

На правах рукописи



Ле Хыонг Тхао

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА
АНАЭРОБНО-АЭРОБНОЙ БИОТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД
МОЛОКОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

1.5.6. Биотехнология

1.5.15. Экология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и в обособленном структурном подразделении «Институт проблем экологии и недропользования» государственного научного бюджетного учреждения «Академия наук Республики Татарстан»

Научные руководители: доктор технических наук, доцент,
Хабибуллин Рустем Эдуардович;
кандидат биологических наук,
Петров Андрей Михайлович

Официальные оппоненты: **Политаева Наталья Анатольевна**, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», профессор высшей школы гидротехнического и энергетического строительства;

Катраева Инна Валентиновна, кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет», доцент кафедры водоснабжения, водоотведения, инженерной экологии и химии.

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва

Защита диссертации состоится «22» июня 2022 г. в 16.00 на заседании объединенного диссертационного совета 99.2.028.02, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, Зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=130379&id_cat=141.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
99.2.028.02



Хабибрахманова
Венера
Равилевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из ведущих научно-технических направлений современного эффективного развития экономики и промышленности Российской Федерации признана биотехнология. Это динамично развивающаяся отрасль науки и производства, основанная на индустриальном применении природных и целенаправленно созданных живых систем (прежде всего микроорганизмов и культур клеток), а также их компонентов (ферментов, метаболитов, биологически активных веществ) для реализации важнейших промышленных процессов синтеза, биотрансформации и деструкции органических веществ.

В настоящее время основными направлениями реализации принципов рационального использования природных ресурсов являются максимально полное использование образующегося вторичного сырья, минимизация образования отходов и внедрение технологий их эффективной утилизации. Современный агропромышленный комплекс России представляет собой достаточно мощный источник техногенного воздействия на окружающую среду, в первую очередь на водные и почвенные экосистемы. Экологические проблемы пищевой отрасли промышленности связаны с большим водопотреблением и образованием сточных вод переменного состава. Это касается и предприятий по переработке сырья животного происхождения, прежде всего мяса и молока. Сточные воды содержат широкий спектр поллютантов в высоких концентрациях и представляют несомненную опасность для природных экосистем и водоемов рыбного и водохозяйственного значения.

На взгляд экологов, решение описанных экологических проблем агропромышленного комплекса, пищевой и перерабатывающей промышленности может быть реализовано путем разработки научных основ, внедрения и коммерциализации эффективных энерго- и ресурсосберегающих биотехнологий. Предварительный анализ содержания исследований в области экологизации агропромышленного комплекса и пищевой промышленности показал, что наиболее эффективными, экономичными, экологически и климатически нейтральными являются комбинированные методы биологической очистки сточных вод.

Степень разработанности темы исследования. Очистка сточных вод молокоперерабатывающих предприятий биологическими методами является одним из эффективных направлений снижения техногенной экологической нагрузки на окружающую среду. Для улучшения эффективности процесса биологической очистки в анаэробных биореакторах применяются различные способы интенсификации, включая формирование микробных сообществ со специфической активностью биодеструкции, иммобилизацию биомассы микробного сообщества путем грануляции или образования биопленки, поиск способов снижения ингибирующего воздействия токсикантов, предварительную обработку сточных вод химическими или биологическими методами, пространственное разделение стадий процесса и математическое моделирование процессов с возможностью последующей оптимизации.

Однако к настоящему времени возможность усовершенствования процесса биологической очистки сточных вод молокоперерабатывающего предприятия путем пространственного разделения анаэробной ступени процесса недостаточно изучена и недостаточно широко представлен опыт оптимизации технологического процесса с применением методов математического моделирования.

В данной работе представлен экспериментальный материал по изучению процесса комбинированной очистки сточных вод в зависимости от технологических факторов –

гидравлической и органической нагрузки, экспериментально обосновано повышение эффективности процесса посредством пространственного разделения анаэробной ступени на последовательные фазы, представлены результаты разработки алгоритмов и компьютерных программ для оптимизации технологического процесса очистки промышленных сточных вод на базе полученных корреляционных зависимостей и уравнений кинетики роста микробных сообществ.

Цель и задачи исследования. Целью исследования является экспериментальное обоснование и практическая реализация способов усовершенствования и оптимизации технологии биологической очистки сточных вод молокоперерабатывающего предприятия для снижения техногенной нагрузки на окружающую среду.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи исследования:**

1. Определить эколого-токсикологические характеристики сточных вод предприятия по переработке молока методами физико-химического анализа и биотестирования на организмах разного уровня организации.

2. Провести экспериментальное лабораторное моделирование процесса анаэробно-аэробной очистки сточных вод предприятия по переработке молока. Определить влияние технологических факторов на физиолого-биохимическое состояние анаэробного микробного сообщества, осуществляющего процесс, и на эффективность процесса биологической очистки.

3. Провести оценку влияния пространственного разделения фаз анаэробной ступени процесса на технологические параметры процесса и предложить усовершенствование принципиальной технологической схемы очистных сооружений.

4. Осуществить математическое моделирование процесса анаэробно-аэробной очистки сточных вод на основе эмпирических зависимостей влияющих параметров и на основе уравнений кинетики микробного роста и метаболизма.

5. Сформулировать и решить задачу оптимизации процесса биологической очистки сточных вод предприятия по переработке молока с целью уменьшения времени обработки и минимизации объема установки для очистки.

6. Оценить эколого-экономическую эффективность внедрения разработанных усовершенствований анаэробно-аэробной биотехнологии очистки сточных вод молокоперерабатывающего предприятия и расчет энергетической эффективности этой биотехнологии с получением возобновляемого климатически нейтрального источника энергии – биогаза.

Научная новизна работы.

По итогам комплексной оценки физико-химических и токсикологических характеристик сточных вод молокоперерабатывающего предприятия обосновано использование биотехнологических методов их очистки для снижения техногенной нагрузки на окружающую среду.

Экспериментально исследована и сформулирована зависимость эффективности анаэробно-аэробной очистки сточных вод предприятия по переработке молока от гидравлической (D) и органической нагрузки (L) на биореактор.

Предложен и экспериментально обоснован способ усовершенствования анаэробно-аэробной очистки сточных вод молокоперерабатывающего предприятия путем пространственного разделения анаэробной ступени на последовательные фазы в объемном отношении 1:2-1:3, повышающий эффективность очистки на 88-104 % на анаэробной ступени и на 33-37 % по установке в целом.

Сформулирована и решена задача оптимизации технологического процесса очистки сточных вод молокоперерабатывающего предприятия в установке, состоящей из последовательных анаэробных и аэробных биореакторов.

Оценен экологически значимый эффект, определяемый получением климатически нейтрального альтернативного источника энергии биогаза в количестве 104 тыс. м³ условного топлива в год при очистке по предложенной схеме сточных вод предприятия с объемом 200 м³ в сутки.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Рекомендована биологическая очистка сточных вод молокоперерабатывающего предприятия на основании анализа их физико-химических свойств и оценки токсикологических характеристик с использованием набора тест-объектов различного уровня организации.

Разработана компьютерная программа на базе модуля «Поиск решений» из пакета Microsoft Excel и на языке программирования MathCad с использованием эмпирических корреляционных зависимостей, позволяющая оптимизировать процесс анаэробно-аэробной биотехнологии очистки сточных вод молокоперерабатывающего предприятия.

Разработана программа для расчетов и оптимизации технологического процесса очистки сточных вод молокоперерабатывающего предприятия на базе кинетических уравнений микробного роста и метаболизма в программной среде MathCad. Проведенные расчеты показали возможность уменьшить суммарный объем установки очистки сточных вод на 5-40 % при обеспечении заданной степени очистки.

Разработан и предложен к внедрению способ усовершенствования принципиальной технологической схемы очистных сооружений для повышения эффективности работы и снижения времени обработки на 35-44 %.

Основные результаты исследований в части математического моделирования технологического процесса анаэробно-аэробной очистки сточных вод молокоперерабатывающего предприятия переданы ООО «РТСИМ» для разработки тренажеров операторов очистных сооружений пищевой промышленности, программы оптимизации технологического процесса были использованы при проведении проектно-технологических работ по реконструкции действующих БОС предприятия ООО «ЮИЦМЭС». Теоретические результаты и разработанные программные средства используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «КНИТУ» для обучения бакалавров и магистров по программам обучения «Современные технологии переработки молока и сыроделие» и «Ресурсосберегающие технологии переработки сырья животного происхождения».

Методология и методы исследования. Работа выполнялась на экспериментальной базе исследовательской лаборатории кафедры Технологии мясных и молочных продуктов ФГБОУ ВО «КНИТУ» и лаборатории экологических биотехнологий Института проблем экологии и недропользования Академии наук Республики Татарстан (ИПЭН АН РТ). В исследованиях применялись рекомендованные для экологического контроля химические, физико-химические, хроматографические, микробиологические и токсикологические методы анализа, для математического моделирования, параметрической идентификации полученных моделей и оптимизации технологического процесса биологической очистки сточных вод использовались программы на языке программирования MathCad. Обработка экспериментальных данных проводилась при помощи надстроек «Анализ данных» и «Поиск решения» программы Microsoft Office Excel.

Положения, выносимые на защиту.

Результаты экспериментальных исследований анаэробно-аэробной очистки сточных вод молокоперерабатывающего предприятия с получением корреляционных зависимостей и разработкой алгоритма оптимизации процесса на их основе.

Способ повышения эффективности процесса очистки сточной воды путем пространственного разделения анаэробной ступени биореактора на последовательные фазы в объемном отношении 1:2-1:3.

Алгоритм оптимизации процесса анаэробно-аэробной очистки сточных вод на основе уравнений кинетики микробного роста, реализованный в виде программ на языке программирования MathCad, позволяющий сократить общий объем установки на 20-31 %.

Усовершенствованная технологическая схема анаэробно-аэробной очистки сточных вод молокоперерабатывающего предприятия на основе результатов исследований фазового разделения анаэробной ступени и оптимизации разработанной математической модели, позволяющая сократить время обработки и объем установки на 35-44 %.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в постановке цели и задач исследований, выборе объектов и методов экспериментальных исследований, проведении экспериментальных работ, осуществлении аналитического контроля процесса, интерпретации полученных результатов, формулировании научных положений и заключений, написании текста публикаций, статей и тезисов докладов, докладах на конференциях и обсуждении полученных результатов.

Степень достоверности результатов работы. Достоверность и обоснованность основных положений и заключений диссертационной работы обеспечивается использованием независимых взаимодополняющих современных методов исследований, подтверждаются воспроизводимостью, корреляцией и согласованностью результатов теоретических исследований и экспериментальных работ, выполненных на базе ФГБОУ ВО «КНИТУ» и ИПЭН АН РТ, с известными литературными данными.

Апробация работы. Основные результаты работы опубликованы в трудах, доложены и обсуждены на международных конференциях «Энергия, окружающая среда и конструкционная инженерия» (International Scientific Conference on Energy, Environmental and Construction Engineering – EECE 2019) (Saint-Petersburg, Russia, 2019), «Эффективное производство и переработка» (International conference on efficient production and processing – ICEPP 2021) (Prague, Czech Republic, 2021), XVI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Пищевые технологии и биотехнологии» (Казань, 2019), Международной научной конференции «Химия и инженерная экология – XX», посвященной 100-летию Татарской АССР (Казань, 2020), XVII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Пищевые технологии и биотехнологии» (Казань, 2021).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 работ, из них – 2 статьи в российских научных журналах из перечня рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 2 – публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, и 3 – тезисы докладов в сборниках материалов конференций, входящих в базу данных РИНЦ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключений, списка использованной литературы и пяти приложений. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков и 35 таблиц. Список литературы включает 172 источника, в том числе 135 иностранных.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность рассматриваемой проблемы очистки сточных вод молокоперерабатывающих предприятий и целесообразность проведенных исследований, описаны основные подходы к интенсификации и оптимизации биотехнологии анаэробно-аэробной очистки сточных вод, сформулирована цель работы, охарактеризована научная новизна и практическая значимость.

В первой главе «Эколого-токсикологическая характеристика сточных вод молокоперерабатывающих предприятий» дана характеристика сточных вод молокоперерабатывающих предприятий по литературным данным. Представлены подходы к биологической очистке сточных вод молокоперерабатывающих предприятий, включая экологические, микробиологические и технологические основы анаэробного метаногенного сбраживания органических веществ, описан накопленный опыт применения анаэробных процессов для очистки сточных вод молокоперерабатывающих предприятий и их перспективы в будущем, представлены основные подходы к интенсификации и оптимизации процессов анаэробной очистки сточных вод.

Во второй главе «Материалы и методы» дана характеристика объектов исследований и описаны использованные методы анализа. Объектами исследования являлись образцы сточной воды ООО «Агрофирма Верхний Услон» (Верхнеуслонский район РТ) и модельные сточные воды.

В исследованиях использованы физико-химические, микробиологические и токсикологические методы исследований и статистической обработки результатов с помощью принятых аттестованных методик.

В третьей главе «Экспериментальное исследование процесса анаэробно-аэробной очистки сточных вод молокоперерабатывающих предприятий» представлены физико-химические характеристики отобранных в течение 2019-2021 годов среднесуточных проб объединенного потока сточных вод предприятия по переработке цельного молока (табл. 1) и результаты их токсикологического тестирования на описанных выше тест-объектах разного уровня организации (табл. 2).

Таблица 1 – Физико-химические характеристики объединенного потока сточных вод молокоперерабатывающего предприятия (среднесуточные пробы)

Показатель	Пробы						Среднее значение	ДКВ	Превышение, раз
	1	2	3	4	5	6			
рН	8,56	6,62	7,35	12,3	9,46	8,7	8,83	-	-
Взвеш. в-ва, мг·дм ⁻³	1262	2328	968	2117	1038	843	1426	10,0	84-233
ХПК, мгО ₂ ·дм ⁻³	3613	4387	3770	3675	4190	3162	3799	15,0	211-293
БПК ₅ , мгО ₂ ·дм ⁻³	2251	2610	1833	2141	1944	2008	2131	2,0	916-1305
НН ₄ , мг·дм ⁻³	82,7	93,4	54,5	85,4	75,0	65,9	76,2	0,5	109-187
Нитриты, мг·дм ⁻³	0,285	0,205	<0,02	1,55	3,05	1,62	1,34	0,08	1-38
Нитраты, мг·дм ⁻³	7,81	5,41	<0,5	2,88	1,30	1,59	3,79	9,0	-
СПАВ, мг·дм ⁻³	0,42	0,83	0,51	0,72	0,41	0,61	0,58	0,1	4-8

ДКВ – допустимая концентрация вещества.

Таблица 2 – Токсикологические характеристики объединенного потока сточных вод молокоперерабатывающего предприятия (среднесуточные пробы)

Тест-объект	Токсичность (тест-параметр)	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4	Проба 5	Проба 6
<i>Paramecium caudatum</i>	Kp ₅₀	1	1	1	1	1	1
<i>Triticum vulgare</i>	Всхожесть / ингибирование роста (%)	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0
<i>Raphanus sativus</i>	Всхожесть / ингибирование роста (%)	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0
<i>Escherichia coli</i>	Степень выживания, %	94	91	92	94	96	97
<i>Sarcina sp.</i>	Степень выживания, %	97	93	93	96	97	97
<i>Daphnia magna</i>	Kp ₅₀	1,7	12	6,2	4,7	2,5	2,0

Kp₅₀ – полулетальная кратность разбавления, вызывающая гибель 50 % тест-объектов.

Представленные результаты свидетельствуют об отсутствии токсичности сточных вод для большинства тест-организмов и о слабой токсичности для одного из наиболее важных обитателей водной экосистемы – ветвистоусых рачков.

Проведенный комплексный анализ сточных вод молокоперерабатывающего предприятия подтверждает недопустимость их прямого поступления в окружающую среду, а высокая концентрация органических веществ вкупе с низким уровнем токсичности указывают на перспективность разработки, использования и совершенствования биотехнологии их очистки, включающей анаэробный и аэробный этапы.

Для лабораторного моделирования процесса очистки сточных вод использовали экспериментальную установку, внешний вид которой представлен на рисунке 1.



Рисунок 1 – Внешний вид лабораторной установки очистки сточных вод

На этой установке варьировали расход поступающей сточной воды (G) и содержание органического вещества (S_0). На основании лабораторных измерений определяли расчетные показатели процесса: скорость потока сточной воды (D , сут⁻¹), органическую нагрузку (L , г·дм⁻³·сут⁻¹), скорость деструкции органического вещества (P , г·дм⁻³·сут⁻¹) и степень очистки (E , %) по следующим формулам:

$$D = \frac{G}{V_p}, \quad (1)$$

где G – объемный расход жидкости, дм³·сут⁻¹; V_p – объем биореактора, дм³.

$$L = S_{ex} \cdot D, \quad (2)$$

где S_{ex} – концентрация органического вещества в поступающей жидкости, г ХПК·дм⁻³.

$$P = (S_{\text{ex}} - S_{\text{вых}}) \cdot D, \quad (3)$$

где $S_{\text{вых}}$ – концентрация органического вещества в выходящей жидкости, г ХПК·дм⁻³.

$$E = \frac{S_{\text{ex}} - S_{\text{вых}}}{S_{\text{ex}}} \cdot 100\%. \quad (4)$$

В процессе лабораторного моделирования на опытной установке было реализовано три серии экспериментов, отличавшихся целями и аппаратурным оформлением.

Серия А проводилась для определения основных характеристик процесса анаэробно-аэробной очистки сточных вод в непрерывном режиме. Для этого использовали лабораторную установку с соединением биореакторов по схеме А. Рабочие объемы биореакторов и их назначение представлены в таблице 3.

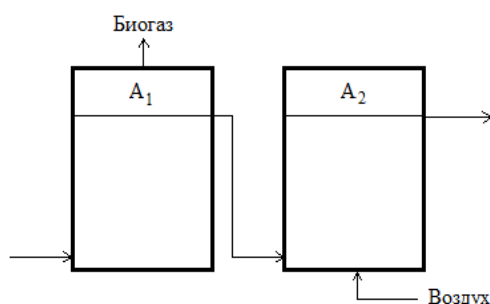


Рисунок 2 – Схема А соединения лабораторных биореакторов

Таблица 3 – Рабочие объемы лабораторной установки А

Наименование установки	Обозначение биореактора	Единица измерения	Численное значение	Назначение биореактора
А	A ₁	дм ³	2,20	Анаэробный
	A ₂		2,34	Аэробный

Описание и характеристики реализованных режимов представлено в таблице 4.

Таблица 4 – Технологические параметры исследованных режимов серии А

Режим	Биореакторы	D, сут ⁻¹	L, г ХПК·дм ⁻³ ·сут ⁻¹	Краткое описание режима
1	A ₁ – A ₂	0,4±0,1	1,3±0,1	Без разделения фаз, низкая D
2		0,8±0,1	2,8±0,4	Без разделения фаз, высокая D

Показатели эффективности очистки в серии А представлены на рисунке 3.

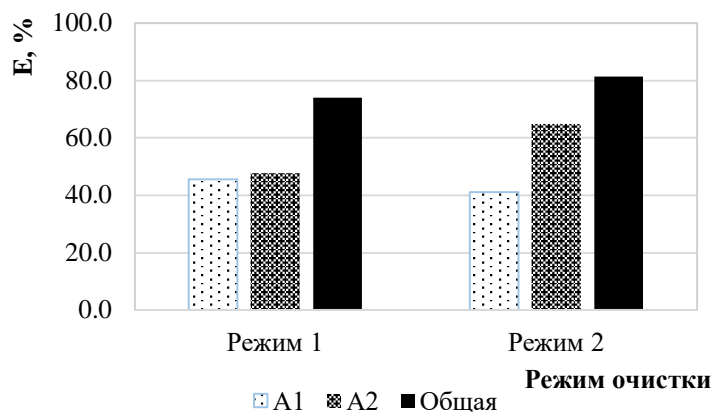


Рисунок 3 – Показатели эффективности очистки в режиме А в биореакторах A₁, A₂

Результаты показывают, что при увеличении скорости протока (D) от 0,4 до 0,8 сут⁻¹ эффективность анаэробной ступени A_1 снижается на с 45 до 41 %, эффективность аэробной ступени A_2 , напротив, повышается от 48 до 65 %, слабо повышается и общая эффективность работы установки от 74 до 81 %.

Известно, что скорость метаболических процессов анаэробных микроорганизмов зависят от ряда физико-химических факторов среды, в том числе от рН среды, а также окислительно-восстановительных условий, а оперативным показателем их контроля является редокс-потенциал среды E_h . Значения физико-химических показателей ферментационной среды (E_{h7} и рН) в серии А представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Значения физико-химических показателей (E_{h7} и рН) ферментационной среды в серии А

Режим	Вход	A_1	A_2
	рН ферментационной среды		
1	6,5±0,4	5,1±0,4	6,7±0,4
2	6,5±0,4	7,1±0,3	8,1±0,4
	Окислительно-восстановительный потенциал E_{h7}		
1	+70±10	-180±16	+140±19
2	+75±10	-150±12	+120±10

Данные показывают, что на анаэробной ступени наблюдаются достаточно восстановленные условия среды (E_{h7} снижается до минус 150-180 мВ), связанные с истощением кислорода и накоплением восстановленных веществ, включая молекулярный водород. На аэробной ступени величина редокс-потенциала E_{h7} закономерно возрастает до +120 ÷ +140 мВ, что определяется содержанием растворенного кислорода в аэрируемой среде выше 6 мгО₂·дм⁻³. Изменения рН по ступеням процесса показывают, что при невысоких концентрациях органического вещества (режим 1) на анаэробной ступени рН снижается всего на 1,0-1,4 ед., т.к. не происходит заметного накопления летучих жирных кислот (ЛЖК) благодаря хорошей сбалансированности между накоплением продуктов жизнедеятельности ацидогенной микрофлоры и утилизацией ЛЖК метаногенной микрофлорой.

Серия В проводилась для определения основных характеристик процесса анаэробно-аэробной очистки сточных вод в непрерывном режиме с пространственным разделением ступеней биореактора на последовательные фазы. Для соединения биореакторов использовали схему В.

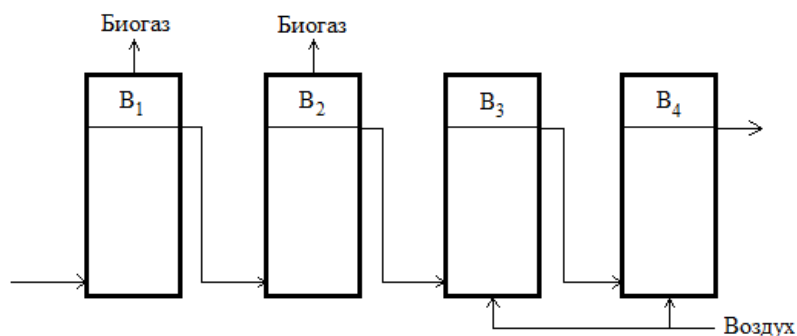


Рисунок 4 – Схема В соединения биореакторов с пространственным разделением ступеней

Рабочие объемы биореакторов и их назначение представлены в таблице 6, описание и характеристики реализованных режимов представлены в таблице 7.

Таблица 6 – Рабочие объемы биореакторов лабораторной установки В

Наименование установки	Обозначение биореактора	Единица измерения	Численное значение	Назначение биореактора
В	V ₁	дм ³	0,75	Анаэробный 1 фазы
	V ₂		1,5	Анаэробный 2 фазы
	V ₃		0,56	Аэробный 1 фазы
	V ₄		1,76	Аэробный 2 фазы

Таблица 7 – Технологические параметры исследованных режимов серии В

Режим	Биореакторы	D, сут ⁻¹	L, г ХПК·дм ⁻³ ·сут ⁻¹	Краткое описание режима
3	V ₁ – V ₄	0,4±0,2	1,4±0,2	Разделение фаз, низкая D, низкая L
4		0,6±0,1	2,0±0,3	Разделение фаз, средняя D
5		0,8±0,1	3,0±0,4	Разделение фаз, высокая D
6		0,4±0,1	1,7±0,3	Разделение фаз, низкая D, средняя L
7		0,4±0,1	2,8±0,4	Разделение фаз, низкая D, высокая L

Анализ результатов (рис. 5) показывает, что при увеличении скорости протока D от 0,4 до 0,8 сут⁻¹ (режимы 3, 4, 5) не происходит изменения общей эффективности работы установок, составляющей 98,7-99,3 %, но эффективность анаэробной ступени снижается по фазам: на V₁ с 44,4 до 29,7 %, на V₂ – с 85,8 до 66,8 %.

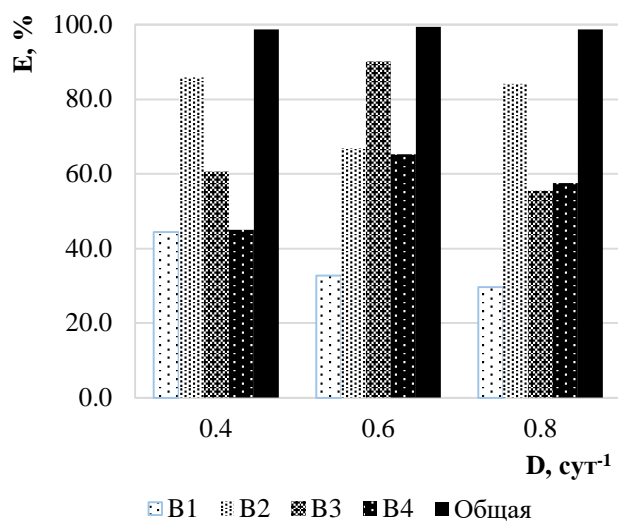


Рисунок 5 – Влияние скорости протока (D) на эффективность очистки (E)

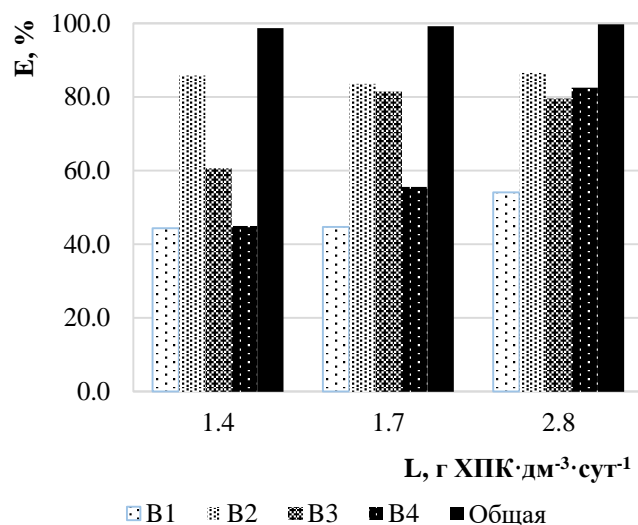


Рисунок 6 – Влияние органической нагрузки (L) на эффективность очистки (E)

Совсем другая картина наблюдается для зависимости эффективности очистки (E) от органической нагрузки (L) при одинаковой скорости протока (D) (рис. 6). Видно, что на 1-й анаэробной ступени V₁ эффективность слабо повышается с 44,4 до 54,2 % при сохранении уровня деструкции на анаэробной ступени V₂ в целом на уровне 85-86 %. Эффективность работы установки в целом не менялась и составляла 98-99 %.

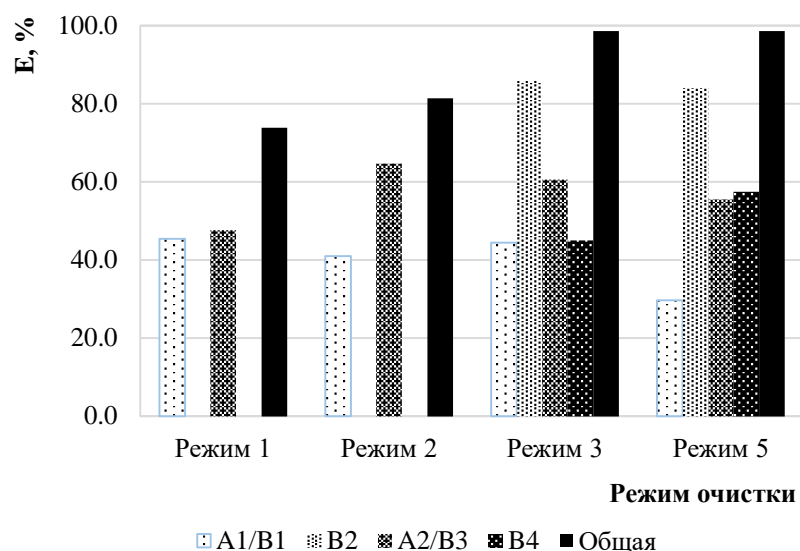


Рисунок 7 – Показатели эффективности очистки в режимах А и В

Затем сравнили результаты серии В с результатами предыдущей серии А в одинаковых условиях (рис. 7). Сопоставляя показатели режимов 1 и 2 на установке А (без разделения на фазы) и режимов 3 и 5 на установке В (с разделением на фазы), можно видеть преимущества разделения ступеней на фазы. При равных значениях D (0,4 и 0,8 сут⁻¹) эффективность очистки на анаэробной ступени с разделением была выше (84-86 % против 41-46 %), на аэробной ступени достигнуты сопоставимые результаты (45-60 % с разделением против 47-64 % без разделения). В целом по установке степень очистки повысилась от 74-81 до 99 %.

Анализ изменения рН по фазам процесса показывает (табл. 8), что при низких концентрациях органического вещества (режимы 3, 4, 5) на анаэробной ступени рН снижается на 0,2-1,5 ед. благодаря сбалансированности между накоплением и утилизацией ЛЖК метаногенами. Повышение органической нагрузки (режимы 3, 6, 7) приводит к дисбалансу между процессами накопления и потребления ЛЖК, что выражается в снижении рН в биореакторе первой фазы В₁ почти на 3 единицы. При этом разделение анаэробной ступени на фазы способствует более четкой дифференциации кислотообразования по фазам и ускоряет достижение значений рН, оптимальных для метаногенеза на второй фазе.

Таблица 8 – Изменение рН ферментационной среды по фазам процесса

Режим	Вход	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
1	6,5±0,4	5,1±0,4	6,7±0,4	-	-	-	-
2	6,5±0,4	7,1±0,3	8,1±0,4	-	-	-	-
3	6,8±0,4	-	-	7,6±0,4	8,4±0,6	8,9±0,6	8,8±0,7
4	6,8±0,5	-	-	6,6±0,7	7,4±0,6	7,5±0,4	7,9±0,3
5	6,9±0,6	-	-	5,4±0,5	7,0±0,5	8,1±0,6	8,4±0,7
6	6,6±0,3	-	-	4,9±0,3	6,5±0,6	8,0±0,4	8,3±0,6
7	6,5±0,6	-	-	3,7±0,4	7,6±0,5	8,1±0,4	8,3±0,3

Анализ величины E_{h7} показывает, что разделение анаэробной ступени на фазы обеспечивает более восстановленные условия среды (E_{h7} = минус 280-340 мВ против минус 150-180 мВ без разделения). На аэробной ступени благодаря аэрации величина редокс-потенциала возрастает в той же степени, т.е. до +80 ÷ +160 мВ.

Таблица 9 – Значения E_{h7} ферментационной среды по фазам процесса, мВ

Режим	Вход	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
1	+70	-180	+140	-	-	-	-
2	+75	-150	+120	-	-	-	-
3	+70	-	-	-235	-340	+120	+140
4	+75	-	-	-185	-310	+80	+110
5	+60	-	-	-160	-280	+110	+155
6	+60	-	-	-255	-350	+130	+160
7	+65	-	-	-275	-360	+130	+155

Таким образом, пространственное разделение стадии анаэробноз на последовательные фазы улучшает физиолого-биохимическое состояние микробного сообщества и повышает показатели эффективности процесса биологической очистки сточных вод.

Серия С. Поскольку одним из образующихся метаболитов процесса является биогаз, для оценки энергетической эффективности процесса определяли интегральную продукцию биогаза $V_{бг}$, см³·сут⁻¹, удельную продукцию биогаза $V_{уд}$, сут⁻¹ и экономический коэффициент – выход метана от потребленного субстрата Y_{CH_4} , см³·г⁻¹. Для этого использовали соединение биореакторов по схеме С.

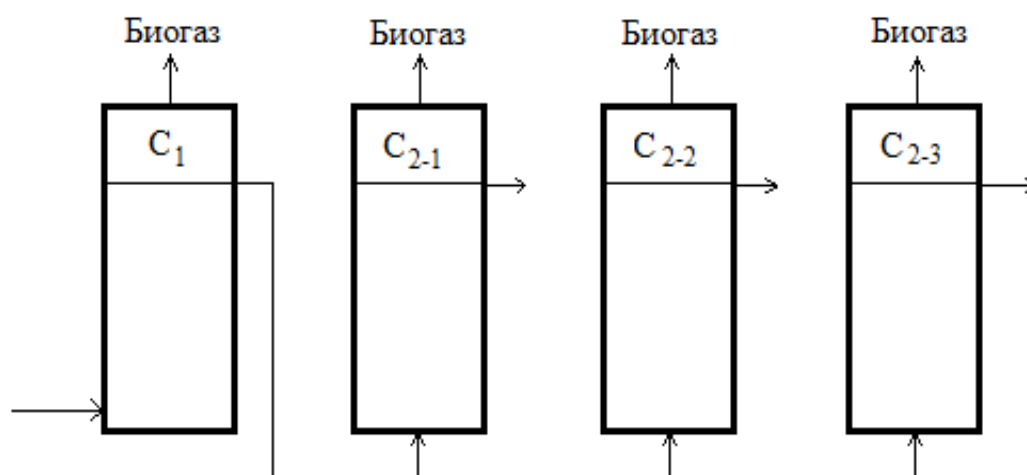


Рисунок 8 – Схема С соединения биореакторов для исследования энергоэффективности процесса анаэробной очистки сточных вод с пространственным разделением ступеней

Рабочие объемы биореакторов и их назначение представлены в таблице 10, описание и характеристики реализованных режимов биологической процесса очистки представлены в таблице 11.

Таблица 10 – Рабочие объемы лабораторной установки С

Наименование установки	Обозначение биореактора	Единица измерения	Численное значение	Назначение биореактора
С	C ₁	дм ³	2,64	Анаэробный 1 фазы
	C ₂₋₁		2,00	Анаэробный 2 фазы
	C ₂₋₂		1,52	Анаэробный 2 фазы
	C ₂₋₃		0,74	Анаэробный 2 фазы

Таблица 11 – Технологические параметры исследованных режимов серии С

Режим	Биореакторы	D, сут ⁻¹	L, г ХПК·дм ⁻³ ·сут ⁻¹	Краткое описание режима
8	С ₁ , С ₂₋₁ , С ₂₋₂ , С ₂₋₃	0,29±0,2	0,92±0,1	Анаэробная очистка с синтезом биогаза на второй фазе
9		0,39±0,3	1,25±0,1	
10		0,54±0,2	1,72±0,2	
11		0,79±0,1	2,50±0,2	
12		0,98±0,2	3,13±0,3	

Результаты экспериментов серии С показывают (табл. 12), что биогаз в биореакторе первой фазы С₁ практически не выделялся, но активно синтезировался в биореакторах второй фазы С₂₋₁, С₂₋₂, С₂₋₃. Статистическая обработка разницы показателей биореакторов второй фазы показала отсутствие достоверной разницы между величинами выхода биогаза от потребленного субстрата Y_{бг.}, т.е. он носит стехиометрический характер.

Таблица 12 – Удельная продукция биогаза V_{уд} в биореакторах С₁ – С_{2-1,2,3}, сут⁻¹

Режим	С ₁	С ₂₋₁	С ₂₋₂	С ₂₋₃
Удельная продукция биогаза V _{уд} , сут ⁻¹				
8	0,03	0,02	0,04	0,05
9	0,02	0,04	0,10	0,19
10	0,01	0,07	0,16	0,34
11	0,00	0,21	0,24	0,40
12	0,00	0,19	0,37	0,51
Удельный выход метана от потребленного вещества Y _{CH₄} , см ³ СН ₄ ·г ⁻¹				
8	15,35	130,33	140,48	82,56
9	11,92	93,51	144,44	140,66
10	4,34	67,55	114,84	123,89
11	0,64	134,82	111,57	95,52
12	0,00	112,77	174,81	115,20
Средние	6,45±5,7	107,8±21,8	137,2±19,2	111,6±18,0
t-критерий Стьюдента (опытное значение)		0,293	0,065	0,068
t-критерий Стьюдента (табличное значение)		2,7	2,7	2,7

В четвертой главе «Математическое моделирование и оптимизация процесса анаэробно-аэробной очистки сточных вод молокоперерабатывающих предприятий» провели корреляционный анализ опытных данных, ранее полученных в сериях В и С, и выявили линейные зависимости эффективности очистки (E) от органической нагрузки E = f(L) (рис.9).

На 1-й ступени очистки в биореакторе В₁ такая зависимость отсутствует (рис. 9а), что подтверждает низкое значение коэффициента детерминации, равное 0,017. Отсутствие корреляции этих показателей можно объяснить флуктуациями химического состава поступающих сточных вод в первый биореактор, что не дает возможности достичь устойчивого состояния микробного сообщества с постоянными соотношениями параметров. Другими словами, биореактор первой фазы очистки В₁ выполнял функции накопителя-усреднителя для выравнивания флуктуаций состава поступающей на очистку жидкости. Для повышения эффективности очистки в принципиальную схему очистных

сооружений биологической очистки было рекомендовано внесение первичного отстойника с выполнением функций накопителя – усреднителя.

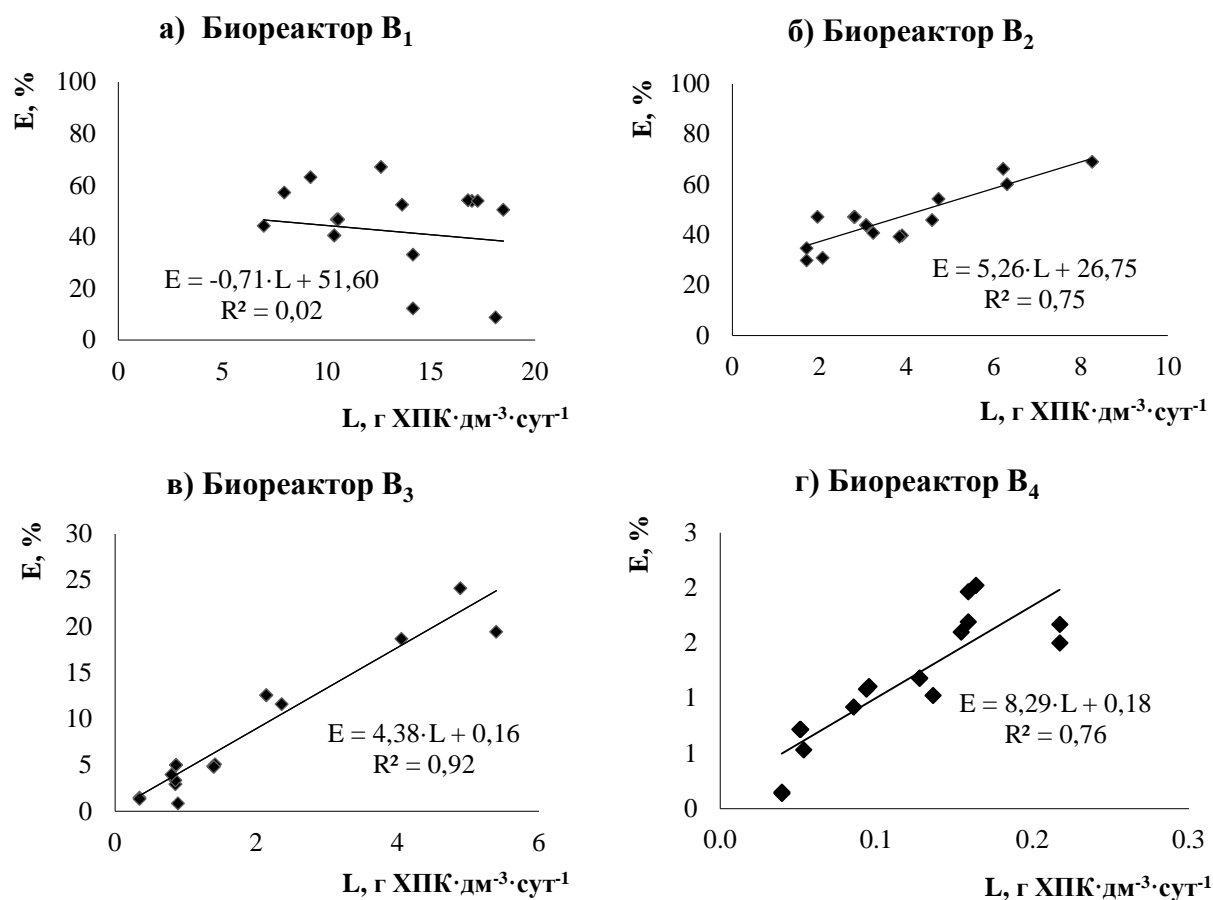
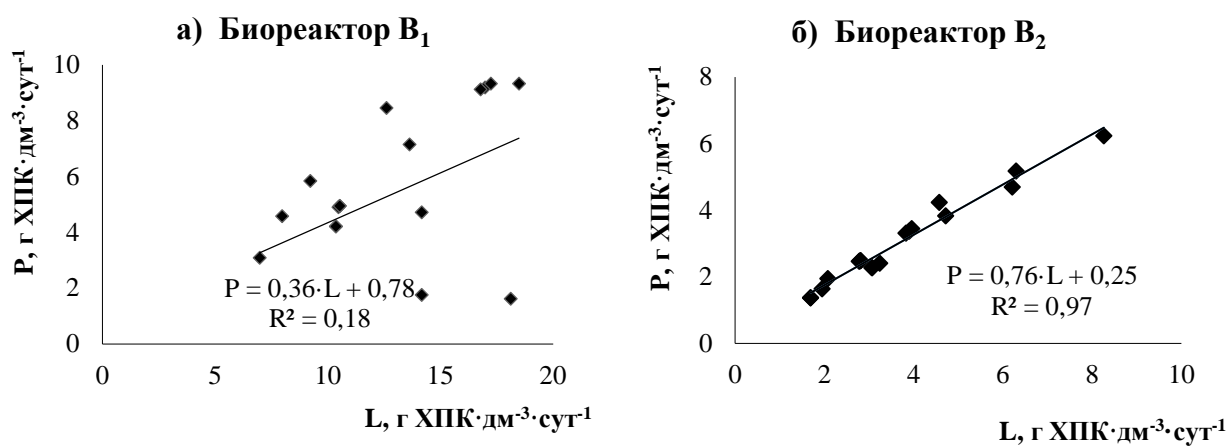


Рисунок 9 – Корреляции эффективности (E) и органической нагрузки (L)

В биореакторах последующих фаз наблюдаются линейные корреляционные зависимости с высокими коэффициентами детерминации (рис. 9б, в, г). Это легко объясняется сглаживанием выше описанных флуктуаций в результате пребывания в биореакторе первой фазы очистки В₁.

Аналогичный корреляционный анализ от органической нагрузки провели для скорости деструкции органического вещества $P = f(L)$ (рис. 10). Для этих двух показателей наблюдалось аналогичное отсутствие выраженной корреляции на первой ступени (рис. 10а) и низкое значение коэффициента детерминации, равное 0,18.



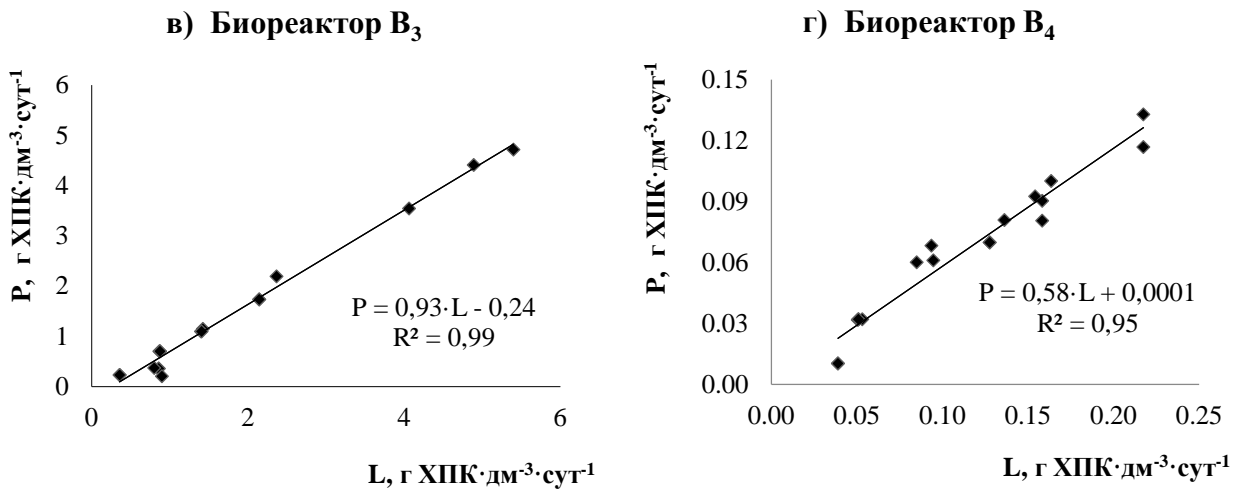


Рисунок 10 – Корреляция скорости деструкции (P) и органической нагрузки (L)

Выявленные эмпирические зависимости были использованы для постановки задачи оптимизации процесса очистки сточных вод, которую можно свести к задаче оптимизации каскада последовательных биореакторов переменного объема. Критерием оптимизации выбран общий объем установки, пропорциональный суммарному времени пребывания:

$$\sum V_i = G \cdot \sum T_i \rightarrow \min, \quad (6)$$

где V_i – объем биореактора i -ой ступени; G – объемный расход жидкости; T_i – время пребывания на i -ой ступени.

Ее решение можно свести к минимизации объемов биореакторов (V_i), обеспечивающих максимальное значение скорости деструкции органического вещества (P_i) в отдельном биореакторе. Задается степень очистки (E) и накладываются ограничения на варьируемые параметры в виде граничных условий. Время пребывания на i -й ступени рассчитывается с учетом разницы концентраций органического вещества на входе ($S_{iвх}$) и выходе ($S_{iвых}$) из ступени и скорости деструкции органического вещества на этой ступени (P_i):

$$T_i = \frac{S_{iвх} - S_{iвых}}{P_i}. \quad (7)$$

Для реализации описанного алгоритма оптимизации была разработана компьютерная программа на основе инструмента «Поиск решения» стандартной программы MS Office Excel. Исходные данные вводили в блоке «исходные данные для расчетов». Диапазоны изменения значений $L_{i \min} \leq L_i \leq L_{i \max}$ задавали в окне «Параметры поиска решения» в виде граничных условий (рис. 11).

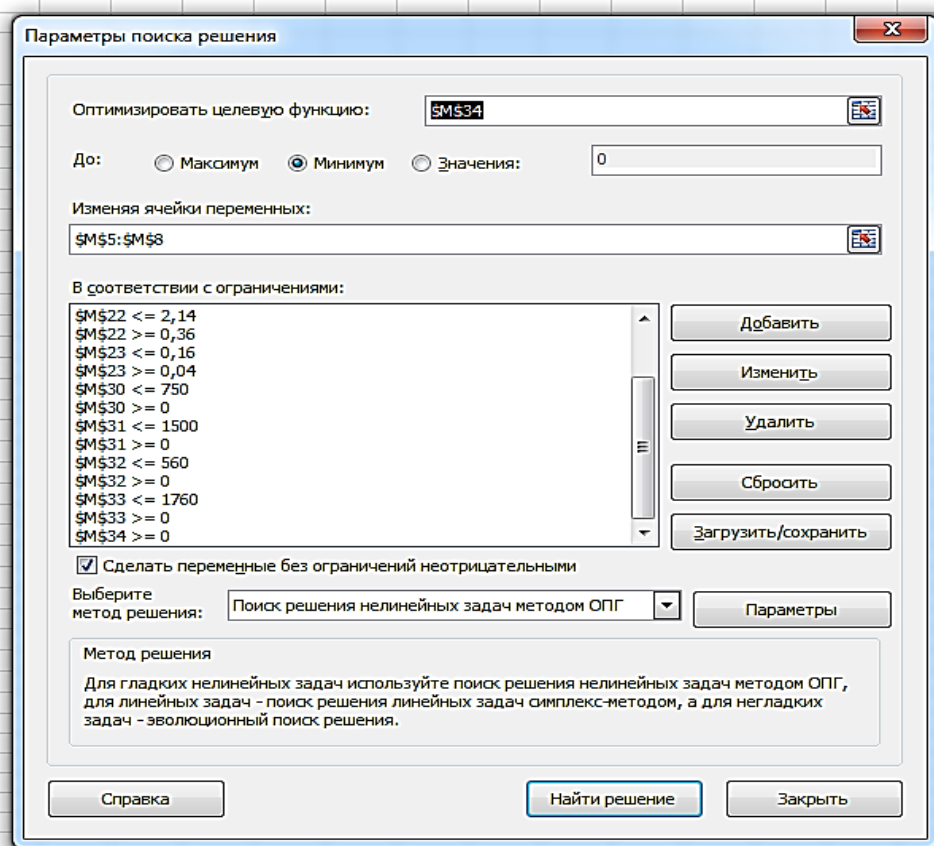


Рисунок 11 – Интерфейс «Параметры поиска решения» инструмента «Поиск решения»

Начальные и оптимизированные параметры установки в зависимости от концентрации органического вещества в сточных водах представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Начальные и оптимальные значения объемов биореакторов V_i

Ступени	Ед. изм.	Начальные значения	Оптимальные объемы		
			$S_0 = 3,8$ г·дм ⁻³	$S_0 = 4,2$ г·дм ⁻³	$S_0 = 6,8$ г·дм ⁻³
V_1	дм ³	0,75	0,42	0,47	0,68
V_2		1,50	0,83	0,91	1,30
V_3		0,56	0,18	0,20	0,45
V_4		1,76	1,29	1,42	1,90
$V_{\text{общ}}$		4,57	2,72	3,00	4,33
Снижение от начального	%	-	40	34	5

Тот же алгоритм был реализован в программе, составленной в среде программирования MathCad. В результате оптимизации были получены близкие результаты. Проведенные с использованием разработанных программ расчеты показывают, что заданная эффективность очистки от органических веществ может достигаться при сокращении общего объема от 5 до 40 % в зависимости от характеристик сточных вод.

Далее была разработана математическая модель анаэробной метаногенной очистки сточных вод в периодическом режиме в виде системы дифференциальных уравнений с участием биомассы двух видов и учетом двухфазного характера процесса:

$$\frac{dM_1}{dt} = \frac{\mu_1 \cdot S_1 \cdot M_1}{K_1 + S_1}, \quad (8)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = \frac{\mu_2 \cdot S_2 \cdot M_2}{K_2 + S_2}, \quad (9)$$

$$\frac{dS_1}{dt} = \frac{-1}{Y_{S_1}} \cdot \frac{\mu_1 \cdot S_1 \cdot M_1}{K_1 + S_1}, \quad (10)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = \frac{1}{Y_{P_1}} \cdot \frac{\mu_1 \cdot S_1 \cdot M_1}{K_1 + S_1} - \frac{1}{Y_{S_2}} \cdot \frac{\mu_2 \cdot S_2 \cdot M_2}{K_2 + S_2}, \quad (11)$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{Y_{P_2}} \cdot \frac{\mu_2 \cdot S_2 \cdot M_2}{K_2 + S_2}, \quad (12)$$

где S_0 – концентрация исходного субстрата, г·дм⁻³; S_1 – концентрация первого субстрата в биореакторе, г·дм⁻³; M_1 – концентрация первого микроорганизма, г·дм⁻³; S_2 – концентрация промежуточного субстрата в биореакторе, г·дм⁻³; M_2 – концентрация второго микроорганизма, г·дм⁻³; P – количество биогаза в биореакторе, г·дм⁻³; μ_1, μ_2 – максимальные удельные скорости роста микроорганизмов M_1 и M_2 , сут⁻¹; K_1, K_2 – константы сродства субстратов S_1 и S_2 , соответственно, г·дм⁻³; Y_{S_1}, Y_{S_2} – экономические коэффициенты выхода биомасс M_1 и M_2 из субстратов S_1 и S_2 , соответственно, г·г⁻¹; Y_{P_1}, Y_{P_2} – экономические коэффициенты выхода продукта реакции S_2 и биогаза из субстрата S_2 , г·г⁻¹.

Для определения численных значений параметров предложенной модели использовали ранее полученные экспериментальные данные в периодическом режиме сбраживания, а именно концентрации начального и промежуточного субстратов (соответственно БПК₅ и суммарная концентрация жирных кислот), концентрации биомассы, объем выделенного биогаза. В качестве искомых параметров выступали максимальные удельные скорости роста μ_1, μ_2 , константы сродства субстратов K_1, K_2 , экономические коэффициенты $Y_{S_1}, Y_{S_2}, Y_{P_1}, Y_{P_2}$. Производили поочередно поиск двух констант в качестве искомых с фиксацией значений остальных коэффициентов на уровне, указанном в ранее опубликованных работах.

Решение системы дифференциальных уравнений проводили с использованием неявного метода Радо ПА 5-го порядка, реализованного в функции решения жестких и дифференциально-алгебраических задач Radau математического пакета Mathcad. Для определения оптимальных значений $\mu_{\max 1}$ и $\mu_{\max 2}$ решали задачу минимизации $S(\mu_{\max 1}, \mu_{\max 2})$ и получили наилучшее соответствие с величиной среднего квадратического отклонения $S = 9,56 \cdot 10^{-3}$.

Графическое представление полученных расчетных параметров процесса показало хорошее соответствие модели с экспериментальными данными (рис. 12).

Аналогичным способом построили математическую модель анаэробного сбраживания в непрерывном 2-ступенчатом режиме с участием биомассы двух видов и разделением анаэробной на две отдельные фазы.

Проведенная математическая оптимизация двухступенчатой анаэробно-аэробной очистки сточных вод молокоперерабатывающего предприятия с использованием верифицированной модели показала возможность снижения рабочего объема установки на 20-31 % при обеспечении той же степени очистки 99 %.

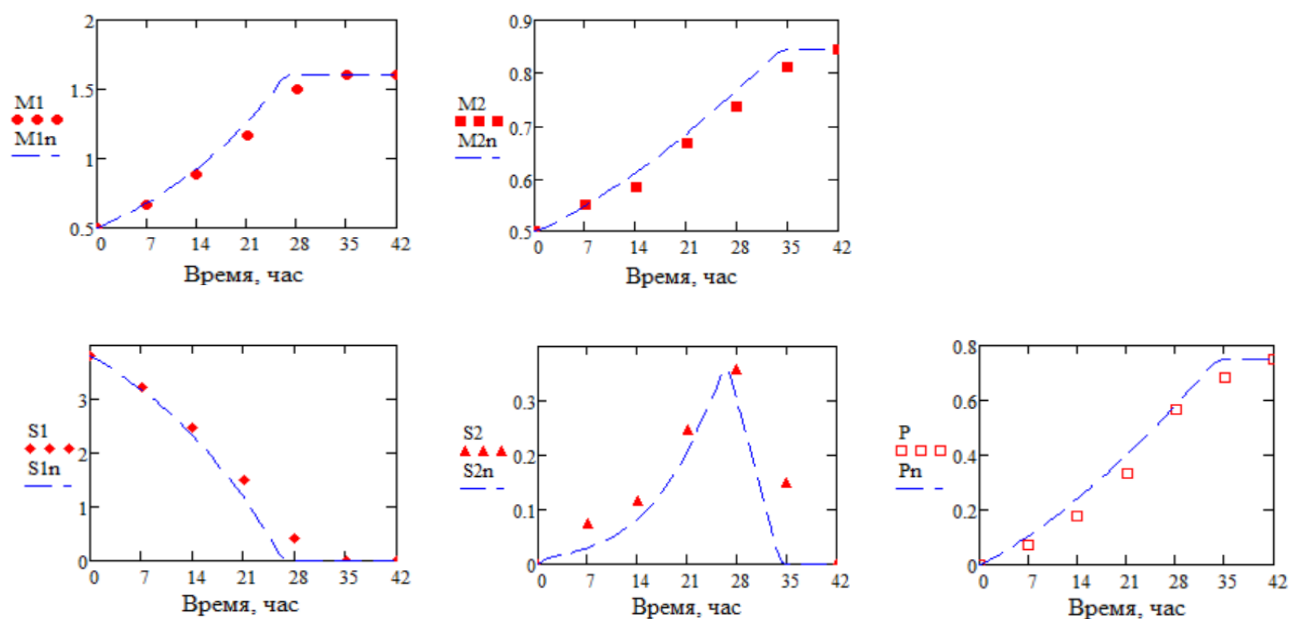


Рисунок 12 – Сходимость результатов расчета и экспериментальных данных M_1 , M_2 , S_1 , S_2 , P – экспериментальные, M_{1n} , M_{2n} , S_{1n} , S_{2n} , P_n – расчетные данные

В пятой главе «Эколого-экономический эффект внедрения технологии анаэробно-аэробной очистки сточных вод молокоперерабатывающего предприятия» провели оценку экологической эффективности внедрения, для чего оценили предотвращённый экологический ущерб от загрязнения окружающей среды как разницу удельных ущербов до и после внедрения предложенных усовершенствований. Исходными данными были приняты характеристики реальных сточных вод действующего молокоперерабатывающего завода. Результаты расчета представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты расчета предотвращенного эколого-экономического ущерба

Параметр У, руб./год		Предотвращенный эколого-экономический ущерб $U_1 - U_2$, руб./год
До внедрения U_1	После внедрения U_2	
147999,26	790,47	147208,80

Кроме того, провели расчет энергетического потенциала сточных вод действующего предприятия по переработке цельного молока (табл. 15):

Таблица 15 – Расчет образования метана на действующем предприятии

Объем сточных вод, M^3		ХПК средний, $г \cdot дм^{-3}$	Выход CH_4 , $м^3 \cdot кг^{-1}$	Масса ХПК потребленного, $кг/год$	Продукция CH_4 , $м^3/год$	Продукция условного топлива, тыс. $м^3/год$
сутки	год					
200	71000	3,8	0,35	242820	84987	104420

Таким образом, в результате внедрения усовершенствованной схемы анаэробно-аэробной очистки сточных вод предприятия по переработке молока можно получить 104000 м^3 условного топлива в год с теплотворной способностью $29,3 \text{ МДж/м}^3$.

В масштабах Республики Татарстан по итогам 2020 года объем переработки молока составил 1,01 млн. т. Принимая среднее водопотребление равным $5,6 \text{ м}^3$ воды/т молока,

определили расчетный объем сточных вод предприятий молокопереработки – 5,656 млн. т/год. Прогнозные показатели представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Расчет образования метана на предприятиях Республики Татарстан

Объем сточных вод, м ³ /год	ХПК средний, кг·м ⁻³	Степень очистки	Выход СН ₄ , м ³ ·кг ⁻¹	Масса ХПК потребленного, кг/год	Продукция СН ₄ , м ³ /год	Продукция условного топлива, тыс. м ³ /год
5656000	3,8	0,90	0,35	19343520	6770232	8318374

Показана высокая эколого-экономическая эффективности предложенного усовершенствования технологии биологической очистки сточных вод молокоперерабатывающих предприятий. Предотвращенный экологический ущерб составил 147 тыс. руб., количество производимого альтернативного источника энергии биогаза составляет 104 тыс. м³, а в масштабах Республики Татарстан – 8,3 млн. м³ условного топлива в год.

Предложения по практическому использованию полученных результатов исследования. На основании выполненных экспериментов и расчетов с использованием разработанных программ были обоснованы и предложены к внедрению следующие усовершенствования принципиальной технологической схемы анаэробно-аэробной очистки сточных вод молокоперерабатывающего предприятия (рис. 13):

1. Использовать первичный отстойник в качестве накопителя-усреднителя;
2. Пространственно разделить анаэробную ступень установки на две последовательные фазы в объемном соотношении 1:2-1:3;
3. Иммобилизовать микробную биомассу на инертном носителе типа «Шлейф», расположенном в виде параллельных пучков на объемных рамах;
4. Уменьшить объем биореакторов на 35-44 %.

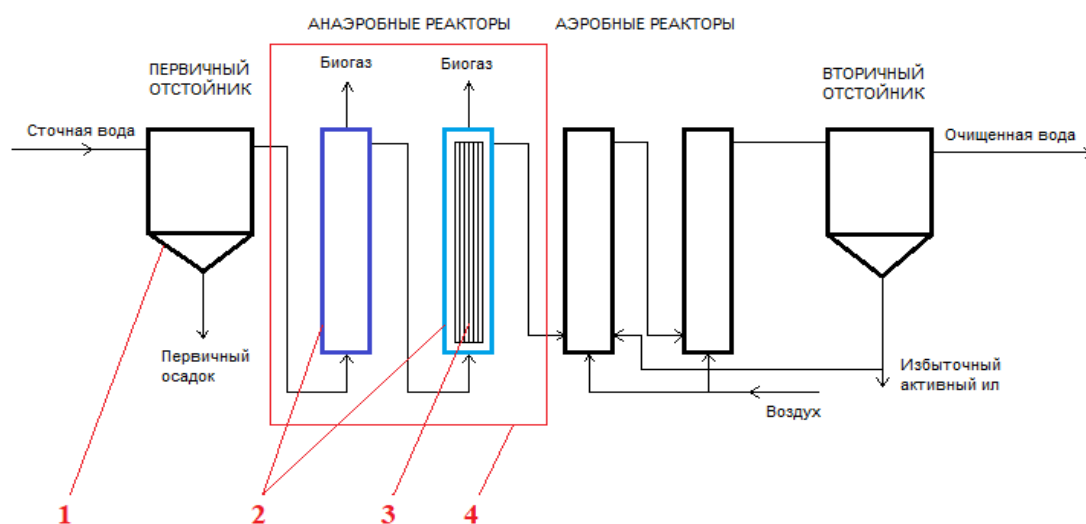


Рисунок 13 – Усовершенствованная принципиальная технологическая схема установки анаэробно-аэробной очистки сточных вод молокоперерабатывающего предприятия:

- 1 – использование первичного отстойника в качестве накопителя-усреднителя;
- 2 – пространственное разделение анаэробной ступени;
- 3 – использование инертного носителя для иммобилизации метаногенной биомассы;
- 4 – уменьшение объемов биореакторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Оценка потенциальной опасности сточных вод молокоперерабатывающего предприятия методом биотестирования с использованием тест-объектов различного уровня организации не выявила их токсичности в отношении бактерий, простейших и высших растений при наличии токсического эффекта по отношению к рачкам *Daphnia magna* (малотоксичная категория).

2. В ходе лабораторного моделирования анаэробно-аэробной очистки модельных сточных вод определено влияние скорости потока D и органической нагрузки L на эффективность очистки E . Показано, что на анаэробной ступени при увеличении гидравлической нагрузки с 0,4 до 0,8 сут⁻¹ эффективность деструкции органических веществ снижается, но практически не меняется с ростом органической нагрузки в исследованном диапазоне от 1,4 до 2,8 г ХПК·дм⁻³·сут⁻¹.

3. Экспериментально показано, что пространственное разделение анаэробной стадии процесса на последовательные фазы в соотношении объемов 1:2-1:3 позволяет повысить эффективность очистки сточной воды при идентичной длительности обработки на 88-104 % на анаэробной ступени и на 33-37 % по установке в целом. Таким образом, обоснована возможность целенаправленного формирования метаногенного микробного сообщества на основании данных о его состоянии, что позволяет влиять на состояние микробного сообщества и повысить его физиолого-биохимическую активность.

4. Лабораторное моделирование процесса анаэробно-аэробной очистки сточных вод выявило корреляционные зависимости скорости потребления вещества и эффективности очистки от органической нагрузки. На базе этих корреляционных зависимостей и уравнений кинетики микробного роста разработаны математические модели и алгоритмы оптимизации процесса очистки сточных вод. Оптимизация процесса с использованием модели позволила сократить объем установки на 20-31 %, а иммобилизация анаэробной биомассы – дополнительно на 35-44 %.

5. Оценка эколого-экономической эффективности совершенствования анаэробно-аэробной технологии очистки сточных вод молокоперерабатывающего предприятия выявила ожидаемый эффект, превышающий 147 тыс. руб. в год.

6. При внедрении предложенных мероприятий на действующем предприятии прогнозируемый объем альтернативного климатически нейтрального источника энергии биогаза составляет до 104 тыс. м³, а в масштабах Республики Татарстан – до 8,3 млн. м³ условного газообразного топлива в год.

Результаты диссертационного исследования были предложены производству для внедрения на промышленном предприятии, для разработки компьютерных тренажеров операторов очистных сооружений пищевой промышленности, для реконструкции действующих очистных сооружений и для проведения учебного процесса в ФГБОУ ВО «КНИТУ». Полученные результаты позволяют сформулировать перспективы дальнейшей разработки темы диссертации: разработка и внедрение эффективной анаэробно-аэробной очистки сточных вод пищевых производств с получением климатически нейтрального возобновляемого источника энергии – биогаза.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ:

1. **Ле, Х.Т.** Решение обратной задачи кинетики метаногенного сбраживания органического вещества из состава сточных вод / Х.Т. Ле, Р.Э. Хабибуллин, Т.В. Лаптева, А.М. Петров // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т. 69. – № 1 – С. 34-44. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-69-1-34.

2. Хабибуллин, Р.Э. Разработка алгоритма оптимизации процесса очистки сточных вод предприятия по переработке молока / Р.Э. Хабибуллин, **Х.Т. Ле**, А.М. Петров // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т. 69. – № 1 – С. 45-51. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-69-1-45.

Публикации в изданиях, индексируемых в международной базе данных Web of Science / Scopus

3. Khabibullin, R. Energy efficiency of food production wastewater anaerobic-aerobic treatment / R. Khabibullin, **T. Le Huong**, O. Ivanchenko, A. Petrov // International Scientific Conference on Energy, Environmental and Construction Engineering (EECE-2019), E3S Web of Conferences. – 2019. – Vol. 140. – Art. 01001. DOI: 10.1051/e3sconf/201914001001.

4. Khabibullin, R. Influence of hydraulic and organic load on the anaerobic-aerobic dairy wastewater treatment characteristics / R. Khabibullin, **T. Le Huong**, A. Petrov // International Conference on Efficient Production and Processing (ICEPP-2021), E3S Web of Conferences. – 2021. – Vol. 247. – Art. 01002. DOI:10.1051/e3sconf/202124701002.

Статьи в прочих изданиях:

5. **Ле, Х.Т.** Подходы к оптимизации анаэробно-аэробной очистки сточных вод пищевых производств / Х.Т. Ле, Р.Э. Хабибуллин // XVII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Пищевые технологии и биотехнологии». – Казань: КНИТУ. – 2019. – Т. 3. – С.17-21.

6. **Ле, Х.Т.** Исследование эффективности анаэробной очистки сточных вод, образующихся при переработке молока / Х.Т. Ле, Р.Э. Хабибуллин, А.М. Петров // Международная научная конференция «Химия и инженерная экология»: сборник докладов. – Казань: КАИ. – 2020. – С. 42-45.

7. **Ле, Х.Т.** Разработка алгоритма оптимизации процесса очистки сточных вод предприятия по переработке молока / Х.Т. Ле, Р.Э. Хабибуллин, А.М. Петров // XVII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Пищевые технологии и биотехнологии». – Казань: КНИТУ. – 2021. – С. 637-643.