

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 использование энергетических и сырьевых ресурсов»

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Оптимизация процесса переработки кислого стока цеха 24 ПАО «КуйбышевАзот»

Обучающийся

О.В. Грошева

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

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

Тольятти 2024

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнил: Грошева О.В.

Тема бакалаврской работы: Оптимизация процесса переработки кислого стока цеха 24 ПАО «КуйбышевАзот».

Научный руководитель: Чариков Ю.В.

Бакалаврская работа выполнена на 52 листах, включает 7 таблиц, 12 рисунков.

Цель бакалаврской работы: снижению негативного воздействия на окружающую среду установки сжигания кислых стоков цеха №24 ПАО «КуйбышевАзот» производства капролактама и улучшении экологической устойчивости.

Актуализация вопросов очистки сточных вод на химических предприятиях сегодня остается наиболее важной проблемой. В процессе производства капролактама на ПАО «КуйбышевАзот» выделяется большое количество стоков, которые требуют изначальной доочистки, чтобы они смогли попадать в сточные воды. Следовательно, чтобы снижать техногенную нагрузку на окружающую среду необходимо обновлять оборудование, осуществлять техническое перевооружение.

В отдельных частях дипломной работы приведен анализ кислых стоков и источники их образования на ПАО «Куйбышевазот», проанализированы существующие методы очистки и утилизации стоков, а также рассмотрен процесс биологической очистки в реакторе периодического действия с использованием BioChip. Рассмотрена технологическая схема предложенного способа очистки сточных вод, произведен расчет материального, теплового балансов и конструктивный расчёт основного оборудования.

Таким образом, проведенные расчеты, представленные в дипломной работе, демонстрируют, что разработанная технология по оптимизации процесса переработки кислого стока целесообразно применять на соответствующих предприятиях, в том числе на ПАО «Куйбышевазот».

Abstract

Bachelor's work was performed by: Grosheva O.V.

The topic of bachelor's work: Optimization of the acid wastewater treatment process in shop 24 of PJSC «KuibyshevAzot».

Supervisor: Charikov Yu.V.

The bachelor's work is made on 52 sheets, includes 7 tables, 12 figures.

The aim of the bachelor's thesis is to reduce the negative impact on the environment of the acid waste incineration installation at workshop No. 24 of PJSC "KuibyshevAzot" producing caprolactam and to improve ecological sustainability.

The actualization of issues related to wastewater treatment at chemical plants remains the most important problem today. In the process of caprolactam production at PJSC «KuibyshevAzot», a large amount of wastewater is generated, which requires initial treatment before being discharged into the sewage. Therefore, in order to reduce the technogenic load on the environment, it is necessary to upgrade equipment and implement technical modernization.

The diploma work includes an analysis of acid wastewater and sources of their formation at PJSC «Kuibyshevazot», an examination of existing methods for treating and utilizing wastewater, as well as a consideration of the biological treatment process in a batch reactor using BioChip. The technological scheme of the proposed method for treating wastewater is also examined, with calculations of material, thermal balances, and structural design of the main equipment.

Thus, the calculations presented in the diploma work demonstrate that the developed technology for optimizing the acid wastewater treatment process is advisable to apply at relevant enterprises, including PJSC «Kuibyshevazot».

Содержание

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение..... | 5 |
| 1 Аналитическая часть..... | 6 |
| 1.1 Состав кислых стоков производства капролактама и причины их образования..... | 6 |
| 1.2 Анализ существующих методов очистки и утилизации кислых стоков в производстве химической промышленности..... | 8 |
| 1.3 Выбор оптимальной технологии для утилизации кислых стоков..... | 13 |
| 1.4 Исследование процесса очистки сточных вод..... | 14 |
| 1.4.1 Загрузочный материал Mutag BioChip 25™..... | 15 |
| 1.4.2 Определение оптимального количества загрузочного материала Biochip в реакторе..... | 16 |
| 1.4.3. Исследования работы реактора периодического действия с применением загрузочного материала..... | 18 |
| 2 Технологическая часть..... | 21 |
| 2.1 Анализ существующей технологической схемы переработки кислого стока цеха № 24 ПАО «КуйбышевАзот»..... | 21 |
| 2.2 Описание предлагаемой технологической схемы очистки сточных вод в реакторе периодического действия..... | 24 |
| 2.3 Описание процессов биологической очистки в реакторе..... | 29 |
| 2.3.1 Процесс денитрификация в реакторе..... | 29 |
| 2.3.2 Микроорганизмы активного ила..... | 30 |
| 2.3.3 Влияние температуры, рН, давления на процессы..... | 32 |
| 3 Расчётная часть..... | 34 |
| 3.1 Конструктивный расчет..... | 34 |
| 3.2 Материальный баланс биореактора..... | 40 |
| 3.3 Расчёт теплового баланса..... | 46 |
| Заключение..... | 49 |
| Список используемой литературы и используемых источников..... | 50 |

Введение

В результате увеличения промышленной деятельности в России, важность мер, направленных на решение вопросов экологии и оптимальное использование водных ресурсов в производстве, возрастает.

В процессе производства капролактама на ПАО «КуйбышевАзот» выделяется большое количество стоков, которые требуют изначальной доочистки, чтобы они смогли попадать в сточные воды. Следовательно, чтобы снижать техногенную нагрузку на окружающую среду необходимо обновлять оборудование, осуществлять техническое перевооружение. В результате данных превращений, можно достичь улучшения качества продуктов синтеза капролактама, а также снизить затраты.

Цель работы заключается в снижении негативного воздействия на окружающую среду установки сжигания кислых стоков цеха №24 ПАО «КуйбышевАзот» производства капролактама и улучшении экологической устойчивости.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- провести анализ характеристик кислых стоков и изучить существующие методы очистки и утилизации кислых стоков в производстве химической промышленности;
- выбрать и обосновать технологическое решение;
- провести расчеты материального, теплового балансов и конструктивный расчёт основного оборудования;
- разработать меры по улучшению процесса переработки кислого стока.

Объектом исследования является кислый сток, образующийся в процессе производства капролактама, переработка которого имеет сложную технологическую систему, требующую совершенствования для повышения эффективности работы предприятия. Предметом исследования является разработка эффективной технологии очистки и переработки данного кислого стока.

1 Аналитическая часть

1.1 Состав кислых стоков производства капролактама и причины их образования

«В процессе производства капролактама на различных этапах образуются разнообразные отходы, включая органические соединения и кислые стоки» [8]. «Так, на стадии окисления циклогексана кислородом воздуха образуются: щелочной сток (ЩСПК) и водно-кислый сток (ВКСПК) производства капролактама, которые содержат смесь моно- и дикарбоновых кислот. Содержание органических кислот или солей без учета воды в них составляет: в водно-кислых стоках – до 75%, в щелочных стоках – 46%» [22].

«Таблица 1 демонстрирует перечень органических кислот, которые присутствуют в кислых стоках процесса производства капролактама с указанием их общего количества» [7].

Таблица 1 – «Содержание карбоновых кислот в ВКС производства капролактама» [7]

| Наименование кислот | Содержание,мас, % |
|---------------------|-------------------|
| Уксусная | 0,04 |
| Масляная | 0,28 |
| Валериановая | 0,32 |
| Капроновая | 0,23 |
| Щавелевая | 0,19 |
| Янтарная | 1,32 |
| Глутаровая | 3,10 |
| Адипиновая | 75,65 |
| Малоновая | 2,12 |

«Из таблицы видно, что в кислых стоках практически весь процент содержания органических кислот занимает адипиновая кислота, её более 75%. Это ценное органическое соединение, которое образуется в качестве побочного продукта в процессе производства капролактама» [7]. Адипиновая кислота широко используется в промышленности для синтеза нейлона, полиэфиров, пластификаторов и других химических соединений. Она может

быть использована для дальнейшего органического синтеза при условии разработки эффективных методов ее выделения из кислых стоков производства. Такие методы должны обеспечивать высокую степень чистоты продукта и быть экономически выгодными.

Производство капролактама приводит к образованию кислых стоков, содержащих различные химические соединения в зависимости от специфики процесса [15]. В этих стоках могут присутствовать органические и неорганические кислоты, ацетонитрил, аммиак, сульфаты, нитраты и другие соединения. Также в состав таких стоков могут входить другие кислотные соединения, образующиеся в результате химических реакций в процессе производства.

К причинам образования кислых отходов производства можно отнести:

- использование катализаторов, способствующих образованию кислотных продуктов;
- «разложение при высоких температурах и полимеризация целевых веществ в процессе разделения и очистки» [7];
- окисление и гидролиз соединений в процессе;
- использование кислот и щелочей при очистке сырья и обработке продуктов;
- побочные реакций.

На предприятии «КуйбышевАзот» был проведен анализ кислых стоков с целью определения точного состава отходов, поступающих из цеха №24. Они имеют следующий состав: химическое потребление кислорода (ХПК) -274 г О/дм³, трихлорэтилен (С₂НСl₃) – 2,2 г/дм³, циклогексанон (С₆Н₁₀О)- 0,21 г/дм³, капролактама (С₆Н₁₁NO)- 61,4 г/дм³, общее солесодержание – 61, 4 г/дм³. Массовые концентрации ионов аммония, сульфат-ионов, хлорид-ионов соответственно равны 7,1 г/дм³, 35,4 г/дм³, 0,13 г/дм³.

Изучив представленные данные, можно сделать вывод, что общее содержание солей велико, особенно выделяются сульфат-ионы и остатки капролактама.

1.2 Анализ существующих методов очистки и утилизации кислых стоков в производстве химической промышленности

Химическая промышленность является одной из наиболее интенсивно развивающихся отраслей промышленности, что влечет за собой значительное количество промышленных стоков, содержащих различные загрязняющие вещества. Эти стоки не только представляют угрозу для окружающей среды, но и могут оказывать вредное воздействие на здоровье человека. Поэтому, технологии утилизации и переработки жидких промышленных стоков (ЖПС) являются важной частью экологической безопасности и устойчивого развития промышленных предприятий. Существует несколько различных методов утилизации ЖПС, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки.

Биологический метод очистки воды представляет собой процесс использования живых организмов, таких как бактерии, водоросли или другие микроорганизмы, для удаления загрязнений из воды.

«Один из наиболее распространённых методов очистки воды-это процесс биологической очистки сточных вод в очистных сооружениях» [2]. В этом процессе сточные воды проходят через специальные ёмкости, где бактерии и другие микроорганизмы разлагают загрязнения, превращая их в биомассу, газы и воду. Этот процесс позволяет значительно снизить содержание загрязнений в сточных водах до безопасного уровня перед сбросом в окружающую среду.

Основные компоненты биологического метода очистки воды включают:

1. Аэробные и анаэробные биологические реакторы: в аэробных условиях микроорганизмы используют кислород для поддержания процесса биоразложения, также аэробные биологические реакторы являются эффективными для обработки органических загрязнений, так как кислород способствует более полному окислению загрязнителей, тогда как в анаэробных условиях процесс биоразложения происходит без доступа кислорода и приводит к образованию метана и диоксида углерода. Оба типа

биологических реакторов являются эффективными методами для обработки органических загрязнений, но выбор между аэробным и анаэробным процессами зависит от специфики загрязнений, экономических факторов и требований к качеству обработки сточных вод. Эти биологические реакторы могут быть представлены различными конструкциями, такими как активные и пассивные иловые пруды, аэрационные станции и биофильтры.

2. Микроорганизмы: важной частью биологического метода очистки воды является наличие специально подобранных микроорганизмов, способных эффективно разлагать органические загрязнения. Эти микроорганизмы могут быть естественно присутствующими или добавленными в систему для ускорения процесса очистки.

3. Процессы биохимического разложения: микроорганизмы в биологических реакторах используют органические загрязнения как источник питания, разлагая их на более простые и менее опасные соединения, такие как углекислый газ, вода и минеральные соли.

«Одной из особенностей производственных сточных вод является сложность и непостоянство их состава. Это необходимо учитывать при выборе типа окислителей и технологической схемы их работы. При очистке стоков с резкими колебаниями их состава необходимо иметь в виду возможность периодических нарушений нормальной жизнедеятельности микроорганизмов-минерализаторов и снижение эффекта биологической очистки. Поэтому следует предусматривать возможность регулирования нагрузки (по загрязняющим веществам) на очистные сооружения, которая должна соответствовать изменившемуся составу сточных вод, а также меры по восстановлению жизнедеятельности микроорганизмов» [17].

«Другой особенностью производственных стоков является наличие в них загрязняющих веществ, окисляющихся с различной скоростью и требующих для окисления различные количества кислорода. С этим связана неравномерность потребления кислорода в процессе очистки. Скорость его потребления зависит от ряда факторов, в том числе от характера загрязнений

сточных вод, и пропорциональна биомассе микроорганизмов, осуществляющих окисление» [17].

«Степень очистки воды в биоокислителях любого типа зависит от начальной концентрации поступающих на них сточных вод – поэтому предварительной их очистке следует уделять большое внимание» [17].

Физико-химический метод очистки воды представляет собой процесс использования физико-химических процессов и методов для удаления загрязнений из сточных вод. Этот метод основан на принципах физики и химии, которые позволяют эффективно удалять различные типы загрязнений, такие как тяжелые металлы, нефтепродукты, органические соединения, соли и другие вредные вещества.

«Физико-химические методы позволяют удалять примеси, дисперсность которых от $1 \cdot 10^{-2}$ см до $1 \cdot 10^{-7}$ см и менее, и играют значительную роль при очистке производственных сточных вод. Они применяются как самостоятельно, так и в сочетании с механическими, химическими и биологическими методами. К физико-химическим методам очистки относятся коагуляция, флокуляция, сорбция, флотация, экстракция, ионный обмен, гиперфильтрация, диализ, эвапорация, кристаллизация, магнитная обработка и др., а также методы, связанные с наложением электрического поля: электрокоагуляция, электрофлотация» [17].

Коагуляция и флокуляция: это процессы, в результате которых загрязняющие вещества связываются вместе и образуют крупные частицы, называемые флоками. Для этого используют коагулянты, такие как алюминий и железо, которые помогают сгруппировать мельчайшие частицы в более крупные, облегчая их последующее удаление. «В качестве флокулянтов применяют высокомолекулярные вещества, хорошо растворимые в воде» [12]. Например, широко применяются такие вещества, как крахмал, продукты переработки морских водорослей и активированная кремниевая кислота. После образования флоков в результате коагуляции и флокуляции, вода проходит через фильтры для улавливания этих частиц. Фильтры могут быть

различных типов, таких как песчаные фильтры, угольные фильтры, мембранные фильтры и др., каждый из которых имеет свои особенности и эффективность в удалении загрязнений.

Флотация - это процесс, используемый для удаления загрязнений из сточных вод. Он основан на принципе адгезии, при котором частицы загрязнений привлекаются к созданию воздушно-пузырьковой пены и поднимаются на поверхность воды, где их легко можно удалить. Процесс флотации начинается с добавления специальных химических реагентов в сточные воды. Эти реагенты помогают образовать мельчайшие пузырьки газа (обычно воздуха или иногда других газов), которые приводят к образованию пены. Эта пена содержит закреплённые на ней твёрдые частицы загрязнений и органические вещества из сточных вод. Пенная плёнка затем поднимается на поверхность воды, образуя слой, известный как флотационный концентрат. Этот слой может быть собран и удалён с помощью скребков или других специальных устройств. Этот метод часто используется для удаления различных типов загрязнений, таких как нефтепродукты, жиры, пестициды и другие органические и неорганические загрязнители. Этот процесс является важным компонентом многих систем очистки сточных вод и позволяет значительно улучшить качество очищенной воды перед её возвращением в окружающую среду.

Мембранные технологии представляют собой методы очистки воды, основанные на использовании полупроницаемых мембран для разделения загрязнённой воды на две части: очищенную воду и концентрированные загрязнения. Существует несколько типов мембранных технологий, используемых для очистки сточных вод. «Эти технологии могут включать обратный осмос, ультрафильтрацию (УФ), микрофильтрацию (МФ), нанофильтрацию (НФ) и другие методы» [9].

Преимущества мембранных технологий включают высокую эффективность очистки воды, возможность работы без добавления химических реагентов, «качество фильтрации не зависит от температуры

стоков и окружающей среды»[9]. Однако недостатками являются необходимость регулярного обслуживания и замены мембран и высокая чувствительность к загрязнениям.

Термическая обработка- это процесс, входе которого сточная вода подвергается высокой температуре для уничтожения органических загрязнений и патогенных микроорганизмов. Существует несколько методов термической обработки: пиролиз, сжигание и другие методы.

«Эти методы подразделяются на парофазное окисление (или огневой метод), жидкофазное окисление (метод Циммермана) и парофазное каталитическое окисление. Сточные воды, поступающие на сжигание, тоже подразделяют: по физическим свойствам жидкости или по ее теплотворной способности. То есть они могут быть загрязнены только органическими веществами, летучими или нелетучими, или загрязнены и неорганическими, и органическими компонентами. Также при сжигании стоков может быть необходимо дополнительное топливо или они в исходном состоянии обладают высокой теплотворной способностью не менее 8,4 МДж/кг.

Окончательный выбор метода обуславливается следующими факторами: количество и состав сточных вод, их исходная теплотворная способность, наличие у предприятия энергоресурсов и катализаторов, возможность и целесообразность использования очищенных стоков, экономичность процесса» [4].

В целом, выбор технологии очистки сточных вод зависит от степени загрязнения воды, ее характеристик, объема и специфики загрязнений. Комбинированные методы очистки, включающие использование нескольких технологий одновременно, часто являются наиболее эффективным способом обеспечения высокого качества очищенной воды. Важно также учитывать экономическую целесообразность и экологическую безопасность при выборе технологии очистки сточных вод, чтобы обеспечить наилучший результат в области сохранения водных ресурсов и охраны окружающей среды.

1.3 Выбор оптимальной технологии для утилизации кислых стоков

Технология производства капролактама на ПАО «КуйбышевАзот» состоит из ряда этапов, в результате которых образуются сточные воды, содержащие в среднем 1,0—2,0% капролактама, около 3% сульфата аммония, 4% органических веществ [8]. Образовавшиеся стоки подвергаются сжиганию в потоке природного газа вертикального циклонного реактора и не подлежат дальнейшей переработке для повторного использования., например, для продажи или изготовления новой продукции, что нецелесообразно с экономической и экологической точек зрения, так как этот метод является довольно энергозатратным, а также в атмосферу выбрасываются продукты сгорания, которые негативно влияют на окружающую среду, загрязняя ее. Таким образом, возникает необходимость поиска альтернативных методов утилизации водно-кислых стоков [14].

Для улучшения ситуации предлагается заменить сжигание на биологическую очистку в биореакторе периодического действия с использованием биочипов, на которых будет происходить жизнедеятельность специфических микроорганизмов.

Биологическая очистка позволит переработать кислые стоки с использованием микроорганизмов, способных разрушать вредные вещества и превращать их в более безвредные соединения. Этот метод является особенно ценным в современной промышленности.

Внедрение новой биологической технологии очистки представляет собой значительный шаг в улучшении процесса и позволяет существенно сократить вредные выбросы, делая производство более экологически чистым и безопасным.

1.4 Исследование процесса очистки сточных вод

В диссертации автора Чан Х.К был проведён в 2 этапа эксперимент по очистке сточных вод, в котором «первым шагом определили оптимальное соотношение количества загрузочного материала BioChip и активного ила в аэробных условиях. Вторым шагом изучали эффективность очистки сточных вод от загрязняющих веществ при использовании этого материала в реакторе периодического действия. Для данного этапа эксперимента был выбран аэробный режим, так как он считается наиболее стандартным и стабильным для полной биологической очистки сточных вод» [18]. Для этого были сконструированы специальные установки, имитирующие процессы очистки в реакторе периодического действия.

«В качестве исходной сточной воды для лабораторного эксперимента применялась модельная жидкость на основе пептона основного сухого с добавлением растворов ацетатов кальция, фосфатов калия и хлористого аммония. Химические параметры модельной жидкости были подобраны таким образом, чтобы соответствовать типовым характеристикам сточных вод» [18]. Схема экспериментов представлена на рисунке 1.

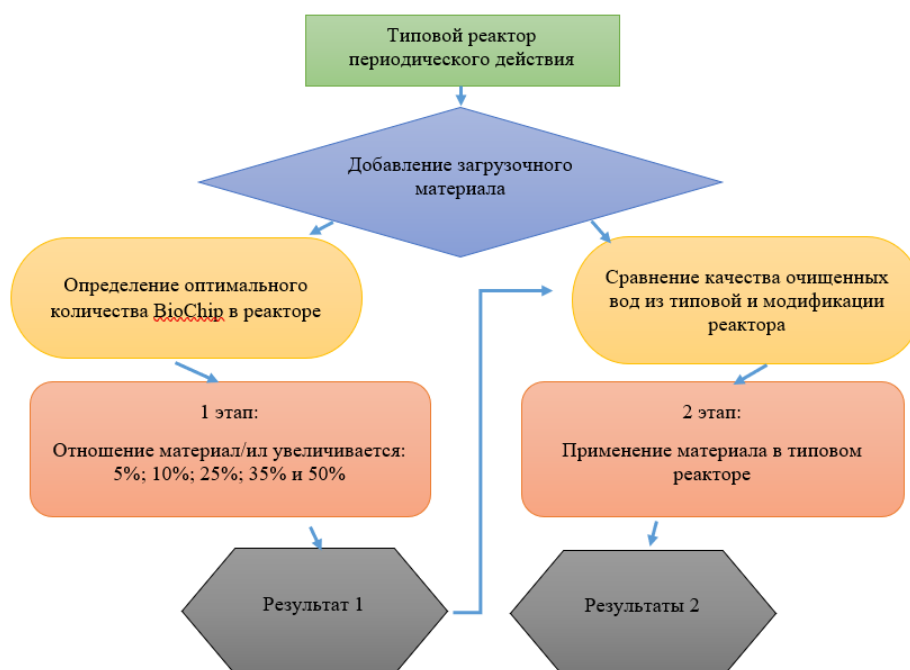


Рисунок 1- Блок-схема экспериментов

1.4.1 Загрузочный материал Mutag BioChip 25™

Микробные биопленки в биореакторах играют ключевую роль в обработке сточных вод, благодаря способности связывать клетки микроорганизмов и формировать структуру, которая способствует эффективной очистке. Использование разнообразных нагрузочных материалов позволяет оптимизировать процесс очистки и создать условия для более эффективного функционирования биореактора. Важно подбирать материалы с учетом их химических и физических свойств, чтобы обеспечить оптимальные условия для роста микроорганизмов и формирования биопленки.

«Загрузочный материал Mutag BioChip 25™ имеет диаметр ок. 25 мм, толщину ок. 1.1 мм и большое количество открытых пор на поверхности для иммобилизации микроорганизмов» [23]. «Активная площадь поверхности BioChip превышает 4000 м²/м³, что создает оптимальные условия для жизнедеятельности бактерий в открытых порах и каналах материала. В процессе биологической очистки сточных вод в реакторе периодического действия происходит удаление загрязняющих веществ с использованием биопленки» [18], как показано на рисунке 2.

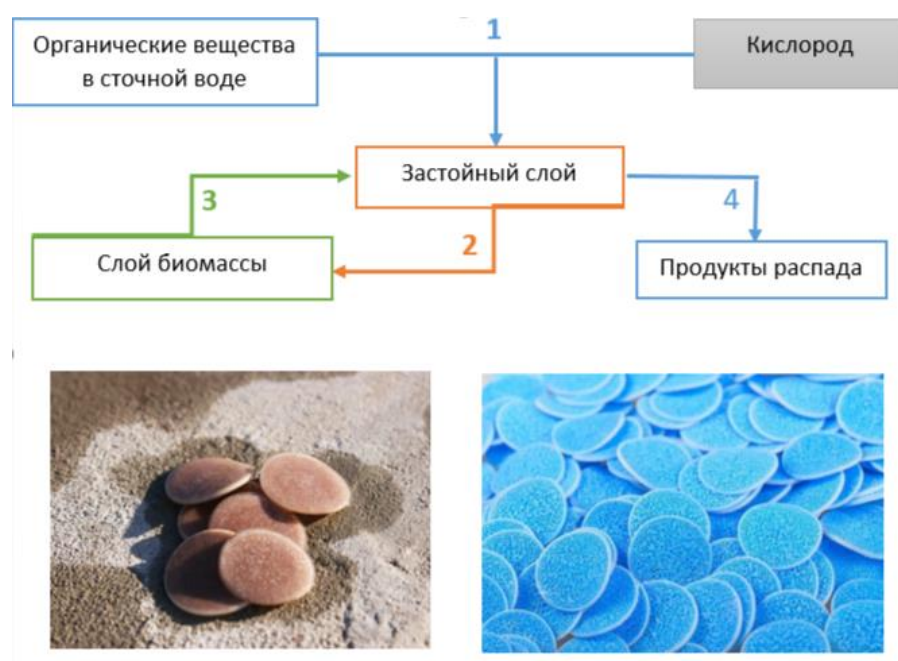


Рисунок 2 - Схема биологической очистки на поверхности загрузочного материала BioChip

1.4.2 Определение оптимального количества загрузочного материала BioChip в реакторе

«1 этап направлен на изучение способности активного ила к адгезии на поверхности загрузочного материала BioChip 25 при контакте с искусственно смоделированной сточной водой. В ходе эксперимента использовалось шесть емкостей с постепенным увеличением содержания материала BioChip от 0% до 50% относительно активного ила. Каждая емкость объемом 5 литров была загружена искусственной сточной водой, загрузочным материалом и активным илом, как показано на рисунке 3. Процессы аэрации были проведены в контактных условиях, а концентрация активного ила в каждой емкости была анализирована через определенные временные интервалы: 8, 24, 28, 32, 48, 56 и 72 часа. Этот эксперимент позволил определить оптимальное соотношение материала BioChip и активного ила для эффективной очистки сточных вод» [18].

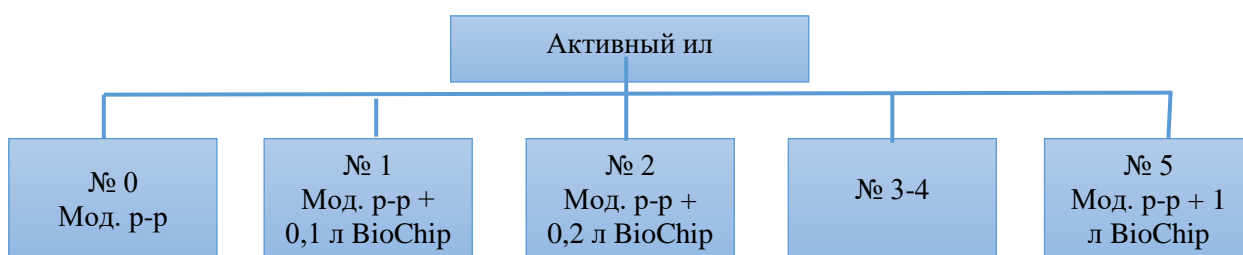


Рисунок 3- схема эксперимента 1

«В одинаковых условиях: подаче количества активного ила, раствора сточной воды, масса прироста активного ила находится в емкости X (X равно 1 – 5) равное в емкости 0 через время T (T равно 8; 24; 28; 32; 48; 56; 72). Кроме того, масса прироста активного ила находится в емкости X и включает в себя взвешенную составляющую и активный ил, адсорбированный на поверхности Biochip 25» [18].

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{0,T} = m_{X,T} \\ m_{X,T} = m_{pX,T} + m_{bX,T} \end{array} \right\}$$

Так как

$$m_{pX.T} = M_{pX.T} \cdot V_p$$

$$m_{bX.T} = M_{bX.T} \cdot V_{bX}$$

$$m_{0.T} = M_{0.T} \cdot V_p$$

Где

$m_{X.T}$ – общая масса и концентрация ила в емкости X через T час

$m_{pX.T}$ – масса и концентрация иловой смеси в емкост X через T час

$m_{bX.T}$ – масса и концентрация адсорбированного ила на поверхности Biochip 25 в емкости X через момент времени T

V_p – объем реактора/емкость

V_{bX} – объем материала Biochip 25 в емкости X

«В условиях одинакового поступления питательных веществ в реактор исследовалось, как изменение процента материала на 2 литра активного ила (5%, 10%, 25%, 35, 50%) влияет на результаты. Результаты расчётной дозы ила в реакторе через 72 часа представлены на графиках (рисунок 4)» [18].

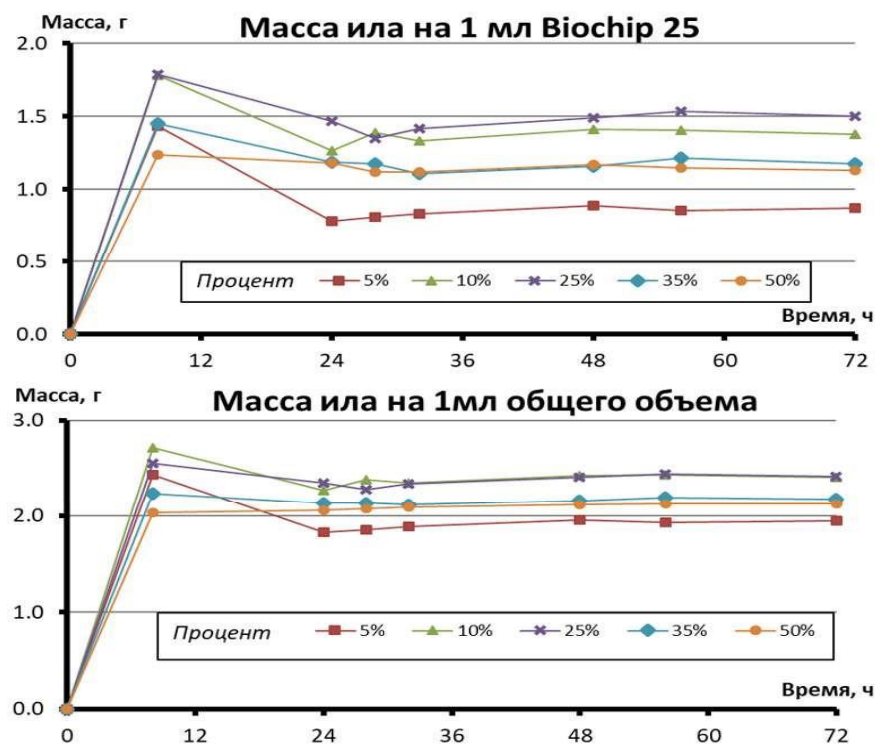


Рисунок 4 -График массы ила в реакторе

«Масса активного ила, который прикрепляется на поверхности BioChip, стабилизируется через 36 часов и достигает максимального значения 1,5 г/мл материала, когда объемная доля BioChip равна 25%. Максимальная концентрация активного ила в общем объеме, включающем взвешенную и прикрепленную часть на поверхности материала, составляет 2,5 г/л при долях от 10 до 25%» [18].

1.4.3. Исследования работы реактора периодического действия с применением загрузочного материала

«При применении загрузочного материала BioChip в реакторе периодического действия, каждая частица содержит множество микроорганизмов, причем наиболее активные бактерии присутствуют в большом количестве, что способствует снижению потерь биомассы в реакторе» [19]. «Согласно законам кинетики роста в процессах биологической очистки сточных вод, при увеличении концентрации биомассы и предела роста микроорганизмов в растворимом субстрате увеличивается скорость окисления» [21]. Схема эксперимента для решения второй задачи показана на рисунке 5.



Рисунок 5- Схема эксперимента 2

Таблица 2- Параметры модели

| Параметры | Объём реактора | Активный ил | Материалы BioChip с адгезией активного ила |
|---------------|----------------|-------------|--------------------------------------------|
| Содержание, л | 40 | 5 | 10 |

«Эксперимент по задаче 2 был проведен на двух моделях реактора периодического действия в лабораторных условиях с одним источником сточных вод и коэффициентом подачи в 80%. Результаты первого этапа исследования в реакторе были применены и сравнены с эффективностью очистки типового реактора от загрязняющих веществ на графиках рисунка 6» [18].

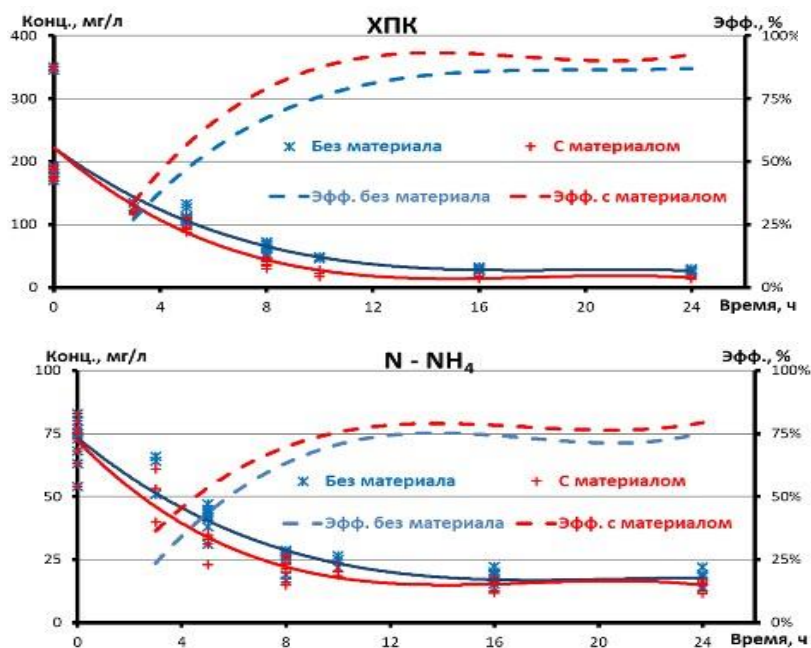


Рисунок 6 - Концентрация и эффективность очистки от загрязняющих веществ

«Согласно данным графикам, эффективность очистки сточных вод в реакторе с использованием BioChip увеличилась на 10% – 20%. Процесс нитрификации и удаления азота также улучшился на 5%, при этом максимальная концентрация нитратов после биологической очистки достигла 25 мг/л. Результаты показали, что применение загрузочного материала способствует росту микроорганизмов, увеличивает скорость утилизации субстрата и удельную скорость роста биомассы. Эти параметры определены по формуле Моно на основе эксперимента и отражены на графике рисунка 7» [18].

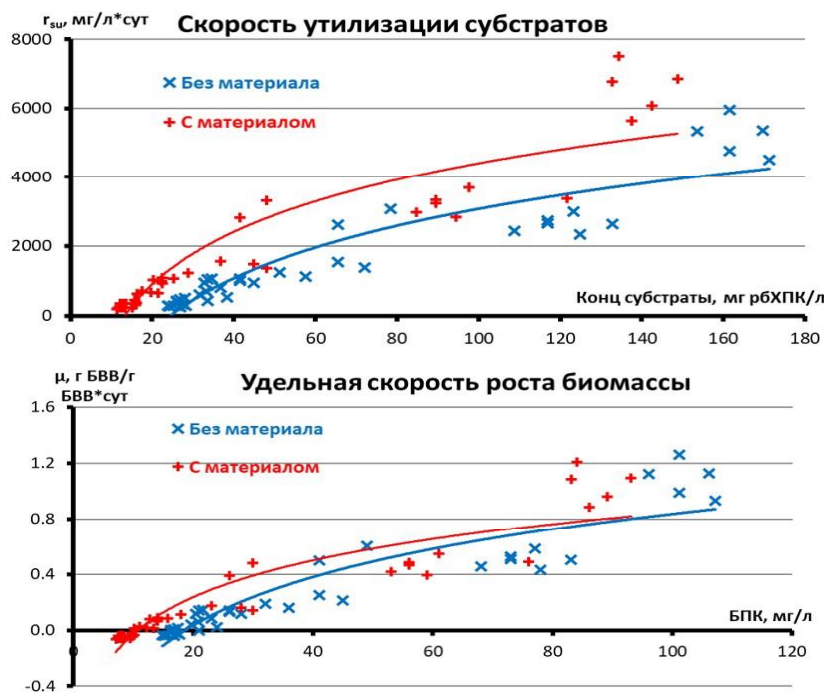


Рисунок 7- Скорость утилизации субстрата и роста биомассы в реакторе

«Результаты эксперимента показали, что использование загрузочного материала BioChip приводит к повышению скорости утилизации субстрата в реакторе на 20% – 30% за счёт увеличения удельной скорости роста биомассы. Положительные результаты проведённого исследования подтверждаются улучшением эффективности очистки сточных вод по концентрации ХПК в очищенных сточных водах при использовании BioChip» [18].

Выводы по первому разделу: на основании проведенного анализа характеристик кислых стоков, изучения методов очистки и утилизации, анализа количественного состава сточных вод и изучения окислительной мощности объема загрузки и массы биоценоза, было предложено заменить сжигание стоков на биологическую очистку в биореакторе периодического действия с использованием биочипов. Это позволит повторно использовать образовавшиеся стоки и эффективно утилизировать их, учитывая высокое содержание солей, сульфат-ионов и остатков капролактама в сточных водах предприятия.

2 Технологическая часть

2.1 Анализ существующей технологической схемы переработки кислого стока цеха № 24 ПАО «КуйбышевАзот»

На данной технологической схеме, обозначенной как рисунок 8, изображен процесс получения капролактама, который является важным этапом в производстве нейлона. Этот процесс включает в себя ряд химических реакций и операций, начиная с окисления циклогексанона и заканчивая получением капролактама.

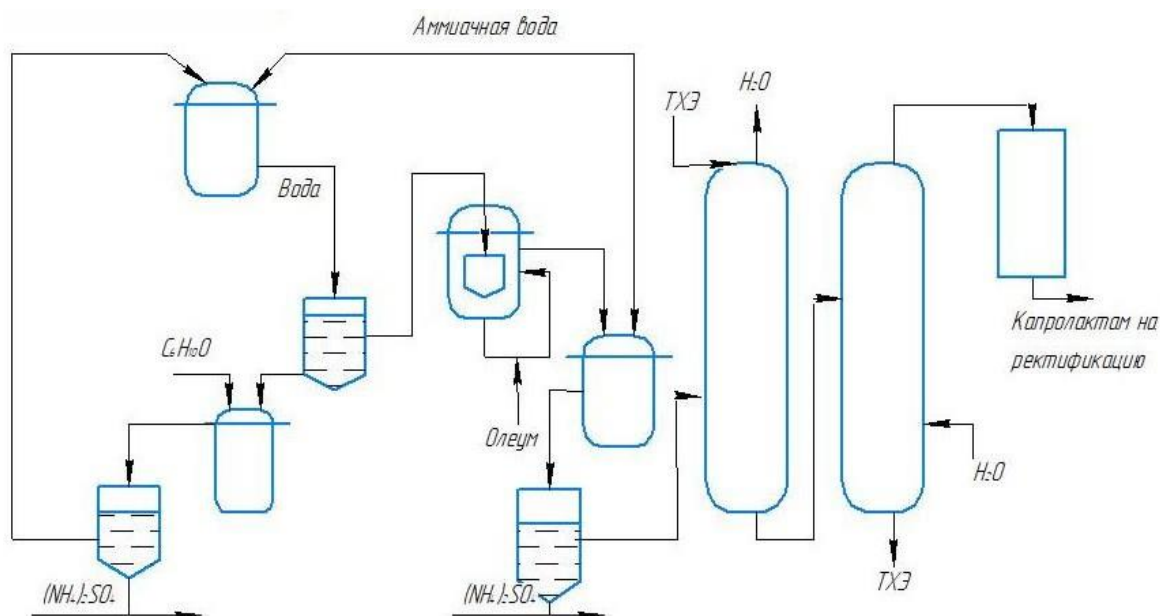


Рисунок 8 – Технологическая схема

«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/см²) в межтрубное пространство» [16].

«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 88⁰С и температуре куба не более 95⁰С» [16].

«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/см²) 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. 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 заоложенной водой. Инерты после конденсатора поз. 2/39.1, через гидрозатвор Х-1022.1 сбрасываются в атмосферу» [16].

«Кубовая жидкость колонны поз. К-1026 после охлаждения в теплообменнике поз. Т-1027 до 60⁰С 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» [16].

«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. 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 90-95⁰С, регулированием подачи пара давлением 0,5МПа (5,0 кгс/см²) в теплообменнике поз. Т-1112. В колоннах поз. К-1036.1,2, установленных параллельно, под атмосферным давлением производится азеотропная отгонка трихлорэтилена с водой, температура верха – 76⁰С, температура куба – 111⁰С. Колонны снабжены испарителями поз. Т-1037.1,2 с естественной циркуляцией» [16].

«Температура в кубовой части колонн регулируется подачей пара Р=0,15МПа (1,5 кгс/см²) в испарителе поз. Т-1037.1,2 с помощью регулятора FIRC-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» [16].

«Конденсат охлаждается до 40⁰С 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» [16].

«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» [16].

«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» [16].

2.2 Описание предлагаемой технологической схемы очистки сточных вод в реакторе периодического действия

«В связи с заметным ужесточением требований к очистке сточных вод в мире и в, частности, в России разработка и внедрение новых технологий глубокой очистки является актуальной задачей» [2].

«Реактор периодического действия или Sequencing batch reactors (SBR) представляет собой специальный резервуар, используемый в процессе биологической очистки бытовых или промышленных сточных вод на станциях очистки сточных вод. Биологическая очистка в реакторе происходит практически по законам стандартных сооружений биологической очистки, которые используют активный ил. Фактически этот процесс аналогичен традиционной системе аэротенк – вторичный отстойник. Подача кислорода воздуха в сооружение способствует работе активного ила и снижению концентраций биологического потребления кислорода (БПК) и химического потребления кислорода (ХПК) в иловой смеси. После проведения процесса биологической очистки очищенные сточные воды сбрасываются в водоемы окружающей среды, при этом качество очищенных сточных вод должно удовлетворять требованиям, которые, как правило, определяются правительственными документами» [18].

«Согласно отчету Агентства по охране окружающей среды США, реактор периодического действия относится к аэрационным сооружениям и

может комбинировать все стадии биологической очистки сточных вод в единой емкости или в резервуаре» [18]. На рисунке 9 изображен процесс очистки сточных вод в реакторе с периодическим действием.

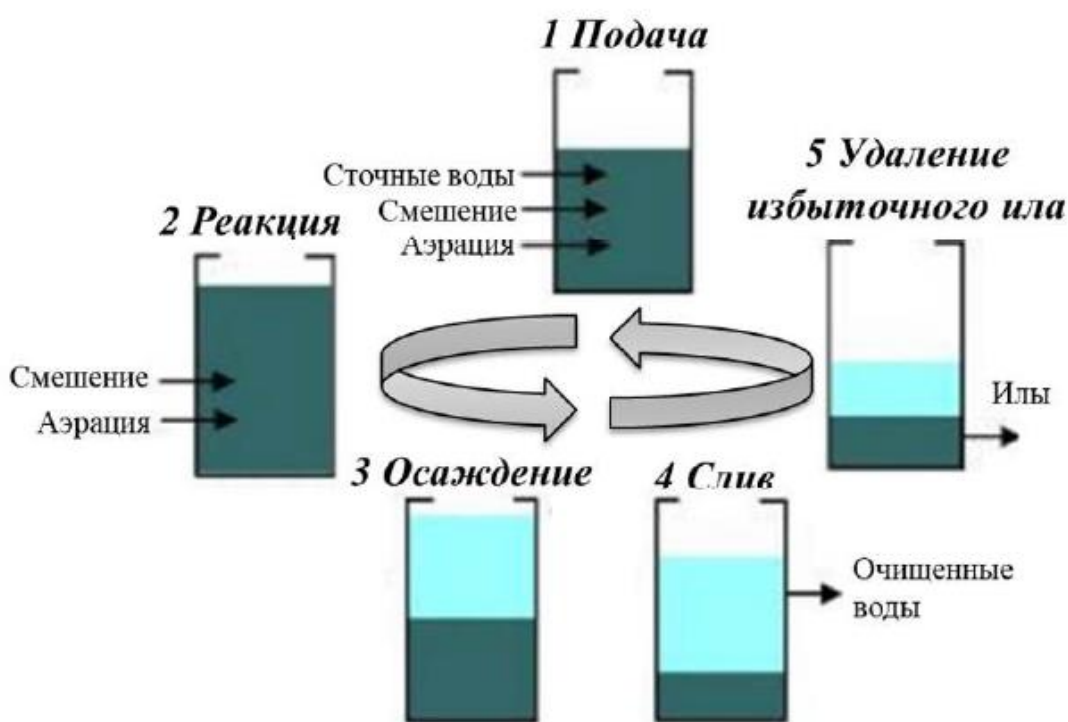
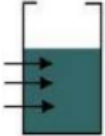
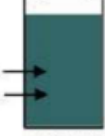

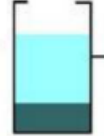
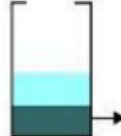


Рисунок 9- Схема работы реактора периодического действия

«В настоящее время, реактор периодического действия имеет несколько модификаций. В основном, процесс очистки сточных вод в реакторе происходит при использовании взвешенного активного ила, а реактор работает в цикле «заполнение – удаление». В дискретный период времени сточные воды заполняют реактор, после окончания биологических реакций происходит разделение иловой смеси, очищенная сточная вода удаляется, а избыточный активный ил удаляется из реактора» [18]. Обычно, работа каждого реактора включает в себя последовательность из 5 основных этапов, которые описаны в таблице 3.

Таблица 3 - Основные этапы работы реактора периодического действия

| Фазы | Подача воды | Реакция | Осаждение | Слив | Удаление |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Операция |  Сточные воды; смешение; аэрация |  Смешение; аэрация |  |  Очищенные воды |  Осадок |
| Объем, % | 25 до 100 | 100 | 100 | 100 до 35 | 35 до 25 |
| Время, % | 25 | 35 | 20 | 15 | 5 |

«Процесс очистки - это первая операционная фаза в реакторе периодического действия, когда сточные воды поступают в реактор и приносят питательные вещества для развития биомассы в активном иле. Таким образом, в реакторе создается среда для проведения биохимических реакций. Для лучшего проведения биохимических процессов необходимо применение процесса механического смешения и/или аэрации в фазе, в зависимости от цели применения реактора в системе очистки. Режим подачи сточной воды в реактор может иметь три основных вида:

1. Статическая подача – при статической подаче процесс смешивания и аэрации не производится при заполнении реактора. Статическая подача используется в системе очистки сточных вод, в которой не применяется процесс нитрификации и денитрификации, а также сохранение небольшой расход энергии.

2. Подача смешения – сточные воды поступают в реактор с применением механического процесса смешения без устройства аэрации. Таким образом, в реакторе образуется однородная смесь сточных вод и активного ила, кроме того возможно проведение процесса денитрификации при создаваемых анаэробных условиях. В этом случае в процессе подачи сточных вод

концентрация растворенного кислорода (DO) находится в диапазоне 0,2 – 2,0 мг/л, а значение окислительно – восстановительного потенциала (ORP) от -200 до 200 мВ в реакторе.

3. Аэрационная подача – аэрация и перемешивание сточной воды и активного ила производится одновременно с подачей сточной воды в реактор. Таким образом, уже на фазе подачи сточной воды производится преобразование среды от аноксидной к аэробной. При создании определенных условий может производиться процесс нитрификации в реакторе с концентрацией растворенного кислорода более 4,0 мг/л, и окислительно – восстановительный потенциал (ORP) более 200 мВ» [18].

«Реакция является основной фазой и занимает самое большое время в операционном цикле реактора периодического действия. На этом этапе происходит собственно процесс биологической очистки в стандартном аэробном или в аноксидном режиме. Для обеспечения эффективности проведения биологических реакций в реакторе могут быть установлены механические мешалки, аэраторы, подключенные к компрессору для нагнетания воздуха в дискретный период времени. Чередование различных кислородных режимов способствует проведению биологических реакций нитрификации и денитрификации» [18].

Оптимальный выбор этапов фазы реакции играет важную роль в определении эффективности работы реактора. «После завершения фазы реакции, твёрдые частицы взвешенные вещества в жидкости и активный ил оседают внутри реактора. Благодаря стационарному режиму работы реактора без движения жидкости, эффективность осаждения увеличивается в несколько раз по сравнению с использованием вторичного отстойника в традиционной системе. Дополнительные преимущества данной системы включают в себя отсутствие необходимости создания дополнительных устройств для осаждения, отстаивания, перекачки и возвращения активного ила» [18].

«Слив очищенной воды Механическое устройство для сброса очищенных сточных вод в реакторе периодического действия называется

декантер, в котором происходит слив очищенной воды. Декантер состоит из трубы, которая устанавливается на определенном уровне реактора и соединяется с автоматическим клапаном или насосом. Когда процесс осаждения закачивается, сигнал посылается в декантер, его электрический клапан открывается для слива очищенных сточных вод из реактора. Процедура удаления осадка из реактора зависит от уровня активного ила и выбранной стратегии работы. Обычно очистка осадка проводится между этапами очистки воды и подачи новой сточной воды. Уборка осадка включает в себя стандартные процессы, аналогичные тем, которые применяются в отстойниках. Излишний ил удаляется со дна реактора и отправляется на сооружения для последующей обработки, обеззараживания и утилизации осадка» [18].

При проведении испытаний в аэробном реакторе важно поддерживать правильный уровень поступления технологического воздуха для поддержания необходимой оксигенации и эффективного перемешивания MBBR. Адаптированная система аэрации должна быть разработана в соответствии с размером пилотного резервуара, чтобы обеспечить полное покрытие внутренней поверхности резервуара и обеспечить равномерное распределение носителей Mutag BioChip™. Необходимо также убедиться, что воздух хорошо перемешивает среду в резервуаре и обеспечивает оптимальный доступ кислорода к микроорганизмам для эффективного функционирования системы.

Если технологический воздух подается только на небольшую площадь дна резервуара, то несущая среда будет оседать на дне резервуара в местах, которые не аэрируются. Соответственно небольшое количество технологического воздуха может быть достаточным для процесса аэробного биологического удаления из-за индивидуальных требований к удалению, тогда как его недостаточно для полного перемешивания несущей среды во всех частях резервуаров. На следующем рисунке показан вид сверху на резервуары с различным расположением аэраторов для подачи технологического воздуха.

Для испытаний в анаэробном процессе (например, денитрификации) необходимо использовать технологию смешивания, соответствующую размеру реакционного резервуара и размеру среды-носителя. Здесь должны быть выполнены те же требования, что и на крупномасштабном предприятии, и при необходимости должны быть адаптированы.

Для обоснования актуальности применения данной технологии были рассчитаны материальный и тепловой балансы, которые сравнили с уже существующими на производстве.

2.3 Описание процессов биологической очистки в реакторе

2.3.1 Процесс денитрификация в реакторе

«Основная цель использования реактора периодического действия в процессе биологической очистки сточных вод заключается в эффективном удалении органических компонентов и их соединений. Однако этот процесс также обеспечивает эффективное удаление биогенных элементов, таких как азот и фосфор. Таким образом, биологическая очистка в реакторе периодического действия способствует не только устранению органических соединений, но и снижению содержания биогенных элементов в сточной воде» [20].

«Процесс денитрификации заключается в восстановлении нитратов до газообразного азота и проводится гетеротрофными микроорганизмами, использующими органические вещества для питания и метаболический синтез для получения энергии. В основном, газообразный азот не растворяется в воде, выбрасывается в атмосферу, не наносит при этом никакого вреда окружающей среде. Таким образом, процесс биологической денитрификации используется различными органическими субстратами в сточной воде. С применением акцептора электронов в нитрите и нитрате при условии ограничения концентрации растворенного кислорода, фермент нитрат редуктаза переносит водород и электроны. В основном, удаление нитратов проводится по порядку

$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$. Источниками донора электронов процесса биологической денитрификации является биоразлагаемое ХПК в сточной воде, но могут использоваться и другие экзогенные источники, например метанол или ацетат» [18].

«В отличие от процесса аэробного биологического окисления и биологической нитрификации, нитраты предоставляют акцептор электронов вместо кислорода в биологической реакции. Таким образом, удельная скорость денитрификации (УСД) пропорциональна скорости утилизации субстрата в процессе биологической денитрификации и также напрямую зависит от вида источника углерода и количества доступного углерода» [18].

2.3.2 Микроорганизмы активного ила

Для переработки кислых стоков производства капролактама могут быть использованы различные микроорганизмы, включая различные штаммы бактерий. Некоторые из них способны к биологической очистке воды, а именно к переработке органических соединений, таких как кислоты, которые могут присутствовать в стоках производства капролактама [1].

Одним из наиболее распространенных методов является использование бактерий, способных к биодеструкции органических соединений. Например, ацидофильные бактерии: Эти бактерии способны процветать в кислых средах и могут быть использованы для обработки кислых стоков. Некоторые из наиболее известных ацидофильных бактерий, которые могут быть использованы для этой цели, включают:

1. *Acidithiobacillus ferrooxidans*: Это одна из самых известных ацидофильных бактерий, способных окислять железо и серу. Она может быть эффективна при обработке кислых стоков за счет своей способности к биологической очистке.

2. *Acidithiobacillus thiooxidans*: Еще один вид бактерий, который может выживать в кислых условиях и участвовать в процессах биологической очистки.

3. *Ferrovum mucofaciens*: Эта ацидофильная бактерия также известна своей способностью к окислению железа и может быть полезна при обработке кислых стоков.

4. *Acidiphilium acidophilum*: Этот вид ацидофильных бактерий также может быть использован для обработки кислых стоков благодаря своей способности выживать в кислых средах.

Микроорганизмы, производящие энзимы: Некоторые микроорганизмы способны производить энзимы, которые могут помочь в разложении органических соединений, таких как капролактамы.

1. Бактерии рода *Pseudomonas*: Некоторые виды бактерий рода *Pseudomonas* обладают способностью производить энзимы, которые могут разлагать органические соединения, включая кислоты и другие загрязнители, присутствующие в кислых стоках, что может быть полезно для их очистки.

2. Бактерии рода *Bacillus*: *Bacillus* spp. также известны своей способностью вырабатывать разнообразные гидролитические энзимы, которые могут использоваться для разложения органических соединений.

3. Грибы рода *Aspergillus* и *Trichoderma* также могут производить энзимы, которые могут быть эффективными для переработки кислых стоков.

Для переработки кислых стоков производства капролактама можно использовать различные метаногенные бактерии, способные превращать органические соединения в метан и углекислый газ. Некоторые из наиболее известных метаногенных бактерий, которые могут быть использованы для этой цели, включают: *Methanosarcina* spp., *Methanococcus* spp., *Methanobacterium* spp.: Эти бактерии являются широко распространенными метаногенами и способны адаптироваться к различным условиям, включая кислые среды.

Выбор конкретных микроорганизмов зависит от состава сточных вод, требуемого уровня очистки и условий производства. Перед использованием микроорганизмов для переработки кислых стоков необходимо провести

тщательное исследование и тестирование, чтобы обеспечить эффективность процесса очистки и безопасность для окружающей среды.

2.3.3 Влияние температуры, рН, давления на процессы

Эффективность удаления загрязняющих веществ при биологическом процессе зависит от множества факторов, включая тип загрязнителя, интенсивность загрязнения в исходной воде, наличие потенциально токсичных веществ, а также выбранный метод очистки. Необходимо также учитывать требования качества очищенной воды и обеспечивать оптимальные условия для жизнедеятельности микроорганизмов, отвечающих за удаление загрязняющих веществ. Управление всеми этими факторами поможет добиться максимальной эффективности процесса биологической очистки воды и обеспечить высокое качество очищенной воды.

Одним из наиболее важных факторов является температура сточных вод. Она играет ключевую роль в биологической очистке, поскольку она влияет на скорость биохимических реакций. Повышение температуры может ускорить процессы биодegradации, однако слишком высокие температуры могут привести к инактивации микроорганизмов, ответственных за очистку сточных вод. Поэтому важно поддерживать оптимальную температуру для эффективной работы биологического процесса. Для сравнения производительности или для базовой оценки производительности удаления должна быть возможность регулировать постоянную температуру воды.

Еще одним важным фактором является рН в реакторе. Для сравнения производительности или для базовой оценки эффективности удаления должна быть предусмотрена возможность регулировки постоянного значения рН. Колебания рН часто являются причиной колебаний результатов работы. Необходимо учитывать, что в некоторых процессах, таких как нитрификация, выделяются ионы водорода. Без принятия каких-либо контрмер вода постепенно будет становиться все более и более кислой, и биологический процесс может разрушиться.

Выводы по второму разделу:

- представлены основные сведения о производственном процессе, реализуемом на предприятии ПАО «КуйбышевАзот» в цехе № 24, в котором образовавшиеся стоки подвергаются сжиганию и не подлежат дальнейшей переработке.

- описана технологическая схема очистки сточных вод в реакторе периодического действия, где отразили схему работы и основные этапы работы биореактора;

-представлено описание процессов, происходящих при биологической очистке в реакторе;

- подобран биоценоз для аэробной очистки, который способен к переработке органических соединений, таких как кислоты, которые могут присутствовать в стоках производства капролактама;

- определены факторы, влияющие на эффективность удаления загрязняющих веществ при биологическом процессе.

3 Расчётная часть

3.1 Конструктивный расчет

Рассчитаем аэробный биореактор с зарузоным материалом, применяемый для очистки сточных вод цеха №24 ПАО «Куйбышеватот», по следующим исходным данным:

- расход сточных вод - 200 м³/сут,
- БПК исходных сточных вод - 142 мг О₂/л;
- БПК в очищенных сточных водах - 3 мг/л;
- Т- температура исходных сточных вод – 21° С.

На предприятии ПАО «Куйбышеватот» расход воды составляет 200 м³/сут [16].

Расчет любого биореактора заключается в расчете загрузки, поэтому объем загрузки биореактора определяем по формуле (1):

$$W_3 = \frac{Q \cdot (\alpha_{\text{еп}} - \alpha_{\text{ех}})}{24 \cdot OM} \quad (1)$$

где $\alpha_{\text{ех}}$, $\alpha_{\text{еп}}$ - БПКП соответственно очищенных и поступающих сточных вод, мгО₂/л;

Q – суточный расход сточных вод, м³/сутки; Q= 200 м³/сут;

OM – окислительная мощность биореактора, мг ХПК/м³ вычисляется по формуле (2).

$$OM = K_{OM} \cdot \frac{\alpha_{\text{ех}}}{K_{\text{ех}} + \alpha_{\text{ех}}} \cdot \frac{\alpha_{\text{еп}}}{K_{\text{еп}} + \alpha_{\text{еп}}} \quad (2)$$

где $\alpha_{\text{ех}}$, $\alpha_{\text{еп}}$ – БПКП соответственно очищенных и поступающих сточных вод, мгО₂/л;

K_{OM}, K_{ex}, K_{en} – константы, определяющие вид сточных вод;

K_{OM} - г/(м³ ч), K_{ex}, K_{en} – мг/л; По [6]:

$$K_{OM} = 2169 \text{ г/(м}^3 \text{ ч)};$$

$$K_{ex} = 160 \text{ мг/л};$$

$$K_{en} = 2500 \text{ мг/л}.$$

$$OM = 2169 \cdot \frac{3}{160 + 3} \cdot \frac{142}{2500 + 142} = 2,15 \text{ ХПК/м}^3$$

Подставим полученные данные в формулу (1).

$$W_3 = \frac{200 \cdot (142 - 3)}{24 \cdot 2,15} = 539 \text{ м}^3$$

Гидравлически допустимая нагрузка на загрузку биореактора определяется по формуле (3):

$$G_n = \frac{M_n \cdot S_{уд}}{\alpha_m}, \quad (3)$$

где M_n – масса органических загрязнений по БПКп, поступающих в сутки на единицу поверхности загрузочного материала биореактора, г/м²·сут;

M_n – определяется в зависимости от эффекта очистки (\mathcal{E} , %) по графику $\mathcal{E} = f(M_{дп})$.

Эффективность найдем по формуле (4);

$$\mathcal{E} = \frac{\alpha_{en} - \alpha_{ex}}{\alpha_{en}} \cdot 100 \quad (4)$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность загрязненного материала, м²/м³.

Найдем эффективность очистки подставив значения формулу (4).

$$\xi = \frac{142 - 3}{142} \cdot 100 = 97,9\%$$

По графику (рис. 10) определим значение $M_n = 50 \text{ г}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$.

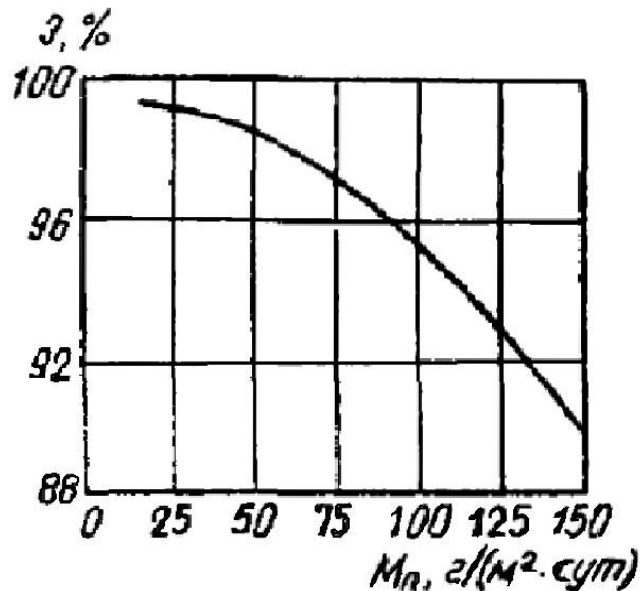


Рисунок 10 – График зависимости M_n от эффективности очистки

В зависимости от пористости загрузки (P) удельная поверхность загруженного материала (Суд):

$p=95\%$, Суд=90-110 м²/м³ (гофрированные листы);

$p=70\%$, Суд =80 м²/м³ (плоские листы)

Принимаем Суд=100 м²/м³

Получившиеся значения подставим в формулу (3) и рассчитаем гидравлически допустимую нагрузку:

$$G_n = \frac{50 \cdot 100}{200} = 25 \text{ м}^3 / (\text{м}^3 \cdot \text{сут})$$

«При полной биологической очистке поступающей сточной воды высота слоя загрузки должна быть не менее 3—5 м» [6]. Принимаем высоту загрузки 5 м. Зная высоту загрузки определим её площадь по формуле (5):

$$F = \frac{W_3}{H}, \quad (5)$$

$$F = \frac{523}{5} = 106,4 \text{ м}^2$$

Так как биореактор аэробный, то продолжительность аэрации определяется по формуле (6):

$$T_a = \frac{\alpha_{\text{еп}} - \alpha_{\text{ex}}}{a \cdot (1 - S_{\text{п}}) \cdot \rho} \quad (6)$$

где a – доза активного ила, г/л;

$S_{\text{п}}$ – «зольность активного ила равная 0,15» [12];

ρ – удельная скорость окисления, мг БПК_п на 1 г беззольного вещества ила в 1 час, определяемая по формуле (7).

$$\rho = \rho_{\text{max}} \cdot \frac{\alpha_{\text{ex}} \cdot C_0}{\alpha_{\text{ex}} \cdot C_0 + K_e \cdot C_0 + \alpha_{\text{ex}} \cdot K_0} \cdot \frac{1}{1 + \varphi \cdot a}, \quad (7)$$

где ρ_{max} – максимальная скорость окисления, мг/г·ч;

K_e – константа, характеризующая свойства органических загрязнений, 50 мг БПК/л;

K_0 – константа, характеризующая влияние кислорода, 1,67 мгО₂/л;

C_0 – концентрация растворенного кислорода, 10 мг/л

φ – «коэффициент ингибирования продуктами распада активного ила 0,175 л/г» [12].

Подставим значения в формулу (7):

$$\rho = 500 \cdot \frac{3 \cdot 10}{3 \cdot 10 + 50 \cdot 10 + 3 \cdot 1,67} \cdot \frac{1}{1 + 0,175 \cdot 3} = 18,5 \text{ мг/г} \cdot \text{ч}$$

«У загрузки скорость окисления в перерасчете на единицу веса биомассы составляет 12,3 мг/г·ч» [6].

Рассчитаем продолжительность аэрации по формуле (6):

$$T_a = \frac{142 - 3}{3 \cdot (1 - 0,15) \cdot 18,5} = 2,9 \text{ ч}$$

Тогда рабочий объем биореактора определим по формуле (8):

$$W_p = Q \cdot T_a + W_z, \quad (8)$$

$$W_p = 200 \cdot 2,9 + 539 = 1119 \text{ м}^3$$

Биореакторы представляют собой вертикальные колонные аппараты с соотношением высот к диаметру - (3-6): 1.

Учитывая, что объем полезного пространства, занимаемый носителем опорными конструкциями и сборно-распределительными устройствами, составляет примерно 30 %, то по формуле 9:

$$W = W_p \cdot 1,3 \quad (9)$$

Подставим данные в (9):

$$W = 1119 \cdot 1,3 = 1454,7 \text{ м}^3$$

Принимая ширину биореактора В=12 м и строительную высоту Нс = 10м

Определим высоту биореактора при известных ширине и длине по формуле (10):

$$L = \frac{W}{B \cdot H_c}, \quad (10)$$

$$L = \frac{1454,7}{12 \cdot 10} = 12,1 \text{ м}$$

Расход воздуха определяется по формуле (11):

$$A = \frac{BPK_n}{21} \cdot K, \quad (11)$$

где K – коэффициент запаса. $K = 2-3$.

$$A = \frac{142}{21} \cdot 2,5 = 17 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Интенсивность прироста биопленки, определяющейся по формуле (12), указывается коэффициентом скорости биохимического окисления

$K_{с.б.о.}$:

$$K_{с.б.о.} = 21/a^1, \quad (12)$$

где a^1 – разность между ХПК и BPK_n СБ . %

$$K_{с.б.о.} = \frac{21}{8} = 2,6$$

Таблица 4 – Конструктивные расчёты биореактора

| Параметр | Значение |
|----------------------------------|------------------------------------------|
| Объем загрузки | 539 м ³ |
| Площадь загрузки | 106,4 м ² |
| Рабочий объем реактора | 1119 м ³ |
| Объем реактора | 1454,7 м ³ |
| Длина биореактора | 18,3 м |
| Высота биореактора | 12,1 м |
| Ширина биореактора | 12 м |
| Продолжительность аэрации | 2,9 ч |
| Интенсивность прироста биопленки | 2,6% |
| ОМ | 2,15 ХПК/м ³ |
| Гидравлическая нагрузка | 25 м ³ /(м ³ ·сут) |
| Расход воздуха | 17 м ³ /ч |
| Эффективность очистки | 97,9% |

В таблице представлены конструктивные расчёты основных элементов биореактора периодического действия, включая оптимальные размеры реактора, площадь загрузки, интенсивность прироста биопленки, гидравлическую нагрузку, эффективность очистки воздуха и т.д. Эти данные необходимы для оптимизации процесса биопроизводства и обеспечения эффективной работы биореактора. Анализ этих параметров позволяет выявить потенциальные проблемы и улучшить производственный процесс.

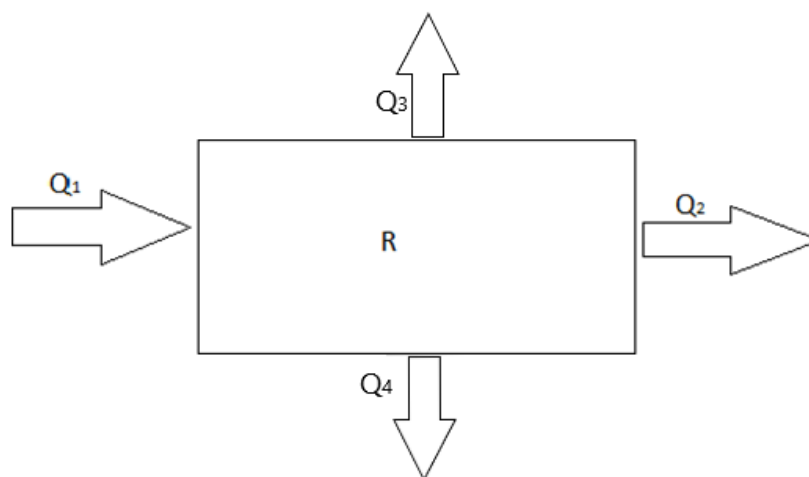
3.2 Материальный баланс биореактора

Данные для расчета материального баланса очистных сооружений были получены из технологического регламента цеха №24 ПАО «Куйбышевазот» и представлены в таблице 5. Степень извлечения загрязняющих веществ определяется как процент исходного вещества в водной фазе, который извлекается объемом органической фазы. Данные о степени извлечения загрязняющих веществ были взяты из источника [10] и также приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Состав стоков, поступающих на очистку и степень извлечения загрязняющих веществ

| Наименование показателя | Содержание, кг/ч | Степень извлечения веществ, % |
|----------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|
| Взвешенные вещества | 0,0155 | 40 |
| Нитрат | 0,00013 | 15 |
| Химическое потребление кислорода (ХПК) | 0,045 | 65 |
| Капролактam (C ₆ H 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 11.



Q_1 – количество сточной воды на входе в биореактор, Q_2 – количество очищенной воды на выходе из биореактора, Q_3 – количество газов на выходе из биореактора, Q_4 – прирост активного ила

Рисунок 11 – Схема материального баланса

Количество циркулирующего ила, подаваемого в биореактор определяется по формуле (13):

$$G_{\text{а.и.}} = G_1 \cdot R_i \quad (13)$$

где G_1 – расход сточных вод, принятый равным 200 кг/ч, согласно технологическому регламенту ПАО «Куйбышевазот» цеха №24; R_i – степень рециркуляции активного ила при самотечном удалении иловой смеси, принята равной 0,5.

$$G_{\text{а.и.}} = 400 \cdot 0,5 = 200 \text{ кг/ч}$$

Количество активного ила по сухому остатку определяется по формуле (14):

$$G_{\text{сух.}} = G_{\text{а.и.}} \cdot C_{\text{ил.}} / 1000 \quad (14)$$

где $C_{\text{ил.}}$ – 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» [13].

Результаты расчета по формуле (14):

$$G_{\text{сух.}} = 200 \cdot 3 / 1000 = 13,84 \text{ кг/ч}$$

Количество воды в смеси, которая поступает в биореактор рассчитывается по формуле (15):

$$G_{\text{вод.}} = G_{\text{а.и.}} - G_{\text{сух.}} \quad (15)$$

Результаты расчета по формуле (15):

$$G_{\text{вод.}} = 200 - 13,84 = 186,16 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем массу загрязненных веществ, содержащихся в сточной воде по формуле (16):

$$m_{i1} = C_{i1} \cdot G_1 \quad (16)$$

где C_{i1} – концентрация загрязняющих веществ в сточной воде, кг/м³, представленные в таблице 5.

Проведем расчет для всех загрязняющих веществ, используя выражение (16):

$$m_{\text{вз-ых в.1}} = 0,00031 \cdot 200 = 0,062 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{нит.1}} = 0,00013 \cdot 200 = 0,026 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{ХПК1}} = 0,045 \cdot 200 = 9 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{капр-ма1}} = 0,0136 \cdot 200 = 2,72 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\left(\text{NH}_4^+\right)_1} = 0,0589 \cdot 200 = 11,78 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\left(\text{SO}_4^{2-}\right)_1} = 0,0211 \cdot 200 = 4,22 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\left(\text{Cl}^-\right)_1} = 0,00013 \cdot 200 = 0,026 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем массу удаляемых загрязняющих веществ по формуле (17):

$$m_{i2} = m_{i1} \cdot n_i / 100 \quad (17)$$

где n_i – степень извлечения веществ, представленная в таблице 5.

Проведем расчет для всех загрязняющих веществ, используя формулу (17):

$$m_{\text{вз-ых в.2}} = 0,062 \cdot 40 / 100 = 0,0248 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{нит.2}} = 0,026 \cdot 15 / 100 = 0,0039 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{ХПК2}} = 9 \cdot 65 / 100 = 5,84 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{капр-ма2}} = 2,72 \cdot 17 / 100 = 0,4624 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\left(\text{NH}_4^+\right)_2} = 11,78 \cdot 70 / 100 = 8,246 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\left(\text{SO}_4^{2-}\right)_2} = 4,22 \cdot 30 / 100 = 1,266 \text{ кг/ч}$$

$$m_{(Cl^-)_2} = 0,026 \cdot 40/100 = 0,0104 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем массу осадка по формуле (18):

$$m_{oc} = \frac{\sum m_{iz} \cdot 100}{100 - w_{oc}} \quad (18)$$

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

Результаты расчета по формуле (18):

$$m_{oc} = \frac{(0,0248 + 0,0039 + 5,84 + 0,4624 + 8,246 + 1,266 + 0,0104) \cdot 100}{100 - 95} = 27,8 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем массу осветленной воды по формуле (19):

$$m_{ocв} = m_1 - m_{oc} \quad (19)$$

Результаты расчета по формуле (19):

$$m_{ocв} = 200 - 27,8 = 172,2 \text{ кг/ч}$$

Определим прирост активного ила по формуле (20):

$$P_i = \sum m_{вх} - \sum m_{вых} \quad (20)$$

где $\sum m_{вх}$ - суммарное содержание загрязняющих веществ на входе в биореактор, кг/ч;

$\sum m_{вых}$ - суммарное содержание загрязняющих веществ на выходе из биореактора, кг/ч.

Результаты расчета по формуле (20):

$$P_i = 17,474 - 9,7823 = 7,6931 \text{ кг/ч}$$

Определим количество газа на выходе из биореактора по (21):

$$Q_i = (m_{\text{капр-ма 1}} - m_{\text{капр-ма 2}}) \cdot 50\% \quad (21)$$

Результаты расчета по формуле (21):

$$Q_i = (2,72 - 0,4624) \cdot 50\% = 1,1288 \text{ кг/ч}$$

Используя полученные расчеты, мы составили материальный баланс для биореактора, который отражает закон сохранения массы вещества в процессе очистки сточных вод. Данный баланс представлен в таблице 6.

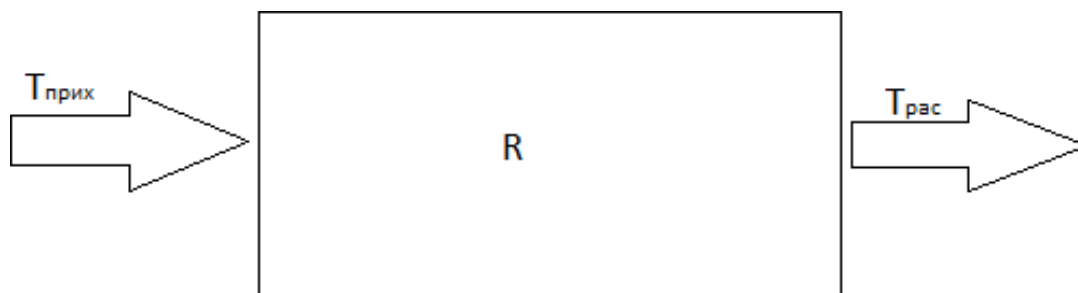
Таблица 6 – Материальный баланс процесса

| Приход | | | Расход | | |
|---------------------------------------|--------------|-----------------|---------------------------------------|--------------|-----------------|
| Наименование компонентов | Расход, кг/ч | Состав, % масс. | Наименование компонентов | Расход, кг/ч | Состав, % масс. |
| Сточная вода | 200 | 100 | Сточная вода | 200 | 100 |
| Вода | 186,16 | 93,08 | Осветленная вода | 172,2 | 86,1 |
| Взвешенные вещества | 0,062 | 0,031 | Взвешенные вещества | 0,0248 | 0,027 |
| Нитраты | 0,026 | 0,0124 | Нитраты | 0,0039 | 0,001 |
| ХПК | 9 | 2,7 | ХПК | 5,84 | 2,34 |
| Капролактамы | 2,72 | 0,14 | Капролактамы | 0,4624 | 0,3 |
| Массовая концентрация ионов аммония | 11,78 | 2,95 | Массовая концентрация ионов аммония | 8,246 | 3,95 |
| Массовая концентрация сульфатов ионов | 4,22 | 0,23 | Массовая концентрация сульфатов ионов | 1,266 | 1,56 |
| Массовая концентрация хлорид ионов | 0,026 | 0,013 | Массовая концентрация хлорид ионов | 0,0104 | 1,2 |
| Прирост ила | 7,6931 | 3,84 | Избыток ила | 27,8 | 13,9 |
| Газ | 1,1288 | 0,5644 | Газ | 1,1288 | 0,5644 |
| Итого | 200 | 100 | Итого | 200 | 100 |

Сравнение результатов материального баланса предлагаемого процесса очистки сточных вод с использованием биореактора и материального баланса существующего процесса на предприятии показывает, что предлагаемый процесс является более эффективным.

3.3 Расчёт теплового баланса

Схема основных потоков теплового баланса представлена на рисунке 12.



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

Рисунок 12 – Схема основных потоков теплового баланса

В данном разделе выпускной квалификационной работы будет проведен расчет теплового баланса для определения потерь тепла, возникающих при очистке сточных вод в биореакторе.

Температура сточных вод при поступлении в биореактор составляет 21°C, а после прохождения через биореактор она снижается до 18°C.

Для дальнейших расчетов теплового баланса биореактора, необходимо использовать данные материального баланса.

«Теплота, поступающая в биореактор вместе со сточными водами, рассчитывается согласно формуле (22)» [11].

$$T_{\text{прих-да}} = G_{\text{прих-да}} \cdot C_p \cdot T \quad (22)$$

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

C_p – удельная теплоемкость воды, принята равной 4,18 кДж/кг·°К;

T – температура поступающей воды, принята равной 21°С.

Результаты расчета по формуле (22):

$$T_{\text{прих-да}} = 5000 \cdot 4,18 \cdot 21 = 4389 \text{ кДж/ч}$$

«Теплота, выносимая сточными водами, вычисляется по формуле (23)»[11]:

$$T_{\text{рас-да}} = G_{\text{вых-да}} \cdot C_p \cdot T \quad (23)$$

где $G_{\text{вых-да}}$ – количество, выходящих сточных вод. Результаты расчета по формуле (23):

$$T_{\text{рас-да}} = 4967 \cdot 4,18 \cdot 21 = 4360 \text{ кДж/ч}$$

Определим тепловые потери процесса очистки сточных вод по формуле (24):

$$T_{\text{пот}} = T_{\text{при-да}} - T_{\text{рас-да}} \quad (24)$$

Результаты расчёта по формуле (24):

$$T_{\text{пот}} = 4389 - 4360 = 29 \text{ кДж/ч}$$

В процессе исследования материального и теплового баланса биореактора для очистки сточных вод на ПАО «Куйбышевазот» был проведен расчет теплового баланса, который представлен в таблице 7:

Таблица 7 – 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 |

С учетом поступления сточных вод с температурой 21°C и выхода очищенных вод с температурой 18°C были определены тепловые потоки. Тепло, поступающее в биореактор, составило 4389 кДж/ч, а тепло, выносимое из биореактора, – 4360 кДж/ч. Рассчитанные тепловые потери оказались равными 29 кДж/ч, что соответствует уровню в 0,66%.

Составленный тепловой баланс процесса позволяет оценить эффективность работы биореактора и контролировать тепловые потери. Полученные результаты свидетельствуют о том, что тепловые потери находятся в пределах допустимых значений и не превышают 5%. Это говорит о хорошей эффективности процесса очистки сточных вод на предприятии.

Выводы по третьему разделу: в результате проведенных расчетов материального и теплового баланса, а также конструктивного расчета аэробного реактора периодического действия, было установлено, что предложенное решение об использовании биореактора является эффективным и технически обоснованным. Расчеты подтвердили возможность эффективной биологической очистки сточных вод с высоким содержанием солей и остатков капролактама.

Конструктивный расчет позволил определить оптимальные габариты реактора, обеспечивающие необходимую площадь поверхности для размещения биочипов и достаточный объем для обработки сточных вод с учетом предполагаемой нагрузки. Полученные результаты подтверждают, что предлагаемый биореактор будет способен обеспечить эффективную очистку сточных вод и утилизацию вредных примесей.

Заключение

Тема выпускной квалификационной работы затрагивает проблему обработки сточных вод на производственном объекте, конкретно на химическом предприятии ПАО «Куйбышевазот». При производстве капролактама формируется значительное количество разнообразных отходов, обусловленные различными химическими реакциями и использованием катализаторов. Основная проблема заключается в обработке водно-кислого стока, содержащего смесь органических и неорганических соединений, в том числе солей, требующего специализированной обработки.

В рамках исследования возможности изменения пути утилизации стока цеха №24, была предложена альтернатива сжиганию – подача его в биореакторы для дальнейшей очистки и регенерации. Переход от сжигания к биологической очистке с использованием биочипов даст возможность создать более благоприятное рабочее окружение и сделает производство более устойчивым и экологически ответственным. Эта технология имеет большой потенциал не только для оптимизации работы конкретного цеха, но и для применения в других промышленных секторах по всему миру. С учетом нарастающей проблемы загрязнения окружающей среды, такие подходы к управлению отходами становятся все более важными.

В ходе исследования мы провели анализ состава кислых стоков и изучили источники их образования, проанализировали существующие методы очистки и утилизации стоков, предложили меры по оптимизации процесса переработки кислого стока – установка аэробного биореактора с объёмом перерабатываемого стока 200 м³/сут. Дано обоснование выбора конструкции, которые подкрепили расчётами.

Таким образом, исследование по оптимизации процесса переработки кислого стока цеха № 24 ПАО "КуйбышевАзот" представляет собой не только текущую необходимость для предприятия, но и значимый вклад в решение актуальных мировых проблем экологии и устойчивого развития общества.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Алексеева Л.С. Выделение и идентификация компонентов азотофиксирующего сообщества гранулированного аэробного активного ила, адаптированного к стрессу / Л.С. Алексеева, Д.В. Тюпа, С.В. Калёнов, В.И. Панфилов // Успехи в химии и химической технологии. — 2014. — № 4(153) том 28. — С. 121-124. — ISSN 1506-2017. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/295975> (дата обращения: 15.04.2024)
2. Андреева, С.А. Исследование процесса очистки промышленных сточных вод с высококонцентрированными органическими примесями / С. А. Андреева, К. Р. Хузиахметова // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Лес. Экология. Природопользование. — 2017. — № 4(36). — С. 82-92. — ISSN 2306-2827. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/324800> (дата обращения: 05.04.2024)
3. Бескровная М. В. Математическое моделирование процессов очистки от соединений азота в проточных биореакторах // Коммунальное хозяйство городов. — 2010. — Т. 93. — С. 372—376.
4. Василенко Л.В., Никифоров А.Ф., Лобухина Т.В. Методы очистки промышленных сточных вод: учеб. пособие. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. университет, 2009. – 174 с.
5. Глазко И.Л., Леванова С.В., Дружинина Ю.А. Методы химической ремедиации в процессах переработки многотоннажных отходов производств капролактама и изопрена. Самара: Самар. гос. техн. ун-т; 2019.
6. Долина Л. Ф. Реакторы для очистки сточных вод /Днепропетровский государственный технический университет железнодорожного транспорта. Выбор оптимальной технологии для утилизации кислых стоков. - Днепропетровск. 2001 -82 с.

7. Егоров, А.И. Способ извлечения адипиновой кислоты с использованием водно-кислого стока производства капролактама / А. И. Егоров, А. И. Egorov // Вестник Кузбасского государственного технического университета. — 2020. — № 1 (137). — С. 56-60. — ISSN 1999-4125. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/343016> (дата обращения: 09.01.2024).

8. Капролактамы: свойства, производство, применение. Т.1/ А.К.Чернышев, В.И. Герасименко, Б.А. Сокол – М., 2019.

9. Лавренченко, А.А. Исследование кинетических характеристик динамических мембран в процессе ультрафильтрационной очистки промышленных растворов биохимических производств / А.А. Лавренченко, С.И. Лазарев // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. — 2015. — № 3(57). — С. 28-33. — ISSN 1990-9047. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/296310> (дата обращения: 05.06.2024).

10. Маннанова, Гринада Васфиевна Методы Очистки Промышленных Сточных Вод / Маннанова Гринада Васфиевна. - Москва: Наука, 2019. - 498 с. (Дата обращения 27.12.2023).

11. Остриков А.Н., Василенко В.Н., Фролова Л. Н., Терехина А. В. Процессы и аппараты. Расчет и проектирование аппаратов для тепловых и тепло-массообменных процессов: Учебное пособие. - СПб.: Издательство «Лань», 2019. – 440 с.: ил. - (Учебники для вузов. Специальная литература).

12. 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 11.12.2023).

13. Очистка сточных вод производства капролактама [Электронный ресурс] – URL: <https://ru-ecology.info/term/15606/> (Дата обращения 22.12.2023).

14. Пат. 2039740 РФ. Способ утилизации водно-кислого слоя – отхода производства капролактама. // Кисель И.М., Преображенский В.А., Золин

В.С. (РФ), 20.07.1995., - с.URL: https://patents.s3.yandex.net/RU2039740C1_19950720.pdf (дата обращения 25.12.2023).

15. Получение карбамида [Электронный ресурс] – URL: <https://studfile.net/preview/2525323/page:22/> (Дата обращения 27.12.2023).

16. Постоянный технологический регламент №24.Производство капролактама. Цех лактама № 24(в двух томах),2019.

17. Халтурина Т.И. Очистка сточных вод промышленных предприятий: Учебное пособие. – Красноярск: Сиб. федер. Университет, 2014.

18. Чан, Х.К. Применение загрузочного материала Biochip в реакторе периодического действия / Х. К. Чан, Е. С. Гогина // Вестник МГСУ. — 2020. — № 4. — С. 592-604. — ISSN 1997-0935. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/314643> (дата обращения: 29.12.2023).

19. Barker P. S. General model for biological nutrient removal activated sludge systems: model presentation / Dold P.L. // Water Environmental Research. — 1997. — Т. 69. — С. 969 — 984.

20. Fitzgerald C. M. et al. Ammonia-oxidizing microbial communities in reactors with efficient nitrification at low-dissolved oxygen //Water research. — 2015. — Т. 70. — С. 38—51

21. Gernaey K. V. Activated sludge wastewater treatment plant modelling and simulation: state of the art / van Loosdrecht, M.C.M., Henze M., Lind M., Jorgensen S.B. // Enviromental Modelling & Software. — 2004. — Т. 19. — С. 763—783.

22. Glazko, I., Yu, A., Levanova, S. Performance and Selectivity of Organic Solvents in Extraction of Caprolactam from Lactam Oil. Russian J. Appl. Chem. 80 (2007) pp. 941-944.

23. Instructions and recommendations for the operation of Mutag BioChip 25TM carrier media. Multi Umwelttechnologie AG. URL: www.mutag-biochip.com (дата обращения: 29.12.2023).