

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Разработка технологических решений по стабилизации
биохимической очистки сточных вод на ПАО «КуйбышевАзот»

Студент

А.В. Щеголев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент К.В. Беспалова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Консультант

И.Ю. Усатова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Аннотация

Выпускную квалификационную работу выполнил: Щеголев А.В.

Тема выпускной квалификационной работы: Разработка технических решений по стабилизации биохимических процессов очистки сточных вод на ПАО «КуйбышевАзот»

Руководитель: Беспалова К.В.

Целью работы является повышение качества очистки сточных вод за счет стабилизации процесса нитрификации.

Выпускная квалификационная работа изложена на 66 листах, включает 12 таблиц, 9 рисунков, список из 39 используемых источников. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, трех разделов, заключения, списка используемых источников и двух приложений.

В первом разделе проведен теоретический анализ и литературный обзор основных принципов очистки сточных вод с помощью биологических методов, а также сооружений в которых осуществляется аэробное окисление органических загрязнителей.

Во втором разделе была дана общая характеристика ПАО«КуйбышевАзот», характеристика сточных вод на предприятии и общая схема очистки сточных вод.

В третьем разделе был подробно изучен процесс нитрификации, рассмотрен видовой состав аэробных микроорганизмов, проанализированы гидрохимические и биологические показатели процесса нитрификации, предложены методы интенсификации очистки сточных вод аэробным методом. Так же был предложен метод по стабилизации биохимической очистки сточных вод для аэротенков-нитрификаторов.

В последнем разделе были проведены расчеты материального и теплового баланса очистных сооружений, проведен расчет параметров аэротенка-смесителя.

В заключении приведены основные выводы о проделанной работе.

Abstract

The graduate qualification work was performed: Shchegolev A.V.

Topic of graduation qualification work: Development of technical solutions for stabilization of biochemical processes of wastewater treatment at PJSC "KuibyshevAzot"

Scientific Leader: Zagorskaya E.P.

The purpose of the work is to improve the quality of wastewater treatment by stabilizing the nitrification process.

Graduation qualification work is presented on 66 sheets, includes 12 tables, 9 figures, a list of 39 sources used. Graduate qualification work consists of introduction, literary review, three sections, conclusion, list of sources used and two annexes.

In the first section, a theoretical analysis and literary review of the basic principles of wastewater treatment using biological methods, as well as structures in which aerobic oxidation of organic pollutants is carried out, was carried out.

In the second section the general characteristic of PJSC "KuibyshevAzot" was given, the characteristic of waste water at the enterprise and the general scheme of treatment of waste water.

In the third section, the nitrification process was studied in detail, the species composition of aerobic microorganisms was considered, hydrochemical and biological indicators of the nitrification process were analyzed, methods of intensification of waste water treatment by aerobic method were proposed. A method has also been proposed for stabilizing biochemical treatment of waste water for nitrifiers.

In the last section, calculations of material and thermal balance of treatment facilities were carried out, parameters of aerotank-mixer were calculated.

The conclusion contains the main conclusions about the work done.

Содержание

Введение	3
1 Литературный обзор	5
1.1 Источники и виды загрязнений водных ресурсов	5
1.2 Основные принципы биологической очистки сточных вод	7
1.3 Сооружения очистки сточных вод	9
2 Анализ загрязняющих веществ в сточных водах ПАО «КуйбышевАзот» .	13
2.1 Общая характеристика ПАО «КуйбышевАзот»	13
2.2 Характеристика сточных вод ПАО «КуйбышевАзот».....	14
2.3 Анализ существующей схемы очистки сточных вод цеха № 39.....	19
3 Особенности процесса нитрификации	26
3.1 Сущность процесса нитрификации	26
3.2 Видовой состав биоценоза активного ила аэротенка-нитрификатора ..	29
3.3 Гидрохимические и биологические показатели процесса нитрификации.....	33
3.4 Интенсификация процесса нитрификации	40
3.5 Повышение качества очистки сточных вод методом нитрификации	46
4 Расчетная часть	48
4.1 Материальный баланс очистки сточных вод	48
4.2 Тепловой баланс	52
4.3 Расчёт параметров аэротенка-смесителя	54
Заключение	62
Список используемой литературы и используемых источников	63
Приложение А Схема очистных сооружений в ПАО «Куйбышев Азот»	67
Приложение Б Схема усреднителя.....	68

Введение

На территории Тольятти находится множество промышленных предприятий, одной из важнейших задач которых является охрана и защита окружающей среды, снижение количества выбросов и сбросов в живую экосистему, а также уменьшение потребляемых ресурсов.

На любом предприятии используется водный ресурс в производственных процессах, после чего выходит уже загрязненная различными веществами сточная вода. В ходе производства в воду поступает множество веществ различного происхождения, которые влияют на живую и неживую природу. Для того чтобы не допустить к уничтожению экосистем необходимо производить очистку сточных вод от загрязнителей по технологическому регламенту.

На сегодняшний день качество водных ресурсов Куйбышевского водохранилища находится в большой опасности, также происходит большое водопотребление. Необходимо разрабатывать технологии по качественной очистке сточных вод, с использованием ресурсосберегающих технологий и привлечение технических решений наиболее доступных технологий [17].

На производстве чаще всего используется биохимическая очистка сточных вод, в основе которой лежит использование микроорганизмов. Бактерии используют органические загрязняющие вещества в качестве питательных веществ, при этом происходит окисление данных веществ или восстановление [36]. В ходе биологической очистки сточных вод происходит сложный обмен веществ между живыми организмами и стоками. Флоккулированный активный ил состоит из множества видов бактерий, одноклеточных, многоклеточных, червей, грибов и т.д. Это сложная система, в которой нет постоянства, и там происходят сложные взаимоотношения между ними.

В ходе многолетних исследований в области биохимической очистки сточных вод на территории РФ и других стран, создания оптимальных

сооружений для водоочистки, создания математических моделей и методов по стабилизации процессов и технологических параметров, удалось достичь высоких показателей эффективности очистки стоков [7]. Но для дальнейшего развития необходимо совершенствование технологических процессов.

Для того чтобы повысить интенсивность биохимической очистки стоков необходимо прибегать к новым методам, одним из которых является культивация новых видов нитрифицирующих микроорганизмов активного ила в аэрируемых сооружениях.

Целью работы является повышение качества очистки сточных вод за счет стабилизации процесса нитрификации.

Задачи:

1. Проанализировать принцип метода нитрификации в процессе очистки сточных вод на предприятии ПАО «КуйбышевАзот».
2. Провести сравнительный анализ методов по стабилизации биохимической очистки сточных вод.
3. Предложить методы по повышению эффективности работы активного ила на стадии нитрификации.

1 Литературный обзор

1.1 Источники и виды загрязнений водных ресурсов

На урбанизированных территориях происходит образование сточных вод в процессе функционирования промышленных предприятий, жизнедеятельности человека и при другой антропогенной деятельности.

Сточные воды представляют собой воды, образованные в результате бытовой и производственной деятельности человека, которые собираются в специально отведенных местах, а в дальнейшем происходит утилизация загрязняющих веществ из них [11].

При попадании загрязнителей в природные воды происходит нарушение экосистем. Данные факторы ведут к проблемам использования вод для хозяйственно-питьевых, рыбохозяйственных и сельскохозяйственных нужд. При неправильной очистке сбрасываемых сточных вод реки и озера могут стать источниками инфекционных заражений.

Вещества, которые находятся в данных стоках можно разделить на три основные группы: минеральные, органические и биологические загрязнители.

1) Минеральные загрязнители включают в себя такие вещества как: песок, глина, шлаки, растворы солей и их эмульсия, кислота, щелочь, минеральные нефтепродукты и другие неорганические соединения [4].

Данные вещества уничтожают биоценозы живых организмов в данных водах, а также нарушают их физико-химические и органолептические свойства. Если даже вещества сбрасываемых вместе с токами не имеют токсического действия, то они могут вызывать заболачивание водоемов.

Наиболее опасными токсическими действиями обладают соединения ртути и кадмия, которые образуются на предприятиях, производящих пестициды, и некоторых других предприятиях [1]. Также со стоками в

окружающую среду поступают соединения, которые не могут разлагаться биологическим методом. Таким образом, микроорганизмы не могут их окислять, вследствие чего они накапливаются и вызывают изменения в составе природных вод. Нерастворимые вещества проникают в биологические системы, которые накапливаются в трофических цепях [2].

2) Органические загрязнители включают в себя такие соединения как: смолы, фенолы, красители, спирты, альдегиды, нафтеновые кислоты, органические загрязнители с соединениями серы и хлора, пестициды, поверхностно активные вещества (ПАВ) и так далее.

Отрицательным влиянием обладают нефтяная продукция, которая образует на поверхности воды пленку, не пропускающую кислород, и образуя токсичные отложения на дне водоемов. При содержании в воде даже небольшой концентрации порядка 0,2-0,5 мг/л, очистить воду с помощью хлорирования и фильтрования практически невозможно, остается неблагоприятный запах [44].

Серьезное отрицательное воздействие также оказывают ПАВ, которые имеют сильные антисептические свойства, затрудняющие размножение организмов. На сегодняшний день наиболее часто встречаются соединения поверхностно активных веществ, которые образуют на поверхности вод стойкую пену, которая практически не поддается биохимическому окислению. Если в воде содержится даже небольшое количество поверхностно активных веществ, растительные покровы практически не произрастают.

3) К биологическим загрязнителям относятся бактерии и вирусы, которые являются источниками инфекций и возбудителями заболеваний. Данные микроорганизмы попадают в окружающую среду из бытовых сточных вод и некоторых химических предприятий. Если данную воду использовать в питьевых целях, то возможные следующие заболевания: холера, инфекционный гепатит, дизентерия, брюшной тиф, гельминтоз.

К другим видам загрязнения окружающей среды относится сброс сточных вод с высокой температурой от энергетических установок, где вода используется для отвода избыточного тепла. Это вызывает уменьшение в природных водах количество растворенного кислорода, что неблагоприятно сказывается на размножении организмов и растительность. Также вызывает минерализацию соединений содержащихся в воде.

Количество загрязняющих веществ в водоемах зависит от количества сточных вод и растворенных в них веществ зависит от проводимых мероприятий по охране окружающей среды.

1.2 Основные принципы биологической очистки сточных вод

В сточных водах на сегодня содержится множество различных загрязняющих веществ. Чтобы не допустить экологической катастрофы необходимо производить очистку до необходимых показателей. Для этого были разработаны следующие методы деградации загрязнителей:

- химические методы;
- физико-химические;
- механические;
- биологические.

Наибольшее распространение получил метод биологической очистки сточных вод. Это объясняется тем, что данный метод является экономически выгодным и позволяет осуществлять очистку сточных вод от широкого круга загрязнителей с низкими эксплуатационными затратами и без необходимости приобретения дорогостоящих и редких реагентов [29]. Кроме того, при использовании метода биологического метода не образуются опасные отходы.

Метод биологической очистки представляет собой использование при очистке различных видов микроорганизмов для превращения органических веществ в неорганические.

Множество различных видов микроорганизмов, обитающих во всех средах биосферы, способствуют очистке окружающей среды от загрязнителей.

Одним из важнейших свойств бактерий заключается в окислении одних веществ в другие, даже для органических веществ, содержащихся в воде. Данные превращения веществ происходят благодаря химическим реакциям с использованием катализаторов белкового происхождения – ферментов.

Ферменты – это органические вещества, образуемые в ходе жизнедеятельности микроорганизмов.

При создании благоприятных условий микроорганизмы делятся, увеличиваются в размерах, окисляют органические вещества. Такие соединения выступают в качестве питательных веществ, после чего микроорганизмы выделяют конечные продукты в виде продуктов жизнедеятельности.

Это свидетельствует о важности микроорганизмов для функционирования всей экосистемы, а также в деятельности человека по вопросам очистки сточных вод и поддержания хорошей экологической обстановки [41].

Окислительные процессы органических веществ в зависимости от вида бактерий и создаваемых условий разделяются на две основные группы – аэробные и анаэробные. По этим принципам существует два метода биохимической очистки сточных вод.

При аэробном методе используются аэробные микроорганизмы, которым для жизнедеятельности необходим кислород. При анаэробном методе кислород не требуется.

Реакции, протекающие с использованием кислорода, называются биохимическим окислением.

Наиболее ярким примером использования биологических методов является применение микроорганизмов на очистных сооружениях, при этом преобладающую роль играют аэробные методы очистки.

Например, химические предприятия используют микроорганизмы для очистки стоков от загрязняющих веществ, создавая среду и используя определённые виды организмов для управления процессом.

1.3 Сооружения очистки сточных вод

На данный момент наибольшее распространение получил метод биохимической очистки сточных вод аэробным способом.

Применение данного метода очистки на предприятиях предполагает использование очистных сооружений, все множество которых можно разделить на следующие типы:

- биологические пруды;
- аэротенки;
- биофильтры с биопленкой, находящейся на неподвижном субстрате.

Биологические пруды представляют собой искусственные водоёмы, имеющие глубину порядка 0,5-1 м, в которые помещают микроорганизмы для очистки сточных вод от загрязнителей, но процесс очистки напоминает больше естественные процессы самоочистки. Прогрев происходит за счет естественного источника, солнца.

Наибольшая эффективность очистки происходит в летний период. Таким образом, бактерии кишечной палочки уничтожаются с эффективностью 99%. В таких прудах происходит снижение окисляемости на 90%, а содержание аммонийного и органического азота уменьшается на 97% [8].

Аэротенк – это очистные сооружения, использующие активный ил в качестве окислителя органических веществ. Они изготавливаются из железобетона и имеют вид круглых или прямоугольных бассейнов, глубина которых составляет не более 3-6 метров [35].

Существует три основных вида аэротенков по принципу подачи сточной воды в сооружение на очистку [18]:

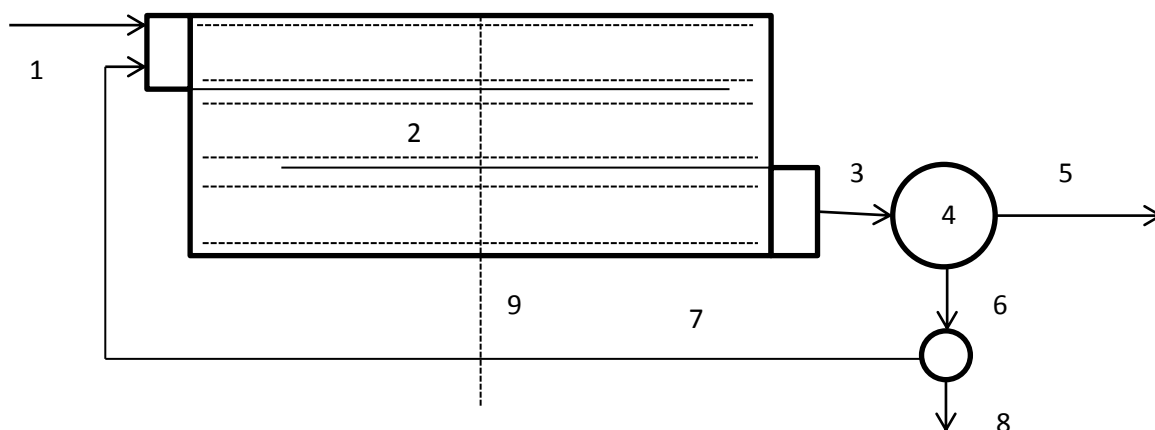
- аэротенк-вытеснитель, данное сооружение рассчитано на подачу сточной воды с одной стороны и выводу с другой стороны;

- аэротенк с неравномерным рассредоточением жидкости, сооружения с данной конструкцией осуществляют подачу сточной воды с нескольких точек, и после определенного времени очистки выводит через патрубки;

- аэротенк-смеситель, в данном сооружении подача сточной воды и вывод происходит одновременно.

Аэротенки-вытеснитель имеет вид железобетонного бассейна прямоугольной формы открытого типа, на дне которого находятся фильтросные трубы, осуществляющие принудительную аэрацию. Данные сооружения имеют два, три или четыре коридора. Аэротенки имеют рабочую глубину не менее трех метров.

Общая схема работы аэротенка-вытеснителя представлена на рисунке 1.



1 — сточная вода после первичных отстойников; 2 — аэротенк;
3 — иловая смесь из аэротенков; 4 — вторичный отстойник; 5 — очищенная вода; 6 — иловая камера; 7, 8 — циркуляционный и избыточный активный ил; 9 — воздух из воздуходувок

Рисунок 1 – Схема работа аэротенка-вытеснителя

Аэротенк с неравномерным рассредоточением жидкости (представлен на рисунке 2). Данное сооружение применяется там, где необходимо очистить сточные воды с растворенными в ней быстро окисляемыми

соединениями и в больших концентрациях, но перед биохимической очисткой необходимо данные стоки разбавить чистой водой. Распределение жидкости производится по всей длине сооружения, перемешивание осуществляется возвратно поступательным методом с помощью кислорода.

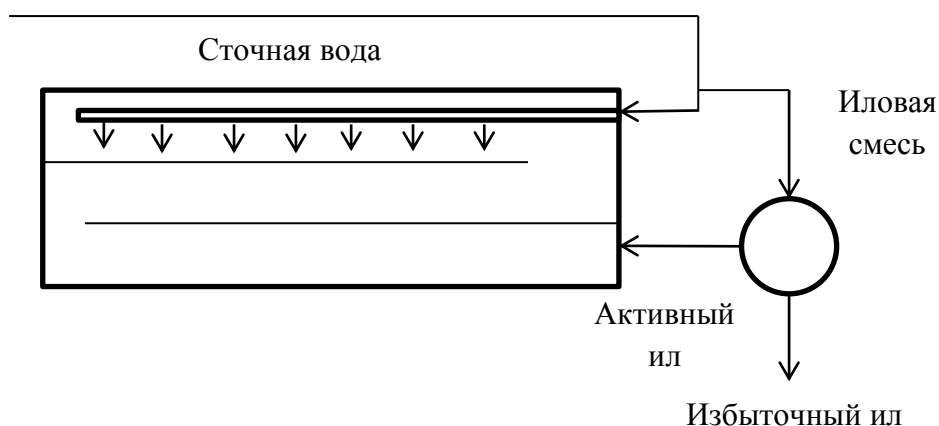


Рисунок 2 – Схема аэротенка с рассредоточенной подачей сточной жидкости

Аэротенк-смеситель имеет ряд преимуществ по сравнению с остальными аэротенками: очистка сточных вод с высокой концентрацией органических веществ, распределение кислорода по всему объему аэротенка, постоянная скорость окислительных процессов органических веществ при постоянной концентрации ила и при постоянном температурном режиме.

Схема работы аэротенка-смесителя представлена на рисунке 3.

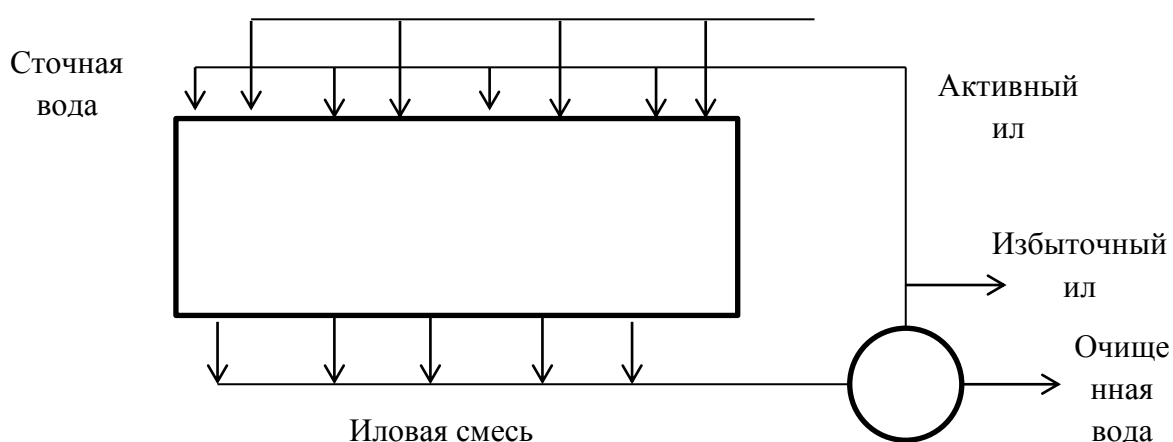


Рисунок 3 – Схема работы аэротенка-смесителя

Биофильтры с биопленкой.

Для очистки сточных вод используют не только аэротенки, но и очистные сооружения с фиксированной биомассой. В данной системе растворенные органические загрязнители контактируют с активным илом, где микроорганизмы находятся на специальных носителях [38].

Биофильтрами называют такие сооружения, где происходит распределение сточной воды с помощью форсунок на слой из твердой раздробленной породы. При орошении фиксированных сред водой, на них образуются тонкая плёнка из микроорганизмов [14].

В состав биопленки входят в основном бактерии и грибы, которые поглощают в качестве пищи содержащиеся в стоках органические вещества. При прохождении слоя из гравия, который покрыт биопленкой, происходит очистка стоков от загрязнителей с образованием углекислого газа.

Таким образом, были изучены источники загрязняющих веществ, оказывающие негативное влияние на водные ресурсы. Также были рассмотрены основные принципы метода биологической очистки сточных вод. Изучены основные типы сооружений очистки сточных вод, использующие в своей работе аэробный способ метода биологической очистки. Приведены примеры разных видов аэротенков по способу подачи иловой массы в очистное сооружение.

Было выяснено, что наиболее эффективны и экономически выгодны очистные сооружения-аэротенки.

2 Анализ загрязняющих веществ в сточных водах ПАО «КуйбышевАзот»

2.1 Общая характеристика ПАО «КуйбышевАзот»

В рамках данной работы проведена оценка действующей системы очистки сточных вод на промышленном предприятии. В качестве объекта анализа выбрано одно из ведущих химических предприятий страны ПАО «КуйбышевАзот».

ПАО «КуйбышевАзот» расположено в городе Тольятти и является одним из крупнейших предприятий химической промышленности России.

В 1961 году начато строительство «Куйбышевского азототукового завода» (КАТЗ). В 1966 году предприятие начало полномасштабную работу. Официальной датой открытия завода считается 23 августа 1966 года.

В 1975 году было создано объединение предприятий под названием «КуйбышевАзот», куда вошли КАТЗ, а также «Тольяттинский азотный завод» (ТоАЗ), «Азотреммаш», «Трансаммиак». В 1981 году предприятия стали самостоятельными юридическими лицами, а в 1992 году было создано акционерное общество «КуйбышевАзот».

В настоящее время ПАО «КуйбышевАзот» входит в пятерку крупнейших предприятий химической промышленности России, а также занимает 200 место в рейтинге РБК «500 крупнейших компании России» [32].

Предприятие является ведущим производителем капролактама в Российской Федерации и странах СНГ. Капролактама является синтетическим продуктом для создания волокон, полиамидов, пластмассы для текстильной промышленности и материалов, используемых в автомобильном производстве и на предприятиях обрабатывающей промышленности. Кроме того ПАО «КуйбышевАзот» занимают лидирующее положение по производству полиамида-6 в России и Восточной Европе.

Мощность производства капролактама и полиамида-6 составляет более 200 тысяч тонн в год каждого вида продукции.

Другим важным направлением деятельности предприятия является производство аммиака, азотных удобрений и технологических газов.

Наиболее важными векторами развития ПАО «КуйбышевАзот» являются уменьшение количества потребляемых ресурсов, природоохранные мероприятия и снижение количества образующихся отходов.

Подтверждением практической реализуемости и действенности стратегии развития предприятия являются данные о том, что в период с 2000 по 2014 годы производство продукции выросло в 1,8 раза, а образование выбросов в атмосферу снизилось в 1,9 раза, сброс в водные ресурсы загрязнений снизился в 4,4 раза.

Для этого были реализованы мероприятия по модернизации производства и внедрению сооружений с энерго- и ресурсосберегающими технологиями, в которых сведено к минимуму образование отходов. При проектировании и реализации новых проектов учитываются экологические требования.

2.2 Характеристика сточных вод ПАО «КуйбышевАзот»

При производстве продукции на ПАО «КуйбышевАзот» используется вода для технических процессов, химических реакций и охлаждения агрегатов. В ходе этого в сточную воду поступает множество загрязнителей.

Основными цехами-загрязнителями производственных вод на предприятии являются:

- цех № 3 (производство аммиачной селитры);
- цехи № 22, 35 (производство циклогексанона);
- цех № 23 (производство кальцинированной соды)
- цехи № 24, 37 (производство капролактама)
- цех № 25 (производство сульфата аммония);

- цех № 38 (производство гидроксиламинсульфата).

В цех № 39 из производств на очистку поступают два потока КСП (конденсат сокового пара) и ВСТ (вода сточная). В таблице 1 приведены основные характеристики и химические показатели сточных вод ПАО«КуйбышевАзот» [31].

Таблица 1 – Характеристики и химические показатели сточных вод ПАО«КуйбышевАзот»

Вид стока	Цех, из которого поступают загрязненные стоки	Показатели стока, обязательные для проверки в цехе	Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями в цехе № 39
Аммоний содержащий сток (КСП)	цех №25	pH 9,0÷11,0 Аммоний-ион н/б 400 мг/дм ³ ХПК н/б 1000 мг/дм ³ Капролактам не более 100 мг/дм ³	pH н/б 11 N-NH ₄ н/б 400 мг/дм ³ ХПК н/б 340 мгО/дм ³ N-NO ₃ н/б 100 мг/дм ³ Сульфаты н/б 500 мг/дм ³ Капролактам н/б 0,78 мг/дм ³ Взвешенные вещества н/б 300 мг/дм ³ БПК ₅ н/б 200 мгО/дм ³
	цех №37	pH 9,0÷11,0 Аммоний-ион н/б 600 мг/дм ³ ХПК н/б 1000 мг/дм ³ Капролактам не более 100 мг/дм ³	pH н/б 11 N-NH ₄ н/б 400 мг/дм ³ ХПК н/б 340 мгО/дм ³ N-NO ₃ н/б 100 мг/дм ³ Сульфаты н/б 500 мг/дм ³ Капролактам н/б 0,78 мг/дм ³ Взвешенные вещества н/б 300 мг/дм ³ БПК ₅ н/б 200 мгО/дм ³
	цех №24	pH 3,0÷9,0 ХПК н/б 5000 мг/дм ³ Капролактам н/б 20000 мг/дм ³ Трихлорэтилен н/б 250 мг/дм ³	pH н/б 11 N-NH ₄ н/б 400 мг/дм ³ ХПК н/б 340 мгО/дм ³ N-NO ₃ н/б 100 мг/дм ³ Сульфаты н/б 500 мг/дм ³ Капролактам н/б 0,78 мг/дм ³ Взвешенные вещества н/б 300 мг/дм ³ БПК ₅ н/б 200 мгО/дм ³
	цех №3	pH 6,5÷8,5 Азотная кислота н/б 400 мг/дм ³ Аммиак н/б 100 мг/дм ³ Температура не выше 40 °С Карбамид н/б 40 мг/дм ³ Нефтепродукты н/б 2,257 мг/дм ³	pH н/б 11 N-NH ₄ н/б 400 мг/дм ³ ХПК н/б 340 мгО/дм ³ N-NO ₃ н/б 100 мг/дм ³ Сульфаты н/б 500 мг/дм ³ Капролактам н/б 0,78 мг/дм ³ Взвешенные вещества н/б 300 мг/дм ³ БПК ₅ н/б 200 мгО/дм ³

Продолжение таблицы 1

Вид стока	Цех, из которого поступают загрязненные стоки	Показатели стока, обязательные для проверки в цехе	Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями в цехе № 39
Нитрат содержащий сток (ВСТ)	цех №38	pH 3,0÷9,0 Аммоний-ион н/б 64 мг/дм ³ Азотная кислота н/б 30000 мг/дм ³	pH н/м 2 N-NH ₄ н/б 20 мг/дм ³ N-(NO ₃ + NO ₂) доза в течение 2-х часов не более 3000, среднее 1660 мг/дм ³ ХПК н/б 10000 мгО/дм ³ Капролактам н/б 100 мг/дм ³ Циклогексанол н/б 20 мг/дм ³ Циклогексанон н/б 20 мг/дм ³ Смолы н/б 100 мг/дм ³ Взвешенные вещества н/б 300 мг/дм ³ БПК ₅ 1000÷6000 мгО/дм ³
	цех №23	pH 9,0÷11,0 ХПК н/б 5000 мг/дм ³ Азотная кислота н/б 500 мг/дм ³	pH н/м 2 N-NH ₄ н/б 20 мг/дм ³ N-(NO ₃ + NO ₂) доза в течение 2-х часов не более 3000, среднее 1660 мг/дм ³ ХПК н/б 10000 мгО/дм ³ Капролактам н/б 100 мг/дм ³ Циклогексанол н/б 20 мг/дм ³ Циклогексанон н/б 20 мг/дм ³ Смолы н/б 100 мг/дм ³ Взвешенные вещества н/б 300 мг/дм ³ БПК ₅ 1000÷6000 мгО/дм ³
	цех №24	pH 3,0÷9,0 ХПК н/б 5000 мг/дм ³ Капролактам н/б 20000 мг/дм ³ Трихлорэтилен н/б 250 мг/дм ³	pH н/м 2 N-NH ₄ н/б 20 мг/дм ³ N-(NO ₃ + NO ₂) доза в течение 2-х часов не более 3000, среднее 1660 мг/дм ³ ХПК н/б 10000 мгО/дм ³ Капролактам н/б 100 мг/дм ³ Циклогексанол н/б 20 мг/дм ³ Циклогексанон н/б 20 мг/дм ³ Смолы н/б 100 мг/дм ³ Взвешенные вещества н/б 300 мг/дм ³ БПК ₅ 1000÷6000 мгО/дм ³

Продолжение таблицы 1

Вид стока	Цех, из которого поступают загрязненные стоки	Показатели стока, обязательные для проверки в цехе	Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями в цехе № 39
Нитрат содержащий сток	цех №37	pH 9,0÷11,0 Аммоний-ион н/б 600 мг/дм ³ ХПК н/б 1000 мг/дм ³ Капролактам не более 100 мг/дм ³	pH н/м 2 N-NH ₄ н/б 20 мг/дм ³ N-(NO ₃ + NO ₂) доза в течение 2-х часов не более 3000, среднее 1660 мг/дм ³ ХПК н/б 10000 мгО/дм ³ Капролактам н/б 100 мг/дм ³ Циклогексанол н/б 20 мг/дм ³ Циклогексанон н/б 20 мг/дм ³ Смоли н/б 100 мг/дм ³ Взвешенные вещества н/б 300 мг/дм ³ БПК ₅ 1000÷6000 мгО/дм ³
	цех №22	pH 5,0÷11,0 ХПК н/б 5000 мг/дм ³	pH н/м 2 N-NH ₄ н/б 20 мг/дм ³ N-(NO ₃ + NO ₂) доза в течение 2-х часов не более 3000, среднее 1660 мг/дм ³ ХПК н/б 10000 мгО/дм ³ Капролактам н/б 100 мг/дм ³ Циклогексанол н/б 20 мг/дм ³ Циклогексанон н/б 20 мг/дм ³ Смоли н/б 100 мг/дм ³ Взвешенные вещества н/б 300 мг/дм ³ БПК ₅ 1000÷6000 мгО/дм ³
	цех №35	pH 5,0÷11,0 ХПК н/б 5000 мг/дм ³	pH н/м 2 N-NH ₄ н/б 20 мг/дм ³ N-(NO ₃ + NO ₂) доза в течение 2-х часов не более 3000, среднее 1660 мг/дм ³ ХПК н/б 10000 мгО/дм ³ Капролактам н/б 100 мг/дм ³ Циклогексанол н/б 20 мг/дм ³ Циклогексанон н/б 20 мг/дм ³ Смоли н/б 100 мг/дм ³ Взвешенные вещества н/б 300 мг/дм ³ БПК ₅ 1000÷6000 мгО/дм ³

Как можно видеть из таблицы параметры стоков контролируются, как в самих производствах, так и в цехе очистки сточных вод (цех № 39).

В таблице 2 указаны загрязняющие вещества, которые влияют на окружающую среду и их класс опасности.

Таблица 2 – Класс опасности и влияние на окружающую среду ПАО «Куйбышев Азот»

Наименование вещества	Класс опасности	Влияние на окружающую среду и организм человека
1 Азот аммонийный (N-NH ₄)	3	Влияние на среднесуточную систему. Имеют тератогенный и мутационный характер. Понижают биологическую ценность продукции. Пагубно влияют на функционирование экосистемы
2 Азот нитритный (N-NH ₂)	3	
3 Азот нитратный (N-NH ₃)	2	
4 Нефтепродукты	3-4	Повышение температуры верхнего слоя воды. Накопление в донных осадках. Уменьшение содержания кислорода в воде. Болезни связанные с эндокринной системой
5 Ортофосфорная кислота (H ₃ PO ₄)	2	Болезни печени, дерматит, конъюнктивит. Заболачивание водоема
6 Фосфор	2	Вызывает размножение сине-зеленых водорослей. Вызывает дерматологическое заболевание, повреждения печени и почек.
7 Капролактam (C ₆ H ₁₁ NO)	3	Среднее воздействие на организм. Воздействие на кожу. Имеет горючие свойства.
8 Циклогексанол	3	Концероген. Имеет токсикологическое воздействие на гидробионтов.
9 Циклогексанон	3	
10 Сульфаты	3	Ухудшение состояния экосистем.

Данные по концентрации загрязняющих веществ в сточных водах предприятия представлены в таблице 3 [31].

Таблица 3 – Концентрация веществ в поступающих на НДФ сточных водах

Наименование показателей	Концентрация загрязнений, мг/дм ³
pH	6,5÷8,5
Азот аммонийный, не более	6,0
Азот нитратный, не более	10,0
Азот нитритный, не более	1,0
ХПК, не более	300,0
Фосфор, не более	6,0
Сульфаты, не более	500,0
Циклогексанол, не более	15,0
Циклогексанон, не более	10,0
Капролактam, не более	15,0
Взвешенные вещества, не более	50,0
БПК ₅ , не более	25,0

В цехе № 39 производится очистка производственной воды, из которой удаляются органические и неорганические вещества. Вода возвращается в производственный цикл после удаления химзагрязнения. Часть стоков поступает на ВОЦ (водооборотный цикл), большая часть сточных вод отправляется на ООО «Тольяттикаучук» для доочистки от растворенных загрязнителей.

В некоторых случаях в зависимости от ситуации, сточная вода с установки нитриденитрификации направляются в регулируемую емкость «КОПАНЬ».

Качество сточных вод постоянно подвергается проверке на химзагрязняющие вещества (концентрация нормируемых загрязнений), которые должны соответствовать проекту, разработанному для очистных сооружений.

Контроль производственных стоков осуществляется с помощью автоматических приборов, которые передают данные на пульт управления цеха № 39. Лаборатории осуществляют заборы на содержание загрязняющих веществ и ведут учет потоков с каждого цеха.

Далее необходимо рассмотреть действующую на ПАО «КуйбышевАзот» схему очистки сточных вод.

2.3 Анализ существующей схемы очистки сточных вод цеха № 39

В данной работе была рассмотрена схема очистки на примере деятельности цеха № 39, основной задачей которого является переработка органических и неорганических веществ в составе сточных вод при производстве капролактама.

Очистка производится на установке нитриденитрификации (НДФ). С цехов производства капролактама, с помощью технологии биологической очистки сточных вод нитриденитрификации азотных соединений. Данная очистная установка была введена в эксплуатацию в 1989 году.

Проектная мощность данной установки составляет:

- 543,631 т/год – аммонийно-азотные загрязнители;
- 1629,1775 т/год – нитратно-азотные загрязнители;
- 2216,300 т м³/год или 6072 м³/сут – количество перерабатываемых

промышленных стоков.

Установка нитриденитрификации при производстве капролактама работает 365 дней в году.

Мощность установки, которую удалось достигнуть:

- 514,7 т/год – аммонийно-азотные загрязнители;
- 731,1 т/год – нитратно-азотные загрязнители;
- 1724,000 тм³/год – количество перерабатываемых стоков.

Технологическая схема установки нитриденитрофикации производства капролактама имеет два потока сточных вод К-7 (КСП – конденсат сокового пара) и К-13 (ВСТ – вода сточная).

Основная функция данного сооружения состоит в минерализации органической составляющей в промышленных стоках с помощью биохимических процессов. При этом происходит процесс окисления азота аммонийного до нитрата. Далее происходит восстановление нитратов до свободного азота в сооружении денитрификатора в присутствии гетеротрофных бактерий, которые получают кислород при окислении нитритов до нитратов.

В 1999 году была проведена модернизация очистных сооружений, проектировщиком и разработчиком которой являлось ОАО «Ростовский Водоканалпроект».

Основные характеристики проекта «Мероприятия по возврату очищенных химгрязных промстоков в промводоснабжение завода»:

- модернизация внутриплощадочная канализации;
- реконструкция и расширение сооружений НДФ;
- сооружения обработки осадка.

Производительность сооружений по проекту:

- химзагрязненная сточная вода – 6072 м³/сут, 2216,300 тм³/год;
- избыточный ил - 500 м³/сут.

Общая схема очистных сооружений ПАО «КуйбышевАзот» представлена в Приложении А.

Ниже рассмотрен порядок очистки сточных вод на предприятии методом нитрификации согласно действующему регламенту.

Все сточные воды поступают по трубопроводам находящимся на эстакадах от цехов производящих капролактамы и цеха № 3.

Через трубопровод К-7 аммонийно-содержащие сточные воды от корпусов 714, 909, 914 подходят к приемной камере корпуса 2021. Остальные стоки, поступающие из цеха № 3, так же проходят по трубопроводу К-7 в цех №39.

Если стоки, поступающие в цех № 39, имеют концентрацию загрязняющих веществ, превышающую допустимые нормы технологического режима по линии К-7, то эти стоки направляются в аккумулирующую емкость 2032/2.

Для добавления реагентов существуют трубопроводы, которые так же проложены по эстакадам ИБ-1, ИБ-3, ИБ-9:

- с цеха № 11 подведен трубопровод с углекислым газом, который подведен к корпусу 2029;
- от цеха № 35 идет трубопровод К-18 через, который в корпус 2029 поступает водно-щелочные стоки;
- трубопровод, который проведен от корпуса 916, подходит к корпусу 2030 к специальным емкостям, перекачивается насосом далее к корпусу 2029;
- от корпуса 2030 проходит трубопровод к корпусу 2029, от которого поступаю стоки, содержащие ортофосфорную кислоту.

При подаче реагентов через трубопроводы подаются к специальным насосам, осуществляющие гидравлическое перемешивание в корпусах 2024, 2022. Так же по эстакадам проложены трубопроводы подающие воздух,

воздух технологически сжатый, пар, теплофикационные воды и спутниковый обогрев.

Сточная вода, содержащая в своём составе соли аммония, проходит водоподготовку и очистку по следующей схеме:

- приемная камера корпус 2021;
- распределительный лоток;
- усреднитель;
- контрольные емкости корпус 2022;
- насосы в корпусе 2029;
- нитрификатор корпус 2025;
- вторичный отстойник 2026;

Сточные воды КСП поступают в приемную камеру корпус 2021. После чего перекачиваются в усреднитель корпус 2021, каналы которого находятся ниже уровня приемных камер, они имеют одинаковую конструкцию. В усреднителе стоки перемешиваются. Таким образом, нивелируются высокие показатели ХПК, выравниваются значения рН и других показателей. Общая схема усреднителей изображена в приложении Б. Сброс осуществляется с верхнего лотка через выпускные отверстия. Отверстия для спуска были специально рассчитаны на потоки поступающих стоков. Загрязнённые сточные воды протекают с различной скоростью через каналы и дальше поступают в нижний лоток. Этот лоток в своем основании имеет три окна для прохождения воды, после чего сточная вода в контрольные емкости 2022.

Вокруг усреднителя имеется аккумулирующий резервуар. Который соединяется трубопроводами со всеми окнами приемной камеры, перекрытие которых осуществляется арматурными задвижками из корпусов 2021.

В результате усреднительная камера с помощью различной скорости потока смешивает сточную воду, приводя к средним значениям загрязнения при аккумуляции их по расходу.

Сточная вода, которая прошла процесс усреднения, поступает с нижнего лотка 2021 через специальные выпуски в две контрольные емкости

корпуса 2022. Там находится три контрольных емкости. Контрольные камеры предназначены для предварительной подготовки сточных вод к биохимической очистке в нитрификаторе 2025. По технологическому регламенту одна камера заполняется сточными водами. Во второй камере стоки проходят подготовку для подачи в корпус 2025. По результатам анализа в них добавляются реагенты: сода, для выравнивания pH и фосфорная кислота, как биогенное вещество для питания бактерий активного ила. В камерах происходит постоянное перемешивание, после чего стоки дальше перекачиваются для биологической очистки. Сточная вода из третьей камеры прошедшие подготовку с результатами регламентированных показателей откачиваются в нитрификатор. Таким образом, в корпусе 2022 происходит следующий режим работы: в первой камере происходит заполнение стоками, во второй проводится процесс подготовки воды, а в третьей происходит заключительный процесс.

Чтобы подготовить стоки, содержащие соединения аммония, необходимо правильно скорректировать уровень pH, концентрацию бикарбонатной щёлочности и фосфора. Для этого используется углекислый газ, раствор соды и ортофосфорной кислоты. Данные реагенты вводятся в стоки с помощью гидроперемешивающих устройств.

Если при проведении контроля имеются удовлетворительные показатели, сточная вода дальше поступает в нижний лоток 2022, где с помощью насосов перекачивается в нитрификатор 2025.

При процессе нитрификации происходит окисление в присутствии воздуха от аммонийного азота до нитритов и нитратов, при жизнедеятельности нитрифицирующих микроорганизмов. Процесс разделяется на две стадии, одна из стадий которого является нитрификация аммония до нитрита, вторая стадия заключается в окислении нитрита до нитрата. Для лучшей производительности среда должна иметь pH 7-9, но так же возможно и при 6-7.

Нитрификатор 2025 [31]. Аммоний-содержащие сточные воды, поступают в 3-х секционное сооружение, которое состоит из 3-х коридоров, Сооружение имеет железобетонное дно и стены из бетонных панелей. Рабочая мощность составляет 6420 м3.

На рисунке 4 представлена общая схема нитрификатора и отстойников.

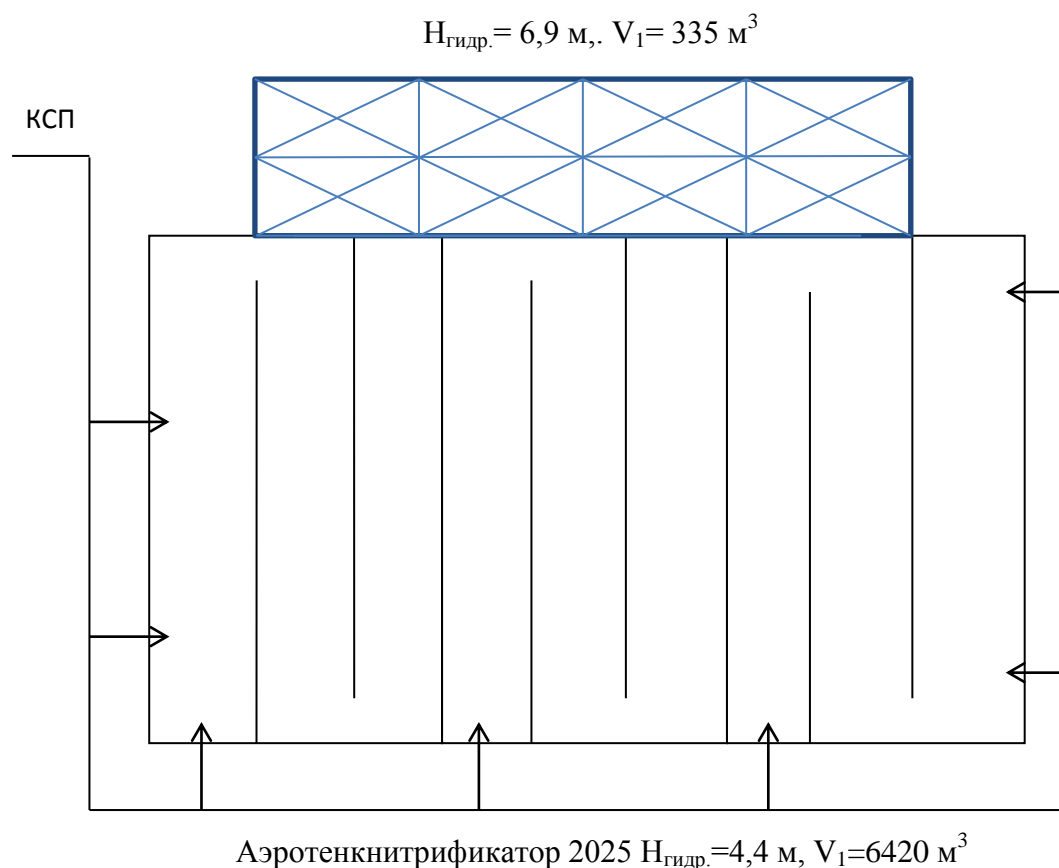


Рисунок 4 – Нитрификатор корпус 2025 и отстойники 2026

Все секции нитрификатора работают в автономном режиме и могут отключаться по отдельности на ремонт. Это не нарушает общего процесса производства. В коридорах аэротенка имеется специальная система, установленная на дне. Она осуществляет подачу кислорода по специальным перфорированным трубам. Фильтросные трубы установлены параллельно по всей длине или же используются ряд эрлифтов. Аэрация осуществляется сжатым воздухом, который подготавливается в корпусе 2030. Давление

создают с помощью турбокомпрессоров. Далее он разводится с помощью коллекторов на сооружения биологической очистки.

Стоки после нитрификации собираются в специальный лоток 2025, где регулицию осуществляют с помощью заслонок. После чего выпуск поступает в верхний лоток вторичного отстойника 2026/1-5.

В отстойнике 2026 происходит разделение нитрификационной смеси от активного ила. С помощью полупогружной перегородки осуществляют направление иловой смеси для дальнейшего осаждения. В дальнейшем, когда иловая смесь оседает в конической части, с помощью эрлифтов ее перекачивают в иловую камеру корпуса 2025.

При продолжительном отстаивании ил может слежаться в конической части корпуса, его периодически продувают с помощью барботажной системы, установленной в нижней части отстойника.

Для снижения уровня химической потребности кислорода (ХПК) внесены изменения в технологию очистки с использованием одной секции корпуса 2025 и двух отстойников 2026. Специальный активный ил применяется для окисления избыточной органики. При сильной нагрузке возможно вспухание ила, препятствующее очистке стоков.

Сточная вода, прошедшая нитрификацию поступает, в нижний лоток 2026, через который проходит дальнейшее распределение потоков согласно регламенту.

Выводы по разделу

В данном разделе рассмотрена общая характеристика ПАО «КуйбышевАзот», а также представлены основные характеристики сточных вод, образующихся на предприятии. Описаны объемы и виды загрязняющих веществ, попадающих в воду в процессе производства. В работе описана схема очистки сточных вод, поступающих с линии КСП. Подробно рассмотрен регламент очистки стоков методом нитрификации, поступающих по трубопроводу К-7.

3 Особенности процесса нитрификации

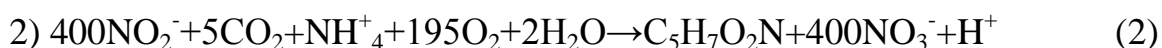
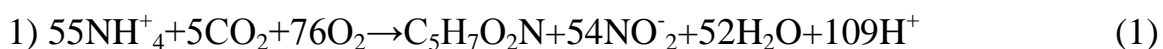
3.1 Сущность процесса нитрификации

Как показал анализ, проведенный во 2 разделе работы, в структуре загрязнителей сточных вод значительное место занимают аммоний-содержащие загрязнители.

Для очистки стоков от данного вида загрязнителей используют метод нитрификации, позволяющий удалять аммоний-содержащие вещества из воды с помощью автотрофных микроорганизмов-нитрификаторов, которые в ходе жизнедеятельности используют в виде питательных веществ неорганический углерод: углекислоту, карбонаты, бикарбонаты.

Процесс нитрификации включает в себя две стадии. На первой стадии микроорганизмы рода *Nitrosomonas* в ходе биохимических реакций окисляют аммонийный азот до нитритов. Данные бактерии развиваются на таких субстратах как: аммонийный азот, мочевины, мочевины, гуанин. На второй стадии происходит окисление с помощью бактерий рода *Nitrobacter* нитритов до нитратов [37].

Общая схема протекания процесса нитрификации записывается с помощью двух химических реакций:



Для процесса биохимической очистки методом нитрификации наибольшее внимание уделяется на достаточную концентрацию бактерий-нитрификаторов. В активном иле на долю нитрифицирующих бактерий приходится до 2,5% от всей массы организмов, абсолютная величина составляет 55 мг/л [15].

Прирост микроорганизмов при процессе нитрификации примерно равен 0,17 мг организмов на 1 мг окисленного азота, преобладающими бактериями являются *Nitrosomonas* [40]. На окисление загрязнителей до нитратов приходится 98% от общего количества потребляемых веществ, остальное количество приходится на создание новой клеточной структуры микроорганизмов.

Если в воде содержится большое количество органических веществ, это может вызвать торможение в развитие нитрифицирующих бактерий. Данная проблема возникает по причине, того что бактерии-нитрификаторы не могут поглощать азот, который был использован гетеротрофными бактериями. Гетеротрофные микроорганизмы также поглощают кислород в ходе химических реакций, который необходим для бактерий нитрификаторов.

В качестве дополнительного источника кислорода бактерии-нитрификаторы могут потреблять гидрокарбонаты (HCO_3), за счет этого образуется избыток угольной кислоты (H_2CO_3), вследствие чего водородный показатель (рН) в сточной воде становится низким. На степень понижения рН влияет величина щелочности воды. На миллиграмм окисляемого азота в среднем приходится 8,7 миллиграмм щелочности. Для того чтобы провести реакцию нитрификации в аэротенке также необходимо следовать дополнительным условиям по расходу воздуха, на 1г окисленного азота приходится 4,6 мг кислорода [28].

Гетеротрофные микроорганизмы развиваются быстрее, чем автотрофные, осуществляющие процесс окисления органических загрязнителей, таким образом, если окисление органических веществ и нитрификация происходит в одном сооружении, необходимо увеличить время на очистку сточных вод или снизить органическую нагрузку на ил.

По скорости прироста нитрифицирующих микроорганизмов определяют минимальный возраст активного ила в сооружениях очистки, если бактерии имеют возраст ниже минимального, их вместе с избыточным илом перекачивают в иловые камеры.

Очистка методом нитрификации применяется в аэротенках, при этом в сточных водах содержание разных форм азота напрямую зависит от технических характеристик очистных сооружений.

Используя классическую схему очистки сточных вод, происходит полная биологическая очистка, но только частичная нитрификация. Таким образом, осуществляя нагрузку равную 500 мг БПК₅ на один грамм беззольного вещества ила за сутки, содержание аммонийного азота уменьшается не более чем на 40% [39]. На выходе концентрацию аммонийного азота менее 12 мг/л и нитратов меньше 4 мг/л в очищенных стоках. На сегодняшний день это наиболее распространённая схема очистки.

Аэротенки, осуществляющие полное окисление имеют более чистые сточные воды на выходе, так как осуществляют продленную аэрацию, возраст активного ила там достигает более 30 суток. Данные сточные воды имеют более высокую концентрацию нитратов равную 9 мг/л, но концентрация солей аммония здесь минимальна примерно 1 мг/л.

Наилучшие показатели имеют аэротенки-нитрификаторы с иммобилизованной культурой, в которые помещаются специальные носители, концентрация солей аммония менее 0,5 мг/л [5].

Аэротенки с полным окислением экономически не выгодны на предприятиях с большими объёмами сточной воды, так как необходимы аэротенки больших размеров и необходима увеличенная подача кислорода. Но на сегодня необходимо задуматься над этим методом, поскольку он позволяет удалять гораздо больше соединений азота. Поэтому на промышленных предприятиях используется отдельно сооружения нитрификации. Аэротенки с затопленной загрузкой, осуществляющие полное окисление, имеют еще одно преимущество, в них одновременно протекает и процесс денитрификации, эффективность очистки составляет до 80%.

3.2 Видовой состав биоценоза активного ила аэротенка-нитрификатора

Эффективность процесса нитрификации зависит от видового состава активного ила и содержания в них бактерий-нитрификаторов.

В ходе гидробиологического анализа отобранных проб активного ила, взятых из аэротенка, было обнаружено большое видовое разнообразие микроорганизмов.

Для биоценозов активного ила присуща характеристика гибкой системы, которая имеет сложную организацию в сточной среде и неоднородную структуру. Данная система организмов устроена, так что при изменении воздействующей нагрузки происходит изменение конфигурации для оптимизации к данному воздействию за счет самоорганизации [23-26].

Поэтому для повышения эффективности работы аэротенков необходимо уделять особое внимание содержанию в иле бактерий-нитрификаторов.

Виноградским С.Н. было установлено, что существует две основных группы нитрифицирующих микроорганизмов. К первой группе относятся микроорганизмы осуществляющие окисление соединения аммиака до азотистой кислоты $\text{NH}_4 \rightarrow \text{NO}_2$, это первая стадия процесса нитрификации. Ко второй стадии относится окисление азотистой кислоты до азотной $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3$.

Обе группы микроорганизмов относятся к семейству Nitrobacteriaceae. К ним относятся одноклеточные грамотрицательные микроорганизмы. Данные микроорганизмы имеют следующий вид: палочковидные, эллиптические, сферические, извитые, дольчатые и плеоморфные. Бактерии-нитрификаторы имеют следующие размеры: в 0,3-1 мкм в ширину и 1-3 мкм в длину [33].

Бактерии данного типа имеют подвижный и неподвижный образ существования. Также они могут иметь полярные и субполярные жгутики, расположенные по всей поверхности микроорганизмов. Нитрифицирующие микроорганизмы размножаются с помощью деления, но бактерии Nitrobacter

размножаются с помощью почкования. Микроорганизмы нитрификаторы имеют хорошо развитую внутреннюю цитоплазматическую мембрану.

Бактерии, осуществляющие первую стадию, относятся к родам: *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus* и *Nitrosovibrio*. На данный момент больше внимания уделяется изучению вида *Nitrosomonas europaеа* [20], представленного на рисунке 5.

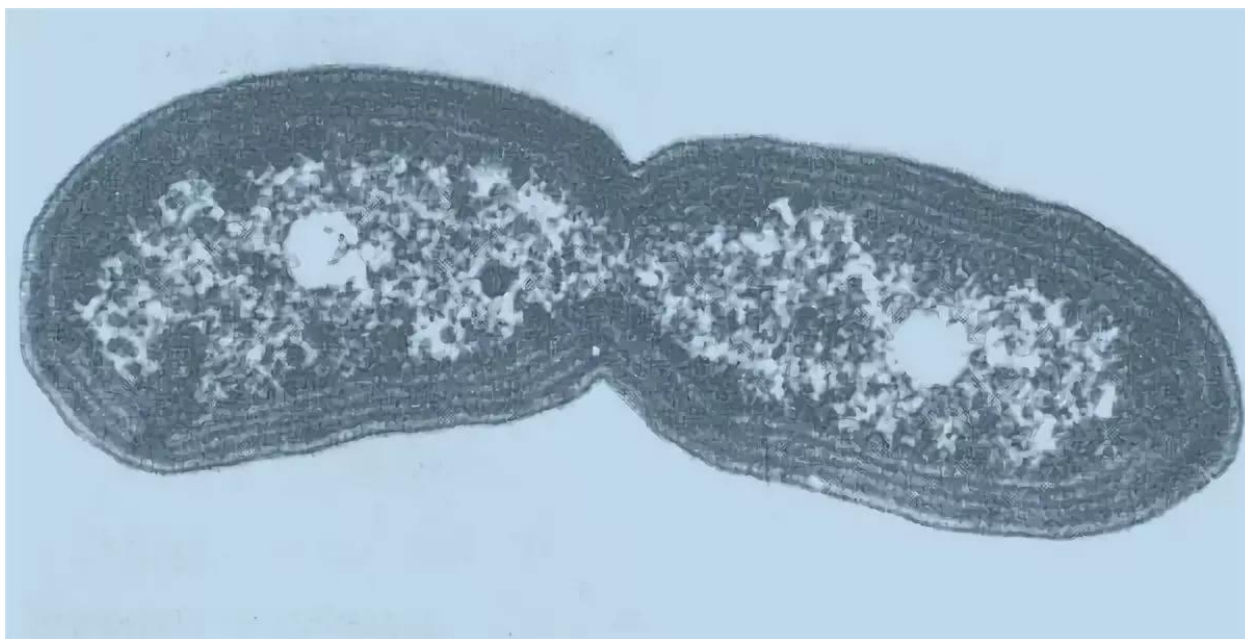


Рисунок 5 – Бактерия вида *Nitrosomonas europaеа*

На второй стадии очистки сточных вод в процессе нитрификации участвуют микроорганизмы рода: *Nitrobacter*, *Nitrospira* и *Nitrococcus*. Наибольшее распространение получила бактерия вида *Nitrobacter winogradskyi* [20], которая изображена на рисунке 6.

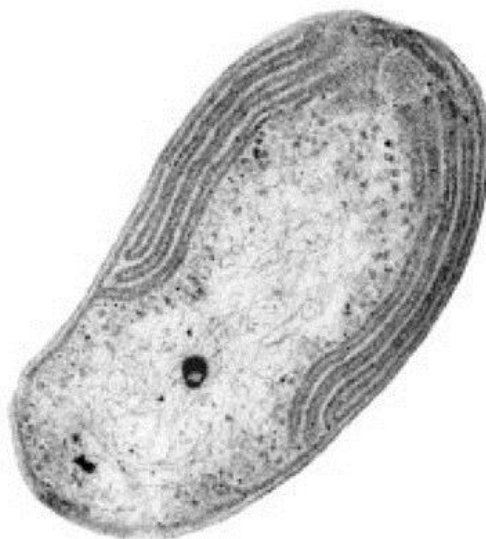


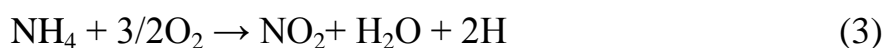
Рисунок 6 – Бактерия вида *Nitrobacter winogradskyi*

Для культивации нитрифицирующих микроорганизмов используют минеральную среду, которая содержит в своем составе аммиак или нитраты, а также необходим диоксид углерода. Нитрифицирующие бактерии получают азот из аммиака, гидроксиламина и нитритов.

Для оптимального развития микроорганизмов необходимо поддерживать среду pH примерно равной от 7,5 до 8. Если водородный показатель ниже 6 или выше 9,2, развитие бактерий не происходит.

Для развития микроорганизмов необходимо так же соблюдать температурный режим от 25 до 30⁰C. При изучении популяции бактерий рода *Nitrosomonas euroaеа* было установлено, что некоторые бактерии благополучно развиваются и при 26⁰C и при 40⁰C, а некоторые ускоренно растут при 4⁰C [30].

Нитрифицирующие бактерии это облигатные аэробы. Для окисления органических соединений необходим кислород. Химические реакции данных процессов представлены ниже:





Согласно современным исследованиям было установлено, что процесс нитрификации проходит внутри цитоплазматической мембраны в несколько стадий. При окислении соединения аммиак образуется гидроксилламин, после чего происходит образование нитроксила (NOH) или пероксонитрит (ONOOH), затем образуется нитрит, а после чего нитрат.

Соединения нитроксила и гидроксилламина могут преобразовываться в гипонитрит или в закись азота (N₂O), образующаяся как побочная продукция при нитрификации.

Нитрифицирующие микроорганизмы фиксируют молекулу CO₂ с помощью восстановительного пентозофосфатного цикла (цикла Кальвина). В ходе следующих реакций происходит образование не только углеводов, а также другие соединения необходимые бактерии: белки, нуклеиновые кислоты, жиры и так далее.

На протяжении долгого времени нитрифицирующие микроорганизмы относили к облигатным автотрофам. После исследований этих бактерий удалось узнать влияние некоторых органических веществ на них. В ходе изучения было обнаружено, что стимулирующим действием на Nitrobacter оказывают: нитраты, дрожжевой автолизат, пиридоксин, глутаминовые кислоты и серин.

Существует мнение, что некоторые микроорганизмы могут переходить с автотрофного питания на гетеротрофное. Нитрифицирующие бактерии культивируются на специальных питательных средах, так как такие питательные среды имеют органические вещества, которые легко усваиваются, тем самым замедляя их развитие. В природе данные бактерии развиваются в среде, где содержится большое количество органических веществ.

3.3 Гидрохимические и биологические показатели процесса нитрификации

Для оценки процесса нитрификации сточных вод применяется две группы показателей:

- гидрохимические;
- биологические.

Гидрохимические показатели являются показателями, характеризующими физические свойства и химический состав сточных вод.

К данной группе относят следующие показатели: водородный показатель (рН), температура, щелочность, химическая потребность кислорода (ХПК), биологическая потребность кислорода (БПК), скорость потока, концентрация веществ в водном растворе и ряд других.

Водородный показатель – это величина, указывающая на активность ионов водорода в растворе и указывающая на кислотность водных растворов.

Температура – является одним из важных показателей при биологической очистке, так как она влияет на скорость окислительных реакций в микроорганизмах. Наилучшим диапазоном температур является 20-30°C, при пониженной температуре реакции практически прекращаются, а при слишком высоких – происходит разрушение белка.

Щелочность – это величина, показывающая суммарную концентрацию гидроксил-ионов в пробе, в которой содержатся гидроксиды, карбонаты, бикарбонаты, фосфаты, гуматы.

Химическая потребность кислорода (ХПК) – это количество кислорода растворенного в литре воды, необходимого для окисления загрязняющих веществ таких как: углеродсодержащие вещества, сульфаты, фосфор и фосфаты. Для определения показателя ХПК используют дихромат калия или перманганат натрия, с помощью которых окисляют загрязняющие примеси в сточных водах. С помощью ХПК можно узнать о количестве загрязнителей,

но не позволяет узнать их состав. Химическое потребление кислорода относится к обобщенным показателям.

Биологическое потребление кислорода (БПК) – это количество кислорода, которое необходимо для аэробного биохимического окисления с помощью микроорганизмов органических загрязнителей за определённый промежуток времени. БПК определяют при различных промежутках времени: БПК₅ – измерение проводится в течение 5 суток, БПК₂₀ – в течение 20 суток, БПК_{полн.} – данный показатель получают при полном окислении органических загрязнителей воды. Если значение биологической потребности кислорода равно нулю, то вещество, растворенное в воде, относится к неокисляемым соединениям.

Биохимический показатель – это показатель возможности окисления сточной воды через пропорцию БПК_{полн.} к ХПК. Значения колеблются в широком диапазоне для разных вод. Для промышленных стоков биохимический показатель находится в пределах от 5 до 30%, бытовые воды выше 50%. Биохимический показатель необходим при создании промышленных очистных сооружений и при их эксплуатации [19].

При гидрохимическом анализе сточных вод также важно оценить концентрацию растворимых и взвешенных веществ. Выбор элементов для оценки во многом определяется типом загрязняющих веществ.

Биологические показатели характеризуют свойства биологических объектов, используемых в процессе нитрификации.

К данной группе следующие показатели: видовой состав биоценоза активного ила, характеристика видов, иловый индекс, доза ила, концентрация активного ила и ряд других показателей.

Иловый индекс – это количество, которое занимает 1 г активного ила после 30 минут отстаивания в мерном цилиндре на 1000 см³. Наиболее оптимальным показателем илового индекса является 80-120 см³, если значение индекса меньше 120 мг/л ил оседает хорошо, при показателе входящем в интервал от 120 до 150 мг/л удовлетворительное осаждение,

значение, превышающее 150 мг/л, имеет плохое осаждение ила [34]. При увеличении илового индекса происходит процесс вспухания ила.

Вспухание активного ила – это процесс, при котором происходит деградация хлопьев активного ила, вследствие чего происходит плохая седиментация частиц ила.

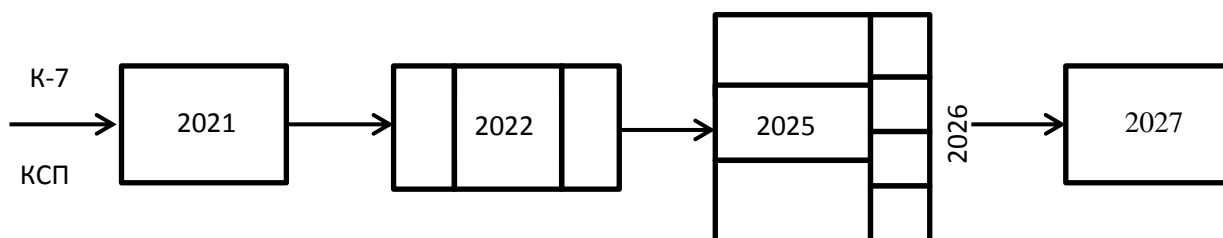
Доза ила по массе – это показатель количества организмов или вес бактерий по отношению к общему объему ила. Для очистки сточных вод необходимо соблюдать соотношение между подаваемыми стоками и количеством ила. Для этого необходимо определять дозу ила. При малой дозе ила во вторичном отстойнике седиментация не осуществляется

Прирост ила – это изменение дозы активного ила, подаваемого в аэротенк. Причинами изменения количества подаваемого активного ила может быть: температура, состав и объем сточных вод, количество растворенного воздуха.

Возраст ила – это показатель продолжительности нахождения активного ила в сооружениях очистки сточных вод и во вторичном отстойнике.

Рассмотрим основные показатели, характеризующие процесс очистки сточных вод методом нитрификации на ПАО «КуйбышевАзот».

Для этого необходимо провести оценку показателей качества сточных вод на каждом из этапов нитрификации. Этапы нитрификации в цехе № 39 ПАО «КуйбышевАзот» представлены на рисунке 7.



корпус 2021 – усреднитель, 2022 – контрольная емкость, 2025 – нитрификатор,
2026 – отстойники, 2027 – денитрификатор

Рисунок 7 – Этапы нитрификации в цехе № 39

Для анализа качества очистки сточных вод были взяты пробы из усреднителя, контрольной емкости, первого коридора нитрификатора, вторичного отстойника цеха корпус 2026.

Сводные данные по анализу состоянию сточных вод в корпусах 2021 и 2022 представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Показатели анализа сточных вод в корпусах 2021 и 2022

Место отбора	Компонент	Максимал. значение при замерах	Минимал. значение при замерах	Норматив. значение	Среднее значение при замерах	Процент замеров с выявленными отклонениями, %
корпус 2021	рН	9,5000	4,3000	11,0000	8,8312	0
	Азот аммонийный	5021,7000	59,5000	400,0000	203,5360	3,2
	Азот нитратов N-NO ₃	2638,0000	2,3000	100,0000	99,7264	26,4
	ХПК	1371,0000	108,0000	340,0000	418,1120	65,6
корпус 2022	рН	9,8000	7,5000	11,0000	8,6496	0
	Азот аммонийный	953,5000	78,6000	400,0000	176,4808	1,6
	Азот нитратов N-NO ₃	491,0000	1,8000	100,0000	72,2920	20,8
	Щелочность	145,0000	12,0000	50,0000	32,5760	6,4
	Фосфор ортофосфатов	5,0000	0,0000	12,0000	1,4338	0
	ХПК	752,0000	96,0000	340,0000	348,2000	44
	Капролактам	169,0000	0,0000	0,7800	15,8427	41,5
	БПК	127,0000	38,0000	200,0000	80,3750	0
	Сульфат-ион	844,2000	29,9000	500,0000	219,9200	20
	Взвешенные вещества	364,0000	101,0000	300,0000	181,2500	12,5
	Жесткость	3,1000	1,3000	7,0000	2,2222	0
	Циклогексанон	5,9000	0,0000	20,0000	0,1951	0
Циклогексанол	7,1000	0,0000	20,0000	0,2305	0	

Из данной таблицы выявлен большой разброс в значениях показателей качества сточных вод при разных замерах, а также существенная доля замеров с отклонениями от нормы по ряду показателей, что может влиять на качество очистки при использовании метода нитрификации из-за нестабильного состояния среды для микроорганизмов.

Например, корпусе 2021 при замерах концентрация азота аммонийного находилась в пределах от 59,5 до 5021,7 мг/л при нормативном значении 400 мг/л. В корпусе 2022 при замерах ХПК получены данные, которые колеблются в пределах 96-752 мгО₂/л. При этом доля замеров с выявленными отклонениями от нормативных значений составила 44%.

Подтверждением сделанных выводов являются детализированные данные по серии проведенных замеров показателей ХПК и концентрации азота аммонийного в корпусах 2021 и 2022. Результаты замеров представлены на рисунках 8-9.



Рисунок 8 – Результаты замеров показателей ХПК

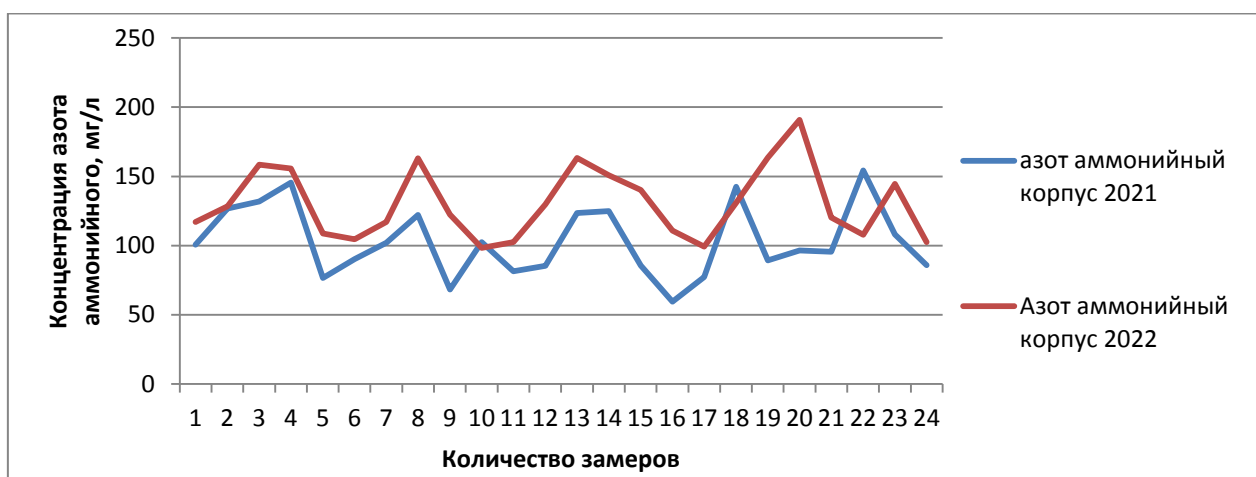


Рисунок 9 – Результаты замеров концентрации азота аммонийного

Из построенных графиков следует, что перепады величин слишком значительны, таким образом, микроорганизмы находятся в неблагоприятных условиях. Микроорганизмы не получают достаточного питания в виде аммонийного азота и фосфора. Также в поступающих стоках имеется превышение по значению ХПК в присутствии циклогексанона и циклогексанола, которые сложно поддаются окислению с помощью микроорганизмов. Для этого необходимо повысить концентрацию микроорганизмов. БПК₅ имеет низкое значение, что свидетельствует о голодании ила.

Также были проведены анализы по содержанию различных веществ в сточных водах в первом коридоре (секции) аэротенка-нитрификатора и во вторичном отстойнике. Результаты замеров внесены в таблицу 5.

Таблица 5 – Показатели анализа сточных вод в корпусах 2025 и 2026

Место отбора	Компонент	Максимал. значение при замерах	Минимал. значение при замерах	Норматив. значение	Среднее значение при замерах	Процент замеров с выявленными отклонениями, %
корпус 2025	Растворенный кислород, 1 секция	6,7000	1,2000	7,0000	2,8673	0
	Доза ила, V 1 секция	950,0000	50,0000	300,0000	233,1646	18,99
	Конц. ила 1 секция	1,2000	0,7000	2,0000	0,9500	0
	Ил. индекс 1 секция	683,0000	125,0000	150,0000	262,1667	66,67
корпус 2026	pH	8,6000	5,8000	8,5000	7,6968	1,59
	Азот аммонийный	108,0000	0,0000	30,0000	4,4937	5,56
	Азот нитритов N-NO ₂	36,2000	0,0000	200,0000	0,6315	0
	Азот нитратов N-NO ₃	673,0000	58,0000	300,0000	262,2381	29,37
	Щелочность	64,0000	0,0000	10,0000	8,1448	22,39
	Фосфор ортофосфатов	4,6000	0,0000	3,0000	1,8325	13,49
	ХПК	256,0000	24,0000	100,0000	70,6240	16

По результатам анализа было установлено, что в аэротенке-нитрификаторе низкое содержание аммонийного азота. Из этого следует, что бактерии не могут в достаточной мере получать питательные вещества.

При малых нагрузках на активный ил происходит голодание микроорганизмов, в ходе чего происходит нарушение метаболических реакций и, как следствие, самоокисление бактерий в нитрификаторе и падение дозы ила.

Развитие голодающего ила происходит по причине низкой концентрации органических веществ и таким образом при малом содержании свободных бактерий. Поэтому хлопья активного ила становятся прозрачными, и, как результат, флоккулы распадаются. Деграция ила приводит к образованию мутной надильной воды за счет плохо оседающих микроорганизмов. В таких условиях жизнедеятельность бактерий нарушается и не происходит их размножение.

На первом этапе голодания происходит уменьшение простейших. В структуре микроорганизмов исчезают пищевые вакуоли, зооиды становятся прозрачными, так что наблюдаются их ядра.

На дальнейших стадиях голодания активного ила возникает стадия покоя цисты, вследствие чего происходит обеднение видового состава ила, возможно исчезновение микроорганизмов вплоть до исчезновения из сооружений очистки сточных вод.

Питательные вещества вводятся в аэротенк с помощью сточных вод, поэтому необходимо соблюдать показатели концентрации загрязняющих веществ.

Также в производственных стоках содержатся такие трудноокисляемые вещества, как капролактан, циклогексанон и циклогексанол.

При очистке сточной воды с подобным сложным химическим составом веществ предъявляются повышенные требования к видовому составу активного ила, который очищает воду от загрязнений. Однако контроль и поддержание необходимого оптимального комплекса микроорганизмов в

условиях нестабильной подачи загрязняющих веществ является сложной задачей. В этой связи, не удастся достичь полной очистки сточных вод от сложноокисляемых веществ.

Как показал проведенный анализ, ситуация осложняется большой амплитудой колебаний в показателях состава поступающих сточных вод. При осуществлении сбросов промышленных стоков в залповом режиме, происходит резкое нарушение в жизнедеятельности бактерий активного ила:

- деформация зооидов;
- прекращение работы ресничек;
- закрытие перисомы у перитрих;
- уменьшение числа микроорганизмов.

При неблагоприятных условиях ил начинает иметь рыхлую структуру, исчезают простейшие микроорганизмы и коловратки, появляется множество свободно плавающих организмов.

Наличие в сточных водах токсичных соединений приводит к элиминации активного ила.

Указанные факторы оказывают негативное влияние на качество очистки сточных вод, что требует рассмотрения способов интенсификации работы очистных сооружений, а также проработки мер по повышению качества очистки методом нитрификации.

3.4 Способы интенсификации работы очистных сооружений

Одной из важнейших задач при работе очистных сооружений является повышение эффективности их функционирования.

Рассмотрим некоторые способы интенсификации очистки сточных вод в сооружениях, работающих на базе аэробного метода.

Для повышения интенсивности биохимической очистки сточных вод наиболее распространенным методом является непосредственное воздействие на метаболические реакции активного ила [4, 6].

При подробном изучении химических реакций, которые происходят в самих микроорганизмах можно вовремя реагировать на факторы, воздействующие на них, тем самым можно составлять прогнозы на дальнейшее поведение бактерий при очистке поступающих сточных вод, и управлять данными процессами [7, 8].

Чтобы осуществлять управление биохимической очисткой сточных вод и производить его интенсификацию необходимо учитывать множество факторов. К ним относятся определение видового состава микроорганизмов и знание их биохимических свойств на различных стадиях очистки, как они себя ведут в различных биоценозах, как происходит влияние среды при резких изменениях (температурный режим, водородный показатель, концентрация и состав веществ) [15, 16].

Ниже описаны основные направления интенсификации процесса нитрификации.

При повышении температуры может происходить увеличение скорости процесса очистки в несколько раз, если температура будет находиться в пределах 20-30⁰С. Но для этого необходимо проводить более интенсивную аэрацию, так как при повышении температуры растворимость кислорода ухудшается [42].

Если температура будет близка к нулю, то адаптация микроорганизмов к загрязнителям ухудшается, вследствие чего снижается скорость нитрифицирующих процессов, прекращается образование флоккул ила и снижается осаждаемость ила.

Водородный показатель сточной воды. Развитие бактерий происходит лучше при нейтральной среде или слабощелочной, грибы и дрожжи предпочитают слабокислую среду. Для работы очистных сооружений наиболее благоприятна рН равная 6,5-7,5, так как микроорганизмы в ходе своей жизнедеятельности образуют продукты с слегка кислыми показателями, на очистку можно направлять стоки с рН=6,5-8,5 [27].

Абсорбция и потребление кислорода. При осуществлении аэрации в толще воды образуются пузырьки воздуха, после чего вода абсорбирует кислород и он попадает в микроорганизмы.

Бактерии не могут поглощать кислород быстрее, чем он абсорбируется водой. Потребление кислорода организмами может увеличиться, но только до определённого предела. Критической концентрацией называют момент, когда скорость потребления кислорода микроорганизмами не меняется даже при увеличении скорости его подачи.

Концентрация микроорганизмов. На скорость биохимического окисления органических загрязнителей напрямую влияет концентрация сухого вещества микроорганизмов в воде равного примерно 7 г/л. Если повышать концентрацию бактерий в очистных сооружениях процесс очистки может снизиться, это может происходить по нескольким причинам: ухудшение массообмена, низкая концентрация кислорода или угнетение микроорганизмов за счет продуктов жизнедеятельности [46].

Очистку сточных вод можно в зоне аэрации можно интенсифицировать в аэротенке с помощью увеличения концентрации активного ила равного 24 г/л, при этом происходит рост окислительной мощности аэротенка с 1 до 12 кг БПК/м³ в сутки [3]. При большой концентрации активного ила возникает следующая проблема: происходит вынос микроорганизмов из вторичного отстойника из-за плохого разделения с помощью отстаивания.

Таким образом, при повышении концентрации активного ила до уровня близкого к пределу, можно увеличить мощность аэротенка и качество очищенных вод. Однако для этого требуется настройка соответствующего режима подачи кислорода в аэротенк [45].

Биогенные элементы и микроэлементы необходимы для того чтобы протекали биохимические реакции в поступающих стоках. К данным веществам относятся N, S, P, K, Mg, Ca, Na, Cl, Fe, Mn, Mo, Ni, Co, Zn, Cu. На их содержание в сточной воде влияет БПК. При недостаточной концентрации азота в воде происходит замедленное окисление органических загрязнителей

и приводит к образованию трудно оседающего ила. Если в стоках малая концентрация фосфора, то происходит развитие нитчатых бактерий, а вследствие чего происходит нитчатое вспухание [10].

На очистку не должны поступать стоки концентрация солей в которых выше 6 г/л.

Нагрузка по загрязнениям. Значения нагрузки на активный ил считают по БПК. По величине нагрузки определяют: высоконагруженные, классические и низконагруженные. При значении нагрузки выше 400 мг БПК_{полн} на грамм беззольного вещества за сутки [21]. Данное значение нагрузки указывает на высокий прирост ила, но низкую степень очистки. Перегрузка на ил вызывает развитие преобладающих микроорганизмов двух или трех видов. При этом цвет хлопьев ила становится темного цвета. Это хорошие условия для развития нитчатых микроорганизмов, в воде находятся бактерии во взвешенном состоянии и надилловая жидкость мутная.

Очистные сооружения с классической нагрузкой (значение в интервале 150-400) позволяют проводить высокую степень очистки сточных вод [22]. В таких условиях существуют множество видов бактерий, образуя плотные флоккулы, что позволяет илу оседать быстро, надилловая вода имеет высокую прозрачность. Прирост ила в данных сооружениях меньше максимального в связи с происходящими в нем эндогенными окислениями ила.

Прирост ила. На интенсивность прироста активного ила влияют множество факторов:

- структура окисляемого вещества;
- способность ила к самоокислению, величина определяется по нагрузке ила и продолжительности аэрации;
- осадительные способности ила;
- присутствие токсичных веществ в поступающих стоках;
- веществ влияющих на рост микроорганизмов.

При очистке городских сточных вод происходит ускоренный прирост ила за счет наличия в них легкоокисляемых веществ, при очистке

промышленных стоков происходит замедление из-за трудноокисляемых веществ [13]. Также наблюдается снижение скорости прироста микроорганизмов в сооружениях с токсичными стоками или в присутствии бактерицидных веществ.

Регенерация активного ила. После вторичного отстойника активный ил необходимо возвращать в аэротенк. Циркуляционный ил зачастую имеет больше объем, чем необходимо для возврата, поэтому часть откачивают в иловые камеры. Ил, который возвращается в аэротенк необходимо регенерировать. Для этого ил подвергают дополнительной аэрации без загрязнителей. Регенерация основана на окисление сложных веществ, которые остались в иле, и восстанавливается его окислительная способность. На очистных сооружениях, где используется регенератор, снижается уровень прироста избыточного ила и возрастает влагоотделительная способность. В регенераторе необходимо увеличить время пребывания активного ила до 8-16 часов, таким образом, время пребывания в аэротенке снижается 2-5 часов.

Возраст активного ила – это показатель продолжительности пребывания ила на очистных сооружениях в сооружениях аэротенка и отстойника. При увеличении нагрузки на микроорганизмы происходит образования избыточного ила, вследствие чего его удаляют из системы в иловые камеры и его возраст снижается. Чем меньше возраст ила, тем быстрее он может извлекать загрязняющие вещества, но хуже его осадительные способности. Флоккулированные частицы ила по мере старения накапливают умершие клетки, таким образом, становятся больше и лучше седиминтрируются. Но по мере старения ила численность живых организмов уменьшается, также при увеличении флоккул затрудняется подача кислорода к некоторым клеткам и отведения от них продуктов метаболизма. Вследствие чего снижается скорость массообменных реакций и снижается окислительная мощность аэротенков. Для работы очистных сооружений на максимальной мощности необходимо обеспечивать активный

ил достаточным количеством растворенного кислорода и при хорошей работе вторичных отстойников.

При высокой нагрузке на ил происходит неполная очистка, поэтому возраст ила поддерживается 2-3 суток. Для процесса нитрификации характерна низкая нагрузка, поэтому возраст ила больше, 6-12 суток [43]. Если возраст ила составляет более 8 суток, происходит глубокая минерализация органических загрязнителей связанная с нитрификацией [18]. Чем сложнее состав органических загрязнителей, тем больший возраст активного ила необходим. Таким образом, при очистке стоков при производстве синтетических материалов необходим возраст ила 20-30 суток, а при производстве поливинилового спирта больше 50 суток.

Степень рециркуляции ила. Чтобы поддерживать рабочую мощность аэротенка необходимо циркулировать ил оптимального возраста. Примерно 30-70% иловой массы идет на рециркуляцию от общей массы [13]. Для очистных сооружений этот показатель отличается, и рассчитывается индивидуально как степень рециркуляции. При низкой концентрации ила и высоком иловом индексе, необходимо отправлять больший объем ила отправляют в регенератор. Если нагрузка на ил растет, то снижаются его осадительные способности и возможно вспухание, поэтому необходимо направлять на регенерацию максимальное количество ила. Если рециркуляция осуществляется меньше чем по проектным расчетам, то происходит утомления ила во вторичных отстойниках и начинается его загнивание. При слишком большой рециркуляции происходит увеличение затрат в энергии для перекачки иловой смеси, и ил будет недостаточно уплотнен [12]. В обоих данных случаях происходит вынос из вторичного отстойника частиц ила, тем самым снижая качество очистки.

3.5 Предложение по повышению качества очистки стоков методом нитрификации

В ходе проведенного анализа показателей нитрификации сточных вод ПАО «КуйбышевАзот», поступающих на очистку в цех № 39, было выявлено содержание большого количества сложноокисляемых веществ, что требует проработки мер по повышению качества очистки.

Одним из вариантов реализации указанных мер является увеличение концентрации активного ила, которое должно позволить снизить уровень ХПК в сточной воде предприятия.

Для того чтобы нарастить биомассу активного ила в аэротенках непрерывного действия используют активный ил из других действующих сооружений по очистке сточных вод или обезвоженный субстрат. Также для затравки могут использоваться иловые отложения из естественных водоемов, очищенные от взвешенных частиц, таких как песок, глина и так далее.

Иловая масса подается в сооружение аэротенка с постоянной аэрацией. Далее осуществляется подача сточных вод без выведения из аэротенка. В это же время осуществляется контроль прироста активного ила и биологического состава микроорганизмов. При достижении концентрации ила 2-3 г/л, аэротенк переводят в проточный режим работы с величиной нагрузки 15-20% от проектируемой мощности [12]. При недостатке питательных веществ необходимо в сточную воду добавлять легкоокисляемые соединения для подпитки.

Если необходимо осуществить самопроизвольное развитие микроорганизмов следует заполнить аэротенк сточной водой, и постоянно подавать кислород в течение пяти суток.

После начала развития флоккул активного ила начинается подача сточной воды в проток, при этом осуществляется возврат активного ила в систему очистки. Подача загрязняющих веществ в составе стоков рассчитывается исходя из концентрации ила.

Данный метод контроля и выращивания биомассы активного ила необходим для оптимизации состава микроорганизмов при очистке сточных вод с концентрацией веществ присущих данному предприятию. Для адаптации микроорганизмов к условиям необходимо временно снизить подачу нагрузки на ил загрязняющих веществ, которые трудно поддаются окислению. После некоторого периода можно осуществлять подачу загрязнителей в небольших количествах, исходя из состояния и прироста активного ила при существующих условиях.

Наращивание биомассы активного ила осуществляется на основе постепенного увеличения нагрузки на биоценоз, но также необходимо постоянно контролировать равномерность подачи воздуха в аэротенк.

Предложенный метод должен позволить повысить концентрацию активного ила и адаптацию микроорганизмов к имеющимся условиям, что в конечном итоге будет способствовать повышению качества очистки сточных вод на предприятии.

Выводы по разделу

В данном разделе был изучен процесс нитрификации в сооружении аэротенка, который протекает в две стадии. Рассмотрен видовой состав микроорганизмов, осуществляющих биохимическое окисление загрязняющих веществ в воде, поступающей на очистку. Также были представлены основные показатели оценки процесса нитрификации и практические результаты измерений показателей сточных вод в сооружениях усреднителя, контрольной емкости, аэротенка-нитрификатора и вторичных отстойников ПАО «КуйбышевАзот». На основе данных показателей было установлено о недостатке питания микроорганизмов и высоком содержании в стоках сложноокисляемых веществ. С учетом выявленных недостатков были предложены методы по повышению качества очистки сточных вод. Одним, из которых является метод повышения концентрации активного ила.

4 Расчетная часть

4.1 Материальный баланс очистки сточных вод

Наряду с анализом технологии очистки производственных вод ПАО «КуйбышевАзот» в данной работе проведена оценка материального и теплового балансов процессов очистки сточных вод нитрификацией.

4.1.1 Расчет материального баланса аэротенка

Сначала проведем расчет материального баланса аэротенка.

Количество сточной жидкости на входе в аэротенк равно:

$$Q_{2\text{ст.ж}} = 23523,798 \text{ кг/ч}$$

1. Определим количество циркулирующего ила, подаваемого в аэротенк, по формуле 5:

$$G_{\text{а.и.}} = Q_{2\text{ст.ж}} \cdot R_i \quad (5)$$

где R_i – степень рециркуляции активного ила при самотечном удалении иловой смеси (принята равной 0,4).

$$G_{\text{а.и.}} = 23523,798 \cdot 0,4 = 9409,519 \text{ кг/ч}$$

2. Определим количество активного ила по сухому остатку по формуле 6:

$$G_{\text{сух}} = G_{\text{а.и.}} \cdot G_{\text{и}}/1000 \quad (6)$$

где $G_{\text{и}}$ – концентрация ила в смеси, кг/м^3 .

Концентрация ила в смеси равна 8 кг/м^3 .

$$G_{\text{сух}} = 9409,519 \cdot \frac{8}{1000} = 75,276 \text{ кг/ч}$$

3. Определим количество воды в смеси, поступающей в аэротенк, по формуле 7:

$$G_{\text{звод.}} = G_{\text{а.и.}} - G_{\text{сух}} \quad (7)$$

$$G_{\text{звод.}} = 9409,519 - 75,276 = 9334,243 \text{ кг/ч}$$

4. Определим прирост активного ила по формуле 8:

$$P_i = \sum C_{i\text{вх}} - \sum C_{i\text{вых}} \quad (8)$$

где $\sum C_i^{\text{вх}}$ – суммарное содержание загрязняющих веществ на входе в аэротенк, кг/ч;

$\sum C_i^{\text{вых}}$ – суммарное содержание загрязняющих веществ на выходе из аэротенка, кг/ч.

Данные для расчетов по содержанию загрязняющих веществ приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Количество загрязняющих веществ на входе/выходе в аэротенк

Наименование веществ	Количество ЗВ в составе сточных вод на входе в аэротенк, кг/ч	Количество ЗВ в составе сточных вод на выходе из аэротенка, кг/ч
Взвешенные вещества	8,870	7,238
Нитрат	0,165	0,012
Нитрит	0,008	0,001
Азот аммонийный	0,153	0,134
Хлорид	0,995	0,845
СПАВ	0,007	0,002
Фосфат	0,072	0,024
Железо	0,060	0,045
Итого:	10,330	8,301

Используя формулу 8 и данные таблицы 6, определим величину прироста активного ила:

$$P_i = 10,330 - 8,301 = 2,029 \text{ кг/ч}$$

Количество подаваемого воздуха в аэротенк составляет 105,2 кг/ч.

На основании проведенных расчетов составим материальный баланс аэротенка, выражающий закон сохранения массы вещества при выполнении технологического процесса очистки сточных вод.

Параметры материального баланса аэротенка представлены в таблице 7.

Таблица 7 -Материальный баланс аэротенка

№	Приход	Кг/ч	%	№	Расход	Кг/ч	%
1	Сточная вода	32933,317	100	1	Сточная вода	32933,317	100
1.1	Вода	23513,468	71,40	1.1	Вода	23410,297	71,08
1.2	Взвешенные вещества	8,870	0,03	1.2	Взвешенные вещества	7,238	0,02
1.3	Нитраты	0,165	0,0005	1.3	Нитраты	0,012	0,0000
1.4	Нитриты	0,008	0,00002	1.4	Нитриты	0,001	0,000003
1.5	Азот аммонийный	0,153	0,0005	1.5	Азот аммонийный	0,134	0,0004
1.6	Хлориды	0,995	0,0030	1.6	Хлориды	0,845	0,0026
1.7	СПАВ	0,007	0,00002	1.7	СПАВ	0,002	0,00001
1.8	Фосфор	0,072	0,0002	1.8	Фосфат	0,024	0,0001
1.9	Железо	0,060	0,0002	1.9	Железо	0,045	0,0001
1.10	Активный ил	9409,519	28,57	1.10	Активный ил	9409,519	28,57
				1.11	Воздух	105,2	0,32
	Итого:	32933,317	100		Итого:	32933,317	100

Далее необходимо рассчитать материальный баланс вторичного отстойника.

4.1.2 Расчет материального баланса вторичного отстойника

1. Количество иловой смеси, поступающей во вторичный отстойник, рассчитывается по формуле 9:

$$Q_{\text{зил}} = Q_{\text{зст.}} + \sum C_{\text{ивых.}} + G_{\text{а.и.}} + P_i \quad (9)$$

$$Q_{\text{зил}} = 23523,798 + 8,301 + 9409,519 + 2,029 = 32943,647 \text{ кг/ч}$$

2. Определим количество осаждаемых веществ по формуле 10:

$$C_{5В.В} = C_{4В.В} \cdot \mathcal{E}_{В.О} \quad (10)$$

где $C_{В.В}$ – концентрация взвешенных веществ на входе во вторичный отстойник, кг/ч;

$\mathcal{E}_{В.О}$ - эффективность осветления (принимается равной 38%).

$$C_{5В.В} = 7,238 \cdot 0,38 = 2,750 \text{ кг/ч}$$

3. Осадок вторичных отстойников по сухому веществу определяется по формуле 11:

$$G_{ос.сух} = C_{5В.В} + P_i \quad (11)$$

$$G_{ос.сух} = 2,750 + 2,029 = 4,779 \text{ кг/ч}$$

4. Количество осадка определяется по формуле 12:

$$G_{ос.} = G_{ос.сух} \cdot 100 / (100 - \omega) \quad (12)$$

где ω - влажность осадка, % (принимается равной 98%).

$$G_{ос.} = 4,779 \cdot \frac{100}{100 - 98} = 238,950 \text{ кг/ч}$$

5. Содержание воды в осадке вторичного отстойника определяется по формуле 13:

$$G_{В.ос.В} = G_{ос.} \cdot \omega \quad (13)$$

$$G_{В.ос.В} = 238,95 \cdot 0,98 = 234,171 \text{ кг/ч}$$

6. Количество сточной жидкости на выходе из вторичного отстойника рассчитывается по формуле 14:

$$G_{\text{ст.вых}} = Q_{\text{зил.}} - G_{\text{а.и}} - G_{\text{ос.}} \quad (14)$$

$$G_{\text{ст.вых}} = 32943,647 - 9409,519 - 238,95 = 23295,178 \text{ кг/ч}$$

7. Со стоками выносятся взвешенные вещества, количество которых рассчитывается по формуле 15:

$$C_{6\text{в.в}} = C_{4\text{в.в}} - C_{5\text{в.в}} \quad (15)$$

$$C_{6\text{в.в}} = 7,238 - 2,750 = 4,488 \text{ кг/ч}$$

На основании проведенных расчетов составим материальный баланс вторичного отстойника. Параметры материального баланса вторичного отстойника приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Материальный баланс вторичного отстойника

№	Приход	кг/ч	%	№	Расход	кг/ч	%
1	Сточная вода	32943,647	100	1	Сточная вода	32943,647	100
1.1	Вода	23523,798	71,41	1.1	Вода	23289,627	70,70
1.2	Взвешенные вещества	7,238	0,02	1.2	Взвешенные вещества	4,488	0,01
1.3	Нитраты	0,012	0,00004	1.3	Нитраты	0,012	0,00004
1.4	Нитриты	0,001	0,000003	1.4	Нитриты	0,001	0,000003
1.5	Азот аммонийный	0,134	0,0004	1.5	Азот аммонийный	0,134	0,0004
1.6	Хлориды	0,845	0,00256	1.6	Хлориды	0,845	0,00256
1.7	СПАВ	0,002	0,00001	1.7	СПАВ	0,002	0,00001
1.8	Фосфат	0,024	0,0001	1.8	Фосфат	0,024	0,0001
1.9	Железо	0,045	0,0001	1.9	Железо	0,045	0,0001
1.10	Ил	9409,519	28,56	1.10	Активный ил	9409,519	28,56
1.11	Прирост ила	2,029	0,01	1.11	Избыток ила	238,950	0,73
	Итого:	32943,647	100		Итого:	32943,647	100

Общий материальный баланс процесса очистки сточных вод представлен в таблице 9.

Таблица 9 – Общий материальный баланс

Приход	кг/ч	%	Расход	кг/ч	%
Сточная вода на очистку	23523,798	99,6	Очищенная вода	23295,178	98,6
Воздух	105,20	0,4	Шлам	333,82	1,4
Итого	23628,998	100	Итого	23628,998	100

4.2 Тепловой баланс

Рассчитаем также тепловые потери, возникающие в процессе очистки сточных вод в аэротенке.

Сточные воды поступают в аэротенк с температурой равной 21⁰С, на выходе из него температура воды снижается до 20⁰С.

1. Для определения теплоты, поступающей в аэротенк со сточной водой, используем формулу 16 и данные материального баланса:

$$Q_{\text{прих.}} = G_{\text{прих.}} \cdot t \cdot C_p \quad (16)$$

где C_p – удельная теплоемкость воды, кДж/кг·°К;

t – температура поступающей сточной воды, °К;

$G_{\text{прих.}}$ – количество поступающей сточной воды, кг/ч.

Удельная теплоемкость воды принимается равной 4,18 кДж/кг·°К

$$Q_{\text{прих.}} = 23523,798 \cdot (21 + 273) \cdot 4,18 = 28908865,8 \text{ кДж/ч}$$

2. Для определения теплоты, выносимой со сточными водами из аэротенка, используем формулу 17:

$$Q_{\text{рас.}} = G_{\text{вых.}} \cdot t \cdot C_p \quad (17)$$

где $G_{\text{вых.}}$ – количество выходящей сточной воды, кг/ч.

$$Q_{\text{рас.}} = 23418,598 \cdot (20 + 273) \cdot 4,18 = 28681693,7 \text{ кДж/ч.}$$

3. Тепловые потери определим по следующей формуле:

$$Q_{\text{пот.}} = Q_{\text{прих}} - Q_{\text{рас.}} \quad (18)$$

$$Q_{\text{пот.}} = 28908865,8 - 28681693,7 = 227172,1 \text{ кДж/ч.}$$

Примерные потери в теплоте составляют 0,79% от теплоты стоков, поступающих в аэротенк.

Тепловой баланс аэротенка представлен в таблице 10.

Таблица 10 – Тепловой баланс аэротенка

№	Приход	кДж/ч	№	Расход	кДж/ч
1	Тепло, приходящее со сточной водой	28908865,8	1	Тепло, уходящее со сточной водой	28681693,7
			2	Потери	227172,1
Итого:		28908865,8	Итого:		28908865,8

Таким образом, в настоящей работе были составлены материальный и тепловой балансы, характеризующие эффективность работающего на ПАО «КуйбышевАзот» аэротенка-вытеснителя.

4.3 Расчёт параметров аэротенка-смесителя

На ПАО «КуйбышевАзот» работает аэротенк вытеснительного типа с рабочей мощностью обрабатываемого потока 6072 м³. Данное сооружение имеет три секции с тремя коридорами в каждой. Подача иловой смеси осуществляется только вместе с потоком загрязненных стоков.

Таким образом, перемешивание происходит не полностью, из-за чего возможно неполное очищение стоков от загрязняющих веществ.

Подтверждением этого являются результаты проведенного в работе анализа качества очистки сточных вод на предприятии, оценке вещественного состава сточных вод на различных этапах очистки, анализа материального и теплового балансов работы аэротенка-вытеснителя.

Как было рассмотрено в первом разделе работы более высокие показатели качества очистки обеспечивают аэротенки-смесители.

В данном типе сооружений перемешивание происходит по всей длине конструкции. Благодаря чему происходит более полное перемешивание иловой смеси с подаваемыми стоками. Подача осуществляется из форсунок, расположенных вдоль стен. Данные форсунки находятся не только в первом коридоре и на одном уровне, как в аэротенке-вытеснителе, что делает аэротенк-смеситель более эффективным.

Этот факт заставляет задуматься о необходимости оценки возможности проектирования и постройки нового сооружения очистки сточных вод данного типа.

Поэтому в данном разделе были проведены расчеты основных параметров аэротенка-смесителя: размеры данной конструкции, объем иловой смеси, регенерируемые воздухом.

Вначале необходимо узнать продолжительность аэрации при поступлении смеси сточных вод и циркуляционного ила по формуле 19:

$$t_a = \frac{S_0 - S}{\alpha_{\text{аэр}} \cdot (1 - A)} \cdot \gamma \quad (19)$$

где A – зольность ила в долях единицы (принимается равной 0,3);

S_0 – БПК_{полн} поступающей в аэротенк воды, равен 300 мг O_2 /л;

S – БПК_{полн} очищенной воды, равен 15 мг O_2 /л;

$\alpha_{\text{аэр}}$ – доза ила с регенерацией принимается 4,5 г/л;

γ – скорость окисления загрязнений, мг БПК/(г·ч)

$$t_a = \frac{300 - 15}{4,5 \cdot (1 - 0,3) \cdot 20} = 4,5 \text{ ч}$$

Степень циркуляции активного ила R в аэротенках рассчитывается по формуле 20:

$$R = \frac{\alpha_{\text{аэр}}}{1000/(J - \alpha_{\text{аэр}})} \quad (20)$$

где J – иловый индекс.

$$R = \frac{4,5}{1000/(90 - 4,5)} = 0,38$$

Иловый индекс оценивает способность ила к оседанию и представляет собой объем активного ила после отстаивания в течение 30 мин иловой смеси объемом 100 мл, отнесенный к 1 г сухого вещества ила. При нормальном состоянии активного ила его иловый индекс имеет величину 60-150 мг/л. Для определения илового индекса необходимо знать нагрузку на 1 г беззольного вещества ила $K_{\text{ил}}$ в сутки. Расчет производится по формуле 21:

$$K_{\text{ил}} = \frac{24 \cdot (S_0 - S)}{\alpha_{\text{аэр}} \cdot (1 - A) \cdot t_a} \quad (21)$$

$$K_{\text{ил}} = \frac{24 \cdot (300 - 15)}{4,5 \cdot (1 - 0,3) \cdot 4,5} = 482,54 \text{ мг}/(\text{г} \cdot \text{сут})$$

Дозу ила, поступающего в регенератор из вторичного отстойника $a_{\text{рег}}$, г/л, находят из следующего уравнения (формула 22):

$$a_{\text{рег}} = \left(\frac{1}{2R} + 1 \right) \cdot \alpha_{\text{аэр}} \quad (22)$$

$$a_{\text{рег}} = \left(\frac{1}{2 \cdot 0,38} + 1 \right) \cdot 4,5 = 10,42 \text{ г}/\text{л}$$

Необходимо знать объем циркулирующего активного ила U , м³. Расчет производится по формуле 23:

$$U = \frac{\alpha_{\text{аэп}} \cdot Q \cdot R}{a_{\text{пер}}} \quad (23)$$

где Q – расход сточных вод, $\text{м}^3/\text{ч}$.

$$U = \frac{6072/24 \cdot 4,5 \cdot 0,38}{10,42} = 41,52 \text{ м}^3/\text{ч}$$

БПК_{полн} сточных вод с иловой смесью в аэротенке $S_{\text{см}}$, $\text{мг O}_2/\text{л}$, устанавливают по формуле 24:

$$S_{\text{см}} = \frac{S_0 \cdot Q + S \cdot Q}{Q + U} \quad (24)$$

$$S_{\text{см}} = \frac{300 \cdot 253 + 15 \cdot 253}{253 + 41,52} = 270,6 \text{ мг O}_2/\text{л}$$

Продолжительность пребывания сточных вод в собственно аэротенке t_a , ч (формула 25):

$$t_a = \frac{2,5}{a^{0,5}} \log \frac{S_{\text{см}}}{S} \quad (25)$$

$$t_a = \frac{2,5}{3^{0,5}} \log \frac{270,6}{15} = 1,8 \text{ ч}$$

Продолжительность окисления снятых загрязнений t_0 , ч (формула 26):

$$t_0 = \frac{S_0 - S}{R \cdot a_{\text{пер}} \cdot (1 - A) \cdot \gamma} \quad (26)$$

$$t_0 = \frac{300 - 15}{0,38 \cdot 10,42 \cdot (1 - 0,3) \cdot 20} = 5,14 \text{ ч}$$

Продолжительность регенерации циркулирующего ила t_p , ч, определяется из равенства согласно формуле 27.

$$t_p = t_0 - t'_a \quad (27)$$

$$t_p = 5,14 - 1,8 = 3,34 \text{ ч}$$

Объем собственно аэротенка (V_a , м³) определяется по формуле 28:

$$V_a = t'_a \cdot (Q + U) \quad (28)$$

$$V_a = 1,8 \cdot (253 + 41,52) = 5835,87 \text{ м}^3$$

Объем регенератора (V_p , м³) определяется по формуле 29:

$$V_p = t_p \cdot U \quad (29)$$

$$V_p = 3,34 \cdot 41,52 = 138,68 \text{ м}^3$$

Общий объем аэротенка и регенератора (V , м³) по формуле 30:

$$V = V_a + V_p \quad (30)$$

$$V = 5835,87 + 138,68 = 5974,55 \text{ м}^3$$

Прирост ила (Π_p , мг/л) в аэротенках всех типов определяется по формуле 31:

$$\Pi_p = 0,8 \cdot B_B + 0,3 \cdot S_0 \quad (31)$$

где B_B – количество взвешенных веществ в сточной воде, поступающей в аэротенк, мг/л.

$$P_p = 0,8 \cdot 50 + 0,3 \cdot 300 = 130 \text{ мг/л}$$

Удельный расход воздуха (B_0 , $\text{м}^3/\text{м}^3$) воды, при очистке сточных вод в аэротенке определяется по следующей формуле 32:

$$B_0 = \frac{n(S_0 - S)}{K_1 \cdot K_2 \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot (C_p - C)} \quad (32)$$

где n – удельный расход кислорода на 1 мг БПК;

K_1 – коэффициент, учитывающий тип аэратора;

K_2 – коэффициент, зависящий от глубины погружения аэратора;

$n_1 = 1 + 0,002(T_{cp} - 20)$ – коэффициент, учитывающий среднемесячную температуру сточных вод;

T_{cp} – среднемесячная температура сточной воды за летний период;

n_2 – коэффициент, учитывающий отношение скорости переноса кислорода в иловой смеси к скорости переноса его в чистой воде, принимается равным 0,7;

C – концентрация кислорода в аэротенке – 2 мг/л.

$$B_0 = \frac{1,1 \cdot (300 - 15)}{2,3 \cdot 2,08 \cdot 1,008 \cdot 0,7 \cdot (10,31 - 2)} = 11,18 \text{ м}^3/\text{м}^3$$

Растворимость кислорода воздуха в воде (C_p , мг/л) определяется по следующей формуле 33:

$$C_p = (1 + P/21) \cdot C_T \quad (33)$$

где C_T – растворимость кислорода воздуха в воде в зависимости от температуры и давления;

H – рабочая глубина аэротенка, м.

$$C_p = (1 + 5/21) \cdot 8,33 = 10,31 \text{ мг/л}$$

Использование кислорода N при аэрации определяется по формуле 34:

$$N = 4,34 \cdot d \cdot H \quad (34)$$

где d – дефицит кислорода, доли единицы.

$$N = 4,34 \cdot 1 \cdot 5 = 21,7$$

Гидравлическая нагрузка аэротенка q , $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ определяется по следующей формуле 35:

$$q = Q/F \quad (35)$$

где F – площадь аэротенка, м^2 .

$$q = \frac{253}{144} = 1,76 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$$

Средняя скорость биохимического окисления органического вещества в стоках w , $\text{мг}/(\text{л} \cdot \text{ч})$ определяется по формуле 36:

$$w = W \cdot x \quad (36)$$

где W – удельная скорость биохимического окисления органического вещества, отнесенная к 1 кг сухого беззольного активного ила в аэротенке, $\text{мг}/(\text{г} \cdot \text{ч})$;

x – концентрация активного ила в иловой смеси, г/л (определяется по формуле 37).

$$x = \frac{S_{\text{см}}}{J \cdot m \cdot a_{\text{пер}}} \quad (37)$$

где m – нагрузка (количество загрязнений) на 1 г активного ила, г ;

J – иловый индекс.

$$x = \frac{270,6}{90 \cdot 0,2 \cdot 10,42} = 1,44 \text{ г/л}$$

$$w = 12 \cdot 1,44 = 17,31 \text{ мг/(л} \cdot \text{ч)}$$

Как было выяснено в предыдущем разделе работы, на эффективность очистки сточных вод ПАО «КуйбышевАзот» значительное влияние оказывает большие колебания в подаче загрязняющих веществ.

Внедрение аэротенка-смесителя должно позволить повысить качество очистки по сравнению с аэротенком-вытеснителем за счет возможности проведения очистки сточных вод при больших колебаниях загрязняющих веществ и при неравномерной подаче вод.

Эффект достигается благодаря возможности разбавления стоков при залповом сбросе и практически неизменной нагрузке на ил и скорости окислительных реакций на всей длине сооружения.

Аэротенк данного типа позволяет быстрее перемешивать воду, поступающую на очистку с иловой смесью, что позволяет микроорганизмам развиваться в более благоприятной среде во всем объеме сооружения.

Это позволяет снизить вероятность нарушения процесса очистки сточных вод при залповых сбросах на предприятиях химической промышленности. Таким образом, аэротенки-смесители являются лучшим выбором там, где существует вероятность подавления биохимических реакций производственными стоками [22].

Для подтверждения эффективности внедрения аэротенка-смесителя рассчитаем материальный баланс по аналогии с расчетами по аэротенку-вытеснителю, используя формулы 5-8, которые были представлены в разделе 4.1.1 данной работы.

1. Количество циркулирующего ила, подаваемого в аэротенк, при степени рециркуляции равной 0,6 составит:

$$G_{\text{а.и.}} = 23523,798 \cdot 0,6 = 14114,279 \text{ кг/ч}$$

2. Количество активного ила по сухому остатку составит:

$$G_{\text{сух}} = 14114,279 \cdot \frac{8,5}{1000} = 119,971 \text{ кг/ч}$$

3. Количество воды в смеси, поступающей в аэротенк, равно:

$$G_{\text{звод.}} = 14114,279 - 119,971 = 13994,308 \text{ кг/ч}$$

4. Прирост активного ила определяется исходя данных по количеству загрязняющих веществ на входе и выходе из аэротенка (таблица 11).

Таблица 11 – Количество загрязняющих веществ на входе/выходе в аэротенк

Наименование веществ	Количество ЗВ в составе сточных вод на входе в аэротенк, кг/ч	Количество ЗВ в составе сточных вод на выходе из аэротенка, кг/ч
Взвешенные вещества	8,870	6,541
Нитрат	0,165	0,005
Нитрит	0,008	0,001
Азот аммонийный	0,153	0,025
Хлорид	0,995	0,654
СПАВ	0,007	0,001
Фосфат	0,072	0,012
Железо	0,060	0,025
Итого:	10,330	7,264

$$P_i = 10,330 - 7,264 = 3,066 \text{ кг/ч}$$

Количество подаваемого воздуха в аэротенк составляет 95,10 кг/ч.

На основании проведенных расчетов составим материальный баланс аэротенка-смесителя, параметры которого представлены в таблице 12.

Таблица 12 -Материальный баланс аэротенка-смесителя

№	Приход	Кг/ч	%	№	Расход	Кг/ч	%
1	Сточная вода	37638,077	100	1	Сточная вода	37638,077	100
1.1	Вода	23513,468	62,47	1.1	Вода	23421,434	62,23
1.2	Взвешенные вещества	8,870	0,02357	1.2	Взвешенные вещества	6,541	0,02
1.3	Нитраты	0,165	0,00044	1.3	Нитраты	0,005	0,00001
1.4	Нитриты	0,008	0,00002	1.4	Нитриты	0,001	0,000003
1.5	Азот аммонийный	0,153	0,0004	1.5	Азот аммонийный	0,025	0,0001
1.6	Хлориды	0,995	0,0026	1.6	Хлориды	0,654	0,0017
1.7	СПАВ	0,007	0,00002	1.7	СПАВ	0,001	0,000003
1.8	Фосфор	0,072	0,0002	1.8	Фосфат	0,012	0,00003
1.9	Железо	0,060	0,0002	1.9	Железо	0,025	0,0001
1.10	Активный ил	14114,279	37,50	1.10	Активный ил	14114,279	37,50
				1.11	Воздух	95,10	0,25
	Итого:	37638,077	100		Итого:	37638,077	100

Таким образом, данные материального баланса позволяют сделать вывод о том, что внедрение аэротенка-смесителя должно позволить повысить качественный состав очищенной воды и снизить до более низких значений концентрацию загрязняющих веществ на выходе из очистных сооружений.

Выводы по разделу

В данном разделе проведен расчет материального и теплового баланса для сооружений очистки сточных вод ПАО «КуйбышевАзот». Также предложено мероприятие по внедрению аэротенка-смесителя, который обеспечивает лучший уровень очистки сточных вод по сравнению с аэротенком-вытеснителем в условиях высоких колебаний загрязняющих веществ и неравномерной подачи стоков. Проведен расчет основных параметров аэротенка-смесителя, а также составлен материальный баланс данного типа очистных сооружений, подтверждающий его большую эффективность по сравнению с аэротенками-вытеснителями.

Заключение

Исследуемые в данной выпускной квалификационной работе вопросы на сегодня остаются наиболее важными при очистке сточных вод на химических предприятиях, так как вода является одним из важных источников жизни всего живого на Земле. Необходимо на основе анализа существующих наилучше доступных технологий (НДТ) улучшить очистные сооружения на ПАО «КуйбышевАзот».

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы были выполнены следующие задачи:

1. Проанализирован принцип метода нитрификации в процессе очистки сточных вод ПАО «КуйбышевАзот»;
2. Проанализированы методы по стабилизации биохимической очистки сточных вод;
3. Предложен метод по повышению эффективности работы активного ила на стадии нитрификации.

По результатам выполнения поставленных задач предложены меры по повышению качества очистки сточных вод на стадии нитрификации.

Одной из предложенных мер является метод повышения концентрации активного ила в аэротенках за счет ила из других очистных сооружений. Данный метод должен позволить привести концентрацию активного ила к нормативным значениям (2 г/л), стабилизировать биохимическую очистку сточных вод, привести ХПК к нормативным значениям (100 мгО₂/л).

В качестве альтернативного технического решения был предложен вариант внедрения вместо аэротенка-вытеснителя аэротенка-смесителя, который позволяет нивелировать неравномерную подачу загрязнителей, снизить нагрузку на ил, стабилизируя состояние активного ила и увеличивая интенсивность окислительных реакций в процессе очистки сточных вод.

Это позволяет говорить о выполнении цели, поставленной перед данной выпускной квалификационной работой.

Список используемой литературы

1. Алексеев Е.В. Физико-химическая очистка сточных вод. М. : Изд-во АСВ, 2007. 248 с.
2. Алексеев Е.В. Экологические аспекты очистки сточных вод, содержащих биологически стойкие органические вещества // Вода и экология: проблемы и решения. 2005. № 4. С. 68-77.
3. Анциферов А. В., Филенков В. М. Повышение эффективности очистки сточных вод промышленных предприятий на биологических очистных сооружениях // Водочистка. 2013. № 3. С. 29-35;
4. Большаков Н.Ю. Очистка от биогенных элементов на городских очистных сооружениях. М. : Изд-во СПб Политехнического университета, 2010. 112 с.
5. Бояренев С.Ф., Зубов М.Г., Зубов Г.М., Митин Ю.В. Биотехнология очистки сточных вод с иммобилизацией активного ила и удаления азота // Водоснабжение и санитарная техника. 2013. Т. 8. С. 72-75.
6. Будник Л.И., Джумагулова Н.Т. Методы биотестирования в системе экологического мониторинга водной среды // Проблемы устойчивости и безопасности систем жизнеобеспечения в сфере жилищно-коммунального хозяйства: Материалы Международной научно-практической конференции. М. : Изд-во Леонид Будник, 2011. С. 279-285.
7. Будник Л.И., Сотникова Л.А., Джумагулова Н.Т. Некоторые аспекты математического обеспечения системы экологического мониторинга водных объектов // Водоснабжение и водоотведение мегаполиса: Материалы II международной научно-практической конференции. М. : Изд-во Леонид Будник, 2011. С. 312-323.
8. Вайсман Я.И., Рудакова Л.В., Калинина Е.В. - № 2006123595/13 Способ очистки сточных вод от аммонийных солей, нитратов и нитритов: пат. 2322399 Рос. Федерация: МПК C02F 101/16, C02F 3/32 / заявл. 03.07.2006; опубл. 20.04.2008, Бюл. № 11. 5 с.

9. Волков С.А., Макиша Е.В. Формирование списков правил для верификации информационных моделей строительных объектов. Ч. 1 // Инженерный вестник Дона. 2018. № 4. URL: iv-don.ru/ru/magazine/archive/n4y2018/5347 (дата обращения 31.05.2020).

10. Гвоздяк, П.И. Микробиология и биотехнология очистки воды: QUO VAGLS // Химия и технология воды. 1989. Т. 11, 9. С. 854-859.

11. Гляденев С.Н. Очистка производственных и поверхностных сточных вод // Экология и промышленность России. 2001. № 8. С. 7-9.

12. Гогина Е.С., Гульшин И.А. Моделирование энергоэффективного процесса биологической очистки сточных вод в циркуляционном окислительном канале // Водоснабжение и санитарная техника. 2016. № 9. С. 42-48.

13. Гогина Е.С., Гульшин И.А. Удаление азота в модели циркуляционного окислительного канала при пониженном содержании органики в сточных водах // Водоснабжение и санитарная техника. 2017. № 12. С. 26-33.

14. Гогина Е.С., Янцен О.В., Ружицкая О.А., Дабровски В., Жилка Р., Борушко Д. Интенсификация процессов удаления соединений азота из сточных вод на биофильтрах // Вода и экология. 2016. № 3. С. 35-46.

15. Голубовская, Э.К. Биологические очистки сточных вод. М. : Высшая школа, 1998. 186 с.;

16. Дубовик О.С., Маркевич Р.М. Совершенствование биотехнологий удаления азота и фосфора из городских сточных вод // Тр. БГТУ. 2016. № 4. С. 232-238.

17. Евсеева Т.И., Мелехова О.П., Саранульцева Е.И. Биологический контроль окружающей среды. Биоиндикация и биотестирование. 2-е изд., доп. М. : Академия, 2008. 288 с.

18. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М. : Изд-во ООО «АКВА-РОС», 2003. 512 с.

19. Жуков А.И. Методы очистки производственных сточных вод // Химия, 1996. 345 с.
20. Загорская Е.П. Биоценоз активного ила в процессах нитриденитрификации как индикатор качества очистки сточных вод // Сборник трудов конференции «Инновации и «Зеленые» технологии». Тольятти. ТГУ, 2019. С. 79-83.
21. Карелин Л.А., Жуков Д.Д., Журов В.П. Очистка производственных сточных вод. М. : Стройиздат. 1997. 87 с.
22. Кобзарь И.Г., Козлова В.В. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Ульяновск: УлГТУ, 2007. 68 с.
23. Козлов М.Н., Дорофеев А.Г., Асеева В.Г. Микробиологический контроль активного ила биореакторов очистки сточных вод от биогенных элементов. М.: Изд-во «Наука», 2012. 80 с.
24. Колесников В.П., Вильсон Е.В. Современное развитие технологических процессов очистки сточных вод в комбинированных сооружениях / под ред. В.К. Гардеева-Гаврикова. Ростов-на-Дону: Юг, 2005. 212 с.
25. Крючихин Е.М., Николаев А.Н., Жильникова Н.А., Большаков Н.Ю. Методы очистки городских сточных вод от биогенных элементов // Сантехника, отопление, кондиционирование. 2006. № 8. URL: <http://c-ok.ru/showtext/?from=online&id=1414> (дата обращения: 31.05.2020).
26. Кузнецов Н.Б. Прикладная экобиотехнология. 3-е изд., доп. М. : БИНОМ, 2015. 629 с.
27. Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод. ПНД Ф 12.15.1-08. М.: Госсанэпиднадзор, 2008. 23 с.
28. Методы глубокой очистки сточных вод от биогенных элементов [Электронный ресурс]. - URL: <http://stroy-spravka.ru/metody-glubokoi-ochistki-stochnykh-vod-ot-biogennykh-elementov> (дата обращения: 31.05.2020).

29. Нитрификация, денитрификация сточных вод URL: <http://vseokraskah.net/ochistka/nitrifikaciya-denitrifikaciya-stochnyx-vod.html> (дата обращения: 31.05.2020).

30. Пан Л.С., Бахирева О.И., Зелина М.А., Кочина Е.А. Микробиологический метод очистки сточных вод от аммонийного азота. Вестник ПНИПУ. УДК:628.35. 2017. 13с.

31. Постоянный технологический регламент ТР 39 «Переработки органических и неорганических продуктов цеха № 39 производства капролактама ПАО «КуйбышевАзот».

32. Рейтинг РБК. «500 крупнейших по выручке компаний России» <https://www.rbc.ru/rbc500/> (дата обращения: 31.05.2020).

33. Роговская Ц.И., Лазарева, М.Ф. Микробиологическая характеристика активного ила // Микробиология, 1971, вып.2. с. 378.

34. Скворцов Л.С., Коньгин А.А., Шматова А.А. Современные технологии очистки сточных вод и эколого-экономическая оценка их использования // Экология и промышленность России. 2012. № 5. С. 4-8.

35. Справочник по современным технологиям очистки природных и сточных вод и оборудованию / Отдел по Датскому сотрудничеству в области окружающей среды в Восточной Европе. Копенгаген, 2001. 253 с.

36. Хенце М., Армоэл П., Ля-Кур-Янсен Р., Арван Э. / Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы. - М. : Мир, 2004. 480 с.

37. Черногорова А.Е., Сухарев Ю.И., Багриновцева Е.О. Бисорбционные явления на глауконите при нитрификации в процессе очистки сточных вод активным илом // Известия Челябинского научного центра. 2000. № 1. С. 68-72.

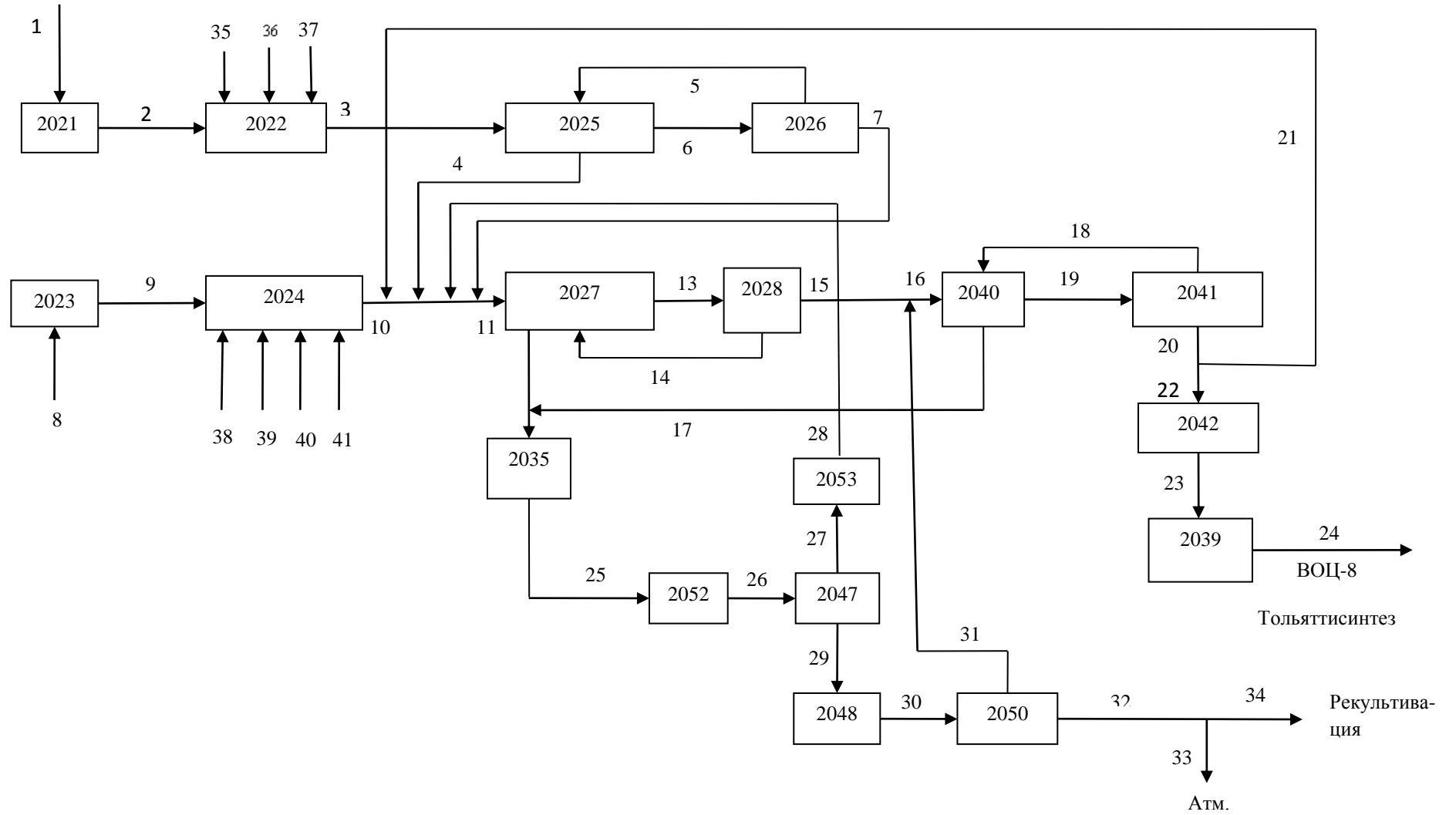
38. Яковлев С.В., Воронов Ю.В. Биологические фильтры. – 2-е изд., перераб. и доп. М : Стройиздат, 1982. 122 с.

39. Яковлев С.В., Карюхина Т.А. Биохимические процессы в очистке сточных вод. М. : Стройиздат 1980. 200 с.

40. Bedmar E.J., Robles E. F., Delgado M. J. The complete denitrification pathway of the symbiotic, nitrogen-fixing bacterium. *Bradyrhizobium japonicum*. *Biochem*, 2005. 141–144.
41. Makinia J. *Mathematical Modelling and Computer Simulation of Activated Sludge Systems*. New York, 2010.
42. Morgan-Sagastume F., Allen D.G. Effect of temperature transient conditions on aerobic biological treatment of wastewater, *Water Research*, 2003. PP 37.
43. Murthy S.N., Novak J.T., Haas R.D. Monitoring cations to predict and improve activated sludge settling properties of industrial wastewaters, *Water Science and Technology*, 1999. pages 119-126.
44. Oleynik A., Airapetian T. The aerobic biological purification of the wastewaters from the organic contaminants (OC) in the aerotanks with the suspended and the fixed biocenosis. *MOTROL*, 2016. PP 13–24.
45. Sánchez O. *Environmental engineering and activated sludge processes: models, methodologies, and applications*. Oakville, ON; Waretown, NJ: Apple Academic Press, 2016. PP 354
46. Wilen B.M., Nielsen P.H., Keiding K., Nielsen P.H. Influence of microbial activity on the stability of activated sludge flocs. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 2000. pages 145-156.

Приложение А

Схема очистных сооружений в ПАО «КуйбышевАзот»



Приложение Б
Схема усреднителя

