

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)

18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии  
и биотехнологии»

(код и наименование направления подготовки)

«Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов»

(направленность (профиль))

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Разработка технологии локальной очистки кислых стоков производства  
капролактама ПАО «Куйбышевазот»

Обучающийся

К.Р. Groш

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2023

## Аннотация

Бакалаврскую работу выполнил: Грош К.Р.

Тема бакалаврской работы: Разработка технологии локальной очистки кислых стоков производства капролактама ПАО «Куйбышевазот»

Научный руководитель: Чариков Ю.В.

Бакалаврская работа выполнена на 54 листах, включает 12 таблиц, 10 рисунков.

Цель бакалаврской работы: снижение антропогенной нагрузки на окружающую среду процесса переработки кислых стоков производства капролактама.

Актуализация вопросов очистки сточных вод на химических предприятиях сегодня остается наиболее важной проблемой. Разработка новой системы очистных сооружений на ПАО «Куйбышевазот» может быть одним из способов повышения качества очистки сточных вод на химических предприятиях в целом.

В отдельных частях дипломной работы приведены теоретические основы образования кислых стоков на ПАО «Куйбышевазот», описан ряд, применяемых методов очистки, загрязненных промышленных сточных вод, а также рассмотрен процесс анаэробного окисления аммония. Спроектирована установка локальной очистки кислых стоков производства капролактама, разработана принципиальная технологическая схема предложенного способа очистки химически загрязненных сточных вод, произведен расчет материального и теплового баланса действующей установки нитриденитрификации.

Таким образом, проведенные расчеты, представленные в дипломной работе, демонстрирует, что разработанная технология локальной очистки кислых стоков производства капролактама целесообразно применять на соответствующих предприятиях, в том числе на ПАО «Куйбышевазот».

## **Abstract**

Bachelor's work was performed by: Grosh K.R.

The topic of bachelor's work: Development of technology for local purification of acidic effluents produced by caprolactam PJSC "Kuibyshevazot"

Supervisor: Charikov Yu.V.

The bachelor's work is made on 54 sheets, includes 12 tables, 10 figures.

The purpose of the bachelor's work is to reduce the anthropogenic load on the environment of the process of processing acidic effluents of caprolactam production.

The actualization of wastewater treatment issues at chemical enterprises remains the most important problem today. The development of a new treatment plant system at PJSC Kuibyshevazot may be one of the ways to improve the quality of wastewater treatment at chemical enterprises in general.

In some parts of the thesis, the theoretical foundations of the formation of acidic effluents at PJSC Kuibyshevazot are given, a number of methods used for cleaning contaminated industrial wastewater are described, and the process of anaerobic oxidation of ammonium is also considered. A local treatment plant for acidic effluents produced by caprolactam has been designed, a basic technological scheme of the proposed method for cleaning chemically contaminated wastewater has been developed, and the material and thermal balance of the existing nitrification plant has been calculated.

Thus, the calculations presented in the thesis demonstrate that the developed technology of local purification of acidic effluents of caprolactam production is advisable to use at the relevant enterprises, including PJSC Kuibyshevazot.

## Содержание

Введение.....	5
1 Аналитическая часть.....	6
1.1 Анализ состава кислых стоков производства капролактама.....	6
1.2 Обзор схем организации локальных очистных сооружений промышленных стоков.....	9
1.2.1 Комбинирование химических и биологических способов для очистки промышленных стоков производства капролактама.....	15
2 Технологическая часть.....	17
2.1 Источники образования кислых стоков производства капролактама	17
2.2 Описание технологической схемы.....	19
2.3 Описание предлагаемой технологической схемы установки локальной очистки.....	22
2.4 Биохимический процесс анаэробного окисления аммония.....	26
3 Расчетная часть.....	29
3.1 Расчет материального баланса биореактора.....	29
3.2 Расчет теплового баланса.....	34
3.3 Моделирование процесса нитрификации в одноступенчатой системе с активным илом.....	36
3.4 Конструктивный расчет процесса анаэробного окисления аммония	42
Заключение.....	49
Список используемой литературы и используемых источников.....	50

## Введение

Производство капролактама – сложный процесс, требующий особых технологических условий и разнообразного оборудования.

Капролактама впервые описали в конце 1800-х годов, когда его получали циклизацией  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты, продукта гидролиза капролактама. Мировой спрос на капролактама 2015 год составил пять миллионов тонн. Большая часть капролактама применяется в производстве полиамидных волокон и нитей, которые используются в производстве ковровых покрытий, текстиля и промышленных нитей. В России используют два основных метода получения капролактама: гидрирование фенола и окисление циклогексана. Наибольшей популярностью пользуется последний. На разных стадиях получения капролактама образуется множество потоков различных по составу жидкофазных отходов, переработка которых вызывает определенные трудности.

Целью бакалаврской работы является снижение антропогенной нагрузки на окружающую среду процесса переработки кислых стоков производства капролактама.

Задачи:

- изучить теоретическую часть;
- провести анализ состава кислых стоков производства капролактама;
- изучить источники образования кислых стоков;
- предложить технологические варианты совершенствования, подкрепив их расчетами;
- изучить показатели качества существующего кислого стока и с внедрением нового производства.

## 1 Аналитическая часть

### 1.1 Анализ состава кислых стоков производства капролактама

«Кислые сточные воды образуются при промывании процессов травления и содержат в основном соляную, серную реже азотную и фосфорную кислоты. В их состав входят вещества, в следующем процентном соотношении: вода 91 – 92,8%, смолистый кислый продукт 4 – 5%, дикарбоновые кислоты 3,2 – 4%» [16].

После получения капролактама и утилизации кислый сток подлежит концентрированию. При выпаривании содержание натриевых солей карбоновых и дикарбоновых кислот увеличивается [21].

Химический состав упаренных кислых стоков ПАО «Куйбышевазот» приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав упаренных кислых стоков ПАО «Куйбышевазот»

Компонент	Массовые доли, %
Натриевые соли кислот:	
Муравьиная (HCOONa)	0,25
Уксусная (CH <sub>3</sub> COONa)	0,20
Пропионовая (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COONa)	0,08
Масляная (CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COONa)	0,42
Валериановая (CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COONa)	2,45
Капроновая (CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COONa)	1,09
Оксикапроновая (HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COONa)	4,43
Молоновая (NaOOCCH <sub>2</sub> COONa)	0,10
Янтарная (NaOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COONa)	0,23
Глутаровая (NaOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COONa)	1,01
Адипиновая (NaOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COONa)	15,69
Циклогексанон (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O)	
Циклогексанол (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O)	
Сода кальцинированная (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	0,32
Едкий натр (NaOH)	1,45
Смолистый кислый продукт	7,80
Вода	Остальное до 100

На предприятии есть два вида стоков:

- слабозагрязненный представляет собой слив с водооборотных циклов, а также дождевые и талые воды;
- химические грязные промышленные стоки, которые проходят локальные очистные сооружения предприятия и на городские очистные сооружения.

Очистка загрязненных сточных вод производства капролактама ПАО «Куйбышевазот» производится на установке нитриденитрификации по технологической схеме биологической очистки сточных вод.

«Суть общебиологической очистки азотных загрязнений заключается в реакции окисления аммонийного азота до нитратного нитрифицирующими бактериями (автотрофами) в присутствии кислорода и углерода, а также последующем восстановлении нитратного азота до свободного» [5] «за счет окисления органического вещества кислородом нитратов денитрифицирующими бактериями» [6]. «Азотсодержащие органические вещества минерализуются в результате биологических процессов» [14].

«На установке нитриденитрификации предусмотрена схема очистки сточных вод» [15]:

- I этап – нитрификация;
- II этап – денитрификация;
- III этап – доочистка;
- IV этап – глубокая доочистка, обеззараживание» [15].

«Процесс нитрификации представляет собой биологическое окисление нитрифицирующих бактерий из аммонийного азота в нитратный азот. Азот в составе органических соединений сначала вводят в фазу аммонизации» [3].

«Потребление кислорода во время аэробной гармонизации зависит от типа соединений и степени их окисления» [20].

«Процесс нитрификации идет в две фазы» [3] по уравнениям (1) и (2):



«Процесс нитрификации требует, непосредственно, подготовки сточных вод с точки зрения рН, щелочности и содержания фосфора. Процесс денитрификации – это биологическое сокращение свободного азота путем его окисления кислородом до нитрата» [9].

«Общая схема денитрификации» [7] представлена в уравнение (3):



«Таким образом, этап глубокой очистки денитрифицированных сточных вод предназначен для удовлетворения правил качества перерабатываемых сточных вод в системе оборотного водоснабжения» [27].

«Процессы нитрификации нитридов происходят при помощи активного ила. Активный ил – это очень сложная экосистема, которая содержит большое количество бактерий в виде диффузных коллекций – зоогелей. Состав активного ила строго специфический для каждой фазы очистки» [8].

Концентрация водородных ионов сточных вод является прогностическим показателем биологической очистки. «От величины этого показателя зависит токсическое действие на активный ил веществ, которые присутствуют в сточных водах, жизнедеятельность и функционирование микроорганизмов активного ила» [15] и т.д.

Для нормального функционирования активного ила оптимальная концентрация водородных ионов находится в пределах от 6,5 до 8,6. Такие показатели позволяют поддерживать удовлетворительные седиментационные характеристики активного ила. «При понижении величины рН сточных вод интенсивность обмена у бактерий значительно снижается, осаждаемость активного ила также ухудшается. При рН ниже 5,0 бактерии могут» [15]

антагонистическим образом вытесняться бактериями. В свою очередь, при сильнощелочной среде ( $\text{pH} \geq 9$ ) клетки активного ила погибают.

## **1.2 Обзор схем организации локальных очистных сооружений промышленных стоков**

Обезвреживание сточных вод производства капролактама осуществляется путем сжигания части в специализированных циклонных печах, а оставшейся части с помощью биологической очистки. Сжигание, в свою очередь, не только крайне энергозатратный процесс, но также приводит к выделению продуктов горения, наносящих вред окружающей среде.

Промышленные кислые стоки необходимо предварительно обезвредить перед сбросом в водоем или перед подачей на «биологические очистные сооружения. Очистка сточных вод достигается добавлением веществ, под действием которых происходит обезвреживание содержащихся в них кислот и выделение в виде осадка других вредных веществ» [22].

Очистка промышленных кислых стоков чаще всего подразумевает взаимную нейтрализацию щелочных и кислых стоков. Данный процесс нейтрализации включает в себя добавление концентрированного щелочного реагента, такого как едкий натр ( $\text{NaOH}$ ).

Общая схема технологического процесса нейтрализации промышленных кислых стоков представлена на рисунке 1.

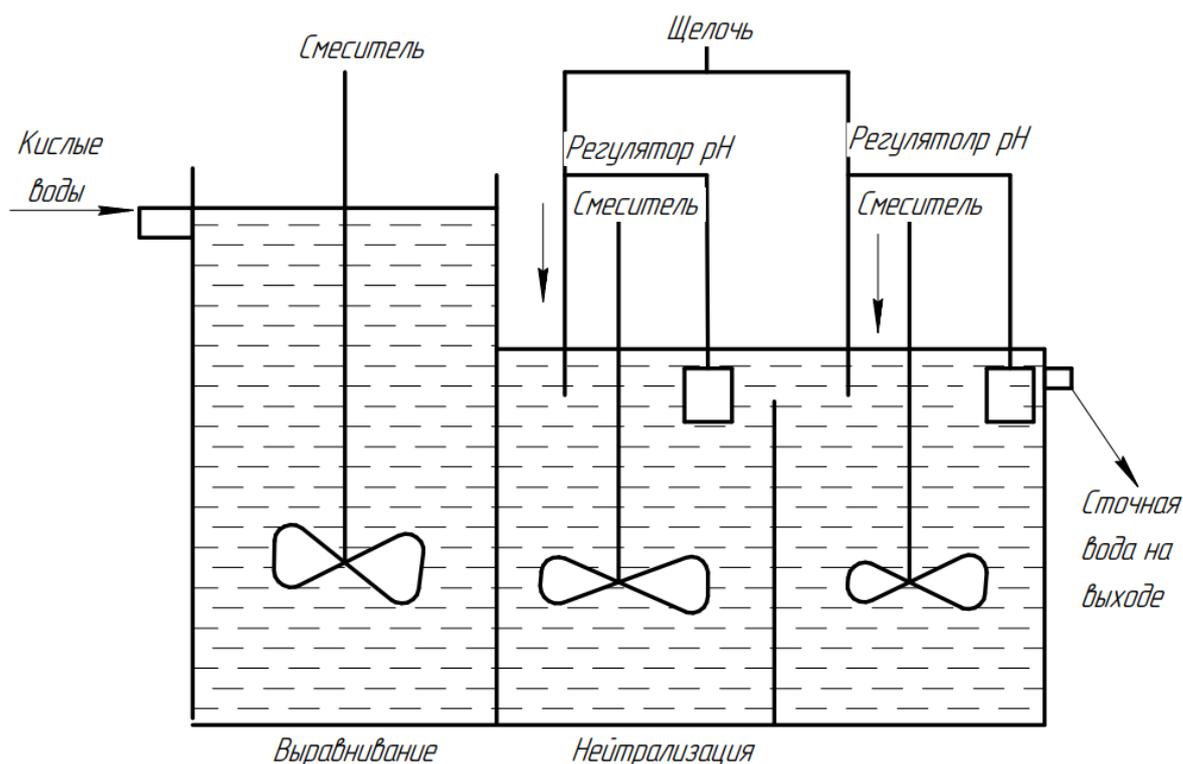


Рисунок 1 - Технологическая схема процесса нейтрализации промышленных кислых стоков

Метод нейтрализации кислых и щелочных стоков относится к химическому методу очистки промышленных стоков. Достоинствами данного технологического процесса является простота эксплуатации, а также обезвреживание кислых и щелочных стоков одновременно. Однако, метод нейтрализации кислых стоков имеет ряд недостатков таких как: большой расход реагентов, дополнительное загрязнение сточных вод реагентами, требуется регулировка при изменении настроек слива, а также требует дополнительной очистки перед повторным использованием.

На предприятии ПАО «Куйбышевазот» основным методом очистки сточных вод является метод нитриденитрификации. Для удаления из воды азота, который, в свою очередь, находится в составе производственных сточных вод в виде свободного аммиака, солей аммония и нитритов, можно использовать восстановление нитратов до молекулярного азота

биологическим способом (денитрификация). Азот из солей аммония соединяется с кислородом. Соли азота образуются на первой стадии окисления, а соли азота – на второй стадии. Таким образом происходит процесс нитрификации. Общая схема процесса нитриденитрификации представлена на рисунке 2.

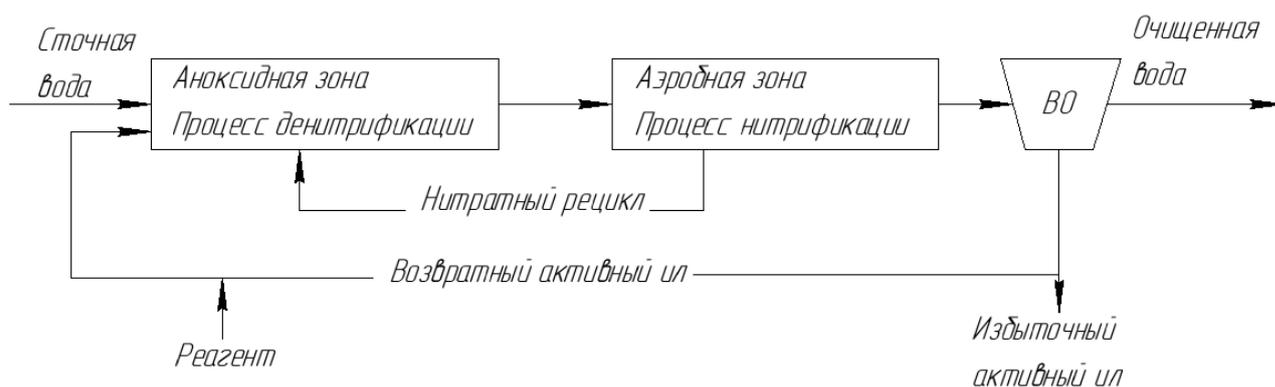


Рисунок 2 – Общая схема процесса нитриденитрификации

Скорость процесса зависит от различных факторов, но одними из основных являются рН и температура среды. При температуре менее 10°С и «рН менее 6 (кислая среда) интенсивность нитрификации значительно снижается, что объясняется наличием свободного аммиака и солей тяжелых металлов, что тормозит процесс. Оптимальными условиями будет температура 20 – 25°С и рН более» [5] 8,4 (щелочная среда).

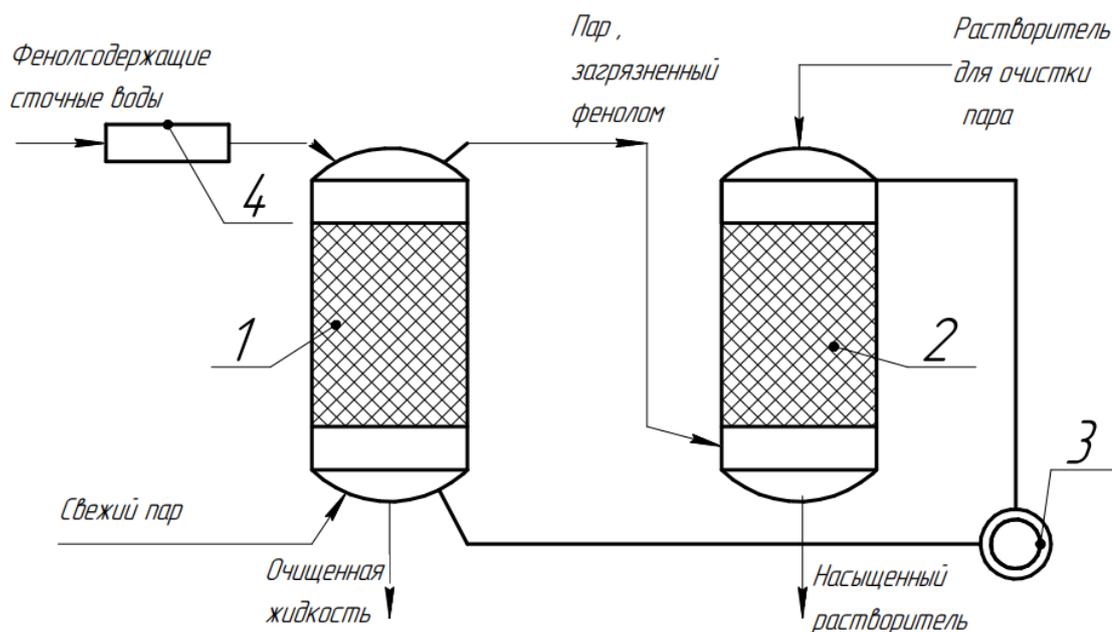
«Для удаления окисленных форм азота – нитритов и нитратов, образовавшихся в результате нитрификации, осуществляется процесс денитрификации, суть которого заключается в бактериях – денитрификаторах, которые в процессе своей жизнедеятельности используют связанный кислород нитратов и нитритов окисляет вещество, восстанавливая его до молекулярного азота» [12]. «Максимальная интенсивность процесса достигается при рН 7,0 – 8,2. При значениях рН ниже 6,1 или выше 9,6 этот процесс полностью» [12] тормозится. Исходя из вышесказанного следует, что метод нитроденитрификации для локальной очистки кислых стоков производства капролактама малоэффективен.

Для очистки кислых стоков наилучшие доступные технологии (НДТ) предлагает нейтрализовать из через нейтрализующие материалы, либо путем смешения сточных вод.

«Сточные воды производства фосфорных удобрений и желтого фосфора имеют кислых характер, поэтому многие предприятия нейтрализуют их известью, добавляют флокулянты для ускорения осаждения» [11].

Для удаления карбоновых кислот из кислых стоков также возможно использование эвапорации. Эвапорация представляет собой физико - химический способ очистки сточных вод с помощью водяного пара.

Эвапорационная очистка производится пропусканием через нагретую до 100°C сточную воду насыщенного водяного пара [11]. Перегонку проводят либо в аппаратах периодического действия, либо в ректификационных колоннах непрерывного действия. Принципиальная схема эвапорационной установки представлена на рисунке 3.



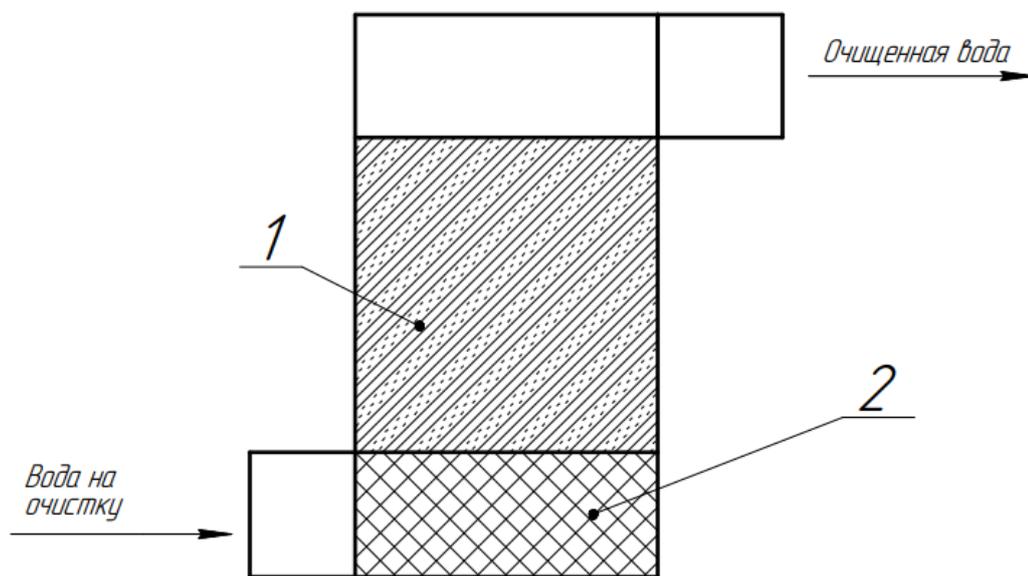
1 – эвапорационная колонна с насадкой; 2 – скруббер; 3 – вентилятор; 4 – подогреватель сточных вод

Рисунок 3 – Схема эвапорационной установки

Насыщенный загрязнителями пар поступает в абсорбционную колонну, где пар очищается от захваченных веществ. При удалении фенола из сточных вод, фенол удаляют из водяного пара пропусканием его через щелочной раствор нагретый до  $100^{\circ}\text{C}$ . Способ эффективен «для очистки сточных вод от органических» [25] веществ, являющихся слабыми электролитами – крезолов, карбоновых кислот, нафтолов. Эффективность эвапорационной очистки составляет 85 – 92%. Для осуществления процесса используются испарительные колонны.

Одним из «существующих методом очистки кислых стоков является нейтрализация фильтрованием через нейтрализующие материалы. При данном методе для нейтрализации кислых вод их фильтруют через специальные материалы такие как: магнезит, доломит, «известняк, мел, мрамор, твердые отходы (шлак, зола) и др. Процесс» проводят на нейтрализующих фильтрах, которые могут быть горизонтальными или

вертикальными. Схема вертикального» [27] фильтра для нейтрализации кислых стоков изображена на рисунке 4.



1 – фильтрующий материал; 2 – сетка

Рисунок 4 – Схема вертикального нейтрализующего фильтра

«Применение данных, нейтрализующих фильтров возможно при условии отсутствия в кислых сточных водах солей металлов, так как при  $pH \geq 7$  они будут осаждаться в виде малорастворимых соединений, которые будут полностью закупоривать фильтры» [27].

В связи с вышесказанным, следует, что методы, применяемые в промышленности для очистки сточных вод недостаточно эффективны и требуют доработки. Изучение биологической очистки сточных вод производства капролактама показало возможность применения аэробных и анаэробных методов очистки. Очистка в метатенках обладает наибольшей эффективностью при высокой концентрации загрязняющих веществ ( $XPK \geq 75 \text{ г/дм}^3$ ). При  $XPK$  менее  $5 \text{ г/дм}^3$  целесообразнее использование аэробной очистки. Сжигание рационально в случае, если концентрация загрязняющих веществ превышает  $75 \text{ г/дм}^3$ .

Одним из методов очистки кислых стоков является установка очистки стоков. Данное изобретение относится к области водоподготовки промышленных и хозяйственно – бытовых сточных вод, осадков сточных вод, а точнее к устройствам очистки сточных вод химических производств с получением очищенной воды, возвращаемой в технологический цикл, и выделением сульфатов и соли хлорида натрия в виде товарной продукции или отходов четвертого класса опасности, подлежащих ликвидации.

«Установка состоит из усреднителя промывной воды, накопителя элюата, накопителя серной кислоты, накопителя щелочного реагента, двух гранулированных фильтров, двух блоков обратного осмоса, двух проточных смесителей, реактора реагентного» [11] смягчения, отстойника, фильтр пресса для обезвоживания, двух испарителей и двух центрифуг. При этом усреднитель промывных вод соединен с первым гранулированным фильтром, который, в свою очередь, соединен с первым блоком обратного осмоса, который далее соединен с первым смесителем потока.

### **1.2.1 Комбинирование химических и биологических способов для очистки промышленных стоков производства капролактама**

Сточные воды, получаемые в процессе производства капролактама ПАО «Куйбышевазот», содержат 1,0 – 2,0% сульфата аммония, химическое потребление кислорода (ХПК) находится в пределах 56000 – 65000 мг/л.

«Как правило, эти сточные воды направляются на сжигание, что экономически и экологически нецелесообразно. Большое количество нитритов и нитратов в составе сточных вод требует направления их на второй этап биологической очистки – денитрификацию. Важно отметить, что содержание капролактама в сточных водах повышает концентрацию аммония на выходе после очистки» [26]. В связи с вышеизложенным, перед направлением сточных вод на биологическую стадию очистки необходимо удалить капролактама из состава стоков.

«С точки зрения очистки сточных вод наиболее перспективным подходом является удаление аминогруппы из молекул органического

соединения путем замены другой группой или образованием кратной связи. Данные об удалении аминогруппы лактамов (циклические амиды) в литературе обнаружены не были, но известны соединения, близкие по свойствам – амиды карбоновых кислот, которые способны дезаминироваться под действием азотистой кислоты» [26]. Пример реакции представлен в уравнение (4):



«Сущность метода дезаминирования заключается в обработке кислых водных растворов аминов нитритом с образованием солей диазония и алифатических солей диазония и ациклические амины неустойчивы и разлагаются вместе с ними происходит выделение азота» [14].

«Для эффективного и действенного биологического процесса окисления требуется определенное количество азота и фосфора для синтеза новых клеток микроорганизмов. Известно, что достаточность питательных веществ для биологической очистки сточных вод определяется коэффициентом биологической потребности в кислороде (БПК): N: P = 100:5:1, что считается оптимальным для микроорганизмов, используемых в процессе очистки» [14] загрязненных промышленных вод.

## **2 Технологическая часть**

### **2.1 Источники образования кислых стоков производства капролактама**

«При производстве капролактама сточные воды содержат в сумме до 658 мг/л ионов аммония, что в несколько раз превышает норму. Такое количество аммония нарушает баланс жизнедеятельности микроорганизма организмов, меняется их видовое соотношение, что негативно влияет на качество очистки. Таким образом, стоки с повышенным содержанием аммония на производстве чаще всего сжигают» [14].

«Капролактама представляет собой белые кристаллы, легко растворимые в воде, эфире, спирте, бензоле. При нагревании в присутствии небольших количеств воды, спиртов, аминов, органических кислот и некоторых других соединений капролактама полимеризуется с образованием полиамидной смолы» [29], из которой получают капроновое волокно. «Важным свойством капролактама является способность полимеризоваться с образованием ценного полимера – поликапроамида» [28].

Основное промышленное применение капролактама – производство полиамидных волокон и нитей (полиамид – 6). Кроме того, капролактама используется в производстве инженерных пластиков и полиамидных пленок. «В небольших количествах капролактама можно использовать для создания полиуретанов и синтеза лизина, жестких текстильных подкладок, пленочных покрытий, синтетических кож, пластификаторов, разбавителей красок» [30].

В промышленности наиболее широко применяется метод синтеза капролактама из бензола. Технологическая схема предусматривает гидрирование бензола в циклогексан в присутствии никель – хромового катализатора при 130 - 220°С. Жидкофазное окисление циклогексана в циклогексанон проводят при 140 - 160°С, 0,9 – 1,1 «Мпа в присутствии коннафтената или стеарта. Циклогексанол, образующийся в результате

окисления, превращают в циклогексанон дегидрированием на смешанном цинк – хромовом (360 - 400°С), цинк – железном (400°С) или медно – магниевом (260 - 300°С) катализаторе. Превращение в оксим осуществляется действие избытка водного раствора сульфата гидроксилamina в присутствии щелочи или аммиака при 0 - 100°С. Завершающая стадия синтеза капролактама представляет собой обработку оксима циклогексанона олеумом или концентрированной серной кислотой при 60 – 120°С. Выход капролактама» [26] в пересчете на бензол составляет 66 – 68% [28].

Технология производства капролактама была реализована на ПАО «Куйбышевазот» в две очереди. В первую очередь вошли цеха № 18, 22, 23, 24. Данная схема была разработана совместно с фирмой «Хемия Анлагенбау» и российскими проектировщиками из Государственного научно – исследовательского и проектного института азотной промышленности и продуктов органического синтеза. Вторая очередь была реализована по аналогичному проекту в 1990 году, в его состав вошли следующие цеха № 35, 36, 37, 38.

При получении капролактама образуются значительное количество отходов производства, которые содержат органические и минеральные вещества, которые образуются в ходе различных реакций.

«На стадии окисления циклогексана кислородом воздуха в смесь циклогексанон и циклогексанол, образуется» [18]:

- спиртовая фракция производства капролактама (СФПК) – представляет собой смесь легких спиртов с содержанием пентанола до 75%;
- щелочной сток производства капролактама (ЩСПК) – водный раствор натриевых солей карбоновых и дикарбоновых кислот, с содержанием органических кислот до 25%;
- водно – кислые стоки (ВКС) производства капролактама, представляющие собой водный раствор карбоновых и дикарбоновых кислот, с содержанием органических кислот до 35%.

## 2.2 Описание технологической схемы

Технологическая схема представлена на рисунке 5.

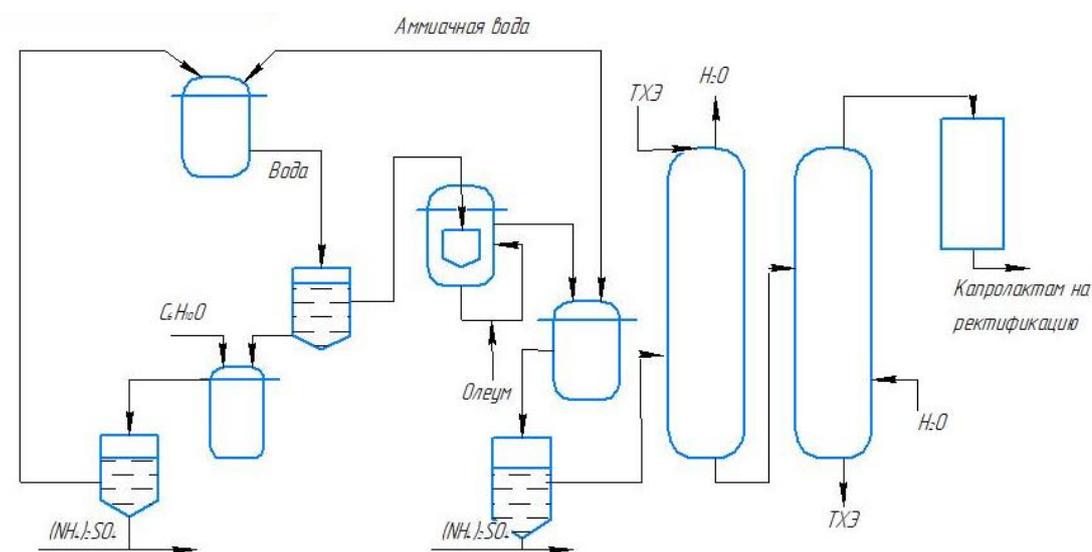


Рисунок 5 – Технологическая схема процесса

«Загрязненный трихлорэтилен из емкости поз. 2/61.1,2 с расходом, заданным регулятором FIRC-503, установленном на линии нагнетания насосов поз. Н-1035.1,2, через трубное пространство теплообменника поз. Т-1027, межтрубное пространство теплообменника поз. Т-1025 подается в кубовую часть колонны поз. К-1026. Предусмотрены три резервных ввода питания на 11-ю, 15-ю и 21-ю тарелки. Подогрев трихлорэтилена в теплообменнике поз. Т-1027 производится за счет охлаждения кубовой жидкости колонны поз. К-1026, в теплообменнике поз. Т-1025а за счет охлаждения парового конденсата из испарителя поз. Т-1028, поступающего из сборника поз. Е-801.1, в теплообменник поз. Т-1025 путем подачи пара давлением не более 0,4МПа (4,0 кгс/см<sup>2</sup>) в межтрубное пространство.

«В колонне поз. К-1026, работающей под атмосферным давлением, отгоняется до 75% от поступающего на регенерацию трихлорэтилена. Отгонка производится при температуре верха колонны не более 88<sup>0</sup>С и температуре куба не более 95<sup>0</sup>С» [26].

Колонна поз. К-1026 снабжена выносным испарителем поз. Т-1028 с естественной циркуляцией. Температура в кубе колонны поз. К-1026 поддерживается за счет регулирования подачи пара давлением 0,15МПа (1,5 кгс/см<sup>2</sup>) и испаритель поз. Т-1028. «Пары ТХЭ конденсируются в конденсаторе поз. Т-1031, который охлаждается оборотной водой. Сконденсированный ТХЭ охлаждается до 400С в теплообменнике поз. Т-1034 и поступает в емкость поз. 2/71» [15]. Из емкости поз. 2/71 часть регенерированного трихлорэтилена насосом поз. 2/42.2,3 подается в качестве флегмы в колонну поз. К-1026 и колонну поз. К-1036.1,2, расход которых замеряется ротаметром соответственно поз. FIR-504, FIR-507, FIR-508 и в экстрактор поз. 2/37.1,2. Неконденсированные пары трихлорэтилена «из конденсатора поз. Т-1031 поступают в хвостовой конденсатор поз. 2/39.1, охлаждаемый захоложенной водой. Инерты после конденсатора поз. 2/39.1, через гидрозатвор Х-1022.1 сбрасываются в атмосферу» [24].

Кубовая жидкость колонны поз. К-1026 после охлаждения в теплообменнике поз. Т-1027 до 60<sup>0</sup>С смешивается с водным слоем из отстойника поз. С-1024, который подается насосами поз. Н-1011 из емкости поз. Е-1010 для отмывки растворимых в воде примесей. Водный слой из отстойника поз. С-1024 поступает в емкость поз. Е-1010 по переливу. Расход водного слоя регулируется клапаном по уровню LIRCAh1h-708 в емкости поз. Е-1010. Затем насосами поз. Н-1030.1,2 по уровню LIRCAh1h-703 в кубе колонны поз. К-1026.

Кубовая жидкость подается в отстойник поз. С-1014. Водный слой из отстойника поступает в емкость поз. «Е-1012, откуда насосами поз. Н-1013.1,2 откачивается на сжигание, расход регулируется клапаном по уровню LIRCAh1h-709 в емкости поз. Е-1012» [16]. Трихлорэтилен насосами поз. Н-1016.1,2 через подогреватели поз. Т-1112а и Т-1112 подается на питание колонн «поз. К-1036.1,2. Уровень раздела фаз LIRCAh1h-704 в отстойнике поз. С-1014 регулируется выдачей ТХЭ с помощью клапана, установленного на линии нагнетания насосов поз. Н-1016.1,2. Температура ТХЭ, подаваемого в

колонны поз. К-1036.1,2 поддерживается 90-95<sup>0</sup>С, регулированием подачи пара давлением 0,5МПа (5,0 кгс/см<sup>2</sup>) в теплообменнике поз. Т-1112. В колоннах поз. К-1036.1,2, установленных параллельно» [16], под атмосферным давлением производится азеотропная отгонка трихлорэтилена с водой, температура верха – 76<sup>0</sup>С, температура куба – 111<sup>0</sup>С. Колонны снабжены испарителями поз. Т-1037.1,2 с естественной циркуляцией.

Температура в кубовой части колонн регулируется подачей пара P=0,15МПа (1,5 кгс/см<sup>2</sup>) в испарители поз. Т-1037.1,2 с помощью регулятора PIRC-318.1,2. Имеется переключатель между линией подачи ТХЭ на I ступень регенерации в колонну поз. К-1026 и питанием II ступени регенерации в колонну поз. К-1036.1,2. Для азеотропной отгонки ТХЭ в нижнюю часть испарителей поз. Т-1037.1,2 подается конденсат, расход которого, устанавливается регулятором FIRC-509.1,2. Пары ТХЭ и воды конденсируются в конденсаторе поз. Т-1038, охлаждаемом оборотной водой.

Конденсат охлаждается до 40<sup>0</sup>С в теплообменнике поз. Т-1039 и поступает в отстойник поз. С-1024 для разделения ТХЭ и воды.

Несконденсированные пары ТХЭ из конденсатора поз. Т-1038 поступают в хвостовой конденсатор поз. 2/39.2, охлаждаемый заоложенной водой. Инерты после конденсатора 2/39.2 через гидрозатвор поз. Х-1022.2 сбрасываются в атмосферу.

Из отстойника поз. С-1024 нижняя фаза – регенерированный ТХЭ направляется в емкость поз. 2/71, верхняя фаза – вода, направляется на отмывку кубовой жидкости поз. К-1026. Предусмотрена возможность подачи водного слоя в емкость поз. 2/43.

На стадии регенерации предусмотрено дренирование с аппаратов и емкость водного раствора капролактама и ТХЭ в дренажный сборник поз. Е-1041 с последующей откачкой этих продуктов насосами поз. Н-1040.2 в сборник поз. 2/61 или 2/72, а сточные воды принимаются в емкость поз. Е-1042 с последующей откачкой насосом поз. Н-1043.1 в сборник поз. 2/70, 2/72» [Тех регламент 24 цех].

### **2.3 Описание предлагаемой технологической схемы установки локальной очистки**

Очистные сооружения, которые были построены «по типовым проектам 60 – 80 – х» [14] годов прошлого столетия, не были рассчитаны на глубокую очистку. «Процесс денитрификации нитритом применяется для удаления соединений азота из загрязненных сточных вод» [17]. Образование молекулярного азота происходит также в результате, совершенно недавно «открытого процесса анаэробного окисления аммония нитритом («анаммокс»), осуществляемого новыми, неизвестными ранее автотрофными бактериями, впервые описанные всего двадцать четыре года назад (1999 год). Процесс анаэробного окисления аммония нитритом в настоящее время используется за рубежом для очистки промышленных сточных вод с высоким содержанием азота.

В связи с заметным ужесточением требований к очистке сточных вод в мире и в, частности, в России разработка и внедрение новых технологий глубокой очистки» [1] является актуальной задачей.

«Первая в России технология «анаммокс» разработана ОАО «Мосводоканал» совместно с федеральным исследовательским центром» [1] «Основы биотехнологии» РАН при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Технология предназначена для очистки фильтрата от центрифуг, обезвоживающих переваренный осадок сточных вод. «Этот процесс реализован в различных технологических вариантах» [4] более чем на «100 очистных сооружениях по всему миру» [1]. «Эта группа технологий является» [13] наиболее экономичной и быстроразвивающейся биотехнологией удаления азота из сточных вод. «Технология очистки стока с применением анаммокс бактерий запатентована и реализована на полупромышленной установке» [1] по очистке фильтрата от обезвоживающих центрифуг.

«Однореакторный процесс работает при температуре 30 – 37 °С» [11] и осуществляется с использованием новых бактерий. С «экономической, технологической и экологической точек зрения данная технология привлекательна по сравнению с традиционными вариантами биологического удаления азота. Процесс «анаммокс» устраняет необходимость в органических веществах и снижает» [7] потребность в кислороде до 60%, приводящее к снижению потребления энергии. Может применяться на очистных сооружениях как в России, так и за рубежом.

«Технология на основе процесса анаммокса разработаны для очистки сточных вод с высокой концентрацией аммония» [31] и низким содержанием органических веществ. «Представленная технология сочетает в себе два процесса: частичную нитрификацию, предполагающую окисление примерно половины аммония до нитрита, и анаэробное окисление аммония нитритом до молекулярного азота» [19].

Технология очистки стоков с применением анаммокс – бактерий считается наиболее перспективной для очистки сточных вод. На данный момент работает более 100 масштабных установок. Около 88% из них работают как однореакторные системы следующих типов: «реакторы периодического действия, газлифтные реакторы, вращающиеся биологические контакторы, биореакторы с подвижным слоем и др. В настоящее время более 50% всех реакторных установок применяют реакторы периодического действия» [18].

«В системах с одним реактором обычно используются биопленки или зернистые отложения, где нитрифицирующие бактерии располагаются во внешнем слое биопленки (гранулы), потребляя кислород и производя нитриты для бактерий – анаммокс, которые в свою очередь активны во внутренних слоях. Биопленочные реакторы более устойчивы к колебаниям кислорода, взвешенных и растворенных веществ, чем реакторы с флокулированной биомассой» [18].

На Курьяновской и Любецкой очистных сооружениях города Москвы для стабилизации ила используется метановое брожение при температуре 52°С. Затем сброженный ил уплотняют и обезвоживают. При обработке сброженного ила образуются сточные воды с высоким содержанием аммонийного азота – до 700 мг/л и более. В настоящее время эти воды направляются на биологические очистные сооружения (представляют собой возвратные стоки). Благодаря им в аэротенки возвращается 50% азота, поступающего с бытовыми отходами. В таких водах соотношение БПК составляет  $\leq 5$  кг/кг, поэтому традиционный метод удаления азота (нитриденитрификация) не подходит из-за отсутствия органических веществ.

Технологическая схема процесса технологии очистки стоков с применением анаммокс – бактерий представлена на рисунке 6.

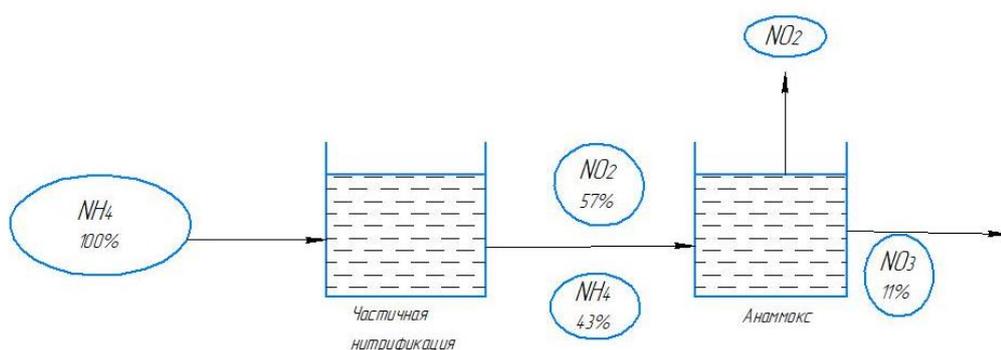


Рисунок 6 – Технологическая схема процесса очистки стоков с применением анаммокс – бактерий

«Экономически и экологически технология анаммокс очень привлекательна по сравнению с классическими вариантами биологического удаления азота в сточных водах. В процессе «анаммокс» отсутствует потребность в органических веществах и снижается потребность в кислороде на 60%, что приводит к значительному снижению энергозатрат: затраты энергии на удаление единицы массы азота снижаются в 2 – 3 раза. Накопление шлама снижается на 90% и, как следствие, снижаются затраты на переработку и утилизацию осадка сточных вод» [32].

«Анаммокс» представляет собой анаэробное окисление аммония нитритом. В основе технологии лежит микробиологический процесс окисления аммония нитритом в бескислородных условиях. Поскольку в этом процессе не требуются органические вещества. «Анаммокс» считается наиболее экономичной технологией очистки промышленных сточных вод, в которых органические вещества отсутствуют или дефицитны, например, в стоках азотно – туковых заводов, а также животноводческих и птицеводческих ферм.

Исследуются и разрабатываются технологии анаммокс для очистки сточных вод (не концентрированных по азоту) в данном случае анаммокс располагается на основной технологической линии. Поскольку анаммокс – бактерии легко отделяются от жидкостей и могут быть адаптированы к широкому диапазону условий эксплуатации, не вызывает сомнений, что анаммокс является перспективной технологией удаления азота из различных сточных вод.

«В процессе очистки сточных вод с применением анаммокс – бактерий аммиачный азот окисляется нитритом, используемым в качестве акцептора электронов. Принимая во внимание рост бактерий и потребление нитрита для других процессов в целом, молярное отношение общего аммиачного азота к нитриту составляет 1:1,32. Таким образом, «анаммокс» не является самостоятельным процессом, а только в сочетании с частичной нитрификацией, что обеспечивает получение достаточного количества нитрита» [21].

Одной из важнейших характеристик процесса «анаммокс» является чрезвычайно «низкая скорость роста бактерий. При этом образование избыточного ила крайне мало. На практике это означает, что бактерии должны удерживаться в биореакторе с эффективностью не менее 99%, что полностью обеспечивается гравитационным осаждением хлопьев ила» [23].

Благодаря свойствам этой технологии область применения анаммокс в настоящее время «сильно сконцентрирована в сточных водах, содержащих

аммонийный азот, и, в частности, в возврате от обезвоживания сброженного осадка» [23].

## 2.4 Биохимический процесс анаэробного окисления аммония

Азот, связанный с солями, теряется в результате микробиологической денитрификации в почве. Это распространенное явление в природе: ежегодно в атмосферу Земли возвращается 270 – 330 миллионов тонн азота. Поэтому денитрификацию часто рассматривают как неблагоприятный для человечества процесс и стараются избегать его. Сами денитрификаторы получают почти 70% энергии, которую они получили бы от проведения аэробных метаболических реакций.

Однако при всех достоинствах нитрифицирующих бактерий, в природе появились конкуренты. Эти бактерии обходят нитрификацию и денитрификацию. В их цитоплазме происходит гениально примитивная реакция, уравнение (5):



Эта примитивная, но действенная реакция получила название анаммокс. В планетарном масштабе этот процесс дает 30 – 50% азота, производимого в океанах. «Анаммокс» представляет большой интерес для биотехнологов, поскольку промежуточным продуктом этой реакции является гидразин – ядовитое вещество, используемое в качестве ракетного топлива. Также для освобождения водоемов от избытка аммиака используют анаммокс – бактерии.

«Анаммокс» – это процесс «анаэробного окисления аммония нитритом. При отсутствии или недостатке органического вещества на анаэробной стадии процесса удаления азота может происходить за счет процесса анаммокс. Анаммокс – бактерии в анаэробных условиях окисляют аммоний нитритом»

[2] и используют двуокись углерода или ионы бикарбоната в качестве источника углерода. Две стадии процесса удаления аммиака в процессе «анаммокс» (нитрификация и, собственно, сам процесс анаммокс) описывается в уравнениях (6) и (7):



Бактерии анаммокс выполняют ряд функций. «Клетки бактерий имеют кокообразную форму, диаметр клеток около 1 мкм. Как и все планктомицеты, анаммокс бактерии имеют форму кратера. В клеточной стенке бактерий отсутствует пептидогликан, необходимый для поддержания формы клетки и осмотической стабильности, а также данные бактерии имеют белковую клеточную стенку и дифференцированную цитоплазму. Бактерии имеют две мембраны внутри клеточной стенки, но полностью отсутствует мембрана снаружи клетки» [2]. Цитоплазматическая мембрана расположена близко к клетке стенки и окружает участок цитоплазмы, не содержащий РНК – парифоплазма. «Внутренняя мембрана, в свою очередь, ограничивает парифоплазму с другой стороны. В области, ограниченной внутренней мембраной, располагается рибоплазма (участок цитоплазмы, содержащий большое количество молекулы рибосомы) и клеточные органеллы, окруженные двухслойной мембраны – анаммоксосома. Эта уникальная органелла не встречается ни в одном известном в настоящее время организме. Она занимает 50 – 70% объема клетки» [2].

«Рибоплазма содержит клеточную РНК и ДНК. Цитоплазма» [2] у анаммокс бактерий раздвоена на три части, разделенные монослойные мембраны: парифоплазма, рибоплазма и анаммоксосома. В мембране, окружающей анаммоксосому, есть «латеральные липиды, имеющие ступенчатую структуру и обладающие высокой прочностью.

Схема бактериальной анаммокс-клетки представлена на рисунке 6.

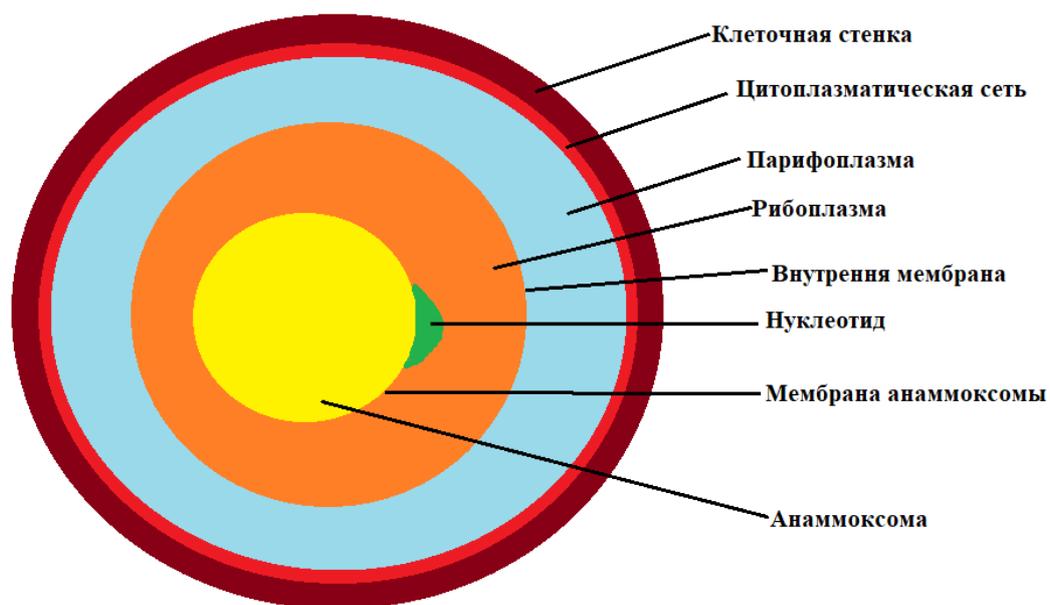


Рисунок 7 – «Схема бактериальной анаммокс – клетки» [2]

Мембрана анаммоксомы позволяет поддерживать «градиент концентрации» [2], образующийся при реакции анаммокс, при этом «снижая потери энергии клеткой, а также предотвращение ее проникновения токсичного промежуточного продукта (гидразин – природный аналог ракетного топлива) в рибоплазме» [2].

### 3 Расчетная часть

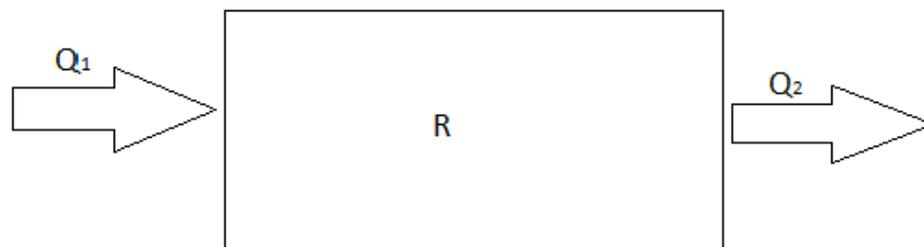
#### 3.1 Расчет материального баланса биореактора

Исходные данные для расчета материального баланса очистных сооружений взяты из технологического регламента ПАО «Куйбышевазот» цех №24 и представлены в таблице 2. Степень извлечения загрязняющих веществ представляет собой процент от исходного вещества в водной фазе, экстрагируемого объемом органической фазы. Степени извлечения загрязняющих веществ взяты из источника [10] и представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Состав поступающих на очистку стоков и степень извлечения загрязняющих веществ

Компонент	Содержание кг/ч	Степень извлечения веществ, %
Взвешенные вещества	0,0155	40
Нитрат	0,00013	15
ХПК	0,045	65
Капролактam ( $C_6H_{11}NO$ )	0,0136	17
Массовая концентрация ионов аммония ( $NH_4^+$ )	0,0589	70
Массовая концентрация сульфат ионов ( $SO_4^{2-}$ )	0,0211	30
Массовая концентрация хлорид ионов ( $Cl^-$ )	0,00013	40

Схема материального баланса представлена на рисунке 8.



$Q_1$  – количество сточной воды на входе в биореактор,  $Q_2$  – количество очищенной воды на выходе из биореактора

Рисунок 8 – Схема материального баланса

Количество циркулирующего ила, подаваемого в биореактор определяется по формуле (8):

$$G_{\text{а.и.}} = G_1 \cdot R_i \quad (8)$$

где  $G_1$  – расход сточных вод, принятый равным  $50 \text{ м}^3$ , согласно технологическому регламенту ПАО «Куйбышевазот» цеха №24;  
 $R_i$  – степень рециркуляции активного ила при самотечном удалении иловой смеси, принята равной 0,5.

$$G_{\text{а.и.}} = 100 \cdot 0,5 = 50$$

Количество активного ила по сухому остатку определяется по формуле (9):

$$G_{\text{сух}} = G_{\text{а.и.}} \cdot C_{\text{и}}/1000 \quad (9)$$

где  $C_{\text{и}}$  – концентрация ила в смеси, принята равной 3 г/л.

Концентрация активного ила в смеси на предприятиях поддерживается на уровне 2 – 3 г/л. При концентрации более 3 г/л происходит излишнее накопление ила в иловой зоне вторичных отстойников [16].

Результаты расчета по формуле (9):

$$G_{\text{сух}} = 50 \cdot \frac{3}{1000} = 3,46$$

Количество воды в смеси, которая поступает в биореактор рассчитывается по формуле (10):

$$G_{\text{звод}} = G_{\text{а.и.}} - G_{\text{сух}} \quad (10)$$

Результаты расчета по формуле (10):

$$G_{\text{звод}} = 50 - 3,46 = 46,54$$

Рассчитаем массу загрязненных веществ, содержащихся в сточной воде по формуле (11):

$$m_{i1} = C_{i1} \cdot G_1 \quad (11)$$

где  $C_{i1}$  – концентрация загрязняющих веществ в сточной воде, кг/м<sup>3</sup>,  
представленные в таблице 2;

$m_1$  – масса сточных вод, принятая 50 кг/ч.

Проведем расчет для всех загрязняющих веществ, используя выражение (11):

$$m_{\text{Взв.в.1}} = 0,00031 \cdot 50 = 0,0155 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Нитраты1}} = 0,00013 \cdot 50 = 0,0065 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{ХПК1}} = 0,045 \cdot 50 = 2,25 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Капр1}} = 0,0136 \cdot 50 = 0,68 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Аммоний1}} = 0,0589 \cdot 50 = 2,945 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Сульфат1}} = 0,0211 \cdot 50 = 1,055 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Хлорид1}} = 0,00013 \cdot 50 = 0,0065 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем массу удаляемых загрязняющих веществ по формуле (12):

$$m_{i2} = \frac{m_{i1} \cdot n_i}{100} \quad (12)$$

где  $n_i$  – степень извлечения веществ, представленная в таблице 1.

Проведем расчет для всех загрязняющих веществ, используя формулу (12):

$$m_{\text{Взв.в.1}} = \frac{0,0155 \cdot 40}{100} = 0,0062 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Нитраты1}} = \frac{0,0065 \cdot 15}{100} = 0,000975 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{ХПК1}} = \frac{2,25 \cdot 65}{100} = 1,46 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Капр1}} = \frac{0,68 \cdot 17}{100} = 0,1156 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Аммоний1}} = \frac{2,945 \cdot 70}{100} = 2,0615 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Сульфат1}} = \frac{1,055 \cdot 30}{100} = 0,3165 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Хлорид1}} = \frac{0,0065 \cdot 40}{100} = 0,0026 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем массу осадка, образовавшегося в биореакторе по формуле (13):

$$m_{\text{ос}} = \frac{\sum m_{i2} \cdot 100}{100 - w_{\text{ос}}} \quad (13)$$

где  $w_{\text{ос}}$  – влажность осадка, принятая равной 95% на основе технологического регламента ПАО «Куйбышевазот» цеха №24.

Результаты расчета по формуле (13):

$$m_{oc} = \frac{(0,0062+0,000975+1,45+0,1156+2,0615+0,3165+0,0026) \cdot 100}{100-95} = 6,95 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем массу осветленной воды по формуле (14):

$$m_{ocв} = m_1 - m_{oc} \quad (14)$$

Результаты расчета по формуле (14):

$$m_{ocв} = 50 - 6,95 = 43,05 \text{ кг/ч}$$

Основываясь на полученные расчетах, составим материальный баланс биореактора, который, в свою очередь, выражает закон сохранения массы вещества при данном технологическом процессе очистки сточных вод.

Материальный баланс биореактора приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Материальный баланс процесса

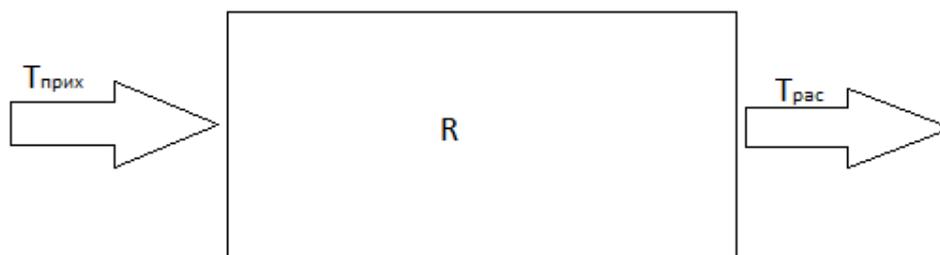
Приход	Кг/ч	%	Расход	Кг/ч	%
Сточная вода	50	100	Сточная вода	50	100
Вода	46,54	93,08	Осветленная вода	43,05	86,1
Взвешенные вещества	0,0155	0,031	Взвешенные вещества	0,0062	0,027
Нитраты	0,0062	0,0124	Нитраты	0,000975	0,001
ХПК	2,25	2,7	ХПК	1,46	2,34
Капролактам	0,68	0,14	Капролактам	0,1156	0,3
Массовая концентрация ионов аммония	2,975	2,95	Массовая концентрация ионов аммония	2,0615	3,95
Массовая концентрация сульфатов ионов	1,055	0,23	Массовая концентрация сульфатов ионов	0,3165	1,56
Массовая концентрация хлорид ионов	0,0065	0,013	Массовая концентрация хлорид ионов	0,0026	1,2
Итого	50	100	Итого	50	100

Таким образом, сравнивая результаты материального баланса предлагаемого процесса очистки сточных вод с помощью анаммокс и

материальный баланс процесса, реализуемого на предприятии можно сделать вывод, что предлагаемый процесс очистки сточных вод будет более эффективным.

### 3.2 Расчет теплового баланса

Схема основных потоков теплового баланса представлена на рисунке 9.



$T_{\text{прих}}$  – тепло, поступающее в биореактор,  $T_{\text{рас}}$  – тепло, выносимое из биореактора

Рисунок 9 – Схема основных потоков теплового баланса

В данном разделе выпускной квалификационной работы проведем расчет теплового баланса, определив, таким образом, потери тепла, которые возникают в результате очистки сточных вод в биореакторе.

Сточные воды, поступающие в аэротенк, имеют температур равную  $21^{\circ}\text{C}$ , на выходе из биореактора температура снижается до  $18^{\circ}\text{C}$ .

Для проведения дальнейших расчетов необходимо воспользоваться, полученными данными материального баланса биореактора.

Теплота, которая поступает в биореактор со сточной водой, рассчитывается по формуле (15):

$$T_{\text{прих}} = G_{\text{прих}} \cdot C_p \cdot t \quad (15)$$

где  $G_{\text{прих}}$  – количество, поступающих сточных вод;

$C_p$  – удельная теплоемкость воды, принята равной  $4,18 \text{ кДж/кг}\cdot^{\circ}\text{K}$ ;

$t$  – температура поступающей воды, принята равной  $21^{\circ}\text{C}$  [15].

Результаты расчета по формуле (15):

$$T_{\text{прих}} = 5000 \cdot 4,18 \cdot 21 = 4389$$

Теплота, выносимая сточными водами, вычисляется по формуле (16) [15]:

$$T_{\text{рас}} = G_{\text{вых}} \cdot C_p \cdot t \quad (16)$$

где  $G_{\text{вых}}$  – количество, выходящих сточных вод [15].

Результаты расчета по формуле (16):

$$T_{\text{рас}} = 4967 \cdot 4,18 \cdot 21 = 4360$$

Определим тепловые потери [15], процесса очистки сточных вод по формуле (17):

$$T_{\text{пот}} = T_{\text{прих}} - T_{\text{рас}} \quad (17)$$

Результаты расчета по формуле (17):

$$T_{\text{пот}} = 4389 - 4360 = 29$$

На основании данных материального баланса и полученных ранее расчетов составим тепловой баланс процесса, протекающего в биореакторе. Тепловой баланс биореактора представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Тепловой баланс биореактора

Приход	кДж/ч	Расход	кДж/ч
Тепло, поступающее в биореактор	4389	Тепло, выносимое из биореактора	4360
		Потери	29
Итого	4389	Итого	4389

В ходе проведенной работы удалось составить материальный баланс, а также определены тепловые потери биореактора на ПАО «Куйбышевазот». Тепловые потери составляют 0,66%. Таким образом, тепловые пределы находятся в допустимых пределах и не превышают 5%.

### 3.3 Моделирование процесса нитрификации в одноступенчатой системе с активным илом

Нитрификация в одноступенчатой системе с активным илом представляет собой процесс окисления аммиака, который осуществляется специальными организмами, которые называются нитрификаторы. В системе активного ила, где масса органической части, составляющей велика, из – за высокие скорости роста биомассы требуется большая скорость потока.

Уравнения материальных балансов в динамике можно записать для всех компонентов, беря за основу систему в целом.

Уравнения материального баланса взяты из источника [10]:

Баланс органического субстрата уравнение (18):

$$\frac{V_1 dS_1}{dt} = F_0 S_0 + F_2 S_2 - F_1 S_1 - \frac{R_1 V_1}{Y_1} \quad (18)$$

Баланс по аммиачному субстрату в реакторе уравнение (19):

$$\frac{V_1 dA_1}{dt} = F_0 A_0 + F_2 A_2 - F_1 A_1 - \frac{R_2 V_1}{Y_2} \quad (19)$$

Баланс по стабилизирующим микроорганизмам в реакторе уравнение (20):

$$\frac{V_1 dO_1}{dt} = F_2 O_2 - F_1 S_1 + R_1 V_1 \quad (20)$$

Баланс по микроорганизмам – нитрификаторам уравнение (22):

$$\frac{V_1 dN_1}{dt} = F_2 N_2 - F_1 N_1 + R_2 V_1 \quad (22)$$

Баланс по органическому субстрату в отстойнике уравнение (23):

$$\frac{V_2 dS_2}{dt} = F_1 S_1 - F_3 S_2 + F_4 2 \quad (23)$$

Баланс по аммиачному субстрату в отстойнике уравнение (24):

$$\frac{V_2 dA_2}{dt} = F_1 A_1 - F_3 A_2 + F_4 A_2 \quad (24)$$

Баланс по стабилизирующим микроорганизмам в отстойнике уравнение (25):

$$\frac{V_2 dO_2}{dt} = F_1 O_1 - F_3 O_2 \quad (25)$$

Баланс по нитрификаторам в отстойнике уравнение (26):

$$\frac{V_2 dN_2}{dt} = F_1 N_1 - F_3 N_2 \quad (26)$$

Уравнения для расходов:

Расход потока рециркуляции представлено в уравнении (27):

$$F_2 = F_0 R \quad (27)$$

где  $R$  – фактор рециркуляции.

Выходной расход реактора представлен в уравнении (28):

$$F_1 = F_2 + F_0 = F_0 R + F_0 \quad (28)$$

Расход осаждающего ила представлен в уравнении (29):

$$F_3 = \frac{F_1}{C} \quad (29)$$

где  $C$  – концентрационный фактор.

Расход субстрата на выходе представлен в уравнении (30):

$$F_4 = F_1 - F_3 \quad (30)$$

Выходной расход отработанного ила представлен в уравнении (31):

$$F_5 = F_3 - F_2 \quad (31)$$

Уравнения скорости роста микроорганизмов представлен в уравнениях (31), (32):

$$R_1 = \mu_1 O_1 = \frac{\mu_{1\max} S_1 O_1}{K_1 + S_1} \quad (31)$$

$$R_2 = \mu_2 N_1 = \frac{\mu_{2\max} A_1 N_1}{K_1 + A_1} \quad (32)$$

Таблица 5 – Спецификация обозначений и размерность параметров

Обозначение	Наименование	Размерность
A	Концентрация аммиачного субстрата	кг/м <sup>3</sup>
C	Концентрационный фактор для отстойника	-
F	Расход	м <sup>3</sup> /ч
F <sub>0-5</sub>	Расходы, отнесенные к отдельным частям системы	м <sup>3</sup> /ч
K <sub>1</sub>	Константа насыщения микроорганизмов, стабилизирующих органику	кг/м <sup>3</sup>
K <sub>2</sub>	Константа насыщения нитрификаторов	кг/м <sup>3</sup>
N	Концентрация нитрификаторов	кг/м <sup>3</sup>
O	Концентрация стабилизаторов органики	кг/м <sup>3</sup>
R	Фактор рециркуляции	-
R <sub>1</sub>	Скорость роста стабилизаторов органики	кг/м <sup>3</sup> *ч
R <sub>2</sub>	Скорость роста нитрификаторов	кг/м <sup>3</sup> *ч
S	Концентрация органического субстрата	кг/м <sup>3</sup>
V	Объемы	м <sup>3</sup>
Y	Коэффициенты выхода	кг/кг
μ <sub>1</sub>	Специфическая скорость роста стабилизаторов органики	1/ч
μ <sub>2</sub>	Специфическая скорость роста нитрификаторов	1/ч

Таблица 6 – Спецификация индексов

Обозначения	Наименования
0	Относится к величинам загрузки и начальным величинам
1	Относится к реактору и процессу окисления органики
2	Относится к отстойнику и процессу окисления аммиака
3	Относится к рециркуляции
4	Относится к выходу из отстойника
5	Относится к расходу ила
Max	Относится к максимуму

Исходные данные приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Исходные данные для моделирования процесса

Обозначение	Значение
Объем реактора $V_1$ , м <sup>3</sup>	100
Объем отстойника $V_2$ , м <sup>3</sup>	100
Фактор рециркуляции R	0,95
Концентрационный фактор отстойника C	2,15
Начальный расход $F_0$ , м <sup>3</sup> /ч	20
Концентрация органического субстрата $S_0$ , кг/м <sup>3</sup>	1,15
Концентрация органического субстрата $S_{10}$ , кг/м <sup>3</sup>	0,055
Концентрация органического субстрата $S_{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	0,055
Концентрация аммиачного субстрата $A_0$ , кг/м <sup>3</sup>	0,15
Концентрация аммиачного субстрата $A_{10}$ , кг/м <sup>3</sup>	0,055
Концентрация аммиачного субстрата $A_0$ , кг/м <sup>3</sup>	0,055
Концентрация стабилизаторов органики $O_{10}$ , кг/м <sup>3</sup>	2,1
Концентрация стабилизаторов органики $O_{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	2,15
Концентрация нитрификаторов $N_{10}$ , кг/м <sup>3</sup>	2,15
Концентрация нитрификаторов $N_{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	2,1

Ниже на рисунке 10 представлено моделирование процесса нитрификации в одноступенчатой системе в Mathcad.

$$R1(S1, O1) := \frac{MU_{max1} \cdot S1 \cdot O1}{K1 + S1}$$

$$R2(A1, N1) := \frac{MU_{max2} \cdot A1 \cdot N1}{K2 + A1}$$

$$F2 := F0 \cdot R$$

$$F1 := F2 + F0$$

$$F3 := \frac{F1}{C}$$

$$F4 := F1 - F3$$

$$F5 := F3 - F2$$

$$X0 := \begin{pmatrix} S10 \\ A10 \\ O10 \\ N10 \\ S20 \\ A20 \\ O20 \\ N20 \end{pmatrix}$$

$$D(t, X) := \begin{pmatrix} F0 \cdot S0 + F2 \cdot X_5 - F1 \cdot X_1 - \frac{R1(X_1, X_3) \cdot V1}{Y1} \\ V1 \\ F0 \cdot A0 + F2 \cdot X_6 - F1 \cdot X_2 - \frac{R2(X_2, X_4) \cdot V1}{Y2} \\ V1 \\ F2 \cdot X_7 - F1 \cdot X_3 + R1(X_1, X_3) \cdot V1 \\ V1 \\ F2 \cdot X_8 - F1 \cdot X_4 + R2(X_2, X_4) \cdot V1 \\ V1 \\ F1 \cdot X_1 - F3 \cdot X_5 - F4 \cdot X_5 \\ V2 \\ F1 \cdot X_2 - F3 \cdot X_6 - F4 \cdot X_6 \\ V2 \\ F1 \cdot X_3 - F3 \cdot X_7 \\ V2 \\ F1 \cdot X_4 - F3 \cdot X_8 \\ V2 \end{pmatrix}$$

$$n := 100 \quad M := \text{rkfixed}(X0, 0, \text{TFIN}, n, D)$$

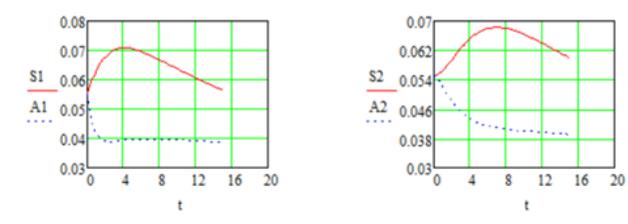
$$t := M^{(1)}$$

$$S1 := M^{(2)} \quad S2 := M^{(6)}$$

$$A1 := M^{(3)} \quad A2 := M^{(7)}$$

$$O1 := M^{(4)} \quad O2 := M^{(8)}$$

$$N1 := M^{(5)} \quad N2 := M^{(9)}$$



Графики зависимости органического и аммиачного субстрата от времени

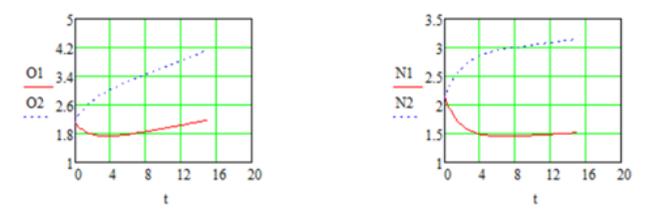


График зависимости концентрации стабилизации органики в реакторе и отстойнике от времени, график зависимости концентрации нитрификаторов в реакторе и отстойнике от времени

Рисунок 10 – Моделирование процесса нитрификации в одноступенчатой системе

### 3.4 Конструктивный расчет процесса анаэробного окисления аммония

Основой для проектирования системы анаэробного окисления служит объемная нагрузка по ХПК, на ил по ХПК или возраст ила.

Проектирование на основе объемной загрузки.

Объемная нагрузка определяется следующим образом по формуле (33):

$$V_{V,ХПК} = \frac{Q_1 \cdot C_{ХПК,1}}{V_2} \quad (33)$$

Из уравнения (33) определим необходимый объем реактора по формуле (34):

$$V_2 = \frac{Q_1 \cdot C_{ХПК,1}}{V_{V,ХПК}} \quad (34)$$

Объемная нагрузка на анаэробные реакторы при различных температурах представлена в таблице 8.

Таблица 8 – Объемная нагрузка (по ХПК биологически разлагаемых веществ)

Тип станции	Объемная нагрузка, кг ХПК/(м <sup>3</sup> ·сут)		
	15 – 25 °С	30 – 35 °С	50 – 60 °С
Контактный реактор	0,5 – 2	2 – 6	3 – 9
UASB - реактор	1 – 3	3 – 10	5 – 15
Фильтр с неподвижной загрузкой	1 – 3	3 – 10	5 – 15
Реактор с вращающимися дисками	1 – 3	3 – 10	5 – 15
Фильтр с псевдоожиженным слоем	1 – 4	4 – 12	6 – 18
Фильтр с расширенным слоем	1 – 4	4 – 12	6 – 18

Под  $C_{ХПК,1}$  подразумевается ХПК биологически разлагаемых веществ. Объемная нагрузка различается для различных типов реакторов (таблица 9).

Таблица 9 – Технические характеристики анаэробных реакторов

Характеристика	Реактор с псевдо-ожиженным слоем	Реактор с расширенным слоем	Реактор с вращающимися дисками	Фильтр с неподвижной загрузкой	Контактный реактор	UASB реактор
Тип загрузки	Песок	Песок	Пластик	Гравий	-	-
Диаметр загрузки	0,2 – 1	0,3 – 2	1000 – 3000	-	-	-
Расстояние между дисками	-	-	10 – 20	-	-	-
Скорость вращения	-	-	2 – 5	-	-	-
Высота реактора	4 – 8	2 – 3	-	3 – 6	5 – 10	2 – 4
Радиус реактора	3 – 4	2 - 3	-	5 – 20	5 – 20	5 – 20
Скорость реактора	4 – 8	1,5	-	-	-	0,01 – 0,15
Концентрация ила в реакторе	10 – 30 30 – 40	10 – 40 -	5 – 15 -	3 – 10 2 – 8	3 – 10 2 – 8	5 – 20 3 – 16
Ил, прикрепленный к загрузке	- 95 – 100	- 70 – 90	- 50 – 80	3 – 10 0	3 – 10 0	5 – 20 0
Взвешенный ил	-	10 – 30	20 – 50	100	100	100
Концентрация ила в очищенном стоке	20 – 100	20 – 100	20 – 300	20 – 100	20 – 100	20 – 100
Поток газа	5 – 40	5 – 40	-	5 – 20	5 – 40	5 – 20
тах	30 – 40	30 – 40	-	10 – 20	30 – 40	10 – 20
Расход энергии на подачу						
Воды	-	15 – 30	10 – 20	-	-	-
Сточной воды	-	75 – 3000	20 – 1000	5 – 10	20 – 40	15 – 30

Проведем далее расчет для UASB – реактора на основе объемной нагрузки.

Необходимо обработать сток объемом 50 м<sup>3</sup>. Органическое вещество, содержащееся в стоке, подразделяется на следующие фракции:

$$S_I = 0,1 \text{ кг ХПК/м}^3$$

$$S_S = 2,5 \text{ кг ХПК/м}^3$$

$$X_I = 0,2 \text{ кг ХПК/м}^3$$

$$X_S = 0,2 \text{ кг ХПК/м}^3$$

$$C_{\text{ХПК}} = 3,0 \text{ кг ХПК/м}^3$$

Рабочая температура составляет 35°С. Из таблицы 9 находим объемную нагрузку  $V_{\text{ХПК}} = 3 - 10$  кг ХПК/(м<sup>3</sup>·сут). Выберем значение 10 кг ХПК/(м<sup>3</sup>·сут).

«Концентрация ХПК разлагаемого вещества равна 2,7 кг/ХПК м<sup>3</sup>, поскольку необходимо вычесть ХПК инертных растворенных и взвешенных веществ ( $S_I, X_I$ )» [33]. Из формулы (34) можно определить объем анаэробного реактора. В результате подстановки получаем:

$$V_2 = \frac{50 \cdot 2,7}{10} = 13,5 \text{ м}^3$$

Проектирование на основе нагрузки на ил.

Нагрузка на ил  $V_{\text{Х,ХПК}}$  определяется по формуле (35):

$$V_{\text{Х,ХПК}} = \frac{Q_1 \cdot C_{\text{ХПК,1}}}{M_{\text{Х}}} \quad (35)$$

где  $M_{\text{Х}}$  – масса ила, которая находится в биологически активных частях реактора.

Для используемой системы масса ила определяется по формуле (36):

$$M_X = V_2 \cdot X_2 \quad (36)$$

Из данного выражения выразим объем реактора и в результате подстановки получим формулу (37):

$$V_2 = \frac{Q_1 \cdot C_{\text{ХПК},1}}{B_{\text{Х,ХПК}} \cdot X_2} \quad (37)$$

«Для различных типов реакторов нагрузка на ил одинакова. Однако концентрация ил в анаэробном реакторе  $X_2$  различается в зависимости от типа реактора и операционных параметров» [35]. Гидравлическая нагрузка на единицу поверхности представлена в таблице 10.

Таблица 10 – Значения параметров процесса отделения ила

Метод отделения ила	Гидравлическая нагрузка на единицу поверхности, $\text{м}^2 \text{ воды}/(\text{м}^2 \text{ реактора} \cdot \text{ч})$	Нагрузка ВВ на единицу поверхности, $\text{кг ВВ}/(\text{м}^2 \text{ реактора} \cdot \text{ч})$
Традиционное осаждение	0,5 – 1,0	2 – 4
Осаждение в полочном отстойнике	1,0 – 2,0	3 – 6
Разделение ила и газа в UASB – реакторе	0,5 – 1,0	-
Реактор с псевдооживленным слоем, верхняя часть реактора	0,5 – 1,0	2 – 4
Фильтрация	0,005 – 0,04	-

Подставим полученные данные в формулу (37) и проведем расчет:

$$V_2 = \frac{50 \cdot 2,7}{4 \cdot 10} = 3,375 \text{ м}^3$$

Проектирование стадии отделения ила.

Проектирование стадии отделения ила проводится, основываясь на удельной гидравлической нагрузке и удельной нагрузке по взвешенному веществу. В таблице 11 перечислены нагрузки, применяемые при отделении ила в анаэробных реакторах.

Таблица 11 – Удельная скорость удаления вещества в анаэробном реакторе

Доминирующее в сточной воде органическое вещество	Скорость удаления $\Gamma_x$ , м, кг ХПК (S)/(кг ХПК (Б)·сут)		
	15 – 25 °С	30 – 35 °С	50 – 60 °С
Уксусная кислота	0,7 – 1,5	2,5 – 5,0	3,5 – 7,5
Растворенные легко рзлагаемые вещества	0,3 – 0,7	1,3 – 2,5	1,5 – 2,7
Взвешенные медленно разлагаемые вещества	0,05 – 0,15	0,25 – 0,5	0,5 – 1,0

Спроектируем анаэробный контактный реактор.

В указанном реакторе необходимо провести очистку воды, параметры которой приведены в расчете, проведенном выше для UASB – реактора. Концентрацию ХПК растворенного вещества в обработанном стоке примем равным  $0,3 \text{ кг/м}^3$ .

Требуемый объем реактора определим по уравнению (38):

$$V_2 = \frac{VI \cdot F_{СП}}{X_{B,M,2}} \quad (38)$$

где VI – возраст ила, основываясь на данных технологического регламента ПАО «Куйбышевазот» цеха №39 примем равным 20 суткам.

Концентрацию ила определим по таблице 9 и примем равной  $10 \text{ кг ХПК/м}^3$ .

Таблица 12 – Нагрузка на ил при анаэробной очистке воды не зависит от типа реактора.

Доминирующее в сточной воде органическое вещество	Скорость удаления $\Gamma_x$ , м, кг ХПК (S)/(кг ХПК (B)·сут)		
	15 – 25 °С	30 – 35 °С	50 – 60 °С
Уксусная кислота	1,5 – 3	5 – 10	7 – 15
Растворенные легко разлагаемые вещества	0,7 – 1,5	3 – 5	4 – 7
Взвешенные медленно разлагаемые вещества	0,1 – 0,3	0,5 – 1,0	1 – 2

Из выражения (39) определим прирост ила:

$$F_{SP} = Q_1 X_{I,1} + Q_1 (C_1 - S_{S,3}) \cdot Y_{набл} \quad (39)$$

Концентрацию биологически разлагаемого органического вещества в обработанном стоке рассчитаем по формуле (40):

$$S_{S,3} = S_{общ,3} - S_{I,3} \quad (40)$$

Результаты расчет по формуле (40):

$$S_{S,3} = 0,3 - 0,1 = 0,2 \text{ кг ХПК/м}^3$$

«Коэффициент прироста ила  $Y_{набл}$  лежит в интервале 0,05 – 0,10 кг ХПК/кг ХПК. В качестве оценки примем величину 0,07 кг ХПК/кг ХПК» [34]. Подставим полученные значения в формулу (39), определим прирост ила:

$$F_{SP} = 50 \cdot 0,2 + 50 \cdot (2,7 - 0,2) \cdot 0,07 = 97,5 \text{ кг ХПК/сут}$$

Полученные значения подставим в формулу (39) и проведем расчет необходимого объема реактора:

$$V_2 = \frac{20 \cdot 97,5}{10} = 195 \text{ м}^3$$

Если прирост ила покидает реактор вместе с очищенной водой, то ХПК взвешенного вещества определяется по формуле (41):

$$X_{\text{ХПК},3} = \frac{F_{\text{SP}}}{Q_1} \quad (41)$$

Результаты расчет по формуле (41):

$$X_{\text{ХПК},3} = \frac{97,5}{50} = 1,95 \text{ кг ХПК/м}^3$$

Общая концентрация ХПК В обработанном стоке определяется по формуле (42):

$$C_{\text{ХПК},3} = S_{\text{ХПК},3} + X_{\text{ХПК},3} \quad (42)$$

Результаты расчет по формуле (42):

$$C_{\text{ХПК},3} = 0,3 + 1,95 = 1,98 \text{ кг ХПК/м}^3$$

В ходе проделанной работы удалось провести расчет технологии очистки стоков с применением анаммокс – бактерий для локальной очистки промышленных стоков производства капролактама.

## Заключение

Одной из предметных областей, которой посвящена выпускная квалификационная работа, является вопрос очистки сточных вод на химических предприятиях. В современном мире вода играет ключевую роль в обеспечении жизни всех организмов на планете Земля. Необходимость решения указанных проблем особенно актуальна для ПАО «Куйбышевазот».

В данной работе рассмотрены задачи, связанные с процессами очистки сточных вод на примере ПАО «Куйбышевазот». В ходе проведенного исследования были проведены следующие анализы:

- принцип метода нитрификации;
- методы стабилизации биохимической очистки.

В ходе работы была рассмотрена возможность изменения пути утилизации стока цеха №24. Сейчас он сжигается, из-за своего богатого состава (одновременно сульфат аммония, сложная органика и т.д.), а в ходе работы предложено подавать его в биореакторы для дальнейшей очистки и регенерации.

В представленном исследовании были рассмотрены аспекты совершенствования производства капролактама путем анализа состава кислых стоков и изучения источников их образования. Первоначальным этапом работы являлось изучение теоретической части, в рамках которой были рассмотрены основные понятия и принципы, связанные с проблемой кислых стоков производства капролактама.

Одним из основных направлений данной работы был анализ методов повышения качества очистки сточных вод. Результаты работы могут быть использованы для оптимизации процессов очистки сточных вод и повышения эффективности работы соответствующих сооружений.

## Список используемой литературы и используемых источников

1. Анаммокс – перспективная технология удаления азота [Электронный ресурс] – URL: <https://www.mosvodokanal.ru/> (Дата обращения 14.04.2023).
2. Анаммокс [Электронный ресурс] – URL: <https://studfile.net/preview/5865387/page:7/> (Дата обращения 15.04.2023).
3. Анаэробная биологическая очистка [Электронный ресурс] – URL: <https://studfile.net/preview/5865387/page:7/> (Дата обращения 22.04.2023).
4. Анаэробное окисление аммония [Электронный ресурс] – URL: <https://www.ecosgroup.com/press/articles/aerobno-anaerobnoe-udalenie-azota-protsess-anammoks-anaerobnoe-okislenie-ammoniya-nitritom/> (Дата обращения 26.04.2023).
5. Воронов Ю.В. Исследования по очистке сточных вод. – М.: изд. МИСИ им. В.В. Куйбышева, 1975. (Дата обращения 14.02.2023).
6. Выбор метода очистки промышленных стоков в зависимости от видов загрязнений [Электронный ресурс] – URL: [https://www.abok.ru/for\\_spec/articles.php?nid=7611](https://www.abok.ru/for_spec/articles.php?nid=7611) (Дата обращения 24.03.2023).
7. Голубовская Э.К. Биологические основы очистки воды. – М.: Высшая школа, 1978. (Дата обращения 18.03.2023).
8. Денисов А.А. Повышение эффективности и надежности биологической очистки сточных вод. М. ВНИИТЭИАгропром, 1989. (Дата обращения 27.03.2023).
9. Доусон Г., Мерсер Б. Обезвреживание токсичных отходов. М: Стройиздат, 1996, 288 с. (Дата обращения 18.04.2023).

10. Маннанова, Гринада Васфиевна Методы Очистки Промышленных Сточных Вод / Маннанова Гринада Васфиевна. - Москва: Наука, 2018. - 498 с. (Дата обращения 27.03.2023).

11. Мировой рынок капролактама и продукции на его основе, 2005-2011 годы [Электронный ресурс] – URL: <https://ukrchem.dp.ua/2012/09/01/mirovoj-rynok-kaprolaktama-i-produkcii-na-ego-osnove-2005-2011-gody.html> (Дата обращения 11.02.2023).

12. Новая биотехнология очистки сточных вод [Электронный ресурс] – URL: <https://www.ecosgroup.com/press/articles/anammox-technology/> (Дата обращения 11.03.2023).

13. НПО «Альтернатива» [Электронный ресурс] – URL: <https://alternativa-sar.ru/tehnologu/organizatsiya-i-tekhnologii-pishchevykh-proizvodstv/zueva-zartsyna-ekozashchitnye-tekhnologii/2644-2-3-khimicheskie-metody-ochistki> (Дата обращения 22.03.2023).

14. Одиссея азота [Электронный ресурс] – URL: <https://biomolecula.ru/> (Дата обращения 23.03.2023).

15. Очистка муниципальных сточных вод [Электронный ресурс] – URL: <https://инженерыживойводы.рф/образование/библиотека/очистка-муниципальных-сточных-вод-с-повторным-использованием-воды-и-обработанных-осадков.-теория-и-практика> (Дата обращения 11.04.2023).

16. Очистка сточных вод производства капролактама [Электронный ресурс] – URL: <https://ru-ecology.info/term/15606/> (Дата обращения 22.02.2023).

17. Патент №2584574 FR. Способ применения анаммокс – бактерий на носителях биопленки для удаления аммония из потока сточных вод//Веолия Уотер, ЧЖАО Хун. (Дата обращения 17.04.2023).

18. Патент №2749273 РФ. Способ глубокой биологической очистки сточных вод с процессом ANAMMOX биоценозом,

иммобилизованным на ершовой загрузке// Зубов М.Г., Вильсон Е.В. (Дата обращения 11.03.2023).

19. Патент №94569 РФ. Блочно – модульная канализационная очистная станция башенного типа с процессом ANAMMOX// Куликов Н.В. (Дата обращения 3.03.23).

20. Патент США, Кл. 210-3, № 3824185, 1972 (Дата обращения 12.04.2023).

21. Патент Японии, Кл.91С91 (СО2 С1/02), № 49-31226, 1970 (Дата обращения 14.03.2023).

22. Патент Японии., Кл.9/С9, (СО2 С5/02), № 51-15651, 1972, (Дата обращения 11.02.2023).

23. Получение капролактама. Капрон [Электронный ресурс] – URL: <https://studfile.net/preview/5610551/page:12/> (Дата обращения 05.02.2023).

24. Получение карбамида [Электронный ресурс] – URL: <https://studfile.net/preview/2525323/page:22/> (Дата обращения 27.03.2023).

25. Роговская Ц.И. Биохимический метод очистки производственных сточных вод. М.: Издательства литературы по строительству, 1967. (Дата обращения 25.02.2023).

26. Соколов А.Б., Печатников М.Г., Крижановский А.С., Петров Г.Г. Комбинирование химических и биологических способов очистки капролактамосодержащих стоков Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2006, т. L, № 3 (Дата обращения 11.02.2023).

27. Хенце М., Армоэл П., Ля-Кур-Янсен Р., Арван Э. / Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы. - М.: Мир, 2004 480 с. (Дата обращения 9.03.2023).

28. Что такое капролактама где используется [Электронный ресурс] – URL: <https://deepcloud.ru/articles/chto-takoe-kaprolaktam-gde-ispolzuetsya/> (Дата обращения 15.02.2023).

29. Экологические особенности нейтрализации сточных вод [Электронный ресурс] – URL: [https://otherreferats.allbest.ru/ecology/00146243\\_0.html](https://otherreferats.allbest.ru/ecology/00146243_0.html) (Дата обращения 17.04.2023).

30. Яковлев С.В., Карюхина Т.А. Биохимические процессы в очистке сточных вод. М.: Стройиздат 1980 200 с. (Дата обращения 15.03.2023).

31. Anammox process wastewater treatment [Электронный ресурс] – URL:<https://sswm.info/water-nutrient-cycle/wastewater-treatment/hardwares/semi-centralised-wastewater-treatments/anammox> (Дата обращения 14.03.2023).

32. Domestic sewage treatment using a one – stage anammox process treatment [Электронный ресурс] – URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7246634/> (Дата обращения 14.03.2023).

33. Anammox process role of reactor systems for its application and implementation [Электронный ресурс] – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128230312000057> (Дата обращения 14.03.2023).

34. Increasing importance of anammox process [Электронный ресурс] – URL: <https://iwaponline.com/h2open/article/4/1/302/84859/Increasing-importance-of-anammox-process-the> (Дата обращения 14.03.2023).

35. An overview of the anammox process [Электронный ресурс] – URL: <https://tohoku.elsevierpure.com/en/publications/an-overview-of-the-anammox-process> (Дата обращения 14.03.2023).