рис. 4.1).





1 – усереднювач, 2 – аварійний резервуар, 3 – аеротенк, 4 – мембранне відділення з встановленими мембранами ультрафільтрації

Рисунок 4.1 – Схема роботи досліджуваного МБР

Продуктивність ЛОС складає 3300 м<sup>3</sup>/добу при розрахунковій середній концентрації ХСК 3000 мг/дм<sup>3</sup>. Механічно очищенні стіні води з концентрацією ХСК ≤ 3000 мг/дм<sup>3</sup> потрапляють в усереднювач (1), де для запобігання осадження завислих речовин встановлені електрифіковані мішалки. Час перебування стічних вод в усереднювачі складає 1-6 годин. При концентрації ХСК > 3000 мг/дм<sup>3</sup> стічні води перенаправляються в аварійний резервуар (2). В аварійному резервуарі також встановлені електромеханічні мішалки, час перебування стічних вод складає 1-12 годин. З аварійного резервуару стічні води поступово підмішуються в усереднювач. З якого стічні води далі подаються насосами в мембранний біореактор. МБР представляє собою резервуар змішувач (3) де встановлена дрібнобульбашкова система аерації. Половолоконні мембрани ультрафільтрації встановлені в окремому резервуарі (4) Для механічної очистки мембранних модулів повітрям під модулями встановлена крупнобульбашкова система аерації. Перміат за допомогою насосів відкачується в резервуар перміату. Мулову суміш для дослідження відбирали у мембранному відділенні МБР.

При дослідженні активний мул тестували за допомогою мікробіологічних методів, контролювали властивості флоків мулу та технологічні характеристики мулу (табл. 4.2).

Ідентифікацію мікроорганізмів збудників нитчастого спухання виконали за методикою та ідентифікаційними ключами Д. Ейкельбума [4]. Характеристики нитчастих бактерій, необхідні для ідентифікації, наведені в табл. 4.3.

Таблиця 4.2 – Показники, використані для оцінки якості активного мулу

Показники	Метод визначення
Мікробіологічні: – індекс нитчатості	Мікроскопування $\times 100$ , $\times 200$ , $\times 450$
Властивості флоків мулу: – форма, – щільність, – структура, – розміри	Мікроскопування $\times 100$ , $\times 200$
Технологічні характеристики активного мулу: – доза, – зольність, – муловий індекс	Гравіметричний [76] Гравіметричний після прожарювання [76]

Таблиця 4.3 – Мікробіологічні дослідження для ідентифікації нитчастих бактерій-збудників спухання активного мулу

Показник	Метод визначення
Рухливість	Мікроскопування $\times 200$ , $\times 450$

Показник	Метод визначення
Розгалуження	Мікроскопування $\times 200$ , $\times 450$
Форма ниток	Мікроскопування $\times 200$ , $\times 450$
Прикріплений ріст	Мікроскопування $\times 200$ , $\times 450$
Форма клітин	Мікроскопування $\times 200$ , $\times 450$
Діаметр клітин	Вимірювання за допомогою окуляр-мікрометра
Слиз	Фарбування тушшю та мікроскопування

Гідрохімічний аналіз водних середовищ проводили за стандартними методиками у відповідності з вимогами нормативних документів України [76].

Визначали:

- ХСК – титрометрично;
- азот амонійний – фотоколориметрично з реактивом Неслера,
- азот нітритів – фотоколориметрично з реактивом Гріса,
- азот нітратів – фотоколориметрично з саліцилатом натрію;
- сухий залишок – гравіметрично;
- зольність мулу – після прожарювання при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  гравіметрично;
- рН – електрометрично на рН-150МА.

Характеристики активного мулу (вагову дозу, об'ємну дозу та муловий індекс) визначали за методиками, рекомендованими нормативними документами України та методиками контролю роботи очисних споруд [76].

#### **4.2 Визначення якості мулу в МБР та ідентифікація збудників нитчастого спухання**

Склад стічних вод, що надходили під час обстеження на очистку в досліджуваний МБР, та стічних вод після очистки (перміат) представлено в

табл. 4.4. Як видно з представлених даних, глибина очистки стічних вод за ХСК дуже висока, що зумовлено високою дозою мулу і звичайно мембранною фільтрацією.

Таблиця 4.4 – Показники очистки стічних вод в досліджуваному МБР

Дата та ділянка відбору проб	ХСК, мг/дм <sup>3</sup>	N-NH <sub>4</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	pH	Доза мулу, г/дм <sup>3</sup>
05.05.2021						
Вхід	1887			170	7,37	3,5
Вихід (перміат)	23,4	0,366	6,761	144	8,92	
10.05.21						
Вхід	1819			270	7,5	4,5
Вихід (перміат)	24,2	0,043	0,058	243	8,90	

Доза мулу на період дослідження була досить невеликою для МБР. А муловий індекс становив 213-316 мл/г. Проте об'ємна доза мулу становила 840-1000 мл, що свідчило про інтенсивне спухання активного мулу. Під час мікроскопіювання активного мулу виявлені пластівці що ніби то пронизані нитями та пучками ниток – морфологія, характерна для спухання мулу (нитчасте спухання) (рис. 4.2.). Нитчасті мікроорганізми пронизують пластівець мулу а також знаходяться у водній фазі між пластівцями, що заважає їх щільному з'єднанню. Нитчасті бактерії більш прямі, більш жорсткі і більш довгі ніж пластівці. При цьому структура пластівця не порушена.

Загальний вигляд активного мулу в МБР представлений на рис. 4.2. Як видно, пластівці мулу темно-коричневого кольору, форма пластівців неправильна, щільність висока, структура компактна, розмір більше 250 мкм. Індекс нитчатості 4.

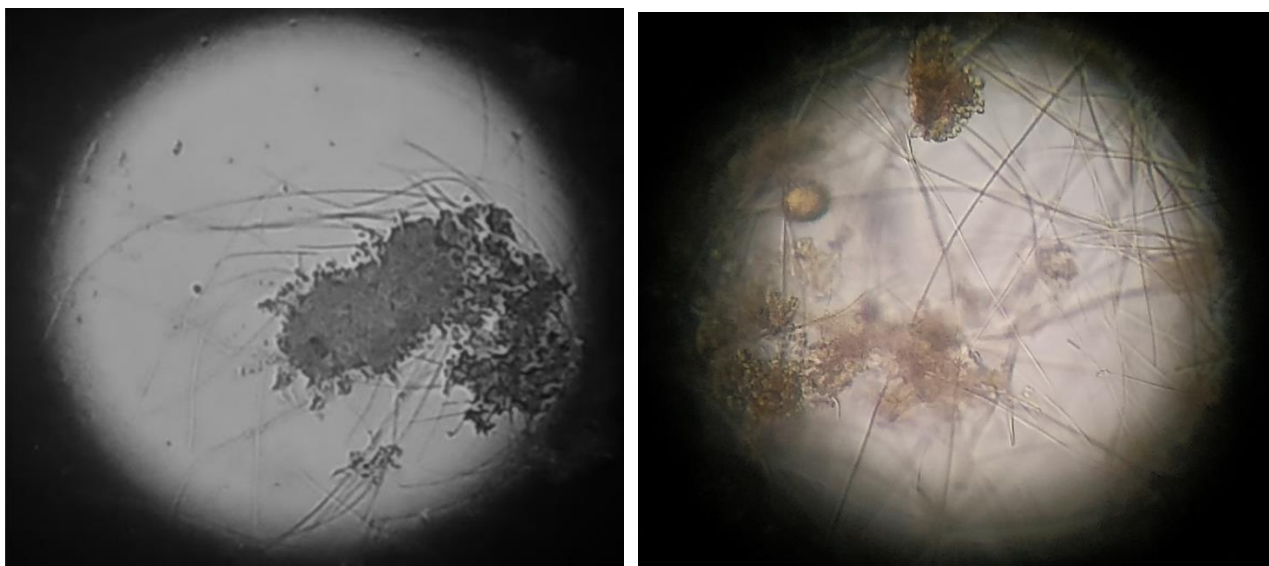


Рисунок 4.2 – Загальний вид пластівця активного мулу (x120)

При ідентифікації нитчастих мікроорганізмів Д. Ейкельбум використовує більше десятка характеристик: рухливість, розгалуженість, форма ниток, довжина ниток, прикріплене зростання, діаметр бактерій, наявність поперечних стінок між клітинами, форма клітини (табл. 4.3). Всі вони були визначені при мікроскопуванні проб активного мулу (табл. 4.5, рис. 4.3). Ґрунтуючись на визначених характеристиках і за допомогою ідентифікаційних ключів, нитчасті бактерії ідентифіковані як Туре 021N. Згідно Д. Ейкельбума бактерії цього типу досить часто зустрічаються в активному мулі.

Таблиця 4.5 – Ідентифікація нитчастих мікроорганізмів за Д.Ейкельбумом

Показник	Характеристика нитчастих
Рухливість	Відсутня
Розгалуженість	Відсутня
Довжина ниток, мкм	>200
Форма ниток	Пряма
Наявність перегородок між клітинами	Видно
Прикріплене зростання	Відсутнє

Показник	Характеристика нитчастих
Форма клітини	Дископодібна
Діаметр клітин, мкм	1,2-1,6
Слиз	Відсутній

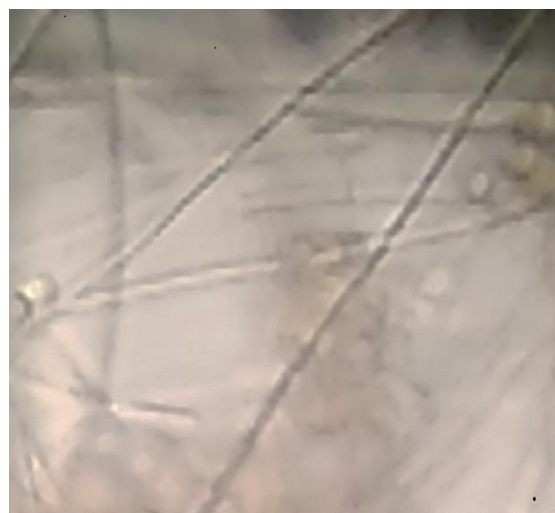


Рисунок 4.3. Нитчасті бактерії в активному мулі (x400)

Для розвитку Туре 021N характерні наступні умови [4]:

- широкий спектр навантажень: від 0,05 до 0,4 кгБПК<sub>5</sub>/кг сухої речовини мулу на добу, з масовим розвитком при навантаженнях більше 0,1 кгБПК<sub>5</sub>/кг сухої речовини в сутки;
- стічні води містять велику кількість біологічно легко окислюючі речовини (жирні кислоти та ін.); ці речовини можуть міститися як в господарсько-побутових так і в промислових стічних водах;
- дефіцит біогенних речовин і кисню;
- аеротенки повного змішування.

Необхідний субстрат для зростання бактерій Туре 021N, видаляється зі стічних вод бактеріями, що утворюють пластівці при чергуванні безкисневих і аеробних мов на станціях з біологічним видалення азоту і фосфору. Тому бактерії Туре 021N є частою причиною спухання активного мулу, як виробничих

спорудах так і побутових, якщо не проводиться біологічне видалення біогенних елементів.

За суворою мікробіологічною класифікацією бактерії Type 021N є одним із видів бактерій роду *Thiothrix*. *Thiothrix* – це рід нитчастих бактерій, що окиснюють сірководень до сірки, яка відкладається в інвагінаціях усередині клітинної мембрани. Клітини без кольору мають дископодібну або циліндричну форму, що розташовані у вигляді довгих ниток з діаметром клітини від 12 до 160 мікрометрів (різні підвиди). Масивна центральна вакуоль використовується для накопичення нітрату. Для життєдіяльності даного виду бактерій необхідна незначна кількість сірководню і/або сульфідів (1-2 мг/л) і кисню. Процес окиснення легко окиснюваних сполук сірки до сульфатів більш ефективний в порівнянні з окисненням забруднюючих речовин, що знаходяться в стічних водах, бактеріями і мікроорганізмами, які входять в нормальний біоценоз активного мулу. Даний процес не потребує більшої кількості кисню, розчиненого у воді, окрім того для даних бактерій температура води 29-30°C є прийнятною, і даний вид бактерій витісняє інші форми.

Хоча спухання активного мулу в МБР не призводить до серйозних експлуатаційних проблем у вигляді втрати активного мулу та підвищення концентрації завислих речовин в очищеній воді. Але погіршення ефективності очистки стічних вод все ж таки спостерігається, наприклад за глибиною видалення амонійного азоту – нітрифікацією (рис. 4.4).

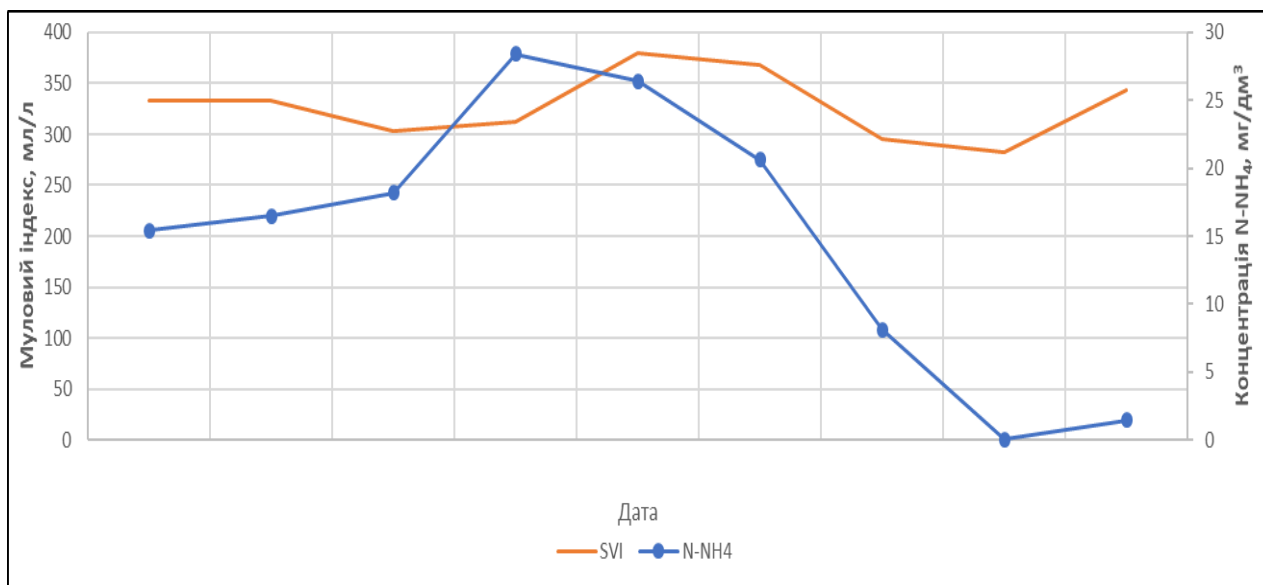


Рисунок 4.4 – Динаміка мулового індексу та залишкової концентрації амонійного азоту в очищених стічних водах в МБР

При підвищенні мулового індексу концентрація залишкового азоту амонійного підвищується, відповідно ефективність нітрифікації знижується. Хоча в даному випадку через достатньо високу дозу мулу ваговий муловий індекс не настільки показний індикатор спухання активного мулу як, наприклад, муловий індекс за об'ємом. Негативний наслідок впливу спухання активного мулу, що викликане масовим розвитком *Type 021N*, на нітрифікацію відмічали і інші фахівці [27, 104]. Такий вплив зумовлено не специфічною токсичністю мікробних метаболітів *Type 021N*, а наявністю в системі чинника активації розвитку цієї нитчастої бактерії – сірководню. Мікробіологічна нітрифікація – надзвичайно чутливий процес до чинників оточуючого середовища, а особливо до наявності сірководню – відомого інгібітора нітрифікації першої та другої фази.

Спостерігається обернено пропорційна залежність між навантаженням за ХСК на активний мул і муловим індексом (рис. 4.5). Цю залежність відмічали і інші дослідники [4] та навіть рекомендували використовувати наднавантаження за ХСК в якості заходу з придушення нитчастого спухання, викликаного масовим розвитком *Type 021N*.



Як свідчив досвід боротьби із спуханням активного мулу, для визначення причин спухання, викликаного масовим розвитком Type 021N, необхідно визначити джерела надходження сірководню в систему. Відомо, що в системах водовідведенні (як і в біосфері в цілому) головним джерелом надходження сірководню є процеси мікробіологічної сульфатредукції – відновлення сульфатів obligatно анаеробними бактеріями при знятті протонів з органічних субстратів.

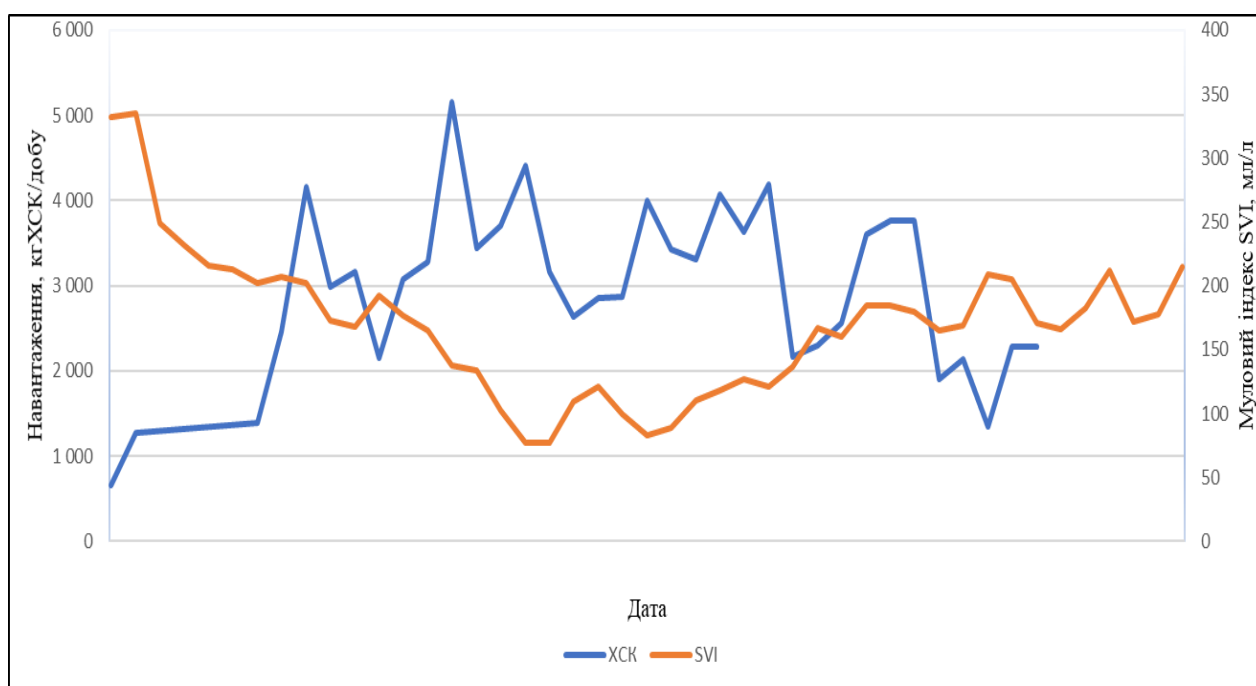


Рисунок 4.5 – Динаміка мулового індексу та навантаження на мул концентрації органічних речовин (XSK) в МБР

Сульфатредукуючі бактерії поширені як в міських, так і в промислових стічних водах [110-114]. Отже мікробіологічна сульфатредукція активізується при наявності в середовищі сульфатів, органічних речовин та анаеробних умов, які їх життєдіяльність активно підсилює (що можна контролювати за значенням окисно-відновного потенціалу (ОВП) середовища [110, 113].

Звертає увагу, відмічена в табл.4.4 тенденція суттєвого зменшення концентрації сульфатів в стічних водах при проходженні очистки, що свідчить про наявність в системі процесу сульфатредукції, що перетворює сульфати в сірководень. Виконали спеціальне дослідження стічних вод, на підставі даних

табл. 4.4. А саме, визначили співвідношення масових концентрацій  $\text{SO}_4^{2-}$ / ХСК в стічних водах, що обробляються в МБР. За даними табл. 4.4, таке співвідношення становило 0,09-0,14, а протягом місяця спостережень воно не перевищувало 0,2, що за даними Дрозда Г.Я. [110] при зазначених абсолютних концентраціях  $\text{SO}_4^{2-}$  та ХСК знаходиться якраз в області найактивнішого спонтанного розвитку сульфатредуючих бактерій і утворення сірководню в водовідвідних системах. Отже, склад стічної води дуже сприятливий для утворення сірководню в процесах сульфатредукції. Наступним кроком було визначення споруди в схемі очистки, де процес сульфатредукції може активно реалізуватись. В такій споруді не повинно бути аерації, або ж активної турбулентності потоку, та термін перебування стічних вод повинен бути не менше 3 годин. Найбільше таким умовам відповідає усереднювач та аварійний резервуар, де стічні води можуть перебувати до 6 годин і більше. Провели визначення ОВП стічних вод в процесі обробки в усереднювачі (табл. 4.6).

Як видно з представлених даних, стічні води, що надходять на очистку, мають дуже низьке значення ОВП, що вже є ризиком щодо виникнення процесу сульфатредукції. А в усереднювачі відбувається ще й інтенсивне зниження ОВП водного середовища, яке свідчить про наявність активних відновлювальних процесів, в тому числі мікробіологічної сульфатредукції.

Таблиця 4.6 – Динаміка ОВП в усереднювачі

Термін проведення вимірювань	Значення ОВП (мВ) на ділянках вимірювань	
	Перед усереднювачем	В усереднювачі
Щогодинні		
9.00	-200	-450
10.00	0	-450
11.00	-100	-450
Щодобові	-200 – 200	-450 – (-500)

Термін проведення вимірювань	Значення ОВП (мВ) на ділянках вимірювань	
	Перед усереднювачем	В усереднювачі
	100 – (-200)	-500
	-100 – 0	-400--450

Отже, саме усереднювач є джерелом сірководню, який викликав спухання активного мулу в МБР. Для запобігання розвитку сульфатредукції в спорудах, аналогічних усереднювачу, необхідно проводити регулярну очистку ємностей від біоплівки, додавати в стічні води нітрати, використовувати для перемішування крупнобульбашкову аерацію або перед подачею в МБР – преаерацію стічних вод.

### ВИСНОВКИ ПО ЧЕТВЕРТОМУ РОЗДІЛУ

1. Експериментальні дослідження на діючому МБР, в якому відбулось спухання активного мулу, були спрямовані на визначення впливу цього процесу на ефективність очистки стічних вод, виявлення причин спухання активного мулу, ідентифікацію нитчастих бактерій-збудників спухання та причин їх масового розвитку, визначення заходів щодо придушення цього процесу й подальшої його профілактики.

2. Ефективність очистки промислових стічних вод в МБР від органічних сполук (ХСК) та сполук азоту, динаміку окисно-відновних показників встановили на підставі гідрохімічних досліджень, виконаних за методиками, рекомендованими нормативними документами України. Дослідження флоків в активному мулі та ідентифікацію нитчастих бактерій - збудників спухання активного мулу виконали за методологією та з допомогою ідентифікаційних ключів, розроблених Д. Ейкельбумом.

3. Глибина очистки стічних вод в дослідженому МБР за ХСК була дуже високою, що було зумовлено високою дозою мулу і мембранною фільтрацією.

4. Технологічний аналіз активного мулу (об'ємна доза мулу, муловий індекс) свідчили про спухання активного мулу. Мікроскопічне дослідження активного мулу показали, що причиною спухання є не властивості флоків мулу, а наявність високої концентрації нитчастих бактерій.

5. Експериментальні дослідження на діючому МБР, проведені в лабораторних умовах, дозволили з допомогою тестів, рекомендованих Д.Ейкельбубом, та розроблених ним ідентифікаційних ключів ідентифікувати нитчасту бактерію, яка спричинила спухання активного мулу в досліджуваному МБР, як Type 021N.

6. Експериментальні дослідження на діючому МБР встановили негативний вплив спухання активного мулу в МБР на активність нітрифікації в споруді, що спричиняло зменшення ефективності видалення амонійного азоту.

7. Аналіз схеми обробки стічних вод та аналіз окисно-відновних показників стічних вод дозволив визначити джерело ініціації активного розвитку бактерій Type 021N, що спричиняють спухання активного мулу, а саме джерело сірководню, який надходить в МБР – усереднювач.

8. Для запобігання розвитку сульфатредукції в усереднювачі необхідно проводити регулярну очистку ємностей від біоплівки, додавати в стічні води нітрати, використовувати для перемішування крупнобульбашкову аерацію або перед подачею в МБР – преаерацію стічних вод. Рекомендації щодо заходів з придушення утворення сірководню та спухання активного мулу в мембранних біологічних реакторах впроваджено на науково-виробничій фірмі «Екополімер» (акт прийомки-здачі від листопада 2022 р.).

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі на підставі результатів досліджень, виконаних в лабораторних умовах та на діючих очисних спорудах, було вирішено важливе науково-практичне завдання, яке полягало в науковому обґрунтуванні та розробці методів контролю та управління станом активного мулу, які підвищують ефективності роботи МБР при біологічній очистці промислових стічних вод.

1. Аналіз науково-технічних даних показав, що використання системи МБР значно підвищує експлуатаційну надійність та окисну потужність очисної системи. Наукові дослідження технології МБР зосереджені в більшому ступені на мембранному модулі МБР. Існує потреба в удосконаленні мембранних технологій шляхом контролю та управління станом активного мулу в умовах його надвисокої концентрації, спухання, участі в утворенні налипання на мембранах і ролі в цьому процесі міграції катіонів жорсткості.

2. Для оперативного контролю стану активного мулу біологічних очисних споруд рекомендовано біохімічні (дегідрогеназна та каталазна активність мулу) й фізіологічні (швидкість споживання ним  $O_2$ ) показники. Для оперативного контролю нітрифікуючої активності мікробіоценозів рекомендовано біохімічний (гідроксиламін оксидоредуктазна активність) та фізіологічний (швидкість споживання  $O_2$  в мінералізованих середовищах з  $N-NH_4$ ) показники.

3. При експериментальних дослідженнях на діючих промислових МБР встановлено високу глибину вилучення з стічних вод сполук біогенних елементів: за ХСК до 96,5 %, амонійним азотом до 97,2 % при концентрації активного мулу в споруді до 8,0 г/дм<sup>3</sup>. За гідробіологічними та фізіологічними показниками активний мул мав низьку якість, був недовантажений, глибоко мінералізований та старий за віком. Основною причиною незадовільного стану активного мулу було його голодування через недозавантаженість органічними речовинами.

4. Встановлено, що співвідношення Ca:Mg при міграції в системі стічна вода-активний мул-налипання на мембранах надзвичайно збільшується в налипаннях, що зумовлено процесами на мембрані при ультрафільтрації, хімічними та біохімічними процесами в налипаннях. Визначено, що рухливість катіонів магнію в налипаннях значно вища за рухливість катіонів кальцію, тому магній активніше переходить через мембрану в перміат і співвідношення Ca:Mg в перміаті зменшується порівняно з стічними водами до фільтрації.

5. В налипаннях на мембранах виявлено макро- і мікропластик, який є надзвичайно екологічно небезпечним забрудненням об'єктів гідросфери. За своєю хімічною природою виявлений пластик був поліетиленом. Доведена висока ефективність видалення мікропластику з стічних вод в МБР.

6. Розроблена комп'ютеризована методика з використанням обробки мікрофотознімків мулу в програмному продукті ImageJ, яка дозволяє кількісно охарактеризувати технологічні показники активного мулу – форму, розміри та структуру, які дотепер визначали лише якісно за візуальним спостереженням. З її допомогою доведено позитивний вплив додавання солей магнію на морфологічні характеристики активного мулу, важливі для обробки стічних вод в аеротенках та в МБР.

7. Експериментальні дослідження на діючому МБР ідентифікували нитчасту бактерію, яка спричинила спухання активного мулу в МБР, як Type 021N. Встановили негативний вплив спухання активного мулу в МБР на ефективності видалення амонійного азоту.

8. Визначено джерело сірководню, що ініціював активний розвиток бактерій Type 021N, які спричинили спухання активного (усереднювач) та рекомендували ряд технологічних заходів, що попереджують цей вид спухання активного мулу.

9. Розроблені та передані до НВФ «Екополімер» рекомендації з впровадження комплексу заходів щодо придушення утворення сірководню та спухання активного мулу в мембранних біологічних реакторах для використання під час розробки проектно-кошторисної документації.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Н.С. Жмур. – М.: АКВАРОС, 2003. – 512 с.
2. Никитина О. Г. Современная концепция биологической очистки сточных вод: новый взгляд / О. Г. Никитина // Вода: химия и экология. – 2009. – № 11. – 45 с.
3. Ивчатов, А. Л. Химия воды и микробиология / А. Л. Ивчатов, В. И. Малов. – М.: ИНФРА- М, 2011. – 218 с.
4. Eikelboom D.H. Process Control of Activated Sludge Plants by Microscopic Investigation. London. — IWA Publishing, 2000. — 156 p.
5. Bacterial community dynamics in a full-scale municipal wastewater treatment plant employing conventional activated sludge process / К. Hashimoto [et al.] // Journal of bioscience and bioengineering. – 2014. – Vol. 118, №. 1. – P. 64-71
6. Occurrence and control of filamentous bulking in aerated wastewater treatment plants of the French paper industry / [Fourest E., Crapeli D., Deschamps-Rouper C. & oth.] // Water Science and Technology, 2004. — Vol 50, № 3. — P. 27-37.
7. Active biomass in activated sludge mixed liquor / G. L. Cronje [et al.] // Water research. – 2002. – Vol. 36, №. 2. – P. 439-444.
8. Применение электронной базы данных «Активный ил» при проведении гидробиологического анализа / Р.М. Маркевич, Е.А. Флюрик, И.А. Гребенчикова, М.В. Рымовская, И.П. Дзюба / Водоподготовка и очистка сточных вод населенных мест в XXI веке: Технологии, проектные решения, эксплуатация станций: материалы конференции международной Водной Ассоциации (IWA), г. Москва, 2-4 июня 2010 г.
9. Martins António M. P. Bulking sludge control: kinetics, substrate storage, and process design aspects: dissertation to obtain the degree of doctor at Delft University of Technology. Faculty of Applied Sciences. 2004. 226 p.

10. Lever, M. Notes on activated sludge process control. – Ankara: Middle East Technical University, 2009. – 245 p.
11. Балымова Е.С. Экспресс-метод контроля для управления процессом биологической очистки сточных вод нефтехимического комплекса (на примере ОАО «Казаньоргсинтез»): дисс. кандидата техн. наук: 03.02.08 – экология (в химии и нефтехимии). Казань, 2015. 150 с.
12. Юрченко В.А. Развитие научно-технологических основ эксплуатации сооружений канализации в условиях биохимического окисления неорганических соединений: дисс. доктора техн. наук: 05.23.04. Харьков, 2007. 426 с.
13. Тимофеева С.С. Окислительно-восстановительные ферменты активных илов, способы определения и их значение в очистке сточных вод // *Химия и технология воды*. 1984. Т. 6, № 4. С. 367-370.
14. Гюнтер Л.И. Закономерности развития активного ила и основные направления интенсификации работы аэротенков: Автореф.... дисс..докт. техн. наук:05.23.04. М., 1973. 38 с.
15. Варакин Е. А. Окислительная способность активного ила при очистке сточных вод производства сульфатной целлюлозы : автореф. дисс. ... канд. техн. наук : 05.21.03. Архангельск, 2017. 19 с.
16. Грачев В. А., Дорофеев А. Г., Асеева В. Г., Николаев Ю. А., Козлов М. Н. Дыхательная активность илов, используемых в биологической очистке сточных вод. ЭКВАТЭК 2008 : Сборник статей и публикаций Московского Водоканала. Москва, 2008. Вып. 1. С 190–200.
17. Microbial populations and decomposition activity in three subsurface flow constructed wetlands / Hatano K., Trettin C.C., House C.H., Woillum A.G. *Water Technology*. 1993. N 6. P. 541-547.
18. Wanner J. Activated Sludge Bulking and Foaming Control. - Technomic Publishing Co., Inc., USA., 1994 - 327 p.



19. A full scale application in the control of the filamentous bulking generated by Type 021N *F.thiothrix* sp / [Guida M, Cesaro G., Lipardi I.L., Melluso G.] // *Water Science and Technology*, 2002. — Vol 46, № 1-2. — P. 507—510.

20. Kohno T. Characterization of type 1851 organisms isolated from activated sludge samples / Kohno T., Sei K., Mori K. // *Water Science and Technology*, 2002. — Vol 46, № 1-2. — P. 111—114.

21. Duine A. Control of bulking sludge caused by Type 021N and Type 0961 in an industrial wastewater treatment plant with an aerobic selector / A. Duine, S. Kunst // *Water Science and Technology*, 2002. — Vol 46, № 1-2. — P. 29—33.

22. Щетинин А.И., Юрченко В.А., Малбиев Б.Ю., Михнев А.Н., В.А.Мельник, Коробкина И.А.. Нитчатое вспухание активного ила и эффект удаления питательных веществ. *Химия и технология воды*. – 2006. –т. 259- № 4. - С. 83-88.

23. Jianguying Liao, Inchio Lou, and Francis L. de los Reyes III. Relationship of Species-Specific Filament Levels to Filamentous Bulking in Activated Sludge. *Applied and environmental microbiology*, Apr. 2004, p. 2420–2428 Vol. 70, No. 4.

24. Shengshu AI, Linzhu DU, Ziheng Wang, Lubo Shao, Hua Kang, Fan Wang, Dejun Bian. Effect of controlling filamentous bulking sludge by Sequencing Batch Reactor Activated Sludge Process. *E3S Web of Conferences* 261, 04031 (2021) <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202126104031>.

25. Olivier Henriet, Christophe Meunier, Paul Henry & Jacques Mahillon Filamentous bulking caused by Thiothrix species is efficiently controlled in full-scale wastewater treatment plants by implementing a sludge densification strategy. *Scientific Reports*. 2017.03 May / 7: 1430 / DOI:10.1038/s41598-017-01481-1.

26. Tampus, M.V. The effect of anoxic selectors on sludge bulking / Tampus, M.V., Martins, A.M., P. van Loosdrech // *Wat. Sci.Tech*, 2004. — Vol 50, №6. — P. 262—268.

27. Юрченко В.О., Епоян С.М., Корінько І.В., Степанов О.В Спосіб очищення стічних вод. Патент на винахід №102292 UA, 2013, Бюл. №12.

28. Ковальчук А.В. Перспективи застосування мембранних технологій для біологічної очистки та доочистки міських і промислових стічних вод // Науковий вісник будівництва. – Х.: ХНУБА, ХОТВ, АБУ, 2011. – Вип.66. – С. 290 – 295.
29. Jelena Radjenovic, Marin Matosic, Ivan Mijatovic, Mira Petrovic, Damia Barcelo. Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology. Hdb Env Chem Vol. 5, Part S/2 (2008): 37–101, DOI 10.1007/698\_5\_093.
30. Hector Monclús, Jan Sipma, Giuliana Ferrero, Ignasi Rodriguez-Roda, Joaquim Comas. Biological nutrient removal in an MBR treating municipal wastewater with special focus on biological phosphorus removal. Bioresource Technology. Volume 101, 2010, Pages 3985-3991.
31. P. Niren and P. Jigisha. Textile wastewater treatment using a UF hollow-fibre submerged membrane bioreactor (SMBR). Environmental Technology Vol. 32, No. 11, August 2011, 1247–1257.
32. Montserrat Dalmau, Ignasi Rodriguez-Roda, Eduardo Ayesa, Juan Odriozola, Luís Sancho, Joaquim Comas. Development of a decision tree for the integrated operation of nutrient removal MBRs based on simulation studies and expert knowledge. Chemical Engineering Journal 217 (2013) 174–184.
33. B. Ozdemir, O. Yenigun. A pilot scale study on high biomass systems: Energy and cost analysis of sludge production. Journal of Membrane Science 428 (2013) 589–597.
34. Noor Sabrina Ahmad Mutamim, Zainura Zainon Noor, Mohd Ariffin Abu Hassan, Adhi Yuniarto, Gustaf Olsson. Membrane bioreactor: Applications and limitations in treating high strength industrial wastewater. Chemical Engineering Journal 225 (2013) 109–119.
35. Прикладная экобиотехнология: учебное пособие: В 2 т. Т 1. / А. Е. Кузнецов и др. 2-е изд. Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 629 с.

36. Nutrient Control Design Manual. State of Technology Review Report. – U.S. Environmental Protection Agency. (EPA/600/R-09/012) – Cincinnati, OH 45268. – 2009. – 102p.
37. Сибиева Л.М. Биотехнологические свойства активного ила в процессах совместной биологической и реагентной очистки сточных вод и его утилизация: дисс.... кандидата техн. наук: 03.01.06 - биотехнология. Казань, 2019. 160 с.
38. Липеровская Е.С. Гидробиологические индикаторы состояния активного ила и их роль в биологической очистке сточных вод. Общая экология. Биоценология. Гидробиология. Т. 4. *Итоги науки и техники. ВИНТИ АН СССР*. М., 1977, - С.169 –217.
39. Фауна аэротенков (Атлас). -Л.: Наука, 1984. 264 с.
40. Ручай, Н. С. Экологическая биотехнология : учеб. пособие для студентов специальности «Биоэкология» / Н. С. Ручай, Р. М. Маркевич. –Минск : БГТУ, 2006. – 312 с.
41. Гусев М.В. Минеева Л.А. Микробиология: учебник для студ. биол. специальностей вузов. Москва : Изд. центр «Академия», 2003. 464 с.
42. Ястремська Л. С., Малиновська І. М. Загальна мікробіологія і вірусологія. Київ : Національний авіаційний університет, 2017. 230 с.
43. Нетрусов А.И., Котова И.Б. Микробиология. М.: Издательский центр «Академия», 2006. 352 с.
44. Егоров Н.С. Руководство к практическим занятиям по микробиологии / М.: МГУ, 1995. 224 с.
45. Кузнецов С.И., Дубинина Г.А. Методы изучения водных микроорганизмов. – М.: Наука, 1989. 286 с.
46. Нетрусов А.И., Егорова М.А., Захарчук Л.М. Практикум по микробиологии. – Москва: Издательский центр "Академия". - 2005 г. 608 с.
47. Виноградова А.В., Козлова Г.А. Культивирование микроорганизмов. Учебное пособие для студентов, обучающихся по специальности 240700.62

"Биотехнология" очной и заочной формы обучения. Пермь: изд. Пермский нац. исслед. политехнический ун-т. - - 2012 год 97 с.

48. Литти Ю.В. Обнаружение и характеристика анаэробного окисления аммония (АНАММОКС) в иммобилизованном активном микробном иле локальных станций очистки сточных вод. *Микробиология*. 2012. Т 81. № 1. С. 28-38.

49. Каллистова А. Ю., Дорофеев А. Г., Николаев Ю. А., Козлов М. Н. Роль анаммокс-бактерий в очистке сточных вод от соединений азота. *Микробиология*. 2016, том 85, № 2, с. 126–144.

50. Готтшалк Г. Метаболизм бактерий. Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. 546с.

51. Ляликова Н. Н., Лебедева Е. В. Нитрифицирующие бактерии и их роль в природе. Хемосинтез: К 100-летию открытия С. Н. Виноградским. Москва, 1989. С. 32–47.

52. Пономарев К. С., Юрченко В. А., Свергузова С. В. Очистка сточных вод от соединений азота в биоинженерных сооружениях (биоплато) в осенне-зимний период. *Науковий вісник будівництва*. Харків, 2013. Вип. 72. С. 359–362.

53. Христенко А. М., Юрченко В. О., Мовчан К. В. Показники очистки стічних вод в мембранному біологічному реакторі. *Науковий вісник будівництва*. Харків, 2021. Т. 105, № 3. С. 227–233.

54. Юрченко В.О., Христенко А.М., Мельникова О.Г., Пономарьов К.С. Біохімічне та фізіологічне тестування активного мулу біологічних очисних споруд. *Науковий вісник будівництва*. ХНУБА. 2021. №4(106), С. 166-172. doi.org/10.29295/2311-7257-2021-106-4-166-172.

55. Красильникова Е. В., Шергина Н. Н. Микробиологический анализ активного ила очистных сооружений Монди СЛПК. Биологические и географические аспекты экологии человека : материалы Всероссийской конференции с международным участием (г. Сыктывкар, СГУ им. Питирима Сорокина, 8 февраля 2018 г.). Сыктывкар, 2018. URL: [https://www.syktso.ru/about/nd/conferens/bgaech/Krasilnikova\\_1.pdf](https://www.syktso.ru/about/nd/conferens/bgaech/Krasilnikova_1.pdf).

56. Шаталаев Н.И. Экспрессбиотестирование токсичности двухкомпонентных смесей загрязнителей. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*, т. 12, №1(6), 2010. –С.1581-1583.

57. Практикум по биохимии: Учебн. пособие / Под ред. С.Е.Северина, Г.А.Соловьевой. 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ. 1989. 509 с.

58. Lancaster Kyle M., Caranto Jonathan D., Majer Sean H., Smith Meghan A., *Alternative Bioenergy: Updates to and Challenges in Nitrification Metalloenzymology. Joule*. 2018. Vol. 2, Issue 3. P. 421–441. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.01.018>.

59. Способ определения количества нитрифицирующих бактерий в исследуемом материале. А.с. 19946 Украина, МКИ С 12 М 1/00. / Юрченко В.А.(Украина); Заявлено 24.05.90; Опубл. 25.12.97. Бюл. № 6. – 1 с.

60. Хазиев Ф. Х. Методы почвенной энзимологии. М.: Наука, 2005 252 с.

61. Перелік методик вимірювань (визначень) складу та властивостей проб об'єктів довкілля, викидів, відходів і скидів, тимчасово допущених до використання Мінприроди, затвердженим 12.12.2007 року заступником Міністра охорони навколишнього природного середовища, головним державним інспектором України з охорони навколишнього природного середовища .

62. Унифицированные методы исследования качества вод. Методы химического анализа вод. – М.: СЭВ, 1987. 662 с.

63. КНД 211.1.4.021-95 Методика визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в поверхневих і стічних водах. [Чинний від 01.07.1995]. Київ, 1995. 17 с. (Керівний Нормативний Документ).

64. КНД 211.1.4.030-95 Методика фотометричного визначення амоній іонів з реактивом Неслера в стічних водах. [Чинний від 01.07.1995]. Київ, 1995. 16 с. (Керівний Нормативний Документ).

65. Iurchenko V., Radionov V., Melnikova O., Khrystenko. A. Influence of Waste Water Discharge on Nitrification Processes in Natural Water Basin. *Water security. Monograph. Issue 2* (Mykolaiv: PMBSNU – Bristol: UWE, 2021). Mykolaiv–Bristol, 2021. P. 109-122.

66. Francesco Fatone, Paolo Battistoni, David Bolzonella, Paolo Pavan, Franco Cecch. Long-term experience with an automatic process control for nitrogen removal in membrane bioreactors. *Desalination* 227 (2008) 72–84.
67. Ladan Holakoo, George Nakhla, Amarjeet S. Bassi, Ernest K. Yanful. Long term performance of MBR for biological nitrogen removal from synthetic municipal wastewater. *Chemosphere* 66 (2007) 849–857.
68. Tiago José Belli, Lucila Adriani Coral, Maria Angeles Lobo Recio, Carlos Magno de Sousa Vidal and Flávio Rubens Lapolli. Total nitrogen removal in membrane sequencing batch bioreactor treating domestic wastewater. *Acta Scientiarum. Technology*, vol. 36, num. 2, abril-junio, 2014, pp. 221-227.
69. Sheng-Peng Sun, Carles Pellicer i Na`cher, Brian Merkey, Qi Zhou, Si-Qing Xia, Dian-Hai Yang, Jian-Hui Sun and Barth F. Smets. Effective Biological Nitrogen Removal Treatment Processes for Domestic Wastewaters with Low C/N Ratios. *ENVIRONMENTAL ENGINEERING SCIENCE* Volume 27, Number 2, 2010, pp 111-126.
70. T. Stephenson, K. Brindle, S. Judd, B. Jefferson. *Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*. IWA Publishing (2007) Vol 6 p. 150.
71. Huang, X., Gui, P. and Qian, Y. (2001) Effect of sludge retention time on microbial behaviour in a submerged membrane bioreactor. *Proc. Biochem.*, 36, 1001–1006.
72. Rosenburger, S., Kraume, M. and Szewzyk, U. (1999) Operation of different membrane bioreactors experimental results and physiological state of the microorganisms, *Proceedings IWA Conference Membrane Technology in Environmental Management*, Tokyo 310–316.
73. P. Le Clech, V. Chen, T.A.G. Fane, Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, *J. Membr. Sci.* 284 (2006) 17–53.
74. I.S. Chang, C.H. Lee, Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system—the effect of physiochemical states of activated sludge on membrane fouling, *Desalination* 120 (1998) 221–233.

75. B.Q. Liao, D.M. Bagley, H.E. Kraemer, G.G. Leppard, S.N. Liss, A review of biofouling and its control in membrane separation bioreactors, *Water Environ. Res.* 76 (2004) 425–436.
76. Y. Liu, H.H.P. Fang, Influence of intracellular polymeric substances (EPS) on flocculation, settling, and dewatering of activated sludge, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 33 (2003) 237–273.
77. V. Urbain, J.C. Block, J. Manem, Bioflocculation in activated sludge: an analytical approach, *Water Res.* 27 (1993) 829–838.
78. C. Wisniewski, A. Grasmick, Floc size distribution in a membrane bioreactor and consequences for membrane fouling, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 138 (1998) 403–411.
79. D.C. Sobeck, M.J. Higgins, Examination of three theories for mechanisms of cation-induced bioflocculation, *Water Res.* 36 (2002) 527–538.
80. F.D. Sanin, P.A. Vesilind, Bioflocculation of activated sludge: the role of calcium and extracellular polymers, *Environ. Technol.* 21 (2000) 1405–1412.
81. B.M. Wilen, B. Jin, P. Lant, The influence of key chemical constituents in activated sludge on surface and flocculating properties, *Water Res.* 37 (2003) 2127–2139.
82. T. Itonaga, K. Kimura, Y. Watanabe, Influence of suspension viscosity and colloidal particles on permeability of membrane used in membrane bioreactor (MBR), *Water Sci. Technol.* 50 (2004) 301–309.
83. N. Cicek, M.T. Suidan, P. Ginestet, J.-M. Audic, Impact of soluble organic compounds on permeate flux in and aerobic membrane bioreactor, *Environ. Technol.* 24 (2003) 249–256.
84. S. Rosenberger, H. Evenblij, S. te Poele, T. Wintgens, C. Laabs, The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes—six case studies of different European research groups, *J. Membr. Sci.* 263 (2005) 113–126.

85. F. Saravia, C. Zwiener, F.H. Frimmel, Interactions between membrane surface, dissolved organic substances and ions in submerged membrane filtration, *Desalination* 192 (2006) 280–287.

86. M.B. Müller, D. Schmitt, F.H. Frimmel, Fractionation of natural organic matter by size exclusion chromatography—properties and stability of fractions, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 4867–4872.

87. C. Jucker, M.M. Clark, Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 97 (1994) 37–52.

88. R.S. Swift, Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances: some basic considerations, in *Humic Substances II—in search of structure*, Wiley VCH, 1989, pp. 449–465.

89. S.N. Murthy, J.T. Novak, R.D. De Haas, Monitoring cations to predict and improve activated sludge settling and dewatering properties of industrial wastewaters, *Water Sci. Technol.* 38 (1998) 119–126.

90. M.J. Higgins, J.T. Novak, Dewatering and settling of activated sludge: the case for using cation analysis, *Water Environ. Res.* 69 (1997) 225–232.

91. Hazim Qiblawey, Simon Judd. Industrial effluent treatment with immersed MBRs: treatability and cost. *Water Practice&Technology*. <https://iwaponline.com/wst/article-pdf/606313/wst2019318.pdf>. Available online 17 September 2019. pp. 1 – 11.

92. Лурье Ю. Ю. (1984). Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 448с.

93. Sher Jamal Khan, Shazia Ilyas, Zohaib-Ur-Rehman. Impact of nitrogen loading rates on treatment performance of domestic wastewater and fouling propensity in submerged membrane bioreactor (MBR). *Bioresource Technology* 141 (2013) 46–49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.196>.

94. Юрченко В.О., Ткаченко С.О., Мельнікова О.Г., Христенко А.М. Особливості складу налипань на мембранах мембранного біологічного реактора. Науковий вісник будівництва. ХНУБА. 2022. №1(108). С. 68-72. [doi.org/10.29295/2311-7257-2022-108-2-68-72](https://doi.org/10.29295/2311-7257-2022-108-2-68-72)



95. Arabi Sara, Nakhla George. Impact of cation concentrations on fouling in membrane bioreactors *Journal of Membrane Science* 343 (2009) 110–118.
96. R. Van den Broeck, J. Van Dierdonck, P. Nijskens, C. Dotremont, P. Krzeminski, J.H.J.M van der Graaf, J.B. van Lier, J.F.M. Van Impe and I.Y. Smets. The influence of solids retention time on activated sludgebioflocculation and membrane fouling in a membranebioreactor (MBR). *Journal of Membrane Science* 2012, vol. 401-402, p. 48-55.
97. Wenzheng Yu, Lei Xu, Nigel Graham & Jiu-hui Qu. Pre-treatment for ultrafiltration: effect of pre-chlorination on membrane fouling. *Environmental chemistry civil engineering* 2014. *Scientific reports* 4, pp. 1-8.
98. Keerthi and Balasubramanian N. Fouling and Mitigation Strategies in MembraneBioreactors for Wastewater Treatment. *Research Journal of Chemistry and Environment* Vol.18(6) June (2014) pp. 84-93.
99. Zhenghua Zhang, Yuan Wang, Greg L. Leslie, T. David Waite. Effect of ferric and ferrous iron addition on phosphorus removal and fouling in submergedmembrane bioreactors. *Water Research* 69 (2015) pp. 210-222.
100. Recep Kaan Dereli, Barry Heffernan, Aurelie Grelot, Frank P. van der Zee, Jules B. van Lier. Influence of high lipid containing wastewater on filtration performance and fouling in AnMBRs operated at different solids retention times. *Separation and Purification Technology* 139 (2015) 43–52.
101. Matthew Cole, Pennie Lindeque, Elaine Fileman, Claudia Halsband, Rhys Goodhead, Julian Moger and Tamara S. Galloway. Microplastic Ingestion by Zooplankton. *Environmental Science & Technology* 2013.
102. Зобков М.Б., Есюкова Е.Е. Микропластик в морской среде: обзор методов отбора, подготовки и анализа проб воды, донных отложений и береговых наносов // *Океанология*. 2017. т. 58. no 1. с. 149-157.
103. Martins António M. P. Bulking sludge control: kinetics, substrate storage, and process design aspects: dissertation to obtain the degree of doctor at Delft University of Technology. Faculty of Applied Sciences. 2004. 226 p.

104. Юрченко В.А., Астапова А.В. Выявления факторов управления седиментационными свойствами активного ила. *Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета: сборник научных трудов.* –2010. – Вып. 48. –С. 94 – 98.

105. Христенко А. М., Юрченко В. О., Мембранні біологічні реактори та практичний досвід їх використання. Науковий вісник будівництва. – Х.: ХНУБА, ХОТВ, АБУ, 2020. – Вип. 2(100). – С. 246-251.

106. Judd, S. The MBR book: principles and Application of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment. Elsevier Ltd., China. 2006.

107. Jan Hoinkisa, Shamim A. Deowan, Volker Panten, Alberto Figoli, Rong Rong Huang Enrico Drioli, Membrane Bioreactor (MBR) Technology – a Promising Approach for Industrial Water Reuse. *Procedia Engineering* 33 (2012) 234 – 241.

108. Hai, F. Ibney., Yamamoto, K., Nakajima, F. & Fukushi, K. (2010) Recalcitrant industrial wastewater treatment by membrane bioreactor (MBR). In S. Gorley (Eds.), *Handbook of Membrane research: Properties, Performance and Applications* (pp. 67-104).

109. Muhammad Aslam, Amine Charfi, Geoffroy Lesage, Marc Heran, Jeonghwan Kim, Membrane bioreactors for wastewater treatment: A review of mechanical cleaning by scouring agents to control membrane fouling. *Chemical Engineering Journal* 307 (2017) 897–913.

110. Дрозд Г.Я. Канализационные трубопроводы: надежность, диагностика, санация / Г.Я. Дрозд, Н.И. Зотов, В.Н. Маслак. – Донецк: ИЭП НАН Украины, 2008. – 260 с.

111. Христенко А.М. Особливості спухання активного мулу в мембранних біореакторах. Науковий вісник будівництва. ХНУБА. 2022. №1(107). С. 41-48. doi.org/10.29295/2311-7257-2022-107-1-41-48.

112. Коваленко А.Н. Образование сероводорода – проблема эксплуатационной надежности и экологической безопасности водоотведения / А.Н. Коваленко, Е.С. Лебедева, В.А. Юрченко и др. // Науковий вісник будівництва. – Х.: ХНУБА, ХОТВ, АБУ, 2014. – Вип.77. – С. 218 – 223.

113. Лебедева О.С. Захист атмосферного повітря від забруднення викидами сірководню з каналізаційних мереж: автореф...дис...кандидата наук: 21.06.01 / Сумський державний університет. – Харків, 2017.– 24 с.

114. Adhi Yuniarto, Zaini Ujang, Zainura Zainon Noor. Performance of Bio-Fouling Reducers In AerobicSubmerged Membrane Bioreactor For Palm Oil MillEffluent Treatment. Jurnal Teknologi utm No. 49 (F), Dis. 2008 pp. 555-566.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Наукові праці, в яких опубліковано основні результати дисертації.

#### *Колективна монографія*

1. Iurchenko V., Radionov V., Melnikova O., Khrystenko. A. Influence of Waste Water Discharge on Nitrification Processes in Natural Water Basin. Water security. Monograph. Issue 2 (Mykolaiv: PMBSNU – Bristol: UWE, 2021). Mykolaiv–Bristol, 2021. P. 109-122.

#### *Публікації у спеціалізованих виданнях України*

2. Христенко А.М., Юрченко В.О. Мембранні біологічні реактори та практичний досвід їх використання. *Науковий вісник будівництва*. ХНУБА. 2020. № 2(100), С. 246-251. DOI: 10.29295/2311-7257-2020-100-2-246-251.

3. Христенко А.М., Юрченко В.О., Мовчан К.В. Показники очистки стічних вод в мембранному біологічному реакторі. *Науковий вісник будівництва*. ХНУБА. 2021. № 3(105), С. 227-233. doi.org/10.29295/2311-7257-2021-105-3-227-233.

4. Юрченко В.О., Христенко А.М., Мельникова О.Г., Пономарьов К.С. Біохімічне та фізіологічне тестування активного мулу біологічних очисних споруд. *Науковий вісник будівництва*. ХНУБА. 2021. №4(106), С. 166-172. doi.org/10.29295/2311-7257-2021-106-4-166-172.

5. Христенко А.М. Особливості спухання активного мулу в мембранних біореакторах. *Науковий вісник будівництва*. ХНУБА. 2022. №1(107). С. 41-48. doi.org/10.29295/2311-7257-2022-107-1-41-48.

6. Юрченко В.О., Ткаченко С.О., Мельникова О.Г., Христенко А.М. Особливості складу налипань на мембранах мембранного біологічного реактора. *Науковий вісник будівництва*. ХНУБА. 2022. №2(108). С. 68-72. doi.org/10.29295/2311-7257-2022-108-2-68-72

### **Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації.**

7. Юрченко В.О., Христенко А.М., Цитлішвілі К.О., Радіонов М.П. Мікробіоценози біологічних очисних споруд, що перетворюють азотвмісні сполуки, та їх вплив на процеси в природних водоймах. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: Матер. VI Міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, НТУ «КПІ ім. І. Сікорського», 14–15 листопада 2019). Київ, 2019. С. 206–209.
8. Христенко А.М., Юрченко В.О. Динаміка концентрації фосфатів у мембранних біореакторах. *Екологія. Ресурси. Енергія*: Матер. Міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, КНУБА, 25-26 листопада 2020). Київ, 2020. С. 56.
9. Khrystenko. A., Iurchenko V. Smirnov O., Rachkovskiy O. Membrane biological reactors and practical experience of their use. Science and education: problems, prospects and innovations. Abstracts of IV International Scientific and Practical Conference (Kyoto, 29-31 December 2020). Kyoto, 2020. P. 52-55.
10. Христенко А.М., Юрченко В.О., Смирнов О.В. Мембранні біологічні реактори та практичний досвід їх використання. *Методи підвищення ресурсу міських інженерних інфраструктур*: Матер. XI Всеукр. наук.-практ. семінарі. (Харків, ХНУБА, 20-21 жовтня 2020). Харків, 2020. С. 52-54.
11. Юрченко В.О., Христенко А. М., Мельнікова О.Г., Смирнов О.В., М. Yesin. Тестування активного мулу для забезпечення стабільної роботи міських очисних споруд. *Інноваційні технології в архітектурі і дизайні*: Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції (Харківське обласне територіальне відділення академії будівництва України, Харківський національний університет будівництва та архітектури, 20-21 травня 2021). Харків : ХНУБА, 2021.-С. 443-446.
12. Юрченко В.О., Христенко А. М., Мельнікова О. Г. Міграція катіонів в інтенсифікованій біотехнології захисту природних водойм від забруднення компонентами стічних вод Збірник матеріалів II Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія.Довкілля. Енергозбереження», присвяченої 203-річчю Національного університету «Полтавська політехніка імені Юрія

Кондратюка» (2-3 грудня 2021 року). Полтава : НУПІ, Полтава: НУПІ,ППІ «Астроя», 2021. С. 365-367.

13. Юрченко В.О., Мельнікова О.Г., Христенко А.М. Визначення технологічних характеристик активного мулу в біологічних очисних спорудах. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення*: Матер. XVIII Міжнар. Наук.-практ. Конф. (Харків, НДС «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», 15-16 вересня 2022). Харків, 2022. С. 338-343.

14. Юрченко В.О., Ткаченко С.О., Христенко А.М. Удосконалення визначення технологічних характеристик активного мулу в біологічних очисних спорудах. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення*: Матер. XVIII Міжнар. Наук.-практ. конф. (Харків, НДС «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», 15-16 вересня 2022). Харків, 2022. С. 344-348.



Україна  
**Науково-виробнича фірма  
 з обмеженою відповідальністю «Екополімер»**

61072, м. Харків, вул. Тобольська, 42-а  
 Тел.: (057) 717-57-88; Т/ф.: (057) 717-14-17  
 E-mail: ommpu@ecopolymer.com  
 http://www.ecopolymer.kh.ua

від 01.11.2022 р. № 48/11-22

Виконавчий директор  
 НПФ «Екополімер»  
 Гончаренко В. М.

### АКТ

передачі рекомендацій з впровадженням комплексу заходів щодо придушення утворення сірководню та спухання активного мулу в мембранних біологічних реакторах

Наступний акт складено про те, що фахівцями ХНУБА було проведені експериментальні дослідження на діючих мембранних біологічних ректорах, з приводу спухання активного мулу та його впливу на ефективність очистки стічних вод від сполук біогенних елементів.

Причини і наслідки спухання активного мулу в МБР, а також рекомендації щодо попередження або придушення цього процесу викладені в дисертаційній роботі «Експлуатація споруд біологічної очистки стічних вод з використанням мембранних технологій» аспіранта ХНУБА Христенко А. М. та на безоплатній основі передані в НПФ «Екополімер» для використання під час розробки проектно-кошторисної документації.

Виконавчий директор  
 НПФ «Екополімер»



Гончаренко В. М.

Науковий керівник, д.т.н.,  
 проф., завідувач кафедри  
 безпеки життєдіяльності та  
 інженерної екології ХНУБА

Юрченко В. О.

Аспірант ХНУБА

Христенко А. М.