

Комбинирование химических и биологических способов очистки капролактамосодержащих стоков

А. Б. Соколов, М. Г. Печатников, А. С. Крижановский, Г. Г. Петров

АЛЕКСАНДР БОРИСОВИЧ СОКОЛОВ — кандидат химических наук, доцент Самарского государственного технического университета.

МИХАИЛ ГЕННАДЬЕВИЧ ПЕЧАТНИКОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Самарского государственного технического университета.

АЛЕКСЕЙ САВЕЛЬЕВИЧ КРИЖАНОВСКИЙ — директор проекта развития производства капролактама, ОАО «КуйбышевАзот».

ГЕННАДИЙ ГРИГОРЬЕВИЧ ПЕТРОВ — консультант ОАО «КуйбышевАзот». E-mail office@kuzot.ru

Биологическая очистка промышленных стоков

Биологическая очистка — наиболее часто используемый процесс обработки муниципальных и промышленных сточных вод. Этот метод весьма эффективен для удаления многих растворимых и коллоидальных органических веществ из сточных вод. К достоинствам метода следует отнести его низкую стоимость. Применение биологического метода для очистки сточных вод, содержащих капролактамы, требует значительно больших усилий. Это связано с тем, что микроорганизмы, используемые для биологической очистки, могут быть легко уничтожены при быстром увеличении содержания ядовитых веществ в сточной воде, а для восстановления соответствующего количества микроорганизмов, необходимых для переработки отходов, может потребоваться значительное время [1, 2].

Большая часть имеющейся информации о биологической очистке относится к извлечению загрязнителей из бытовых отходов на муниципальных очистных сооружениях, а соответствующий опыт и рекомендации не всегда можно распространить на промышленные сточные воды [3—6].

Для биологической обработки используются микроорганизмы, которые усваивают органическое вещество сточных вод и тем самым обеспечивают энергией свою жизнедеятельность (синтез, движение и дыхание). Достаточно простые растворенные органические соединения, с небольшой молекулярной массой, непосредственно поглощаются клетками микроорганизмов и окисляются. Что касается сложных нерастворимых органических веществ, а это обычно соединения с длинной цепочкой углеродных атомов (C_6 и более), то при контакте с ними микроорганизмы выделяют ферменты, под действием которых эти вещества гидролизуются с переходом в растворимую фракцию, проникают через оболочку клеток микроорганизмов и поглощаются ими. Таким образом, сложные органические соединения перерабатываются относительно медленно [7, 8].

Существуют органические соединения, которые не разлагаются с помощью биологического окисления. Другие соединения могут поглощаться микроорганизмами при низкой концентрации, но при высокой концентрации являются для них токсичными. При наличии в сточных водах соединений такого рода часто требуется определенное время для приспособления микроорганизмов к этим соединениям [9—12].

Эффективный и успешный процесс биологического окисления требует определенного количества азота и фосфора для синтеза новых клеток микроорганизмов. Кроме того, в малом количестве требуется ряд других элементов, в частности кальций и натрий [13—15]. Известно, что достаточность элементов питания при биологической очистке сточных вод определяется соотношением биологического потребления кислорода (БПК): $N : P = 100 : 5 : 1$, которое считается оптимальным для микроорганизмов, использующихся в процессах биологической обработки отходов [1, 16]. (Напомним, что величина БПК характеризует содержание органического вещества в сточных водах и обычно определяется как количество кислорода, потребляемое микроорганизмами для биологического окисления определенного количества органического материала.) В сточных водах производств, связанных с капролактамом, данное соотношение обычно сдвинуто в сторону увеличения содержания азота [11, 17—19]. Поэтому для достаточно полного удаления капролактама биологическими методами прибегают или к дополнительному внесению в сточную воду углеродсодержащих веществ (например метанола) [20], или к созданию технологических условий, обеспечивающих протекание в аэротенках процессов биологической нитрификации—денитрификации [21—24]. При этом подразумевается, что процесс гидролиза органических азотистых соединений прошел, и азот существует в виде аммиака или ионов аммония [25, 26].

Современный этап развития науки и техники в области очистки сточных вод характеризуется изменени-

ем приоритетов в целях и задачах механической и биологической очистки. Меньше уделяется внимания величине БПК и концентрации взвешенных веществ в очищенной воде и больше — количеству азота, обусловленного процессами эвтрофикации (бурное развитие водорослей, дефицит кислорода, замор рыб и других гидробионтов), интенсивно протекающими в водоемах и водотоках в теплый период года.

Поскольку аммонийный азот более подвижен и легко усваивается гидробионтами, отдается предпочтение глубокой нитрификации (перевод аммиака и солей аммония в соли азотной кислоты) в аэротенках, что обеспечивает снижение БПК до 10 мг/л и менее. Анализ результатов работы очистных сооружений в системах удаления азота показал, что для глубокой нитрификации необходимо предварительно изъять легкоокисляемые органические вещества и снизить нагрузку на активный ил по органическим веществам. Если в нормативных документах рекомендуется нагрузка на ил 300—500 мг/(г·сут.) по БПК, то для нитрификации ее следует уменьшить почти вдвое [27].

Ведение процесса биологической очистки с глубокой нитрификацией по традиционной схеме, когда последовательно окисляется 60—70% органических веществ и затем осуществляется нитрификация, нерационально, так как значительно увеличивается продолжительность аэрации, возрастает расход воздуха и не происходит снижения массы общего азота. Разумно использовать органические вещества для денитрификации, которая протекает в отсутствие растворенного кислорода, и вместо дорогостоящей аэрации осуществлять простое перемешивание иловой смеси. Те же 60—70% органических веществ, оцениваемых величиной БПК, расходуются на процесс восстановления нитратного азота до молекулярного азота.

Схема биологической очистки такова: иловая смесь из аэробной зоны смешивается со сточными водами и направляется в денитрификатор, где в анаэробных условиях (без доступа воздуха, перемешивание) осуществляется восстановление азота и снижается БПК; затем иловая смесь направляется в аэробную часть, где происходит процесс нитрификации в самых благоприятных для нее условиях. На 1 г восстанавливаемого азота потребляется от 7 до 12 г органических веществ по БПК. Если в осветленных стоках содержится 60—90 мг/л загрязнений (по БПК), то становится возможным удаление из сточных вод 5—7 мг/л общего азота [28].

На действующих в России производствах азотсодержащих органических соединений (капролактама, акрилонитрила и др.) образуется значительное количество жидких стоков, которые должны направляться на биологическую очистку, включающую стадии нитрификации и денитрификации [29—33]. Биологическая очистка имеет несомненные экономические и социальные преимущества перед термическими методами, однако ее реализация лимитируется жесткими требованиями к химическому составу исходных стоков. В ряде случаев стоки, направляемые на очистку, не соответст-

вуют современным экологическим нормам, предъявляемым к биоочистке, из-за повышенного содержания ионов аммония на выходе со стадии денитрификации. Например, на производстве капролактама сточные воды содержат суммарно до 658 мг/л ионов аммония, что на несколько порядков выше нормы. Такое содержание аммония нарушает баланс жизнедеятельности микроорганизмов, меняется их видовое соотношение, что сказывается на качестве очистки в целом. Поэтому стоки с повышенным содержанием ионов аммония на производстве чаще всего сжигают.

Анализ, проводимый специалистами химической и родственных отраслей промышленности в разных странах, убедительно показывает необходимость и выгоду подхода, основанного на решении экологических проблем промышленности конкретно, на месте их возникновения. Для очистки сточных вод все более широко используют совмещение различных методов очистки: биологических и физико-химических (например, очистка в биоадсорберах и фильтротенках); биологических и химических, т.е. изменяют состав сточных вод химическими методами таким образом, чтобы подготовленные стоки соответствовали нормам, принятым для данного очистного сооружения.

В работе [11] показано, что капролактама в концентрации более 200 мг/л и аммонийные соли в концентрациях от 10 до 150 мг/л оказывают ингибирующее действие на нитрифицирующие бактерии. Ингибирующее действие могут оказывать также аммиак и азотистая кислота. В результате лабораторных и промышленных исследований установлены границы концентрации аммиака и азотистой кислоты, оказывающих ингибирующее влияние на процесс [10]. При концентрациях NH_4^+ от 10 до 150 мг/л происходит ингибирование нитритных бактерий, а при концентрациях NH_4^+ от 0,1 до 1,0 мг/л — нитратных бактерий. Ингибирующей для нитратных бактерий является концентрация азотистой кислоты от 0,22 до 0,28 мг/л.

Практика эксплуатации современных сооружений биологической очистки сточных вод показывает, что эти комплексы без какой-либо дополнительной обработки очищенных стоков зачастую не могут обеспечить требуемого качества очистки. Если доочистка сточных вод осуществляется только в сооружениях механической и искусственной биологической очистки, то снижение загрязняющих взвешенных и органических (по БПК) веществ происходит до 15 мг/л, азота — в среднем на 40%. Для очистки сточных вод до нормативных показателей, кроме механической и биологической очистки, проводят доочистку в специальных сооружениях [34].

Комбинирование химических и биологических способов для очистки промышленных стоков, содержащих капролактама

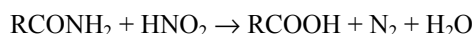
Стоки производства капролактама ОАО «Куйбышев-Азот» имеют следующий состав: 1,0—2,0% капролактама, 2,0—3,0% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, химическое потребление кислорода (ХПК) в пределах 56000—65000 мг/л.

Обычно эти стоки направляются на сжигание, что нецелесообразно с экономической и экологической точек зрения. Нами предложено использовать для их очистки биологический метод в сочетании с химическим. Поскольку стоки содержат значительные количества нитрит- и нитрат-ионов (что показывают высокие значения ХПК), их можно направлять только на вторую стадию биологической очистки — денитрификацию [31, 35, 36]. В то же время содержащийся в стоках капролактама будет вызывать повышенную концентрацию ионов аммония на выходе со стадии денитрификации [11, 17—19]. Таким образом, на биологическую очистку данные стоки можно направлять только после удаления из них капролактама, либо после связывания его в такие соединения, которые не дают аммонийную группу на выходе после стадии биоочистки.

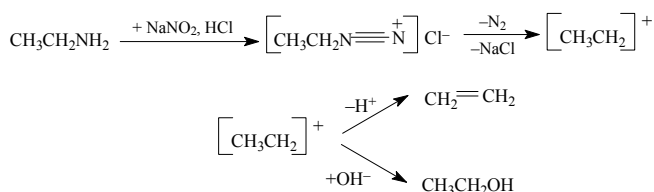
Как известно, химические превращения лактамов могут происходить с раскрытием или без раскрытия цикла [37]. К первой группе реакций относятся кислотный и щелочной гидролиз, взаимодействие с аминами и гидроксиламином, алкоголиз, полимеризация. Условия протекания этих реакций зависят от размера цикла, а также от количества и положения заместителей в нем. Полимеризация лактамов протекает под действием катализаторов катионного и анионного типов, легче всего полимеризуются семи- и девятичленные лактамы.

Лактамный цикл не раскрывается в реакциях алкилирования, ацилирования, галогенирования, нитрозирования и в различных превращениях, в которых участвует карбонильная группа [38].

С точки зрения очистки стоков наиболее перспективный подход — удаление группы NH_2 из молекул органических соединений путем замещения ее на другую группу или образования кратной связи. Данных по дезаминированию лактамов в литературе нами не обнаружено, но известно, что близкие по свойствам соединения — амиды карбоновых кислот способны дезаминироваться под действием азотистой кислоты:



Сущность данного метода дезаминирования состоит в обработке кислых водных растворов аминов нитритом натрия или калия, в результате чего образуются соли диазония, причем диазониевые соли алифатических и ациклических аминов нестабильны и разлагаются с выделением азота. Генерируемый при этом карбокатион либо стабилизируется с образованием олефина, либо присоединяет гидроксильную группу и прочие нуклеофильные агенты:



На основании анализа литературных данных нами был предложен способ дезаминирования капролактама-

содержащих стоков на стадиях их подготовки к биоочистке. Вместо дорогого и дефицитного нитрита натрия предложено использовать другой отход производства капролактама — азотнокислый конденсат с общим содержанием азотной и азотистой кислот 3,0—4,5% (в пересчете на HNO_3).

При изучении процесса дезаминирования капролактама содержащих стоков применяли химические и физико-химические методы анализа. Анализ бихроматной окисляемости вод (ХПК) и определение сульфата аммония в растворах проводили по стандартным методикам. Для определения капролактама в водных растворах применяли хроматографический метод анализа. Следует отметить, что этот метод весьма ограниченно применяется в производстве капролактама из-за быстрого выхода колонки из строя, другой его недостаток — размытость, несимметричность пика капролактама вследствие его высокой полярности. С целью изыскания возможностей использования хроматографического метода для анализа капролактама содержащих стоков были опробованы различные варианты носителей и жидких фаз. Показано, что симметричность пика достигается только на сильно силанизированных носителях с большим количеством жидкой неполярной фазы. Наилучшие результаты получены для следующих условий анализа: длина колонки 1 м, неподвижная фаза Apiezon-L (15%), нанесенная на твердый носитель Chromaton N-AW-DMCS, рабочая температура колонки 170 °С, испарителя 250 °С, газ-носитель — гелий, объемная скорость его подачи 25 мл/мин. Колонка сохраняет стабильность в течение трех месяцев работы.

Анализ проводили на хроматографе «Цвет 100» с пламенно-ионизационным детектором. Для количественного расчета хроматограмм применялся метод внешнего стандарта. Продукты реакции идентифицировали методом прямого введения индивидуальных компонентов.

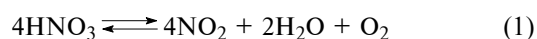
Метод подготовки капролактама содержащих стоков к биоочистке

Метод подготовки стоков включает три стадии, это

- 1) дезаминирование стоков азотнокислым конденсатом;
- 2) нейтрализация реакционной массы содовым раствором до $\text{pH} = 9—10$ и отдувка воздухом образующегося аммиака; абсорбция образующегося аммиака водой;
- 3) нейтрализация подготовленных стоков азотной кислотой или азотнокислым конденсатом до $\text{pH} = 7—7,5$.

Дезаминирование азотнокислым конденсатом

Установлено, что дезаминирование происходит под действием не только азотнокислого конденсата, но и чистой 2—3%-ной азотной кислоты (рис. 1). Возможно, что при нагревании реакционной смеси азотная кислота переходит в азотистую, которая и осуществляет дезаминирование:



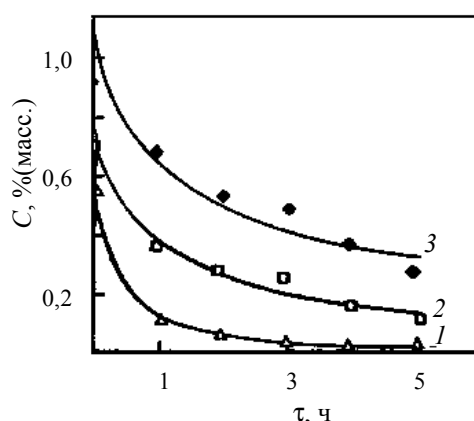
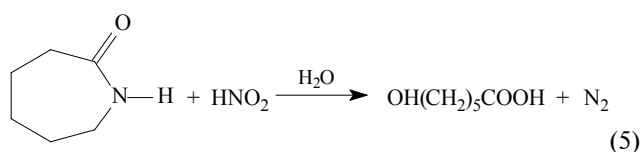
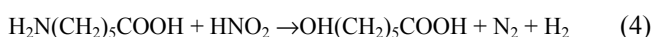
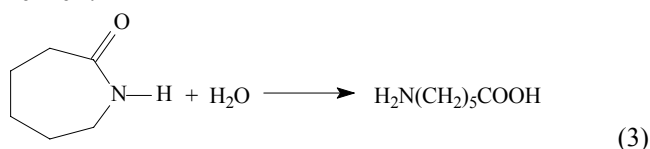


Рис. 1. Изменение во времени концентрации капролактама в стоках при их дезаминировании.

Дезаминирующий агент и начальная концентрация нитрат- и нитрит-ионов в стоке c_0 : 1 — азотнокислый конденсат, $c_0 = 0,38$ моль/л; 2 — азотнокислый конденсат, $c_0 = 0,19$ моль/л; 3 — азотная кислота, $c_0 = 0,19$ моль/л. Температура $100\text{ }^\circ\text{C}$

Образовавшаяся азотистая кислота быстро реагирует с капролактамом или с продуктами его окисления. Подобные реакции протекают и при кипячении стоков с азотнокислым конденсатом, при этом величина ХПК стоков заметно уменьшается. Так, величина ХПК стока после кипячения с двукратным объемом азотнокислого конденсата и последующей нейтрализацией одним объемом 3%-ного раствора Na_2CO_3 снизилась с 56000 мг/л 4000 мг/л.

Процесс дезаминирования капролактама азотнокислым конденсатом можно представить следующим уравнением:



Капролактамы при нагревании как в кислой, так и щелочной среде подвергаются гидролизу, в результате образуется ϵ -аминокапроновая кислота (уравнение 3), которая при взаимодействии с азотистой кислотой переходит в ϵ -гидроксикапроновую кислоту (уравнение 4) [39]. Капролактамы могут непосредственно взаимодействовать с азотистой кислотой, превращаясь в ϵ -гидроксикапроновую кислоту. Таким образом, продуктами подготовки стоков могут быть натриевые соли аминокaproновой и изомерных гидроксикапроновых кислот.

При анализе кинетических кривых расходования капролактама отмечено, что в начальный момент вре-

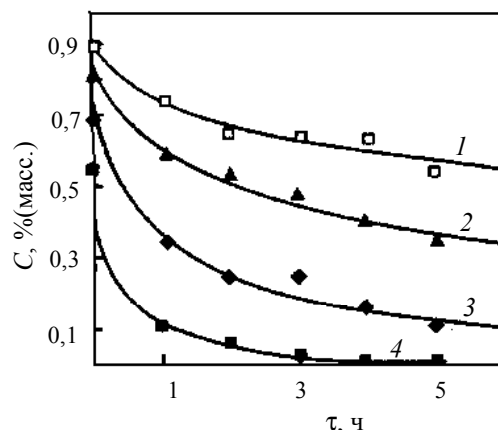


Рис. 2. Изменение во времени концентрации капролактама в стоках при их дезаминировании при различных соотношениях азотнокислый конденсат/раствор капролактама (мл/мл):

1 — 0,56; 2 — 1,16; 3 — 2,23; 4 — 4,46. Температура $100\text{ }^\circ\text{C}$

мени (при смешении растворов капролактама с азотнокислым конденсатом) концентрация капролактама резко снижается (рис. 1 и 2). Величина снижения зависит прежде всего от соотношения объемов азотнокислый конденсат/раствор капролактама: при двух—трехкратном избытке конденсата до половины капролактама подвергается превращению сразу после смешивания растворов. В дальнейшем дезаминирование идет со скоростью, отвечающей реакции с чистой азотной кислотой (см. рис. 1). По-видимому, даже при $20\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}$ происходит полное исчерпание азотистой кислоты, содержащейся в азотнокислом конденсате. Затем процесс дезаминирования идет уже за счет превращений азотной кислоты.

Изучение зависимости скорости реакции дезаминирования от температуры (рис. 3) показало, что при снижении температуры от 100 до $70\text{ }^\circ\text{C}$ скорость реакции уменьшается в $10\text{--}20$ раз. Существенное влияние на

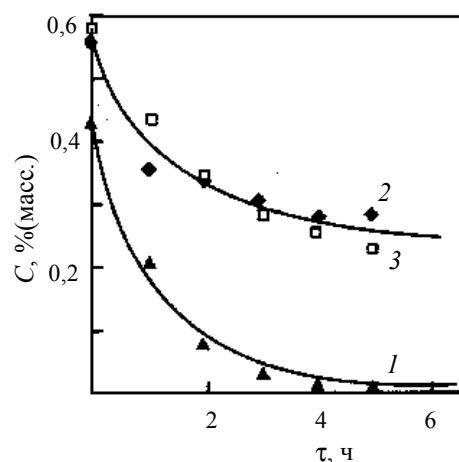


Рис. 3. Влияние температуры на скорость дезаминирования капролактамосодержащих стоков:

1 — $100\text{ }^\circ\text{C}$; 2 — $80\text{ }^\circ\text{C}$; 3 — $70\text{ }^\circ\text{C}$. Дезаминирующий агент — азотнокислый конденсат; начальная концентрация нитрат- и нитрит-ионов в стоке $0,38$ моль/л

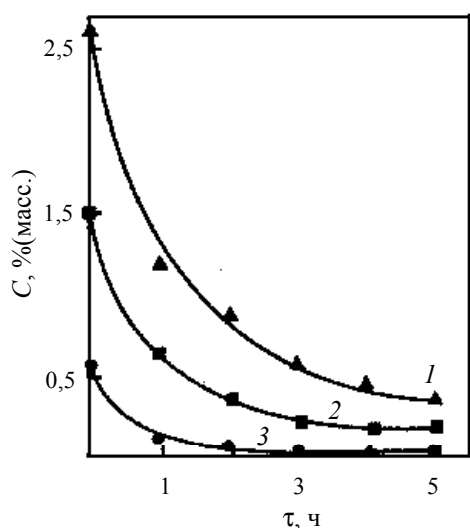


Рис. 4. Изменение во времени концентрации капролактама в стоках при их дезаминировании при различной начальной концентрации капролактама:

1 — 3%(масс.); 2 — 1,8%; 3 — 1%. Дезаминирующий агент — азотнокислый конденсат; начальная концентрация нитрат- и нитрит-ионов в стоках 0,38 моль/л. Температура 100 °С

скорость дезаминирования оказывает начальная концентрация капролактама. На основании опытов на модельных растворах с концентрацией капролактама 1—3% (рис. 4) установлено, что порядки реакции по кислоте и капролактаму близки к единице.

Так как реальные стоки содержат до 3%(масс.) сульфата аммония, были проведены опыты с введением сульфата аммония в растворы капролактама с тем, чтобы изучить влияние этого вещества на скорость дезаминирования

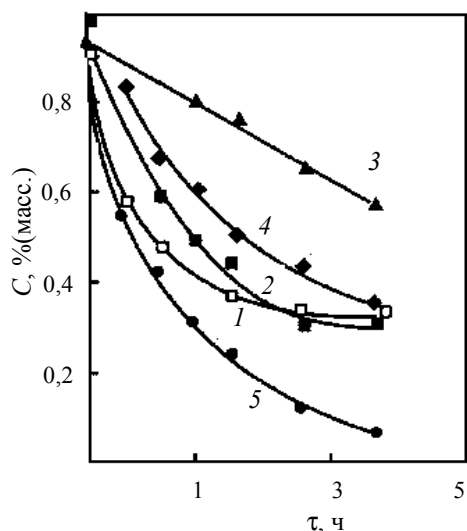


Рис. 5. Влияние на скорость дезаминирования капролактамосодержащих стоков содержания в них сульфатов:

1 — 1%(масс.) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 2 — 3% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 3 — 7% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 4 — 3% Na_2SO_4 ; 5 — без сульфата. Дезаминирующий агент — азотнокислый конденсат, начальная концентрация нитрат- и нитрит-ионов 0,38 моль/л. Температура 100 °С

ния. Установлено, что сульфат аммония ингибирует реакцию дезаминирования: уменьшается как начальная скорость, так и скорость вторичной реакции (рис. 5).

Уравнение скорости реакции дезаминирования имеет следующий вид:

$$r = k_1[\text{КЛ}] [\text{NO}_3^-] - k_2[\text{NO}_3^-][\text{SO}_4^{2-}]$$

[КЛ] — концентрация капролактама.

На основании полученных экспериментальных данных (рис.6) вычислены константы для уравнений скорости реакции дезаминирования капролактамосодержащих стоков: $k_1 = 1,07 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 1,18 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Опыты с добавками других неорганических соединений — нитрата аммония и сульфата натрия показали, что нитрат аммония не оказывает влияния на скорость реакции дезаминирования, а сульфат натрия ингибирует реакцию аналогично сульфату аммония (см. рис. 5). Таким образом, ингибирующее действие оказывают именно сульфат-ионы. На этом основании сделано заключение, что подготовку стоков производства капролактама, содержащих до 3—4% сульфата аммония, нужно проводить с увеличением времени контакта до 10 часов и более.

Для проверки полученных результатов был проведен опыт на лабораторной установке непрерывного действия. Установка включала: реактор дезаминирования, реактор-нейтрализатор, систему обогрева реакторов, систему охлаждения, устройство для подачи исходной смеси, систему поглощения отходящих газов.

Смесь капролактамосодержащих стоков и азотнокислого конденсата с помощью насоса подавалась в реактор дезаминирования, где выдерживалась до 10 часов. Из реактора дезаминирования смесь поступала в реактор-нейтрализатор, куда для нейтрализации непрореагировавшего азотнокислого конденсата и удаления аммонийных солей добавляли 3%-ный раствор Na_2CO_3 в количестве 1 мл/мл стоков. В реактор-нейтрализатор подавали также азот для удаления отработанных газов.

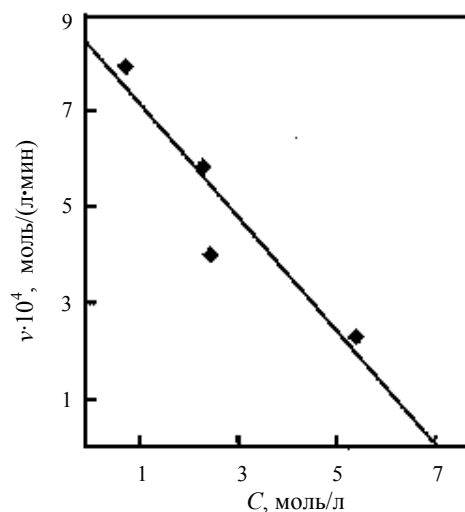


Рис. 6. Зависимость скорости дезаминирования капролактама v от суммарной концентрации нитрит- и нитрат-ионов

Таблица

Характеристика капролактамосодержащего стока до и после химической подготовки

Компонент	Содержание компонента, мг/л	
	до подготовки	после подготовки
Капролактam	10421	200
SO ₄ ²⁻	14764	5500
NO ₃ ⁻	0	15000
NH ₄ ⁺	5537	0
ХПК	56000	4000
pH	7—8	7,0

Время реакции 2—3 часа. Отработанные газы из реакторов проходили через обратные холодильники и поступали в систему улавливания. Освобожденные от аммиака стоки из реактора-нейтрализатора направлялись на биоочистку. Конверсия капролактама составляла 98,0—98,5% при полном отсутствии в стоках ионов аммония.

В промышленности полученную в результате абсорбции абгазов аммиачную воду можно направлять в цех производства аммиака.

Освобожденный от аммиака сток доводили до pH = 7 азотной кислотой. Ниже приведена характеристика подготовленных стоков (см. таблицу). Из таблицы видно, что в результате химической подготовки стоков содержание капролактама снижается в 52 раза, а ионов аммония — практически до нуля.

Подготовленные стоки можно подавать на биоочистку. Капролактam в концентрации до 200 мг/л не оказывает ингибирующего влияния на процесс денитрификации. В процессе денитрификации нитрат-ионы восстанавливаются до свободного азота [6], при этом происходит окисление органических примесей за счет кислорода, содержащегося в нитрит- и нитрат-ионах.

Выводы

В результате проведенных исследований разработан эффективный и сравнительно недорогой метод подготовки капролактамосодержащих стоков для биоочистки, позволяющий отказаться от метода сжигания.

Подобраны оптимальные условия проведения процесса: температура 100 °С, мольное соотношение азотнокислый конденсат/капролактam = 4,5

Показано, что наличие сульфат-ионов в стоках оказывает ингибирующее действие на скорость реакции, что приводит к необходимости применения жестких режимов обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доусон Г., Мерсер Б. Обезвреживание токсичных отходов. М.: Стройиздат, 1996, 288 с.
2. Яковлев С.В., Карюхина Е.А. Биологические процессы в очистке сточных вод. М.: Стройиздат, 1980, 200 с.
3. Заявка ФРГ, Кл. CO2 F3/12, № DE 293688-4A1, 1979.
4. Бродач М.М., Шилкин Н.В. Сантехника, 2002, № 6.

5. Инжиниринг и оборудование, 2003, сентябрь, № 9.
6. Rich L.G. 1963. Unit operations of sanitary engineering. New York: Wiley.
7. Leary R.H. Очистка сточных вод. Часть 2. Биологическая очистка и доочистка. «Jekt. Asia», 1980 г., № 11, p. 116—119.
8. Arthur D. Little. Physical, chemical and biological treatment techniques. U.S. Environmental Protection Agency report No. SW-148 с., 1976.
9. Патент Японии, Кл.91, С 912, № 54-42750, 1977, № 52-127070, 1979.
10. Anthonisen A.C., Loehr R.C., Prakasam J.B., Srinath E.G. J. Water Pollut. Contr. Fed., 1976, v. 48, № 5, p. 835—852.
11. Зламева П., Павлина О. Тр. «Водоснабжение, канализация и санитарная техника», 1974, т. 10, № 2, с. 175—182.
12. Foster R.J., Nitrogen, 1975, № 93, p. 40—41.
13. Коно Хидэо. Сигэн, 1975, № 193, p. 39—46.
14. Miyaji Y, Kato K. Water Res., 1975, v. 9, № 1, p. 95—101.
15. Стовер Э. Water Eng. and manag., 1981, Ref. number, p. 21—23.
16. Яковлев С.В., Карелин Я.Н., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В. Очистка производственных сточных вод. М.: Стройиздат, 1985.
17. Патент Японии, Кл. 36 (2) В 321, № 51-6233, 1972, № 47-87121, 1976.
18. Колесов Ю.Ф. Хим. пром-сть, 1976, № 3, с. 206—209.
19. Колесов Ю.Ф. В сб.: Азотная промышленность, 1974, № 6, с. 81—84.
20. Тоя Ясунори. Ferment. and Ind., 1980, v. 38, № 1, p. 31—39.
21. Zink B., Schneider N. Wasserwirtschaft, 1979, Bd. 69, № 11, S. 357—362.
22. Бондарев А.А., Захватаева Н.В., Ильинская Н.М., Якунина Л.Н. В сб.: Научные исследования в области механической и биологической очистки промышленных сточных вод. М., 1979, с. 117—125.
23. Заявка Японии, Кл. С 02 F 3/34, № 55-121835, 1979, № 54-29100, опубл. 19.09.1980.
24. Форд Д. ASChE symp. ser., 1981, v. 77, № 209, p. 159—170.
25. Патент США, Кл. 210-3, № 3824185, 1972.
26. Патент Японии, Кл.91C91 (CO2 C1/02), № 49-31226, 1970.
27. Мишуков Б.Г. Вода и экология: проблемы и решения, 2004, № 3, с. 15—18.
28. Мишуков Б.Г. Там же, 1999, № 1, с.27—30.
29. Karnowsky F. Forum—Stadte—Hyg., 1978, v. 29, № 8, p. 199—201.
30. Ardaman J. Water Sci. and Technol., 1982, v. 14, № 1, p. 7—20.
31. Патент Японии, Кл.9/C9, (CO2 C5/02), № 51-15651, 1972, № 47-58389, 1976.
32. Ardaman J. Water Res., 1981, v. 15, № 7, p. 841—847.
33. Абрамович И.А. Водоснабжение и санитарная техника, 1996, № 1, с. 17—18.
34. Авт. свид. СССР № 701958, 1977, № 2531230, 1979.
35. Патент Японии, Кл. CO2, F1/58, B01D 53/34, № 55-29748, 1975, № 50-18634, 1980.
36. Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1988.
37. Общая органическая химия. Пер. с англ. А.М. Сахарова. Т. 4. М.: Мир, 1983.
38. Общая и органическая химия. Под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса. Т. 3. Азотсодержащие соединения. Пер. с англ. Под ред. Н.К. Кочеткова, Л.В. Бакинского. М.: Химия, 1982, 736 с.