

ЧЕРНЫШ Е. Ю., к.т.н., асс.  
Сумской государственный университет

## ЭКОБИОТЕХНОЛОГИЯ ОБРАБОТКИ ИЛОВЫХ ОСАДКОВ: УДАЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА

*Приведены данные экспериментального исследования процесса анаэробной микробиологической деструкции иловых осадков в условиях сульфидогенеза с восстановлением и удалением соединений фосфора из них. Определены закономерности и механизмы биохимических трансформаций соединений фосфора в иловых осадках в процессе обработки. Разработана принципиальная технологическая схема удаления соединений фосфора из иловых осадков и стоков.*

**Ключевые слова:** анаэробная микробиологическая деструкция, сульфидогенез, иловые осадки, соединения фосфора.

© Черныш Е. Ю., 2014.

**Постановка проблемы.** Законодательство Украины позволяет применять стиральные порошки, содержащие до 35 % фосфатов. Из-за их применения в окружающую среду ежегодно попадает 70...75 тыс. т фосфатов [1]. Эколого-экономический подход к решению проблемы эффективного удаления соединений фосфора из сточных вод и их осадков предполагает решение следующих задач: определение механизмов биологического восстановления фосфора; уменьшение мобильности тяжелых металлов (ТМ), связывание их в устойчивой форме; снижение концентрации токсичных органических соединений; обеспечение экономической целесообразности удаления фосфора с его последующей утилизацией.

**Анализ предыдущих исследований.** Методы удаления соединений фосфора из сточных вод и их осадков можно обобщить следующими направлениями: биологическое удаление фосфора, химическое осаждение, термическая обработка иловых осадков с последующим реагентным извлечением фосфора.

В работе [2] исследовалось влияние различных условий аэрации на способность активного ила аэротенка и биореактора накапливать фосфор. В биореакторах МОС-2 была реализована технология глубокого удаления азота и фосфора за счет чередования условий аэрации: анаэробный резервуар, три зоны денитрификации, которые чередуются с тремя зонами нитрификации, где происходит аэрация. Установлено, что активный ил имеет тенденцию селекционировать организмы, способные накапливать фосфор; несоблюдение анаэробноаэробия в биореакторе МОС-2 приводит к возникновению проблем с удалением фосфора из сточных вод.

Биологическое удаление соединений фосфора активным илом совместно с денитрификацией в условиях чередования аэробных и анаэробных условий на очистных сооружениях рассмотрено в работах [3, 4]. Важным является поддержание нормального функционирования факультативной анаэробной зоны в аэротенках. Для этого необходимо точное регулирование насыщения потока сточных вод кислородом, чтобы предотвратить ингибирование анаэробных фосфорудаляющих микроорганизмов, и наличие в них достаточного количества легкорастворимого органического вещества для обеспечения их нормальной жизнедеятельности, что является нерешенной частью научной проблемы.

Разработана технология с использованием процесса ацидофикации [5]. В ацидофикаторах реализуется анаэробное сбраживание сырого осадка. Ацидофикация в схемах с биологическим удалением фосфора, по утверждению авторов, позволит дополнительно изъять из сточной воды до 160 кг растворенного фосфора из всей массы поступающего (930 кг/сут).

В Японии действуют реакторы Unitika PHOSNIX (извлечение фосфора с помощью  $Mg(OH)_2$  и  $NaOH$ ) производительностью 6...20 м<sup>3</sup>/ч [6]. При этом образующиеся кристаллы опускаются на дно колонны, и их необходимо регулярно удалять для предотвращения нарушений в работе метантенка.

Существуют также процессы «влажного» извлечения фосфора из ОСВ с различным содержанием сухого вещества под действием кислоты, давления, температуры и окислителей. Наиболее распространенными из них являются технологии KREPRO, LOPROX, Aqua Reci и Seaborne/Gifhorn [7]. В Германии разработаны промышленные установки Seaborne для извлечения фосфора при помощи  $MgO$ ,  $NaOH$ ,  $Na_2S$ ,  $H_2SO_4$  и флокулянта. Однако эти установки отличаются высокой капиталоемкостью (7,5 млн евро) и техническими трудностями при реализации в промышленных масштабах.

Таким образом, методы извлечения и вторичного использования биогенных элементов разрабатываются в странах Европы, США и Канаде, а также в Украине [2–7]. Однако все они являются дорогостоящими; эффективность удаления соединений фосфора варьируется в пределах от 40 до 80 %; многие методы разрабатываются для решения конкретных проблем, поэтому эффективны лишь при определенных, специфических условиях и на конкретных очистных сооружениях.

**Цель работы** – обоснование возможности удаления фосфора из иловых осадков с использованием разработанной автором биотехнологии.

**Материалы и методы исследований.** Лабораторная экспериментальная установка состоит из анаэробного биореактора и термостата Loip LT-108 (ТЖ-ТС-01/8-100) (РФ). Биореактор – анаэробная камера брожения цилиндрической формы из нержавеющей стали объемом  $V_1 = 5 \text{ дм}^3$ . Рабочий объем не превышает 7/10 общего объема. Камера покрыта теплоизоляционной пленкой, под которой по термостойким пластиковым трубам циркулирует подогретая до  $37^\circ\text{C}$  вода. В нижней части корпуса биореактора находится отверстие для выгрузки обезвреженных ОСВ. В верхней части биореактора установлен патрубок для отвода газовой фазы с регулирующим клапаном.

Уровень pH контролировали ежесуточно при помощи ионметра рХ-150 (Беларусь) с электродом стеклянным комбинированным ЭКС-10603. Влажность иловых осадков определяли гравиметрическим методом с высушиванием пробы при  $378 \text{ K}$ . Структуру образцов иловых осадков исследовали рентгендифракционным методом на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4-07 (НПП «Буревестник», РФ). Качественный и количественный химический состав образцов (твердой фракции) вели с использованием микроскопа-микроанализатора растрового электронного РЭММА-102 (ОАО «СЕЛМИ», Украина), а также ИК-спектрофотометра «Концентратомер КН-3» (ООО «ПЭП» «СИБЭКОПРИБОР», РФ). Окраску по Грамму и методу Циля-Нильсона вели по общепринятым методикам. Микрофотографии микробных препаратов получали и обрабатывали при помощи цифровой системы вывода изображения SEO Scan ICX 285 АК-F IEE-1394 и морфометрической программы SEO Image Lab 2.0 (Сумы, Украина). Идентификацию культур – по определителю Берги [8] на основании данных по морфологии, физиологии и по биохимическим свойствам микробных клеток.

Технологические параметры работы биореактора: доза фосфогипса – не менее  $2000 \text{ мг}$  на  $1 \text{ дм}^3$  в зависимости от концентрации соединений серы в иловых осадках, влажность осадков –  $85...95 \%$ , pH системы –  $7,0...7,5$ , мезофильный режим работы ( $35^\circ\text{C}$ ), время удержания – 10 суток. При этом  $2000 \text{ мг/дм}^3$  – минимальная концентрация сульфат-ионов в условиях фазового равновесия, при которой основная часть (около  $75 \%$ ) ионов серных соединений восстанавливается до сульфида сульфатредукторами. Нейтральное значение pH способствует сохранению сульфида водорода в растворе, благодаря чему поддерживается достаточно низкий восстановительно-окислительный потенциал жизнеспособности сульфатредукторов ( $<300 \text{ мВ}$ ).

Верхний предел концентрации твердых частиц в иловых осадках, при которой еще возможно свободное перемешивание фаз, составляет  $10...12 \%$ . Если влажность органических осадков меньше  $85 \%$ , процесс анаэробного сбраживания отходов протекает медленно, так как не происходит свободного перемешивания фаз. При влажности осадков более  $97 \%$  наблюдается уменьшение газообразования.

Использование мезофильного режима в процессе обработки сокращает затраты энергии и упрощает конструкцию анаэробного биореактора за счет отмены оборудования для подогрева и подачи острого пара.

**Объект исследования – иловые осадки.** Содержание общих форм питательных элементов в иловых осадках является достаточно стабильным (табл. 1).

**Таблица 1 – Содержание общих форм биогенных элементов в иловых осадках г. Сумы**

Вид осадков	Общий фосфор, %	Общий азот, %	Общий калий, %
Осадки с иловой карты	1,24...4,96	0,75...0,80	1,53...3,41
Избыточный активный ил	2,45...4,45	0,83...2,95	1,49...4,56

Влажность осадков из иловых карт изменяется от  $53,8$  до  $86,9 \%$ ,  $\text{pH}_{\text{сол}}$  – от  $6,5$  до  $7,2$ . Такой диапазон изменения влажности можно объяснить неравномерностью микрорельефа иловых площадок и разным возрастом осадков, которые на них находятся. Избыточный активный ил имеет  $\text{pH}_{\text{сол}} = 7,7$  и влажность  $96 \%$ .

**Восстановление фосфора при анаэробной микробиологической деструкции в условиях сульфидогенеза.** По результатам рентгендифракционного анализа иловых осадков (твердая фаза) до обработки установлено, что одной из особенностей их минерального состава является наличие соединений железа типа  $\text{Fe}_4(\text{HO})_3(\text{PO}_4)_3$ , которые образуются в результате реакции  $\text{Fe}^{3+} + y\text{H}_2\text{O} + x\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_x + y\text{H}^+$ .

Исследование на сканирующем электронном микроскопе структуры образца иловых осадков показало наличие гидроксидной пленки железа на поверхности частиц осадков, с которой происходит связывание фосфат-ионов.

Повышенное содержание фосфора в биомассе активного ила обусловлено тем, что в аэробных условиях клетки бактерий поглощают фосфор из раствора и накапливают в себе. В осадке с иловой карты соединения фосфора также представлены совместно с соединениями алюминия и кремния в виде гидратного комплекса потассиума  $\text{K}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1,73}(\text{SiO}_2)_{0,37}(\text{P}_2\text{O}_5)_{2,98}\text{H}_2\text{O}$ .

Результаты исследования иловых осадков после обработки показали ряд существенных изменений в минеральной структуре иловых осадков (рис. 1): формирование сульфидной фракции; происходит частичное связывание фосфат-ионов с образованием таких соединений как потазий гидроксид фосфат гидрат –  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ; брусит –  $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; оксид фосфора –  $\text{P}_2\text{O}_5$  (рис. 1, б). Эти соединения имеют различную растворимость в воде и сопредельных средах.

Также установлено, что формирующийся в процессе карбонатного дыхания микроорганизмами углекислый газ связывался с кальцием в карбонат кальция (Covellite) (рис.1, в). При этом аммиак, который

выделяться при разложении соединений белковой природы, взаимодействует с ионами сульфата с образованием сульфата аммония (Maskagnit) (рис.1, а). Эти процессы можно представить в виде химической реакции  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

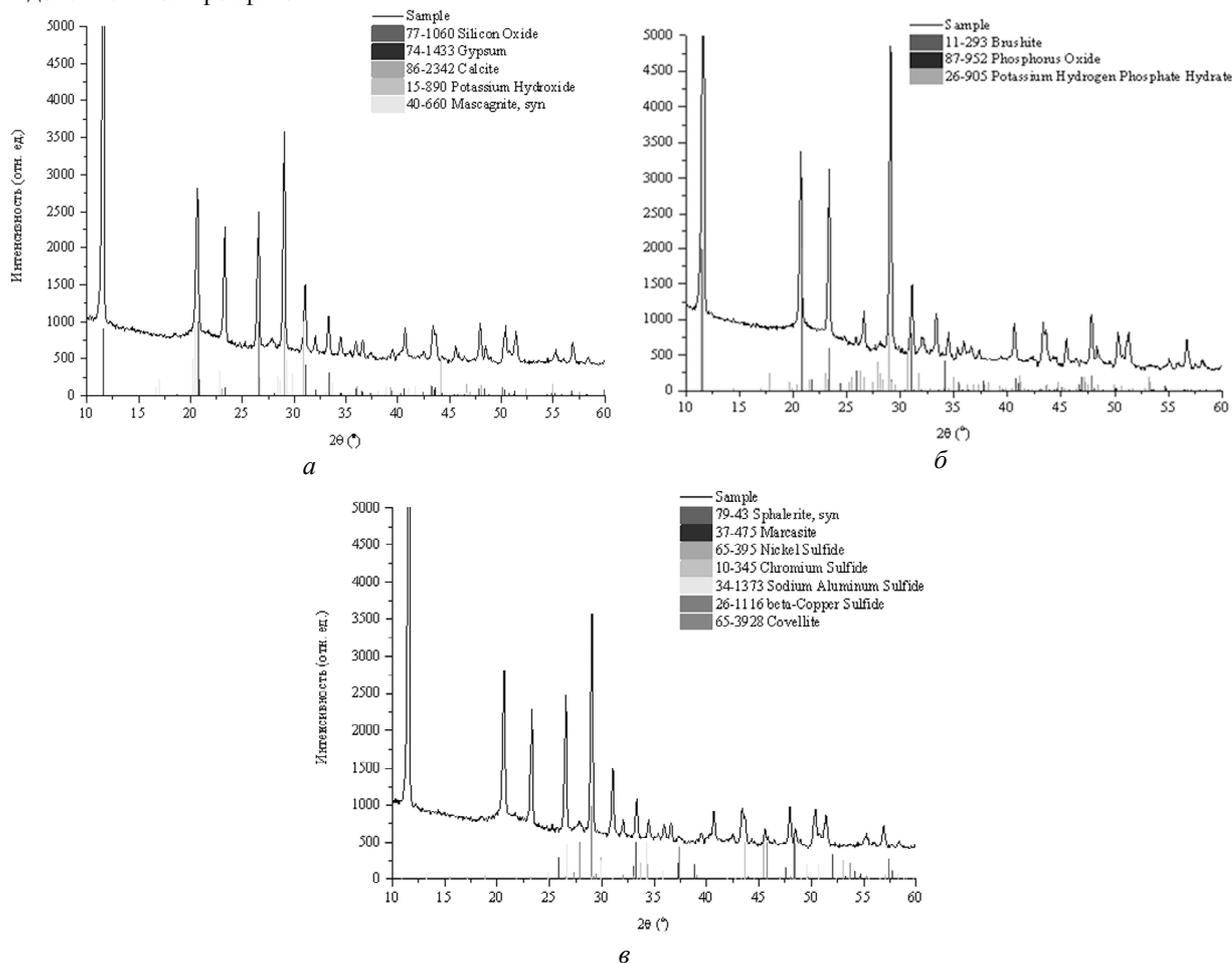
Этот процесс свидетельствует о прохождении аммонификации, а также денитрификации перед началом сульфатредукции, что замедляет развитие сульфатредукторов, но способствует более полному первичному удалению несвязанного кислорода, следовательно, созданию строгого анаэробноза, что важно для развития ассоциации сульфатредукторов.

Центрифугирование иловых осадков (до и после обработки) показало изменение содержания соединений фосфора в жидкой фазе. Обнаружено, что при воздействии сероводорода на иловые осадки происходило высвобождение фосфат-ионов в жидкую фазу и разрушение металфосфатных комплексов (рис. 2).

**Микробиологические исследования ассоциации микроорганизмов деструкторов.** При АМД в условиях сульфидогенеза формируется ассоциация микроорганизмов, которая содержит значительное количество сульфатредукторов, количество которых достигает  $1,0 \cdot 10^9$  КОЕ/см<sup>3</sup>. Полученные микроснимки сброженных иловых осадков позволили наблюдать различной формы клеточных агрегатов по мере увеличения скорости роста микроорганизмов (рис. 3). В ассоциации микроорганизмов доминируют ацетатотрофы, что связано с неполным окислением органического вещества до ацетатов. Следовательно, первостепенное значение для стабильной работы системы имеет удаление летучих жирных кислот (ЛЖК), в первую очередь ацетатов. Иначе происходит закисание среды и снижение рН до 5,0.

В поле зрения на рис. 4 видны рубиново-красные кислотоустойчивые спорообразующие микроорганизмы, относящиеся к *Desulfomicrobium sp.* Таким образом, сульфидогенный ил, полученный при АМД, является ассоциацией анаэробных микроорганизмов, в которой доминируют ацетатотрофные микроорганизмы.

В процессе анаэробного биосульфидного обезвреживания из-за активного выделения ЛЖК происходит диффузия фосфат-ионов из микробной клетки. Фосфор в клетках поглощается против градиента концентрации путем энергозависимого процесса при помощи специфических белков-переносчиков. Система осуществляет поглощение и выброс фосфора вместе с катионом двухвалентного металла, переносится ион  $\text{MeHPO}_4^+$ , где Me –  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и др. Кроме того, возможен лизинг данных микробных клеток с выделением полифосфатов.



**Рис. 1 – Спектр минеральной составляющей иловых осадков после АМД в условиях сульфидогенеза: а – основная составляющая; б – соединения фосфора; в – сульфиды и карбонаты**

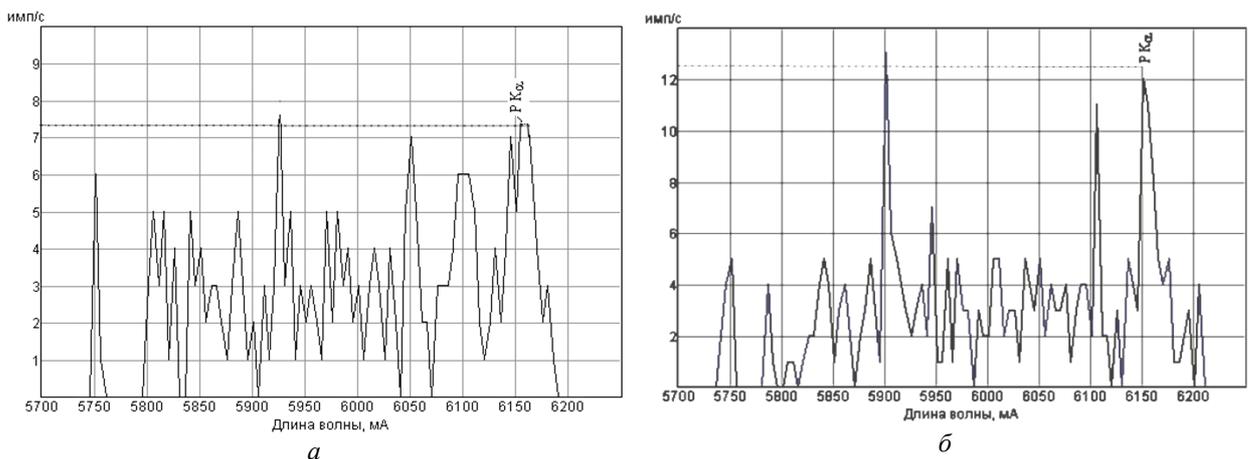


Рис. 2 – ИК-спектр образца жидкой фазы иловых осадков до (а) и после (б) АМД в условиях сульфидогенеза

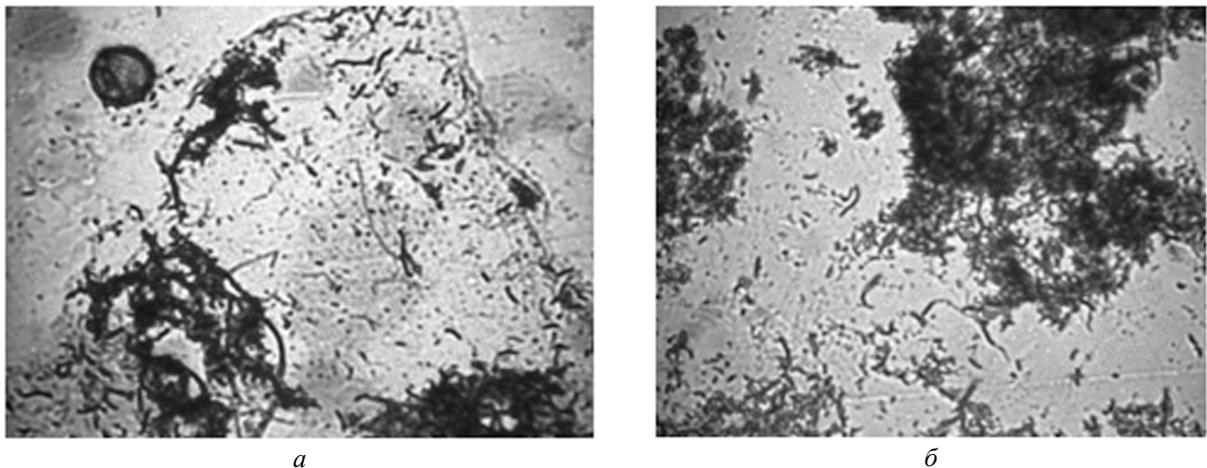


Рис. 3 – Формирование агрегатов бактерий в условиях сульфидогенеза (световая микроскопия, окраска по методу Грама, увеличение  $\times 100$ ): а – начало формирования клеточных агрегатов; б – сформировавшийся клеточный агрегат

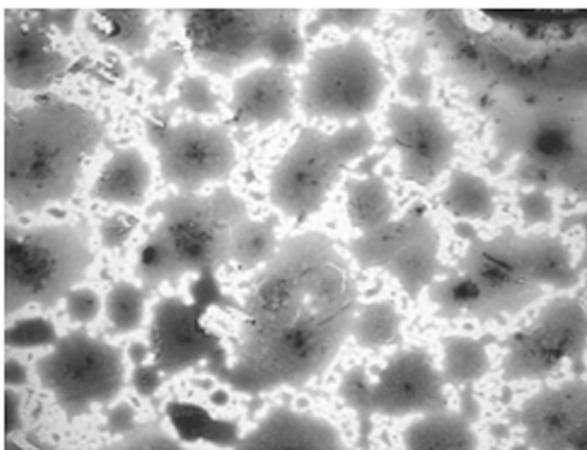


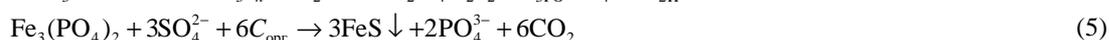
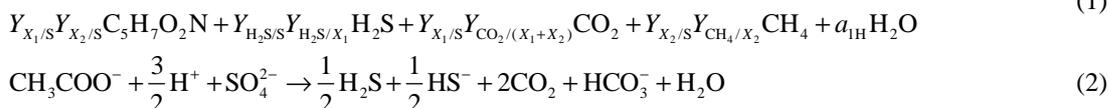
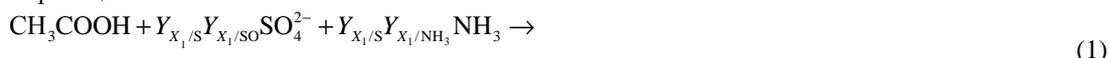
Рис. 4 – Кислотоустойчивые спорообразующие бактерии сульфидогенной ассоциации микроорганизмов (световая микроскопия, окраска по методу Циля-Нильсона, увеличение  $\times 40$ )

$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ , растворимы, ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и P начинают диффундировать; 2) в анаэробных условиях благодаря процессу ферментации органических веществ происходит образование ЛЖК и выделение полифосфатов  $(\text{HPO}_3)_n$  из клеток ила в жидкую фазу; 3) ионы металлов, в том числе  $\text{Fe}^{2+}$ , реагируют с растворенным сульфидом, который находится в избытке в пространстве анаэробного биореактора, с образованием персульфидов и сложных сульфидов. В процессе изоморфизма образуется сложная сульфидная фракция, связывающая тяжелые металлы; 4) фосфат-ионы вступают в реакцию с ионами кальция с образованием

**Описание механизмов восстановления фосфора.** Исходя из полученных экспериментальных результатов можно сделать допущения о механизмах удаления фосфора из илов и осадков сточных вод при АМД в условиях сульфидогенеза. Их важной особенностью является не только выделение фосфат-ионов из клеток микроорганизмов сообщества активного ила, происходящее в процессе анаэробного сбраживания, но разрушение металфосфатных комплексов илов и осадков сточных вод. Закономерности биохимических трансформаций фосфора в процессе биосульфидной обработки сводятся к следующим положениям: 1) гидроксид железа (III), который связал фосфор, оказывается в лишенном доступа кислорода пространстве (в анаэробном биореакторе), и  $\text{Fe}(\text{III})$  восстанавливается присутствующим в ОСВ органическим веществом в процессе микробной редукции. Поскольку соли  $\text{Fe}(\text{II})$ , в том числе

малорастворимых соединений (не более 10 % от массовой концентрации фосфат-ионов). При этом значительная часть фосфат-ионов переходит в жидкую фазу.

АМД в условиях сульфидогенеза с восстановлением фосфора можно описать следующей системой биохимических реакций:



где  $Y_{X_1/S}$ ,  $Y_{X_2/S}$ ,  $Y_{X_1/\text{SO}}$ ,  $Y_{X_1/\text{NH}_3}$ ,  $Y_{X_2/S/S}$ ,  $Y_{\text{H}_2\text{S}/X_1}$ ,  $Y_{\text{CO}_2/(X_1+X_2)}$ ,  $Y_{\text{CH}_4/X_2}$  – экономические коэффициенты выхода биомасс сульфатредукторов и метаногенов по органическому субстрату, биомассы сульфатредукторов по сульфатам и аммиаку, сероводорода по субстрату и биомассе сульфатредукторов, углекислого газа по биомассе сульфатредукторов и метаногенов, углекислого газа по биомассе сульфатредукторов, метана по биомассе метаногенов;  $a$  – стехиометрические коэффициенты;  $\text{C}_{\text{орг}}$  – органический субстрат.

Разложение ацетатов до сероводорода, метана и углекислого газа с синтезом микробной биомассы ( $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$ ) и распадом этой биомассы представлено уравнением (1). В системе биохимических уравнений отображен именно терминальный этап АМД органического вещества иловых осадков. Поэтому в левой стороне биохимической реакции в уравнении (1) находится аммиак. Он образовался на предыдущем этапе анаэробной деструкции, при биологическом разложении азотсодержащих органических компонентов. При внесении в систему источника сульфата интенсифицируется сульфатредукция и, соответственно, развитие групп бактерий, которые его осуществляют, что соответствует принципу автоселекции. В уравнении (2) показано диссимиляционное восстановление сульфатов при разложении ацетатов. В уравнении (3) – осаждение ионов ТМ биогенным сероводородом. В процессе сульфидогенеза происходит выделение полифосфатов  $(\text{HPO}_3)_n$  из клеток ила в жидкую фазу, что упрощенно описано в уравнении (4), при этом  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$  – резервное органическое вещество, присутствующее в жидкой фазе ОСВ. В уравнении (5) описана реакция восстановления фосфата железа (III) в анаэробных условиях в двухвалентное железо с последующим связыванием ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в форме сульфидов. Следует отметить, что ионы ТМ активно вступают во взаимодействие с гидросульфид- и сульфид-ионами, тогда как фосфат-ионы выделяются в жидкую фазу, из которой можно осаждают фосфор в виде его солей с их последующим использованием в качестве удобрения.

Исходя из проведенных исследований, можно выделить следующие механизмы извлечения фосфатов из стоков и иловых осадков: 1) в анаэробной среде и, особенно, при отсутствии конкурирующих денитрификаторов, фосфораккумулирующие бактерии иловых осадков способны к изъятию органики. Затрачиваемая при этом энергия вырабатывается в результате распада внутриклеточных полифосфатов и выделения во внешнюю среду ортофосфатов; 2) замещение металлокомплексов в микробных клетках на  $\text{Ca}^{2+}$  фосфогипса по механизму ионного обмена, стимулирует активность экзополифосфатазы, вследствие чего высвобождающийся ортофосфат образует с катионами  $\text{Ca}^{2+}$  комплексы, которые «выбрасываются» из клетки в окружающую среду посредством транспортных систем; 3) в процессе метаболизма сульфатредукторов происходит выделение сероводорода, который влияет на активность ферментных систем клеток активного ила, вследствие чего происходит выделение металфосфатных комплексов и осаждение ионов ТМ с сероводородом в форме сульфидов. При этом фосфат-ионы выделяются в жидкую фазу.

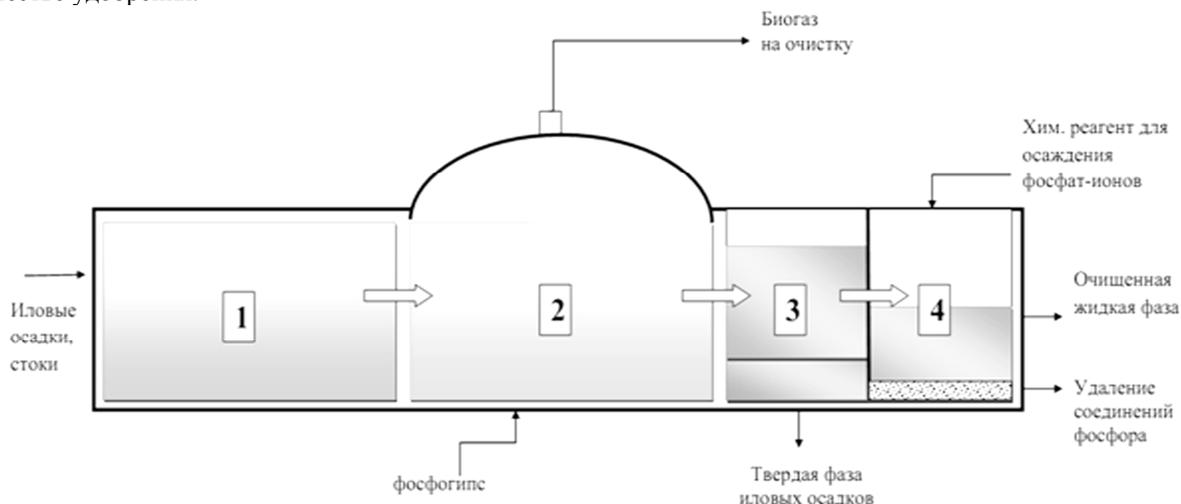
Следует отметить, что для неорганических соединений соблюдается термодинамическая последовательность окислительно-восстановительных потенциалов как предпочитаемых акцепторов. Последовательность использования акцепторов электронов включает: 1) восстановление нитратов или денитрификацию;

2) восстановление соединений серы в сероводород или сульфидогенез, что сопряжено с процессом выделения фосфора из клеток фосфораккумулирующих микроорганизмов ила; 3) восстановление углекислоты в метан или метаногенез. Следовательно, для наилучшего прохождения сульфидогенеза необходимо предварительно проводить денитрификацию стоков и их осадков в отдельном блоке биоочистки

**Принципиальная схема установки для биологической очистки иловых осадков.** Для построения принципиальной схемы процесса (рис. 5) выделим несколько важных положений: 1) предварительная денитрификация иловых осадков с частью потока сточных вод улучшает анаэробизм в анаэробном биореакторе (резервуаре); 2) дефосфатирование интенсифицируется при подаче в анаэробный резервуар фосфогипса, который способствует началу процесса сульфатредукции на принципах автоселекции; 3) удаление фосфат-ионов из жидкой фазы целесообразно проводить в отдельном блоке с помощью реагентного осаждения.

Первая стадия процесса – денитрификация – происходит в биоблоке, в который поступают иловые осадки с частью потока сточных вод. Вторая стадия – анаэробная микробиологическая деструкция в условиях сульфидогенеза – происходит после поступления иловых осадков из биоблока в анаэробной

резервуар, куда вводят фосфогипс и откуда отводят биогаз с возможностью его дальнейшей очистки и утилизации. Третья стадия – фазовое разделение при отстаивании. После отстойника твердая фаза выводится из системы, а жидкую направляют в блок удаления фосфора (четвертая стадия), где происходит осаждение растворенных соединений фосфора, например гидроксидом кальция. Фосфат-ионы можно осадить из жидкой фазы иловых осадков различными реагентами с последующим использованием в качестве удобрения.



1 – биоблок денитрификации; 2 – анаэробный резервуар, где происходит процесс АМД в условиях сульфидогенеза; 3 – отстойник; 4 – блок реагентного удаления фосфора

**Рис. 5 – Принципиальная схема процесса биоочистки иловых осадков**

**Выводы.** Проведена серия экспериментов по определению механизмов выделения фосфат-ионов из иловых осадков и влияния на этот процесс диссимиляционной сульфатредукции. В активном иле (избыточном и возвратном) механизм сорбции фосфатов представлен процессом аккумуляции фосфорсодержащих соединений в клетках микроорганизмов. Механизм сорбции фосфатов в иловых осадках дополнен процессом связывания фосфат-ионов гидроксидами металлов. Кроме того, фосфор включен в гидратные комплексы потассиумов, которые представлены в осадках из иловых карт. При АМД в условиях сульфидогенеза при соосаждении сероводорода и ионов ТМ происходит биологическое восстановление фосфатов. Значительная часть освободившихся фосфат-ионов переходит в жидкую фазу иловых осадков с удалением из биотехнологической системы. Определены закономерности трансформации соединений фосфора в процессе обработки иловых осадков. Разработана принципиальная схема обработки иловых осадков, которая учитывает определенные в процессе экспериментов особенности протекания биохимических процессов.

**Перспективы дальнейших исследований.** Актуальным остается проведение дальнейшего изучения АМД с извлечением биогенных веществ со сточных вод и их осадков в условиях стимулирования развития определенных эколого-трофических групп микроорганизмов, разработка технологических и технических решений для внедрения на очистных сооружениях.

#### Список использованной литературы

1. Про засади здійснення державного регулювання синтетичних миючих засобів та товарів побутової хімії / поясн. записка до проекту Закону України ; реєстр. номер 2535 від 14.03.2013, 2 сесія VII скликання.
  2. Дзюба И. П. Исследование процесса накопления фосфора фосфораккумулирующими бактериями / И. П. Дзюба, Р. М. Маркевич, Т. М. Сигиневич // Труды БГТУ ; Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2011. – № 4. – С. 182-184.
  3. Очистка сточных вод от биогенных элементов в аэротенках с повышенными дозами активного ила / Д. А. Данилович, М. Н. Козлов, М. И. Алексеев и др. // Водоснабж. и сан. техника. – 2009. – Тем. вып. – С. 52-54.
  4. Воронова Е. М. Active sludge bulking control using technological parameters of water treatment / Е. М. Воронова, А. В. Астапова, В. О. Юрченко // Вестник Харьковского нац. автомобильно-дорожного ун-та : сб. науч. тр. – 2011. – Вып. 52. – С. 69–71.
  5. Ацидофикация сырого осадка как способ получения легкоокисляемой органики для биологического удаления фосфора при анаэробной очистке сточных вод / П. В. Трунов, Е. А. Пономаренок, С. В. Толстых, Е. В. Чуев // Коммунальное хозяйство городов : науч.-техн. сб. – 2010. – № 93. – С. 220-225.
  6. Nawa Y. P-recovery in Japan the PHOSNIX process [Электронный ресурс] // BALTIC 21. Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice, Sept. 28-30, 2009. – Режим доступа : <http://gcus.jp/en>.
  7. Stark K. Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base / K. Stark, E. Plaza, B. Hultman // Chemosphere. – 2006. – № 62 (5). – P. 827–832.
- John G. H.* Bergey's Manual of Systematic Bacteriology / *John G. Holt*, Peter H. Sneath, Noel R. Krieg. – Baltimore : Lippincott Williams & Wilkins, 1994. – 816 p.