

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

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

(код и наименование направления подготовки)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Оптимизация работы установки сжигания кислых стоков производства
капролактама ПАО «Куйбышевазот»

Обучающийся

А.Н. Коротина

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

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

Тольятти 2023

Аннотация

Выпускная квалификационная работа 67 с., 2 рисунка, 10 таблиц, использовано 30 источников.

Тема выпускной квалификационной работы: «Оптимизация работы установки сжигания кислых стоков производства капролактама ПАО «Куйбышевазот».

Цель работы: уменьшение количества образовавшихся частиц сажи в процессе утилизации кислых стоков путем оптимизации работы установки для сжигания.

Пояснительная записка включает в себя три раздела.

В теоретической части были проанализированы состав кислых стоков и технологии, применяемые для их утилизации.

В технологической части рассмотрена схема сжигания кислых стоков производства капролактама на агрегатах сжигания. По ней был рассчитан материальный и тепловой баланс. Описана возможность оптимизации процесса.

В расчетной части был проведен расчет измененных материального и теплового баланса, а также конструктивный расчет змеевика.

Abstract

Final qualifying work 66 pages, 2 figures, 10 tables, 30 sources were used.

Topic of the final qualification work:

Optimization of the operation of the acid waste incineration unit for the caprolactam production of PAO «Kuibyshevazot».

Purpose of the work: to reduce the amount of soot particles formed in the process of acid waste disposal by optimizing the operation of the incinerator.

The explanatory note consists of three sections.

In the theoretical part, the composition of acid effluents and the technologies used for their disposal were analyzed.

In the technological part, a scheme for burning acidic effluents from caprolactam production at combustion units is considered. It was used to calculate the material and heat balance. The possibility of optimizing the process is described.

In the calculation part, the calculation of the changed material and heat balance was carried out, as well as the constructive calculation of the coil.

Содержание

Введение.....	5
1 Аналитическая часть	6
1.1 Состав кислых стоков производства капролактама и причины их образования.....	6
1.2 Обзор технологий, применяемых для утилизации промышленных стоков.....	9
1.3 Выбор оптимальной технологии для утилизации кислых стоков	17
2 Технологическая часть	18
2.1 Анализ существующей технологической схемы утилизации кислых стоков.....	18
2.2 Обоснование способа модернизации реактора.....	24
2.3 Материальный баланс агрегата сжигания.....	28
2.4 Тепловой баланс агрегата сжигания	41
3 Расчетная часть.....	49
3.1 Тепловой баланс после предварительного нагрева кислых стоков	49
3.2 Измененный материальный баланс	51
3.3 Конструктивный расчет змеевика	54
Заключение	63
Список используемой литературы и используемых источников.....	64

Введение

«КуйбышевАзот» — это крупнейшая российская химическая компания, являющаяся лидером по производству капролактама и продуктов его переработки [20].

Капролактамы ($C_5H_{10}CONH$) – один из наиболее востребованных на мировом рынке и широко используемых химических продуктов. На заводе он производится синтетическим путем из бензола в твердом (кристаллическом) и жидком виде. Капролактамы являются сырьем для получения полиамида-6 (например, нейлон или капрон) [3].

«Отделение гидроксилсульфата и кальцинированной соды цеха №23 производства капролактама предназначено для термического обезвреживания кислых и щелочных стоков, переработки органических полупродуктов цехов производства капролактама и производства полиамида, с получением соды кальцинированной из раствора натриевых солей адипиновой и других моно- и дикарбоновых кислот, подаваемых через механические распылители в зону огневого факела циклонного реактора» [16].

Цель работы: уменьшение количества образовавшихся частиц сажи в процессе утилизации кислых стоков путем оптимизации работы установки для сжигания.

Задачи:

- проанализировать состав кислых стоков и технологии, применяемой для их утилизации;
- изучить существующую технологическую схему, обосновать способ модернизации реактора для сжигания;
- провести расчеты материального и теплового балансов;
- предложить технологический вариант оптимизации и провести расчет;
- сформулировать заключения по результатам ВКР.

1 Аналитическая часть

1.1 Состав кислых стоков производства капролактама и причины их образования

При производстве капролактама на разных стадиях образуются различные отходы производства, содержащих органические продукты, в том числе и так называемые «кислые стоки» [9]. 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% [27]. В таблице 1 отображен перечень органических кислот, которые содержатся в кислых стоках производства капролактама, исходя из их общего содержания.

Таблица 1 – Карбоновые кислоты в ВКСПК

Кислота	Содержание кислоты, %
Уксусная	6,88
Масляная	0,28
Валериановая	0,11
Капроновая	0,33
Гидроксикапроновая	3,24
Щавелевая	1,79
Янтарная	2,18
Глутаровая	9,41
Адипиновая	75,77

Из таблицы видно, что в кислых стоках практически весь процент содержания органических кислот занимает адипиновая кислота, её более 75% [6]. Это ценный побочный продукт, который можно использовать для дальнейшего органического синтеза, если найти способы выделения.

Кислые стоки производства капролактама содержат в себе органические и неорганические кислоты, аммиак, аминокислоты, фенолы, мочевины, сульфаты, нитраты и другие вещества.

Источником их образования являются побочные реакции, а также термическая деструкция и полимеризация целевых веществ в процессе разделения и очистки полупродуктов. Причиной образования кислых стоков является использование кислот и щелочей в процессе очистки сырья и обработки продуктов. Кроме того, кислые стоки образуются при использовании катализаторов на основе кислот в процессе синтеза капролактама.

Обычно отходы представляют собой многокомпонентные смеси, разделение которых на индивидуальные вещества связано с технологическими трудностями и часто оказывается экономически нецелесообразным. В таблице 2 приведен стандартный состав водно-кислого стока одной из стадий производства капролактама из бензола [10].

Таблица 2 – Характерный состав водно-кислого стока стадии окисления циклогексана

Вещество	Содержание, %
Циклогексанон	0,7-0,8
Циклогексанол	0,9-1
Моно- и дикарбоновые кислоты	16-18
Смолы	до 15
Вода	остальное

Анализируя таблицу, можно сказать, что почти весь состав – это вода, на втором месте – моно- и дикарбоновые кислоты, затем смолы и минимальное содержание органических веществ: циклогексанона и циклогексанола. Поэтому, кислые стоки производства капролактама чаще всего называют водно-кислыми, потому что они практически наполовину состоят из воды.

На производстве «КуйбышевАзот» был проведен анализ кислых стоков для установления точного состава, поступающих отходов производства из цехов №24 и №37. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Состав кислых стоков, поступающих в цех №23 на агрегаты сжигания

Наименование показателя	Единица измерения	Результат измерения	
		Цех №24	Цех №37
Внешний вид		проба черного цвета, мутная, содержит плохо осаждаемую взвесь	проба черного цвета, мутная, содержит плохо осаждаемую взвесь
Мутность	ЕМФ	1 530	270
Цветность	Градусы хром-кобальтовой шкалы	19 240	4 000
рН	Ед.	1,19	4,75
Химическое потребление кислорода (ХПК)	г О/дм ³	274	199
Трихлорэтилен (С ₂ НСl ₃)	г/дм ³	2,2	0,17
Циклогексанон (С ₆ Н ₁₀ О)	г/дм ³	0,21	0,27
Капролактам (С ₆ Н ₁₁ NO)	г/дм ³	24,6	17,1
Общее солесодержание	г/дм ³	61,4	29,3
Массовая концентрация ионов аммония (NH ₄ ⁺)	г/дм ³	7,1	6,2
Массовая концентрация сульфат-ионов (SO ₄ ²⁻)	г/дм ³	35,4	16,5
Массовая концентрация хлорид-ионов (Cl ⁻)	г/дм ³	0,13	0,04
Массовая концентрация кремнекислоты в пересчете на SiO ₂	г/дм ³	0,02	0,01

Анализируя таблицу, можно сделать вывод, что в составе большое общее солесодержание, в частности больше всего сульфат-ионов, а также остатков капролактама. При этом из цеха №24 поступают более загрязненные кислые стоки по сравнению со стоками из цеха №37.

1.2 Обзор технологий, применяемых для утилизации промышленных стоков

Промышленные сточные воды, включая агропромышленные стоки, имеют различный состав, в зависимости от типа промышленности и обрабатываемых материалов [21]. Некоторые сточные воды могут быть весьма насыщенными органическими соединениями, иметь высокую способность к биоразложению, иметь в основном неорганический состав или быть потенциально ингибирующими. Поэтому утилизация промышленных стоков является важной задачей для защиты окружающей среды [8].

Существует несколько технологий, которые используются для утилизации жидких промышленных стоков (ЖПС).

Биологическая очистка – это процесс, в котором живые организмы используются для разложения и удаления загрязняющих веществ из ЖПС. Эта технология основана на использовании бактерий и других микроорганизмов, которые могут обрабатывать определенные типы загрязнений. Биохимическое окисление происходит в природных или искусственно созданных условиях. В первом случае для этого используются почвы, проточные и замкнутые водоемы (например, реки и озера), во втором – специально построенные для очистки сооружения (биофильтры, аэротенки и так далее).

«Биологическая очистка сточных вод основана на способности, микроорганизмов использовать в качестве питательного субстрата, находящиеся в сточных водах органические вещества (кислоты, спирты, белки, углеводы и т.д.), которые являются для них источником углерода, а азот – из аммиака, нитратов, аминокислот и др.; фосфор и калий – из минеральных солей этих веществ. В процессе питания микроорганизмов происходит прирост их биомассы» [19].

«Процесс биологической очистки условно разделяют на две стадии (протекающие одновременно, но с различной скоростью): адсорбция из сточных вод тонкодисперсной и растворенной примеси органических и

неорганических веществ поверхностью тела микроорганизмов и разрушение адсорбированных веществ внутри клетки микроорганизмов при протекающих в ней биохимических процессах (окислении, восстановлений). Обе стадии наблюдаются как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Соответственно и микроорганизмы разделяются на две группы: аэробные и анаэробные» [19].

«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» [19].

«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» [19].

«Степень очистки воды в биоокислителях любого типа зависит от начальной концентрации поступающих на них сточных вод – поэтому предварительной их очистке следует уделять большое внимание» [19].

Проанализировав всю информацию о способе биологической очистки, можно сделать вывод о том, что данный метод не подходит для очистки любых сточных вод. Кроме того, промышленные стоки должны удовлетворять следующим требованиям: должны содержаться растворенные и коллоидные органические соединения; $pH = 7...8$ (допускается $6,5...9$); вода должна

содержать биогенные элементы (азот, фосфор и др.); $\text{БПК}_{20} \leq 1000$ мг/л; температура сточных вод 6-30 °С; в составе должны отсутствовать ядовитые вещества в концентрациях выше ПДК; общее солесодержание должно быть <10 мг/л. Конечно, в необходимых случаях для соблюдения этих требования промышленные бытовые стоки подвергаются дополнительной обработке, например, физико-химической, механической и так далее, для снижения БПК, изменения рН или охлаждения.

Физико-химическая очистка – это процесс, в котором используются различные методы физической и химической обработки для удаления загрязнений из ЖПС.

«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» [19].

«Методы коагуляции широко распространены для очистки сточных вод предприятий химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной, легкой, текстильной промышленности и др. Эффективность очистки зависит от вида и концентрации коллоидных частиц, степени дисперсности, наличия в сточной воде электролитов и других примесей, величины электрокинетического потенциала. Коагуляцией примесей воды является процесс укрупнения коллоидных и взвешенных частиц дисперсной системы, происходящий в результате взаимодействия и объединения в агрегаты, с последующим их отделением при осаждении» [19].

«Одним из способов интенсификации существующих технологий очистки сточных вод является использование флокулянтов. Они принадлежат

к классу линейных полимеров, для которых характерна цепочная форма макромолекул. Молекулярная масса флокулянтов находится в пределах от десятков тысяч до нескольких миллионов; длина цепочки, состоящей из ряда повторяющихся звеньев, составляет сотни нанометров» [19].

В качестве флокулянтов используют высокомолекулярные вещества, хорошо растворимые в воде. Например, крахмал, водорослевая крупка, активированная кремниевая кислота.

«Электрокоагуляция – это метод превращения примесей коллоидной степени дисперсности в грубодисперсное состояние, основывается он на множестве физикохимических процессов, протекающих в жидкости под воздействием электрического тока. В случае применения растворимых металлических электродов – электродный процесс сопровождается совокупностью электрохимических явлений и реакций, скорость которых, согласно законам электрохимической кинетики, определяется общим значением потенциала на границе металл – раствор, составом раствора и условиями диффузии компонентов или продуктов реакции в растворе» [19].

«Флотация получила распространение для очистки производственных сточных вод от жиров, масел, смол, синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ) и других примесей.

Сущность флотационной очистки состоит в том, что сточные воды искусственно насыщаются воздухом или газом, на поверхности пузырьков которого адсорбируются частицы загрязнений и всплывают вместе с ними на поверхность воды, откуда удаляются. Применяется для удаления взвешенных веществ, нефтепродуктов, жиров, асбеста, шерсти и др., плотность которых меньше плотности жидкости или близка к ней. Флотация эффективна после предварительного отстаивания и удаления плавающих и крупнодисперсных взвешенных веществ. Процесс осуществляется в специальных сооружениях, называемых флотаторами. После флотации сточные воды могут быть использованы в обороте на ряде операций или направляются на доочистку путем фильтрации» [19].

Кроме того, существует сорбционная очистка. Этот метод основан на поглощении загрязняющих веществ из сточных вод твердым телом или жидкостью. «Сорбционные методы, как правило, применяют для доочистки сточных вод от тяжелых металлов, основное количество которых уже удалено на стадиях предварительной обработки. Для широкой реализации сорбционного метода очистки стоков необходимы промышленно доступные, дешевые и легко регенерируемые или утилизируемые сорбенты. В настоящее время исследован широкий спектр сорбционных материалов, создаются новые типы селективных сорбентов, осуществляются технологический отбор и испытания сорбентов новых марок. Особое внимание уделяют поиску относительно дешевых сорбентов на основе природных материалов и отходов производства» [5].

Физико-химические методы очень разнообразны и имеют широкое применение в очистке промышленных сточных вод.

Мембранные технологии – это процессы, в которых используются мембраны для разделения жидкости на чистую и загрязненную составляющие. Эти технологии могут включать обратный осмос, ультрафильтрацию, микрофильтрацию и другие методы [22].

«Мембранные процессы разделения основаны на преимущественной проницаемости одного или нескольких компонентов жидкой, газовой смеси или коллоидной системы через разделительную перегородку – мембрану. Компоненты жидкой фазы, прошедшие через перегородку, называют пермеатом или фильтратом, а задержанные – концентратом. Движущей силой мембранных процессов является разность химических или электрохимических потенциалов по обе стороны перегородки» [5].

«Мембрана – это материал или устройство, который ведет себя как некий физико-химический барьер между двумя жидкими фазами и допускающий определенные обменные или диффузные процессы». В таблице 4 отображена классификация мембранных методов» [5].

Таблица 4 – Классификация мембран и мембранных методов [5]

Размер пор, мкм	Виды загрязнений	Молекулярная масса загрязнений	Метод
1-100	Механические взвеси	–	Механические методы (макрофльтрация)
0,1-1	Бактерии, коллоиды, взвеси	> 500 000	Микрофльтрация
0,002-0,1	Коллоиды, бактерии, вирусы, большие молекулы	10 000-500 000	Ультрафльтрация
0,002-0,001	Многочargedные ионы, молекулы, вирусы	300-10 000	Нанофльтрация
<0,0001	Ионы	<300	Обратный осмос

Мембранные методы являются одними из самых продуктивных. Преимущества данного метода: очищение воды без осаждения загрязнений на фильтре; качество фильтрации не зависит от температуры стоков и окружающей среды. Однако, недостатком является концентрационная поляризация, то есть образование концентрата загрязнений рядом с местом разделения, который приводит к ухудшению селективности и проницаемости перегородки.

Термическая обработка – это процесс, в котором ЖПС нагревают до высоких температур для удаления загрязнений. Эта технология может включать сжигание, пиролиз и другие методы [25].

«Для большой группы промышленных сточных вод применение типичных механических, биологических, физико-химических и других методов очистки зачастую не дает требуемых положительных результатов. Особенно затруднительна очистка стоков с большим спектром и высокой концентрацией органических и минеральных веществ. В таких случаях применяют термо-окислительные методы, суть которых заключается в окислении при повышенной температуре органических веществ до нетоксичных газообразных соединений. Сжигание же вод с минерализованными примесями может приводить к образованию твердого остатка или жидкого расплава» [5].

«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» [5].

Огневой метод – самый универсальный, надежный и эффективный из всех методов [23].

«Сточные воды в распыленном состоянии вводятся в высокотемпературную зону горения органического топлива. При этом вода полностью испаряется, токсические органические вещества, подвергаясь термическому окислению кислородом печной атмосферы, образуют нетоксичные продукты полного сгорания. Минеральные же примеси переходят в твердые или расплавленные частицы, которые улавливаются в пределах рабочей камеры и выводятся из нее в виде расплава или уносятся с дымовыми газами» [5].

Данный метод целесообразно использовать, если: небольшое количество сточных вод с высокотоксичными веществами и обезвреживание другими способами невозможно; необходимо извлечение ценных растворенных минеральных примесей; у предприятия имеются горючие производственные отходы, которые могут быть использованы в виде топлива.

«Метод жидкофазного окисления основан на окислении кислородом воздуха органических примесей стоков при повышенной температуре (до 350 °С) и давлении (2...28 МПа), которое обеспечивает нахождение воды в жидком состоянии. При высоких давлениях существенно возрастает растворимость кислорода в воде, а это способствует ускорению процесса окисления» [5].

Преимущества: меньший расход топлива и высокий КПД его использования, экономичный и универсальный метод, который можно совмещать с другими методами. Недостатки: высокая стоимость оборудования, образование накипи и повышенная коррозионная активность, неполное окисления некоторых химических веществ [24].

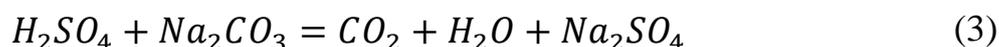
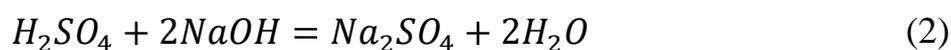
«Метод парофазного каталитического окисления заключается в каталитическом окислении органических примесей сточных вод при повышенной температуре в парогазовой фазе. Сточные воды направляют в выпарной аппарат, после которого водяной пар поступает в теплообменник для нагревания. Затем пары смешивают с горячим воздухом и направляют в контактный аппарат с катализатором, где происходит окисление органических веществ. Обезвреженная газовая смесь конденсируется и направляется обратно в производство. Пульпа из выпарного аппарата после обезвоживания направляется на сжигание. Для этих установок характерна достаточно высокая производительность по стокам и высокая степень их обезвреживания» [5].

Каждая из этих технологий имеет свои преимущества и ограничения, и выбор определенной методики зависит от типа загрязнения, объема стоков и других факторов. Важно выбрать правильный метод утилизации жидких промышленных стоков, чтобы минимизировать воздействие на окружающую среду и здоровье людей.

1.3 Выбор оптимальной технологии для утилизации кислых стоков

На предприятии «КуйбышевАзот» для утилизации кислых стоков используется метод термического обезвреживания. Кислые стоки сжигаются в огневом факеле вертикального циклонного реактора, в топочной камере.

Химизм процессов термического окисления кислого стока может быть выражен следующими уравнениями [1]:



Этот метод является наиболее оптимальным для данного вида стоков, потому что в них содержатся как органические кислоты, органические вещества (капролактамы), так и неорганические соли. При их окислительной обработке образуются CO_2 , H_2O (водяной пар), N_2 .

Однако, следует учесть и то, что удаление большего количества сульфата аммония (он образуется из-за ионов аммония и сульфат-ионов в составе кислых стоков) перед их сжиганием позволило бы снизить выбросы оксидов азота и серы в атмосферу [30].

Кислые стоки производства капролактама имеют сложный компонентный состав (органические вещества, неорганические вещества, смолы). Это затрудняет выделение из них каких-либо побочных продуктов. Также стоит отметить, что состав стоков изменяется по времени, так как кислый сток, уходящий на утилизацию, состоит из стоков отдельных стадий разных производств и, соответственно, идет из разных цехов.

2 Технологическая часть

2.1 Анализ существующей технологической схемы утилизации кислых стоков

Фрагмент схемы процесса сжигания кислых стоков представлен на рисунке 1.

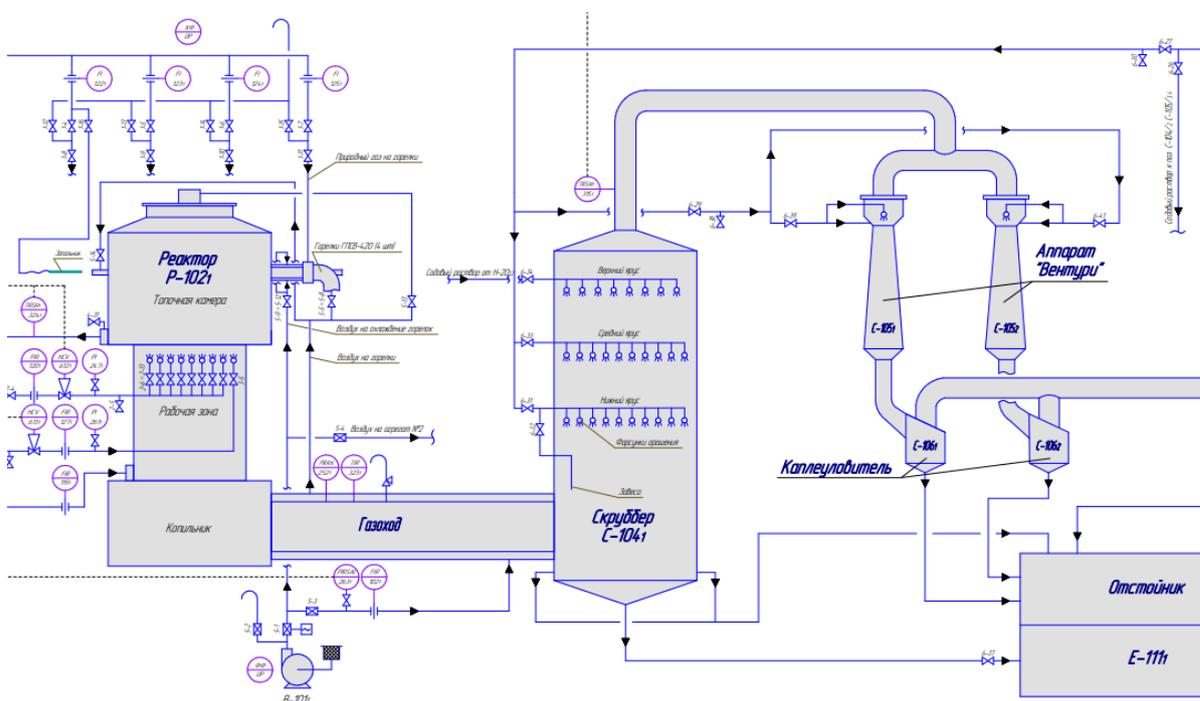


Рисунок 1 – Фрагмент процесса сжигания кислых стоков

«Переработка органических полупродуктов, кубовых остатков (Х-масла, спиртовая и гептановая фракция) и смол производится на 2-х агрегатах сжигания №1 и №2.

В состав агрегата сжигания входят циклонные реакторы типа ЭТХ-РСЦ-8 поз. Р-102/1,2, воздуходувки поз. В-101/1,2, скруббера поз. С-104/1,2, аппараты Вентури поз. С-105/1-4, каплеуловители поз. С-106/1-4, дымовые трубы поз. ДТ-115/1,2 и дымососы поз. МВ 107/1,2.

Термическое обезвреживание кислых стоков цехов производства капролактама и стоков производства полиамида осуществляется в вертикальных циклонных реакторах типа ЭТХ-РСЦ-8 поз. Р-102_{1,2} за счет тепла сгорания природного газа, при температуре 700-1100 °С.

Циклонный реактор поз. Р-102_{1,2} состоит из 3-х частей:

- топочной камеры;
- рабочей зоны;
- копильника.

Верхняя часть реактора поз. Р-102_{1,2} условно называется топочной камерой, она футерована изнутри огнеупорным кирпичом и предназначена для сжигания топливного газа.

В топочной камере в один ярус расположены горелки для газообразного топлива. Четыре горелки расположены тангенциально по отношению к внутреннему пространству топочной камеры. Оси рядом расположенных горелок в плоскости каждого яруса составляют между собой угол 90°.

В конструкции горелок использован периферийный способ подачи газа мелкими струями через 20 отверстий, равномерно расположенных по кольцевому сечению, перпендикулярно центральному потоку воздуха [15].

На воздухоподводящей трубе установлено смотровое окно, для визуального контроля пламени при розжиге горелок.

Сопла всех газовых горелок охлаждаются дополнительным потоком воздуха, поступающим затем в реактор поз. Р-102_{1,2} через кольцевой зазор между корпусом и обечайкой ствола горелки. Непосредственно под топочной камерой расположена рабочая зона цилиндрической формы, оборудованная водяной рубашкой охлаждения с расположенным в нижней части пережимом (диафрагмой охлаждаемой водой и уменьшающей сечение прохода дымовых газов).

В верхней части рабочей зоны установлено 8 центробежно-механических форсунок для подачи в реактор кислых стоков. Ниже рабочей

зоны расположен копильник. Копильник имеет цилиндрическую форму, изнутри футерован огнеупорным кирпичом.

Природный газ поступает на агрегаты сжигания №1 и № 2 из цехового газопровода после ГРУ с давлением 0,04-0,06 МПа (0,4-0,6 кгс/см²) на газовые горелки.

Общий расход природного газа на горелки реактора измеряется прибором поз. FIR-121/1, 2, а расходы на каждую горелку измеряются приборами поз. FI-122÷125/1,2 по месту. В газовые горелки и верхнюю часть топочной камеры подается подогретый воздух из общего коллектора после рубашки газохода, расход воздуха регистрируется прибором поз FIR-102/1,2, а давление воздуха на входе в реактор прибором поз. PIRAS1-263/1, 2.

Воздуходувки поз. В-101/1,2 работают по блочной или коллекторной схеме. Возможна работа одной воздуходувки на два реактора.

Х-масла подаются насосом поз. Н-2/1,2 в рабочую зону реактора и их расход регистрируется прибором поз. FIR-127/1,2.

Для сжигания кислых стоков применяются центробежные механические форсунки производительностью 1-1,5 м³/ч.

Кислые стоки поступают в форсунки на распыление с давлением не менее 0,8 МПа (8 кгс/см²). Расход стоков регистрируется прибором поз. FIR-120/1,2.

Для безопасного ведения технологического процесса предусмотрена предупредительная звуковая и световая сигнализация на ЦПУ и аварийные блокировки: по давлению природного газа, давлению воздуха, температуре парового конденсата на выходе с рубашки реактора.

Система блокировок отключается только при пуске установки и агрегатов в период набора давления природного газа до 0,4-0,6 кгс/см² на участке от отсекавателя до запорной арматуры перед реактором.

На трубопроводах газа и стоков перед реакторами установлены отсекатели, включенные в схему блокировок агрегатов.

При понижении давления газа до 0,03 МПа (0,3 кгс/см²) или воздуха до 5,88 кПа (600 мм. вод.ст) на реакторе срабатывает предупредительная сигнализация, а при давлении газа 0,01 МПа (0,1 кгс/см²) или давлении воздуха 3,92 кПа (400 мм. вод.ст.) происходит аварийное закрытие отсекаелей поз. HCV-611_{1,2}, HCV-612_{1,2}, HCV-613_{1,2} на линиях поступления природного газа и стоков в реакторы поз. P-102/_{1,2}.

В результате термического разложения кислых стоков образуются газообразные продукты - дымовые газы в виде углекислого газа, аммиака, водяных паров и продуктов неполного сгорания.

Дымовые газы поступают из реактора через газоход на охлаждение и очистку в нижнюю часть вертикального полого скруббера поз. C-104/_{1,2}.

Температура дымовых газов в газоходе регистрируется прибором поз. TIR-323/_{1,2}. Разрежение дымовых газов в газоходе регистрируется прибором поз. PIRAh1-252/_{1,2}, который сигнализирует повышение (понижение) давления дымовых газов.

Орошение скруббера поз. C-104/_{1,2}, осуществляется в противоточном режиме по отношению к дымовым газам, циркулирующим содовым раствором концентрацией не более 4-10 %, подаваемым центробежным насосом поз. H-112/_{1,2} из отстойников поз. E-111/_{1,2} в количестве 200-320 м³/ч в две зоны орошения:

- в среднюю и нижнюю зоны для создания плотного орошения очистки дымовых газов от пыли соды;
- в нижнюю зону на водяную завесу охлаждения дымовых газов в объеме скруббера.

Повышение температуры дымовых газов на выходе из скруббера регистрируется прибором поз. TIRSAh-315/_{1,2} и при достижении 140 °С сигнализируется, а при достижении температуры 180 °С происходит аварийное закрытие отсекаелей на линиях поступления газа, стоков в реактор поз. P-102/_{1,2}.

В верхнюю зону С-104_{1,2} подается содовый раствор с Е-19 насосами Н-20_{1,2}, для охлаждения стенок скруббера и для дополнительного поддержания рН в Е-111_{1,2} не менее 8.

Упаренный раствор соды выводится из нижней части скруббера поз. С-104/1,2 и поступает в правую секцию отстойника поз. Е-111/1,2, откуда необходимое количество подается насосом поз. Н-112/1,2. на орошение скруббера.

Дымовые газы из скруббера поз. С-104/1,2 направляются в два параллельно установленные скруббера Вентури поз. С-105/1,2,3,4.

Скруббера Вентури поз. С-105/1,2,3,4. предназначены для создания разрежения по газовому тракту, а также дополнительной очистки дымовых газов от пыли соды с дальнейшим их охлаждением. В конфузоре каждой трубы установлены сопла с механическими распылителями.

Раствор соды в форсунки скрубберов «Вентури» подается насосом поз. Н-112/1,2. в количестве не менее 100 м³/ч. Из скрубберов «Вентури» дымовые газы и раствор соды направляются в два вертикальных циклонных каплеуловителя поз. С-106/1-4, где содовый раствор сепарируется от газов и самотеком выводится в левую по ходу секцию отстойника поз. Е-111/1,2. Из отстойника поз. Е-111/1,2 раствор соды насосом Н-112/1,2 возвращается на орошение скруббера «Вентури».

рН циркуляционного раствора соды поддерживается за счет подачи этого раствора концентрацией 2-5% на всас насосов поз. Н-112/1,2, из емкости поз. Е-19 агрегата сжигания № 5 или из емкости поз. Е-22 агрегатов сжигания № 6 и №7.

При понижении рН циркуляционного раствора соды до 8,0 срабатывает световая и звуковая сигнализация на центральном пульте управления.

В состав агрегата сжигания №1 и №2, кроме того, входят мельничные вентиляторы поз. МВ-107/1,2, предназначенные для поддержания разрежения дымовых газов на выходе из реактора в пределах $\pm 0,245$ кПа (± 25

мм. вод.ст.). Технологическая схема предусматривает работу агрегатов сжигания № 1 и №2 без мельничного вентилятора поз. МВ-107/1,2 по байпасу.

Подпитка систем орошения скрубберов поз. С-104/1,2, и скрубберов «Вентури» производится автоматически или вручную паровым конденсатом из заводской сети по уровню раствора соды в отстойнике поз. Е-111/1,2.

Раствор соды, поступающий от сальников насосов поз. Н-112/1,2, направляется в емкость поз. Е-117, откуда автоматически по уровню погружным насосом поз. Н-117 откачивается на всас насосов поз. Н-112/1,2.

Очищенные дымовые газы отводятся из верхних частей каплеуловителей поз. С-106/1-4 и сбрасываются в атмосферу через дымовую трубу поз. ДТ-115/1,2.

Паровой конденсат на охлаждение рубашек реактора из емкости поз. Е-201 насосом поз. Н-203/1,2 подается в теплообменник поз. Т-207/1-3, где охлаждается оборотной водой до температуры не более 60 °С и далее подается в реактор Р- 102/1,2.

Нагретая до температуры не более 80°С вода из рубашек реактора возвращается в емкость поз. Е-201. Повышение температуры охлаждаемой воды на выходе из рубашек реактора до 80 °С сигнализируется, а при достижении температуры 90 °С происходит аварийное закрытие отсекаелей на линиях поступления природного газа, подачи кислых стоков и подачи «Х»-масла в реактор поз. Р-102/1,2.

Количество парового конденсата, подаваемого на каждый реактор, измеряется и регистрируется. При понижении общего расхода охлаждающей воды из рубашки реакторов до 340 м³/ч автоматически включается резервный насос поз. Н-203/1,2.

Уровень в емкости поз. Е-201 поддерживается автоматически или вручную подачей парового конденсата из общезаводской сети» [16].

Данная технология сжигания кислых стоков используется в Цехе № 23, однако имеет свои недостатки в дальнейшем использовании циркуляционного содового раствора. Так, попадание механических примесей (зола), которые

имеют различную дисперсность, плотность, а, следовательно, скорость осаждаемости, негативно скажется на свойствах активного ила (увеличение зольности) и работу аэрационной системы.

В целом, кратко схема сжигания будет звучать так: кислые стоки подаются в камеру для сжигания, где циркулирует содовый раствор, который насыщается примесями (в частности, солями), а также сажей (потому что углекислый газ переходит в карбонатную часть). Далее содовый раствор необходимо подавать на аэротенки-нитрификаторы, однако, наличие в нем частиц сажи усложняет данный процесс, потому что они мешают и влияют на свойства активного ила и работу аэрационной системы. Поэтому, необходима модернизация данного процесса, чтобы всё сжигалось полностью или частично и не образовывалось никаких дополнительных частиц (сажи), мешающих дальнейшим процессам утилизации отходов.

Такая проблема существует именно с утилизацией кислых стоков. Щелочные стоки перерабатываются в техническую соду, а кислые просто сжигаются и их невозможно переработать, чтобы использовать в дальнейшем, например, для продажи или изготовления новой продукции.

Можно сделать вывод, что нарушаются общие технологические параметры работы установки для сжигания.

2.2 Обоснование способа модернизации реактора

В процессе сжигания кислых стоков, для улавливания загрязняющих веществ, подается содовый раствор, часть которого затем отводится из печи сгорания.

Циркуляционный содовый раствор цеха № 23 относится к категории щелочных концентрированных сточных вод (СВ) не постоянного солевого состава и соотношений загрязняющих компонентов. Степень минерализации может достигать 17%, при этом основными щелочными компонентами являются карбонат и бикарбонат натрия, на их долю приходится 60-70%,

солевым компонентом – сульфат натрия, на его долю 20-30%. Данные стоки могут содержать примеси органических продуктов, бихроматная окисляемость/химическое потребление кислорода (ХПК) может составлять 8100 мгО/дм³.

Все пробы циркуляционного содового раствора, взятые для анализа, были сильно мутными, содержали нерастворимые примеси чёрного цвета, имели температуру более 60⁰С. Концентрация нерастворимых примесей (зола) изменялась от 100 до 760 мг/дм³. Они образовывали тонкодисперсную суспензию и после длительного 2-х суточного отстаивания в состоянии покоя осаждались частично. Результаты обследования физико-химического состава раствора представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты обследования физико-химического состава ЦСР

Наименование контролируемого показателя	Результат измерения				
	21.04.18 г	24.05.18 г	25.05.18 г	28.05.18 г	29.05.18 г
рН, ед.	9,4	9,6	9,7	9,9	9,6
Бихроматная окисляемость/химическое потребление кислорода (ХПК), мгО/дм ³	8100	-	508	305	1620
Взвешенные вещества, мг/дм ³	-	-	100	760	240
Солесодержание, г/дм ³	170	-	90	60	70
Массовая концентрация ионов аммония (NH ₄ ⁺), мг/дм ³	1 600	760	15	21	5
Массовая концентрация сульфат ионов (SO ₄ ²⁻), мг/дм ³	50 500	10 000	12 200	5 800	8 400
Массовая концентрация карбонат ионов (CO ₃ ²⁻), мг/дм ³ /мг-экв/дм ³	15 800 / 530	5 000 / 170	17 100 / 570	15 700 / 520	18 100 / 600

Продолжение таблицы 5

Наименование контролируемого показателя	Результат измерения				
	21.04.18 г	24.05.18 г	25.05.18 г	28.05.18 г	29.05.18 г
Массовая концентрация бикарбонат ионов (HCO_3^-), мг/дм ³ /мг-экв/дм ³	28 300 / 460	12 000 / 200	17 800 / 290	16 000 / 260	18 400 / 300
Массовая концентрация ионов натрия (Na^+), мг/дм ³	58 900	-	26 500	21 600	25 600
Массовая концентрация хлорид ионов (Cl^-), мг/дм ³	1 100	-	1 650	1 400	1 100
Массовая концентрация капролактама, мг/дм ³	-	-	8	12	54

Были предприняты попытки изменения схемы утилизации содового раствора и подавать его в цех №39 по линии в азротенк-нитрификатор.

Основные процессы биологических сооружений направлены на удаление из сточных вод неорганического азота. Удаление азота происходит по цепочке: нитрификация аммонийного азота до нитритов, затем до нитратов с последующей денитрификацией до азота газообразного.

Были рассмотрены отрицательные последствия этого:

- избыточное количество щелочи в циркуляционном содовом растворе в виде карбонатов и бикарбонатов натрия приведет к дисбалансу pH среды в нитрификаторе, а это повлияет на активность нитрифицирующих бактерий;

- к снижению эффективности процессов нитрификации будет приводить увеличение количества органических продуктов, т.е. органического углерода. При осуществлении процесса нитрификации в одном сооружении с окислением органических загрязнений рекомендуется увеличение продолжительности очистки или снижение органической нагрузки;

- поступление ЦСР приведет к повышению температуры стоков, особенно в летний период;
- попадание механических примесей (золы), которые имеют различную дисперсность, плотность, а, следовательно, скорость осаждаемости, негативно скажется на свойствах активного ила (увеличение зольности) и работу аэрационной системы);
- высокие концентрации сульфат-ионов и хлорид-ионов приведет к повышению общего солесодержания очищенных стоков. Повышенное солесодержание очищаемых стоков снижает растворимость кислорода, а это негативно влияет на процессы нитрификации.

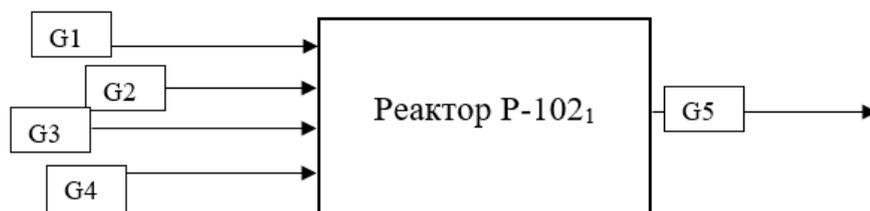
Можно сделать вывод, что циркуляционный содовый раствор цеха № 23 – это высококонцентрированный щелочной сток не стабильного состава, поэтому требуется усреднение раствора, очистка от механических примесей (в том числе большого содержания золы).

Таким образом, трудности в утилизации кислых стоков таким методом заключаются в том, что частицы сажи, которые образуются в печи при сжигании, из-за своей мелкой дисперсности практически не оседают и остаются взвесью в растворе. Это приведет к тому, что они будут попадать в аэротенк-нитрификатор и влиять на биоценоз активного ила и систему подачи воздуха в аэротенки. Тем самым затрудняется процесс нитрификации кислых стоков и проводить данную технологию нецелесообразно.

В ходе работы установлено, что для уменьшения образования количества частиц сажи необходимо увеличить температуру подачи кислых стоков, то есть предварительно их нагреть для лучшего сжигания в дальнейшем [18].

2.3 Материальный баланс агрегата сжигания

Схема материальных потоков представлена на рисунке 2 [13].



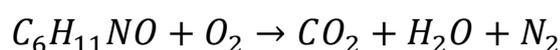
G1 – природный газ, G2 – воздух, G3 – кислые стоки, G4 – кубовые остатки, G5 – отходящие газы реакторов термического разложения кислых стоков

Рисунок 2 – Схема материального баланса

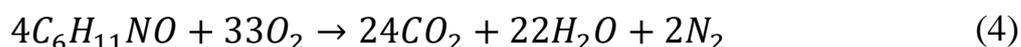
При составлении материального баланса учитываются: нормы прихода и расхода сырья, материалов и энергоресурсов, необходимые для данной стадии термического разложения кислых стоков [11].

Составляем основные уравнения реакций всех веществ, которые участвуют в термическом разложении.

Разложение капролактама происходит по реакции, отображенной ниже:



Расставляем коэффициенты и проверяем баланс по молярной массе:



$$M(4C_6H_{11}NO) = 452 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(33O_2) = 1056 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(24CO_2) = 1056 \text{ кмоль/ч}$$

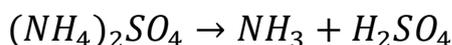
$$M(22H_2O) = 396 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(2N_2) = 56 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(2C_6H_{11}NO + 10,5O) = 1508 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(12CO + 11H_2O + N_2) = 1508 \text{ кмоль/ч}$$

Сгорание (окисление) сульфата аммония:



Расставляем коэффициенты и проверяем баланс по молярной массе:



$$M((NH_4)_2SO_4) = 132 \text{ кг/кмоль}$$

$$M(2NH_3) = 34 \text{ кг/кмоль}$$

$$M(H_2SO_4) = 98 \text{ кг/кмоль}$$

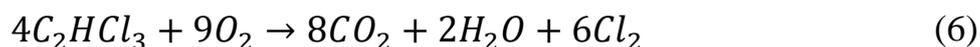
$$M((NH_4)_2SO_4 + O_2) = 132 \text{ кг/кмоль}$$

$$M(SO_2 + 4H_2O + N_2) = 132 \text{ кг/кмоль}$$

Окисление трихлорэтилена [28]:



Расставляем коэффициенты и проверяем баланс по молярной массе:



$$M(4C_2HCl_3) = 526 \text{ кг/кмоль}$$

$$M(9O_2) = 288 \text{ кг/кмоль}$$

$$M(8CO_2) = 352 \text{ кг/кмоль}$$

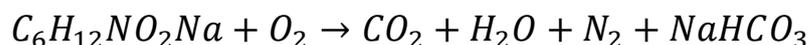
$$M(2H_2O) = 36 \text{ кг/кмоль}$$

$$M(6Cl_2) = 426 \text{ кг/кмоль}$$

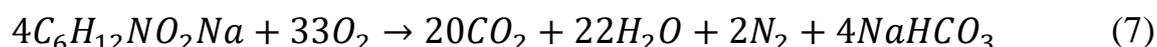
$$M(2C_2HCl_3 + 4,5O_2) = 814 \text{ кг/кмоль}$$

$$M(4CO_2 + H_2O + 3Cl_2) = 814 \text{ кг/кмоль}$$

Сгорание аминокaproната натрия [29]:



Расставляем коэффициенты и проверяем баланс:



$$M(4C_6H_{12}NO_2Na) = 612 \text{ кг/кмоль}$$

$$M(33O_2) = 1056 \text{ кг/кмоль}$$

$$M(20CO_2) = 880 \text{ кг/кмоль}$$

$$M(22H_2O) = 396 \text{ кг/кмоль}$$

$$M(2N_2) = 56 \text{ кг/кмоль}$$

$$M(4NaHCO_3) = 336 \text{ кг/кмоль}$$

$$M(4C_6H_{12}NO_2Na + 33O_2) = 1668 \text{ кг/кмоль}$$

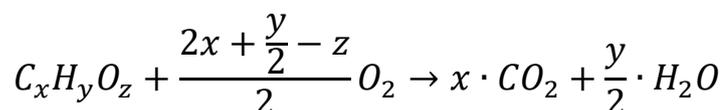
$$M(20CO_2 + 22H_2O + 2N_2 + 4NaHCO_3) = 1668 \text{ кг/кмоль}$$

Разложение свободной щелочи:

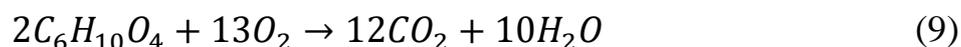


Аналогично, проверили баланс по молярной массе и убедились в правильности уравнения.

Сгорание органических кислот [26]:

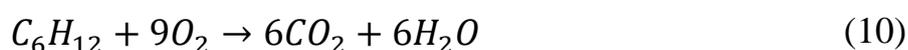


За основную органическую кислоту возьмем адипиновую, так как её содержание в водно-кислых стоках самое большое.



Аналогично, проверили баланс по молярной массе и убедились в правильности уравнения.

Сгорание (окисление) циклогексана:



Проверяем баланс по молекулярной массе:

$$M(C_6H_{12}) = 84 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(9O_2) = 288 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(6CO_2) = 264 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(6H_2O) = 108 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(C_6H_{12} + 9O_2) = 372 \text{ кмоль/ч}$$

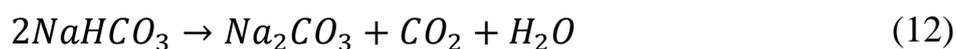
$$M(6CO_2 + 6H_2O) = 372 \text{ кмоль/ч}$$

Кроме того, необходимо учесть побочные реакции, которые проходят в процессе. Так, аммиак сгорает по уравнению:



Проверили материальный баланс по уравнению и убедились в правильности.

Образование кальцинированной соды происходит по уравнению:



Проверяем баланс по молекулярной массе:

$$M(2NaHCO_3) = 168 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(Na_2CO_3) = 106 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(CO_2) = 44 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(H_2O) = 18 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(2NaHCO_3) = 168 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O) = 168 \text{ кмоль/ч}$$

Еще одна дополнительная реакция:



Проверили материальный баланс по уравнению и убедились в правильности.

Сгорание (окисление) природного газа:



Аналогично, уравнили уравнение и убедились в правильности.

Расчет по уравнениям реакции. Количества прореагировавших веществ и образовавшихся продуктов:

Прореагировало в ходе термического разложения 267 кг/ч капролактама. Теперь нужно найти мольный расход капролактама:

$$F(C_6H_{11}NO) = \frac{G}{M} = \frac{267}{113} = 2,36 \text{ кмоль/ч}, \quad (15)$$

где F – мольный расход, кмоль/ч;

G – массовый расход, кг/ч;

M – молярная масса вещества, кг/кмоль.

По реакции термического разложения капролактама (4) израсходовалось кислорода:

$$0,25 \cdot 33 \cdot 2,36 \text{ кмоль/ч} = 19,47 \text{ кмоль/ч}$$

Образовалось оксида углерода (CO_2):

$$0,25 \cdot 24 \cdot 2,36 \text{ кмоль/ч} = 14,16 \text{ кмоль/ч}$$

Образовалось водяного пара (H_2O):

$$0,25 \cdot 22 \cdot 2,36 \text{ кмоль/ч} = 12,98 \text{ кмоль/ч}$$

Образовалось азота (N_2):

$$0,25 \cdot 2 \cdot 2,36 = 1,18 \text{ кмоль/ч}$$

По реакции (5) разложилось:

$$F((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = \frac{G}{M} = \frac{135}{132} = 1,02 \text{ кмоль/ч}$$

При этом, образовалось количество H_2SO_4 :

$$1 \cdot 1,02 = 1,02 \text{ кмоль/ч,}$$

количество аммиака:

$$2 \cdot 1,02 = 2,04 \text{ кмоль/ч.}$$

Количество разложившегося трихлорэтилена:

$$F(C_2HCl_3) = \frac{G}{M} = \frac{5}{131,5} = 0,038 \text{ кмоль/ч}$$

На это было израсходовано следующее количество кислорода:

$$0,25 \cdot 9 \cdot 0,038 = 0,0475 \text{ кмоль/ч}$$

При этом образовалось оксида углерода:

$$0,25 \cdot 8 \cdot 0,038 = 0,076 \text{ кмоль/ч,}$$

водяного пара:

$$0,25 \cdot 2 \cdot 0,038 = 0,019 \text{ кмоль/ч,}$$

хлора (Cl₂):

$$0,25 \cdot 6 \cdot 0,038 = 0,057 \text{ кмоль/ч.}$$

Количество разложившегося аминакапроната натрия:

$$F(C_6H_{12}NO_2Na) = \frac{G}{M} = \frac{545}{153} = 3,56 \text{ кмоль/ч}$$

На это израсходовалось количество кислорода:

$$0,25 \cdot 33 \cdot 3,56 = 29,37 \text{ кмоль/ч}$$

При этом образовалось углекислого газа:

$$0,25 \cdot 20 \cdot 3,56 = 17,80 \text{ кмоль/ч,}$$

водяного пара:

$$0,25 \cdot 22 \cdot 3,56 = 19,58 \text{ кмоль/ч,}$$

азота:

$$0,25 \cdot 2 \cdot 3,56 = 1,78 \text{ кмоль/ч,}$$

NaHCO_3 :

$$0,25 \cdot 4 \cdot 3,56 = 3,56 \text{ кмоль/ч.}$$

По реакции (8) разложилось:

$$F(\text{NaOH}) = \frac{G}{M} = \frac{13}{40} = 0,325 \text{ кмоль/ч}$$

При этом образовалось Na_2O :

$$0,5 \cdot 0,325 = 0,16 \text{ кмоль/ч,}$$

водяного пара:

$$0,5 \cdot 0,325 = 0,16 \text{ кмоль/ч.}$$

По реакции (9) разложилось адипиновой кислоты:

$$F(C_6H_{10}O_4) = \frac{157}{146} = 3,13 \text{ кмоль/ч}$$

При этом израсходовалось кислорода:

$$0,5 \cdot 13 \cdot 3,13 = 20,345 \text{ кмоль/ч}$$

Образовалось углекислого газа:

$$0,5 \cdot 12 \cdot 3,13 = 18,78 \text{ кмоль/ч,}$$

водяного пара:

$$0,5 \cdot 10 \cdot 3,13 = 15,65 \text{ кмоль/ч}$$

По реакции (10) разложилось циклогексана:

$$F(C_6H_{12}) = \frac{G}{M} = \frac{0,53}{84} = 0,0063 \text{ кмоль/ч}$$

При этом израсходовалось количество кислорода:

$$9 \cdot 0,0063 \text{ кмоль/ч} = 0,057 \text{ кмоль/ч}$$

Образовалось углекислого газа:

$$6 \cdot 0,0063 \text{ кмоль/ч} = 0,038 \text{ кмоль/ч,}$$

водяного пара:

$$6 \cdot 0,0063 \text{ кмоль/ч} = 0,038 \text{ кмоль/ч.}$$

По реакции (11) весь аммиак сгорел:

$$F(NH_3) = 2,04 \text{ кмоль/ч}$$

При этом было израсходовано кислорода:

$$0,25 \cdot 3 \cdot 2,04 = 1,53 \text{ кмоль/ч,}$$

образовалось азота:

$$0,25 \cdot 2 \cdot 2,04 = 1,02 \text{ кмоль/ч,}$$

образовалось воды:

$$0,25 \cdot 6 \cdot 2,04 = 3,06 \text{ кмоль/ч}$$

По реакции (12) из гидрокарбоната натрия образуется кальцинированная сода, при этом разложилось гидрокарбоната натрия:

$$F = 3,56 \text{ кмоль/ч}$$

Образовалось в ходе реакции (12) кальцинированной соды:

$$0,5 \cdot 3,56 = 1,78 \text{ кмоль/ч}$$

углекислого газа: 1,78 кмоль/ч; водяного пара: 1,78 кмоль/ч.

По реакции (13) всё количество Na_2O израсходуется на реакцию образования кальцинированной соды:

$$F = 0,16 \text{ кмоль/ч}$$

Отсюда израсходуется углекислого газа также 0,16 кмоль/ч и образуется соды 0,16 кмоль/ч.

По реакции (14) природный газ сгорает:

$$F = \frac{G}{M} = \frac{2105}{16} = 131,5625 \text{ кмоль/ч}$$

Отсюда израсходуется кислорода 263,125 кмоль/ч; образуется углекислого газа 131,5625 кмоль/ч и воды 263,125 кмоль/ч.

Теперь необходимо посчитать суммарное количество всех образовавшихся веществ по отдельности и перевести из кмоль/ч в кг/ч по формуле:

$$G = F \cdot M \quad (16)$$

Всего образовалось водяного пара (учтем, что дополнительно в составе вода в количестве 9007,47 кг/ч или 500,42 кмоль/ч):

$$\begin{aligned} &500,42 + 12,98 + 0,019 + 19,58 + 0,16 + 15,65 + 0,038 + 3,06 + \\ &\quad + 1,78 + 263,125 = 816,81 \text{ кмоль/ч} \\ &G = F \cdot M = 816,81 \cdot 18 = 14702,59 \text{ кг/ч.} \end{aligned}$$

Всего осталось кислорода:

Поступило O_2 в количестве 13046 кг/ч. Отсюда, мольный расход:

$$F(O_2) = \frac{G}{M} = \frac{13046}{32} = 407,69 \text{ кмоль/ч}$$

Осталось (количество поступившего – количество израсходованного):

$$407,69 - 19,47 - 0,0855 - 29,37 - 20,345 - 0,057 - 1,53 - \\ -263,125 = 73,71 \text{ кмоль/ч}$$

$$G = F \cdot M = 73,71 \cdot 32 = 2358,72 \text{ кг/ч}$$

Всего образовалось углекислого газа:

$$14,16 + 0,076 + 17,80 + 18,78 + 0,038 + 1,78 - 0,16 + \\ +131,5625 = 184,30 \text{ кмоль/ч}$$

$$G = F \cdot M = 184,30 \cdot 44 = 8109,2 \text{ кг/ч}$$

Всего образовалось азота (учитываем, что изначально подается еще 43433 кг/ч = 1551,18 кмоль/ч)

$$1551,18 + 1,18 + 1,78 + 1,02 = 1555,16 \text{ кмоль/ч}$$

$$G = F \cdot M = 1555,16 \cdot 28 = 43544,48 \text{ кг/ч}$$

Всего образовалось кальцинированной соды из двух уравнений:

$$1,78 + 0,016 = 1,796 \text{ кмоль/ч}$$

$$G = 1,796 \cdot 106 = 190,40 \text{ кг/ч}$$

Составим таблицу материального баланса (таблица 6).

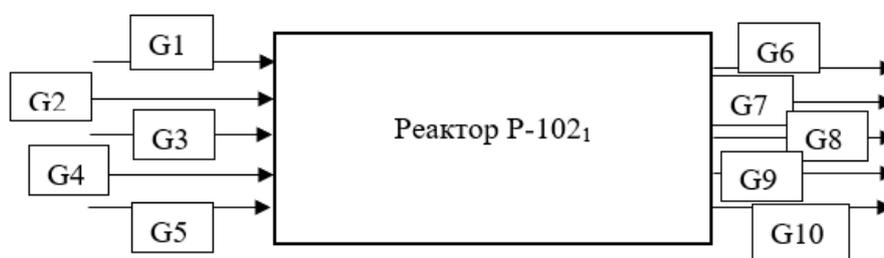
Таблица 6 – Материальный баланс агрегата сжигания кислых стоков

Приход			Расход		
Статьи расхода	кг/ч	% вес	Статьи расхода	кг/ч	% вес
Стадия термического разложения кислых стоков					
Природный газ	2105	100	Отходящие газы реакторов термического разложения кислых стоков		
Воздух:			а) кислород	2358,72	3,42
а) кислород	13046	23,1	б) азот	43544,40	63,08
б) азот	43433	76,9	в) углекислый газ	8109,20	11,75
Итого:	56479	100	г) оксид серы	100	0,14
Кислые стоки:			д) хлор	4,05	0,01
а) капролактан	267	2,63	е) кальцинированная сода	205,64	0,30
б) сульфат аммония	135	1,33	ж) водяной пар	14702,59	21,30
в) трихлорэтилен	5	0,05	Всего:	69026	100
г) аминокaproнат натрия и продукты разложения	545	5,38			
д) свободная щелочь	13	0,13			
е) органические кислоты	157	1,55			
ж) циклогексан	0,53	0,005			
з) вода	9007,47	88,925			
Итого:	10130	100			
Кубовые остатки (Х-масла, гептановая и спиртовая фракция)	312	100			
Всего:	69026				

По таблице можно сделать вывод, что основными составляющими отходящих газов являются азот, углекислый газ и вода (водяной пар). В ходе расчета материального баланса установлено, что для сжигания необходимо подавать 2100 кг/ч природного газа.

2.4 Тепловой баланс агрегата сжигания

Схема тепловых потоков агрегата сжигания изображена на рисунке 3 [14].



G1 – тепловой эффект от сгорания кислых стоков, G2 – от сгорания природного газа, G3 – физическое тепло кислых стоков, G4 – физическое тепло воздуха, G5 – физическое тепло природного газа; G6 – испарение воды в кислых стоках, G7 – нагрев воды в кислых стоках, G8 – нагрев воздуха до температуры начала реакции, G9 – тепло дымовых газов, G10 – тепловые потери в окружающую среду

Рисунок 3 – Схема тепловых потоков агрегата сжигания

Исходные данные: начальная температура реакции = 40 °С, конечная температура реакции = 1000 °С. Подается для сжигания: 2105 кг/ч природного газа. Остальные данные взяты из материального баланса, который рассчитан выше. Все значения стандартных энтальпий образования и теплоемкостей взяты из справочников [2], [4].

Расчет приходной части.

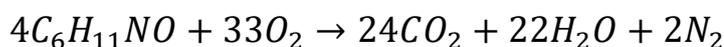
Найдем количество энергии, которое приходится на роль каждого вещества по формуле:

$$\Delta H = \sum n \cdot \Delta H_{\text{прод}}^0 - \sum n \cdot \Delta H_{\text{реакт}}^0, \quad (17)$$

где ΔH^0 – стандартные энтальпии образования продуктов реакции и реагентов, соответственно

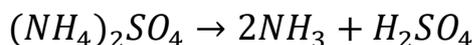
Все значения для расчетов взяты из справочников с термодинамическими константами [2], [4].

Найдем энтальпию реакции разложения капролактама:



$$\begin{aligned} \Delta H(1) &= (24 \cdot (-393,51) + 22 \cdot (-241,81) + 2 \cdot 0) - (4 \cdot (-269,63) + 33 \cdot 0) \\ &= -13\,685,76 \text{ кДж} \\ &-13\,685,76 : 4 = -3421,44 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Энтальпию реакции окисления сульфата аммония:



$$\Delta H(2) = (2 \cdot (-45,94) + (-813,99)) - (-1180,31) = 274,44 \text{ кДж}$$

Энтальпию реакции окисления трихлорэтилена:



$$\begin{aligned} \Delta H(3) &= (8 \cdot (-393,51) + 2 \cdot (-241,81) + 6 \cdot 0) - (4 \cdot (-7,53) + 9 \cdot 0) \\ &= -3601,58 \text{ кДж} \\ &-3601,58 : 4 = -900,395 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Энтальпию реакции сгорания аминокaproната натрия



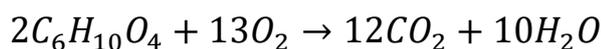
$$\begin{aligned}\Delta H(4) &= (20 \cdot (-393,51) + 22 \cdot (-241,81) + 2 \cdot 0 + 4 \cdot (-947,30)) \\ &\quad - (4 \cdot (-350,075)) = -15578,92 \text{ кДж} \\ &\quad -15578,93 : 1 = -15578,93 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

Энтальпию реакции разложения свободной щелочи:



$$\begin{aligned}\Delta H(5) &= ((-417,98) + (-241,81)) - (2 \cdot (-426,35)) = 192,91 \text{ кДж} \\ &\quad 192,91 : 2 = 96,455 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

Энтальпию сгорания адипиновой кислоты:



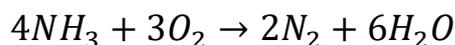
$$\begin{aligned}\Delta H(6) &= (12 \cdot (-393,51) + 10 \cdot (-241,81)) - (2 \cdot (-989,52) + 13 \cdot 0) \\ &= -5161,18 \text{ кДж} \\ &\quad -5161,18 : 2 = -2580,59 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

Энтальпию реакции окисления циклогексана:



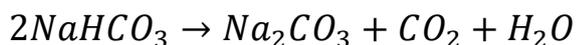
$$\begin{aligned}\Delta H(7) &= (6 \cdot (-393,51) + 6 \cdot (-241,81)) - (-156,23) \\ &= -3655,69 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

Энтальпию реакции сгорания аммиака:

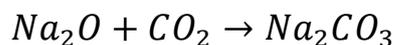


$$\begin{aligned}\Delta H(8) &= (6 \cdot (-241,81)) - (2 \cdot (-45,94)) = -1440,98 \text{ кДж} \\ &\quad -1440,98 : 4 = -360,245 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

Энтальпию образования кальцинированной соды по двум реакциям:

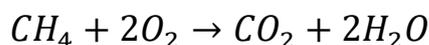


$$\begin{aligned}\Delta H(9) &= ((-1130,80) + (-393,51) + (-241,81)) - (2 \cdot (-947,30)) \\ &= 126,48 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$



$$\Delta H(10) = (-1130,80) - ((-417,98) + (-393,51)) = -319,31 \text{ кДж/моль}$$

Энтальпию сгорания природного газа по формуле:



$$\Delta H(11) = ((-393,51) + (2 \cdot (-241,81))) - (-74,85) = -802,28 \text{ кДж/моль}$$

Найдем суммарное тепло от разложения для каждой реакции [17].

Для этого используем значения, полученные выше при расчетах по формуле (15).

Для реакции разложения капролактама по формуле:

$$\begin{aligned}F(C_6H_{11}NO) \cdot \Delta H(1) &= 2,36 \text{ моль/ч} \cdot 10^3 \cdot (-3421,44 \text{ кДж/моль}) \\ &= 8074,60 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч}\end{aligned}$$

Для реакции окисления сульфата аммония:

$$\begin{aligned}F((NH_4)_2SO_4) \cdot \Delta H(2) &= 1,02 \text{ моль/ч} \cdot 10^3 \cdot 274,44 \text{ кДж/моль} \\ &= 279,93 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч}\end{aligned}$$

Для реакции трихлорэтилена:

$$\begin{aligned} F(C_2HCl_3) \cdot \Delta H(3) &= 0,038 \text{ моль/ч} \cdot 10^3 \cdot (-900,395 \text{ кДж/моль}) \\ &= 34,22 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Для реакции аминокaproната натрия:

$$\begin{aligned} F(C_6H_{12}NO_2Na) \cdot \Delta H(4) &= 3,56 \text{ моль/ч} \cdot 10^3 \cdot (-15578,92 \text{ кДж/моль}) \\ &= 55460,96 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Для реакции разложения свободной щелочи:

$$\begin{aligned} F(NaOH) \cdot \Delta H(5) &= 0,325 \text{ моль/ч} \cdot 10^3 \cdot 96,455 \text{ кДж/моль} \\ &= 31,35 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

По реакции разложения адипиновой кислоты:

$$\begin{aligned} F(C_6H_{10}O_4) \cdot \Delta H(6) &= 3,13 \text{ моль/ч} \cdot 10^3 \cdot (-2580,59 \text{ кДж/моль}) \\ &= 8077,25 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

По реакции разложения циклогексана:

$$\begin{aligned} F(C_6H_{12}) \cdot \Delta H(7) &= 0,0063 \text{ моль/ч} \cdot 10^3 \cdot (-3655,69 \text{ кДж/моль}) \\ &= 23,03 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Для реакции разложения аммиака:

$$\begin{aligned} F(NH_3) \cdot \Delta H(8) &= 2,04 \text{ моль/ч} \cdot 10^3 \cdot (-360,245 \text{ кДж/моль}) \\ &= 734,90 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

По реакциям образования кальцинированной соды:

$$F(Na_2CO_3) \cdot \Delta H(9) = 1,78 \text{ моль/ч} \cdot 10^3 \cdot 126,48 \text{ кДж/моль}$$

$$= 225,13 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч}$$

$$F(Na_2CO_3) \cdot \Delta H(10) = 0,16 \text{ моль/ч} \cdot 10^3 \cdot (-319,31 \text{ кДж/моль})$$

$$= 51,09 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч}$$

По реакции сгорания природного газа:

$$F(CH_4) \cdot \Delta H(11) = 131,5625 \text{ моль/ч} \cdot 10^3 \cdot (-802,28 \text{ кДж/моль})$$

$$= 105549,96 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч}$$

Итого, суммарный тепловой эффект от сгорания кислых стоков равен 72 992 460 кДж/ч.

Рассчитаем физическое тепло от кислых стоков по формуле:

$$Q = G \cdot C_p \cdot T_{\text{нач}} \quad (18)$$

где G – массовый расход, кг/ч;

C_p – удельная теплоемкость;

T – начальная температура реакции.

$$Q = 10130 \cdot 0,133 \cdot 40 = 53\,891,6 \text{ кДж/кг}$$

Физическое тепло воздуха:

$$Q = 56479 \cdot 1,005 \cdot 40 = 2\,270\,455,8 \text{ кДж/ч}$$

Физическое тепло природного газа:

$$Q = 2105 \cdot 2,226 \cdot 40 = 187\,429,2 \text{ кДж/ч}$$

Далее проведем расчет расходной части.

Испарение воды в кислых стоках найдем по формуле:

$$Q = q \cdot G = 2256 \cdot 9007,47 = 20\,320\,852,3 \text{ кДж/ч} \quad (19)$$

Нагрев воды в кислых стоках с 40 до 100 °С по формуле:

$$Q_1 = C_p \cdot G \cdot \Delta t = 4,174 \cdot 9007,47 \cdot (100 - 40) = 2255830,79 \text{ кДж/ч} \quad (20)$$

Нагрев воздуха до температуры начала реакции:

$$Q = C_p \cdot G \cdot \Delta t = 1,185 \cdot 56479 \cdot (1000 - 40) = 64\,250\,510,4 \text{ кДж/ч}$$

Тепло дымовых газов по формуле, указанной ранее:

$$Q = 69026 \cdot 1,368 \cdot 1000 = 94\,427\,568 \text{ кДж/кмоль}$$

Все результаты сведем в таблицу 7.

Таблица 7 – Тепловой баланс агрегата сжигания

Приход		Расход	
Статьи прихода	кДж/ч	Статьи расхода	кДж/ч
Тепловой эффект от сгорания кислых стоков	72 992 460	Испарение воды в кислых стоках	20 320 852,3
Тепловой эффект от сгорания природного газа	105 549 960	Нагрев воды в кислых стоках	2 255 830,79
Физическое тепло кислых стоков	53 891,6	Нагрев воздуха до температуры начала реакции	64 250 510,4
Физическое тепло воздуха	2 270 455,8	Тепло дымовых газов	94 427 568
Физическое тепло природного газа	187 429,2	Тепловые потери в окружающую среду	93 125,91
Итого	181 347 887,4	Итого	181 347 887,4

Тепловые потери составляют 0,05% от прихода. И находятся в допустимом пределе, который равен 5%.

В данном разделе была рассмотрена технологическая схема процесса, рассчитаны материальный и тепловой баланс процесса.

Кроме того, установлены причины, по которым утилизация циркуляционного содового раствора в цех №39 в азротенки-нитрификаторы нецелесообразна. Это невозможно потому, что в ЦСР содержатся частицы сажи, которые остаются взвесью и уносятся вместе с остальными загрязняющими веществами. Необходимо уменьшить содержание частиц сажи в нем.

Этого можно достичь с помощью увеличения температуры подачи кислых стоков. Далее в работе представлен расчет предлагаемого теплообменника для подогрева.

3 Расчетная часть

3.1 Тепловой баланс после предварительного нагрева кислых стоков

В расчете теплового баланс изменяется температура подачи кислых стоков.

Исходные данные: начальная температура реакции = 200 °С, конечная температура реакции = 1000 °С. Необходимое количество подаваемого природного газа 1770 кг/ч.

Экономия природного газа:

$$2105 - 1770 = 335 \text{ кг/ч}$$

Все значения стандартных энтальпий образования и теплоемкостей взяты из справочника [4].

Расчет приходной части.

Тепловой эффект от сгорания кислых стоков рассчитывается также, как это было сделано ранее. Значит, он численно равен 72 992 460 кДж/ч.

Тепловой эффект по реакции сгорания газа найдем по формулам, используемым ранее:

$$\begin{aligned} F(CH_4) \cdot \Delta H(11) &= 110,625 \text{ моль/ч} \cdot 10^3 \cdot (-802,28 \text{ кДж/моль}) \\ &= 88\,752\,225 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Физическое тепло от сгорания кислых стоков найдем по формуле (18):

$$Q = 10130 \cdot 0,133 \cdot 200 = 269\,458 \text{ кДж/кг}$$

Физическое тепло воздуха:

$$Q = 56479 \cdot 1,026 \cdot 200 = 11\,397\,462,2 \text{ кДж/кг}$$

Физическое тепло природного газа:

$$Q = 1770 \cdot 2,789 \cdot 200 = 987\,306 \text{ кДж/к}$$

Далее рассчитаем расходную часть.

Испарение воды в кислых стоках найдем по формуле:

$$Q = q \cdot G = 2256 \text{ кДж/кг} \cdot 9007,47 \text{ кг/ч} = 20\,320\,852,3 \text{ кДж/ч}$$

Нагрев водяного пара в кислых стоках с 200 до 1000 °С:

$$\begin{aligned} Q_1 &= C_p \cdot G \cdot \Delta t = 1,851 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{град)} \cdot 9007,47 \text{ кг/ч} \cdot (1000 - 200) \text{град} \\ &= 13\,338\,261,6 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Нагрев воздуха до температуры начала реакции:

$$\begin{aligned} Q &= C_p \cdot G \cdot \Delta t = 1,026 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{град)} \cdot 56479 \text{ кг/ч} \cdot (1000 - 200) \text{град} \\ &= 46\,357\,963,2 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Тепло дымовых газов по формуле, указанной ранее:

$$Q = 69026 \cdot 1,368 \cdot 1000 = 94\,427\,568 \text{ кДж/кмоль}$$

Все результаты сведем в таблицу 8.

Таблица 8 – Измененный тепловой баланс агрегата сжигания

Приход		Расход	
Статьи прихода	кДж/ч	Статьи расхода	кДж/ч
Тепловой эффект от сгорания кислых стоков	72 992 460	Испарение воды в кислых стоках	20 320 852,3
Тепловой эффект от сгорания природного газа	88 752 225	Нагрев воды в кислых стоках	13 338 261,6
Физическое тепло кислых стоков	269 458	Нагрев воздуха до температуры начала реакции	46 357 963,3
Физическое тепло воздуха	11 589 490,8	Тепло дымовых газов	94 427 568
Физическое тепло природного газа	987 306	Тепловые потери в окружающую среду	146 294,6
Итого	174 590 939,8	Итого	174 590 939,8

Тепловые потери составляют 0,08% от прихода. Логично, что изменение количества подачи природного газа повлияло на тепловой эффект от его сгорания.

3.2 Измененный материальный баланс

В расчете материального баланса практически все остается неизменным, кроме количества подачи природного газа и количества водяного пара, кислорода и углекислого газа на выходе.

Подаем 1770 кг/ч природного газа. Тогда по реакции (14) сгорает:

$$F = \frac{G}{M} = \frac{1770}{16} = 110,625 \text{ кмоль/ч}$$

Отсюда израсходуется кислорода 221,25 кмоль/ч; образуется углекислого газа 110,625 кмоль/ч и воды 221,25 кмоль/ч.

Теперь необходимо посчитать суммарное количество всех образовавшихся веществ по отдельности и перевести из кмоль/ч в кг/ч по формуле (6).

Всего образовалось водяного пара (учтем, что дополнительно в составе вода в количестве 9007,47 кг/ч или 500,42 кмоль/ч):

$$500,42 + 12,98 + 0,019 + 19,58 + 0,16 + 15,65 + 0,038 + 3,06 + \\ + 1,78 + 221,25 = 774,94 \text{ кмоль/ч} \\ G = F \cdot M = 774,94 \cdot 18 = 13948,92 \text{ кг/ч.}$$

Всего осталось кислорода:

Поступило O_2 в количестве 13046 кг/ч. Отсюда, мольный расход:

$$F(O_2) = \frac{G}{M} = \frac{13046}{32} = 407,69 \text{ кмоль/ч}$$

Осталось (количество поступившего – количество израсходованного):

$$407,69 - 19,47 - 0,0855 - 29,37 - 20,345 - 0,057 - 1,53 - 221,25 \\ = 115,59 \text{ кмоль/ч} \\ G = F \cdot M = 115,59 \cdot 32 = 3\,698,88 \text{ кг/ч}$$

Всего образовалось углекислого газа:

$$14,16 + 0,076 + 17,80 + 18,78 + 0,038 + 1,78 - 0,16 + 110,625 \\ = 163,36 \text{ кмоль/ч} \\ G = F \cdot M = 163,36 \cdot 44 = 7187,84 \text{ кг/ч}$$

Составим таблицу материального баланса (таблица 4).

Таблица 9 – Измененный материальный баланс агрегата сжигания кислых стоков

Приход			Расход		
Статьи расхода	кг/ч	% вес	Статьи расхода	кг/ч	% вес
Стадия термического разложения кислых стоков					
Природный газ	1770	100	Отходящие газы реакторов термического разложения кислых стоков		
Воздух:			а) кислород	3700	5,40
а) кислород	13046	23,1	б) азот	43544	63,40
б) азот	43433	76,9	в) углекислый газ	7188	10,45
Итого:	56479	100	г) оксид серы	100	0,14
Кислые стоки:			д) хлор	4	0,01
а) капролактам	267	2,63	е) кальцинированная сода	206	0,30
б) сульфат аммония	135	1,33	ж) вода	13949	20,30
в) трихлорэтилен	5	0,05	Всего:	68 691	100
г) аминакапронат натрия и продукты разложения	545	5,38			
д) свободная щелочь	13	0,13			
е) органические кислоты	157	1,55			
ж) циклогексан	0,53	0,005			
з) вода	9007,47	88,925			
Итого:	10130	100			
Кубовые остатки (Х-масла, гептановая и спиртовая фракция)	312	100			
Всего:	68 691				

Количество подаваемого природного газа составляет 1770 кг/ч. Преобладающими продуктами отходящих газов являются азот, вода (водяной пар) и углекислый газ. Однако, углекислого газа стало меньше, а воды и кислорода больше, по сравнению с материальным балансом, который был рассчитан выше.

3.3 Конструктивный расчет змеевика

Для того, чтобы уменьшить количество образующихся частиц сажи при сжигании кислых стоков необходимо увеличить температуру их подачи. Чтобы увеличить температуру сжигания, можно установить теплообменник.

Тепло продуктов сгорания, уходящих из рабочего пространства печи, используют в рекуператорах различных типов для подогрева воздуха горения, а иногда и горючего газа [12].

Произведем расчет металлического рекуператора для дополнительного подогрева стоков. Расчет производился по пособию [7].

Ставим перед собой задачу:

Определить поверхность нагрева трубчатого петлевого противоточного рекуператора для подогрева $V_{\text{кис.ст.}} = 10130$ кг/ч кислых стоков от $t_{\text{кст1}} = 40$ °С до $t_{\text{кст2}} = 200$ °С. В рекуператор поступают дымовые газы от сжигания водно-кислых стоков $V_{\text{дым.г.}} = 68691$ кг/ч с теплотой сгорания $Q_{\text{н}^{\text{р}}} = 28,12$ МДж при $t_{\text{д.г1}} = 1000$ °С и $\alpha = 1,3$. Коэффициент полезного действия рекуператора $\eta = 0,88$. Принимаем для расчета секции стандартного рекуператора и перекрестно-противоточное движение воздуха и продуктов сгорания.

Предварительно принимаем температуру дымовых газов от сжигания водно-кислых стоков $t_{\text{д.г2}} = 800$ °С.

Решение:

Величину m найдем по формуле:

$$m = \eta \cdot \frac{V_{\text{дг}} c_{\text{дг}}}{V_{\text{кс}} c_{\text{кс}}} = 0,88 \cdot \frac{68692 \cdot 1,6607}{10130 \cdot 1,7640} = 5,62 \quad (21)$$

где $c_{\text{кс}}$ – средняя теплоемкость кислых стоков при $200\text{ }^{\circ}\text{C} = 1,7640$ кДж/(м³·К);

$c_{\text{ст}}$ – средняя теплоемкость продуктов сгорания в интервале температур $1000\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и определяется по составу продуктов сгорания по формуле (21).

на входе в рекуператор при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\alpha = 1,3$

$$\begin{aligned} c_{\text{дг1}} &= 0,01 \cdot (1,185 \cdot 5,40 + 1,161 \cdot 63,40 + 1,225 \cdot 10,45 + 0,672 \cdot 0,14 \\ &\quad + 0,471 \cdot 0,01 + 0,109 \cdot 0,30 + 2,288 \cdot 20,30) \\ &= 1,3939 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К}) \end{aligned}$$

на выходе из рекуператора при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\alpha = 1,3$ 1061,76

$$\begin{aligned} c_{\text{дг2}} &= 0,01 \cdot (1,156 \cdot 5,40 + 1,115 \cdot 63,40 + 1,155 \cdot 10,45 + 0,672 \cdot 0,14 \\ &\quad + 0,471 \cdot 0,01 + 0,109 \cdot 0,30 + 2,147 \cdot 20,30) \\ &= 1,3272 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К}) \end{aligned}$$

$$c_{\text{дг}} = \frac{c_{\text{дг2}} t_{\text{дг2}} - c_{\text{дг}} t_{\text{дг}}}{t_{\text{дг2}} - t_{\text{дг1}}} = \frac{1,3272 \cdot 800 - 1,3939 \cdot 1000}{800 - 1000} = 1,6607 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \quad (22)$$

Здесь процентный состав продуктов сгорания взят из материального баланса, а их средняя теплоемкость из справочника.

Относительная температура подогрева кислых стоков:

$$v_{\text{в}} = \frac{200 - 40}{1000 - 40} = 0,17$$

Относительную поверхность нагрева рекуператора примем $N = 0,67$.

Температура продуктов сгорания на выходе из рекуператора:

$$t_{дг2} = t_{дг1} - \frac{(t_{кк2} - t_{кк1})}{m} = 1000 - \frac{200 - 40}{5,62} = 772 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (23)$$

Что близко к предварительно принятой.

Температура стенки труб рекуператора на входе продуктов сгорания:

$$t_{ст1} = 0,5 \cdot (t_{кк2} + t_{дг1}) = 0,5 \cdot (200 + 1000) = 600 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (24)$$

На выходе продуктов сгорания:

$$t_{ст2} = 0,5 \cdot (t_{кк1} + t_{дг2}) = 0,5 \cdot (40 + 972) = 506 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (25)$$

Задаемся скоростями, приведенными к 0 °С кислых стоков $w_{кк} = 13$ м/с, дымовых газов $w_{дг} = 1,6$ м/с. Действительные скорости:

кислых стоков на входе

$$w_{кк1} = 13 \cdot \frac{(40 + 273)}{273} = 15 \text{ м/с}$$

кислых стоков на выходе

$$w_{кк2} = 13 \cdot \frac{(200 + 273)}{273} = 22,5 \text{ м/с}$$

дымовых газов на входе

$$w_{дг1} = 1,6 \cdot \frac{(1000 + 273)}{273} = 7,46 \text{ м/с}$$

дымовых газов на выходе

$$w_{дг2} = 1,6 \cdot \frac{(972 + 273)}{273} = 7,30 \text{ м/с}$$

Критерий Рейнольдса по формуле:

$$Re = \frac{wd_э}{\nu} \quad (26)$$

Для кислых стоков на входе в рекуператор:

$$Re_{кc1} = \frac{15 \cdot 0,067}{15,03 \cdot 10^{-6}} = 66\ 866$$

для кислых стоков на выходе из рекуператора:

$$Re_{кc1} = \frac{22,5 \cdot 0,067}{34,85 \cdot 10^{-6}} = 43\ 257$$

Здесь $d_э = 0,067$ – внутренний диаметр труб рекуператора, ν – температуропроводность кислых стоков (рассчитана как средняя из составляющих).

Следовательно, режим движения кислых стоков в рекуператоре турбулентный.

Определили коэффициент теплоотдачи конвекцией от стенки труб к кислым стокам на входе в рекуператор – $\alpha_{1в.вн} = 32,4 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ и на выходе из рекуператора – $\alpha_{2вн} = 64,4 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

Коэффициент теплоотдачи конвекцией к кислым стокам, отнесенный к наружной поверхности труб на входе и на выходе нашли по формуле:

$$\alpha_{1в.нар} = \frac{\alpha_1 \cdot d_1}{d_{n+1}} = \frac{32,4 \cdot 0,067}{0,076} = 28,6 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}} \quad (27)$$

$$\alpha_{2в.нар} = \frac{\alpha_2 \cdot d_1}{d_{n+1}} = \frac{64,4 \cdot 0,067}{0,076} = 56,8 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}} \quad (28)$$

Коэффициент теплоотдачи конвекцией от дымовых газов к трубам рекуператора, при содержании водяных паров 20,3% (из расчета материального баланса) на входе дымовых газов $\alpha_{1д.конв} = 41,6 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ и на выходе $\alpha_{2д.конв} = 36,4 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

Далее рассчитываем коэффициент теплоотдачи излучением от продуктов сгорания к трубам рекуператора.

Эффективную длину пути луча примем:

$$l = 3,5 \cdot 0,076 = 0,266.$$

По материальному балансу в дымовых газах при $\alpha = 1,3 - \text{CO}_2 = 10,45\%$, $\text{H}_2\text{O} = 20,30\%$ (чернота газов определяется по содержанию этих компонентов).

$$p_{\text{CO}_2} l = 0,1045 \cdot 10^5 \cdot 0,266 = 0,0028 \cdot 10^6$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} l = 0,203 \cdot 10^5 \cdot 0,266 = 0,0054 \cdot 10^6$$

Степень черноты газов определили по рисункам из пособия [7] и занесли в таблицу 10.

Таблица 10 – Степень черноты газов

Обозначение	На входе в рекуператор при 1000 °С	На выходе из рекуператора при 800 °С
ξ_{CO_2}	0,024	0,028
$\xi_{\text{H}_2\text{O}}$	0,045	0,069
В	1,03	1,03

Степень черноты продуктов сгорания на входе и на выходе из рекуператора найдем по формуле:

$$\xi_{дг1} = \xi_{CO_2} + B\xi_{H_2O} = 0,024 + 1,03 \cdot 0,045 = 0,070 \quad (29)$$

$$\xi_{дг2} = 0,028 + 1,03 \cdot 0,069 = 0,099$$

Эффективная степень черноты стенки труб рекуператора по формуле:

$$\xi_{ст.эфф} = \frac{\xi_{ст} + 1}{2} = \frac{0,8 + 1}{2} = 0,9, \quad (30)$$

где $\xi_{ст}$ – действительная степень черноты стенки.

Коэффициент теплоотдачи от продуктов сгорания к трубам рекуператора, Вт/(м² · К), по формулам:

на входе

$$\alpha_{д,изл} = C_{пр} \frac{\left(\frac{t_{г} + 273}{100}\right)^4 - \left(\frac{t_{м} + 273}{100}\right)^4}{t_{г} - t_{м}} \quad (31)$$

$$\alpha_{1д,изл} = 5,77 \cdot 0,9 \cdot 0,070 \cdot \frac{\left(\frac{1000 + 273}{100}\right)^4 - \left(\frac{600 + 273}{100}\right)^4}{1000 - 600} = 18,59 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}),$$

$$\alpha_{2д,изл} = 5,77 \cdot 0,9 \cdot 0,099 \cdot \frac{\left(\frac{972 + 273}{100}\right)^4 - \left(\frac{506 + 273}{100}\right)^4}{972 - 506} = 22,44 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Суммарный коэффициент теплоотдачи от дымовых газов к трубам рекуператора:

$$\alpha_{д} = \alpha_{д,конв} + \alpha_{д,изл} \quad (32)$$

на входе

$$\alpha_{1дг} = 41,6 + 18,59 = 60,19 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

на выходе

$$\alpha_{2дг} = 36,4 + 22,44 = 58,84 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Коэффициент теплопередачи на входе и выходе от дымовых газов к кислым стокам:

$$K_1 = \frac{60,19 \cdot 56,8}{60,19 + 56,8} = 29,22 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

$$K_1 = \frac{58,84 \cdot 28,6}{58,84 + 28,6} = 19,25 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Средний по рекуператору коэффициент теплопередачи от дымовых газов к кислым стокам:

$$K_F = 0,5 \cdot (K_1 + K_2) = 0,5 \cdot (29,22 + 19,25) = 24,235 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}} \quad (33)$$

Поверхность нагрева рекуператора найдем по формуле:

$$F = \frac{HV_{\text{КС}} c_{\text{КС}}}{3,6 K_F} = \frac{0,67 \cdot 10130 \cdot 1,7640}{3,6 \cdot 24,235} = 137,23 \text{ м}^2 \quad (34)$$

По таблице из методики расчета выберем секцию рекуператора СР125-1 с площадью поверхности теплообмена равной 125 м².

Скорость кислых стоков найдем по формуле, приняв проходное сечение для кислых стоков в одной секции по таблице $f_{\text{КС}} = 0,27 \text{ м}^2$:

$$w_{\text{КС}} = \frac{V_{\text{КС}}}{f_{\text{КС}}} = \frac{10130}{3600 \cdot 0,27} = 10,42 \frac{\text{м}}{\text{с}} \quad (35)$$

Проходное сечение для дымовых газов принимаем также из таблицы пособия, добавляя зазор между трубчаткой рекуператора и кладкой канала 200 мм:

$$f_{\text{дг.общ}} = f_{\text{дг}} + f_{\text{заз}} = 2,82 + 0,2 \cdot 8,4 = 4,5 \text{ м}^2 \quad (36)$$

Скорость продуктов сгорания:

$$w_{\text{дг}} = \frac{V_{\text{дг}}}{f_{\text{дг.общ}}} = \frac{68691}{3600 \cdot 4,5} = 4,24 \frac{\text{м}}{\text{с}} \quad (37)$$

Скорости близки к принятым ранее.

Температура стенки трубы рекуператора по формуле:

На входе дымовых газов

$$t_1 = t_{\text{КС2}} + \frac{t_{\text{дг1}} - t_{\text{КС2}}}{1 + \frac{\alpha_{2\text{в.нар}}}{\alpha_{1\text{дг}}}} = 200 + \frac{1000 - 200}{1 + \frac{56,8}{60,19}} = 611 \text{ }^\circ\text{C} \quad (38)$$

На выходе дымовых газов

$$t_2 = t_{\text{КС1}} + \frac{t_{\text{дг2}} - t_{\text{КС1}}}{1 + \frac{\alpha_{1\text{в.нар}}}{\alpha_{2\text{дг}}}} = 40 + \frac{772 - 40}{1 + \frac{28,6}{58,84}} = 533 \text{ }^\circ\text{C} \quad (39)$$

Температуры близки к принятым.

Температура стенки трубы рекуператора на входе дымовых газов с учетом излучения предрекуператорного пространства:

$$t_{\text{дг}} = t_1 + 100 = 611 + 100 = 711 \text{ }^\circ\text{C} \quad (40)$$

Принимаем в качестве материала труб рекуператора на входе дымовых газов сталь 15Х25Т, для которой допустимая температура $t_{\text{доп}} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

В данном разделе приведены расчеты измененных теплового и материального баланса при увеличении температуры подачи кислых стоков с 40 до 200 $^\circ\text{C}$. Тогда, количество подачи природного газа изменится с 2105 кг/ч до 1770 кг/ч.

Кроме того, была рассчитана поверхность теплообмена рекуператора (змеевика). Получено значение 137,23 м², затем выбрано стандартное из методики – 125 м².

Данные расчеты необходимы для подведения итогов работы. Можно сделать вывод о том, что увеличивать температуру стоков целесообразно, так как уменьшается подача природного газа, при этом количество частиц сажи уменьшается, исходя из информации из литературных источников.

Заключение

Известно, что при производстве капролактама образуется значительно количество отходов производства, который имеют разнообразный состав и содержат как органические, так и минеральные вещества. Источником их образования являются различные химические реакции, побочные реакции и использование катализаторов. Одним из основных видов отходов производства является водно-кислый сток, которому так и не было найдено применения, в отличии от водно-щелочного стока. Водно-кислый сток является смесью органических и неорганических соединений, в большинстве своем солей.

В работе была рассмотрена возможность оптимизации существующей установки для утилизации (а именно термической деструкции) кислых стоков. Это необходимо для изменения состава и уменьшения образования частиц сажи при горении. Этого можно достичь путем увеличения температуры подачи кислых стоков в реактор, дополнительной установкой теплообменника.

Для определения площади нагрева теплообменника были проведены необходимые расчеты, которые представлены в работе. Кроме того, приведены химические реакции, протекающие при горении кислых стоков. Рассчитан материальный и тепловой балансы процесса сжигания кислых стоков до и после установки змеевика. Установлено, что подача природного газа при изменении температуры подачи кислых стоков уменьшится на 335 кг/ч.

Таким образом, предлагаемое в работе решение является эффективным.

Данная работа имеет большое значение для утилизации отходов производства капролактама, поскольку при сжигании кислых стоков остается циркуляционный содовый раствор с составом, не позволяющим использовать его для очистки в аэротенках-нитрификаторах или других целей из-за наличия частиц сажи в составе.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 2018.
2. Бабичев А.П., Бабушкина А.М., Братковский и др. Физические величины: Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1991 г. – 1232 с.
3. Бадриан А.С., Кокоулин Ф.Г., Овчинников В.И., Ручинский В.Р., Фурман М.С., Чечик Е.И. Производство капролактама. – М.: «Химия», 1977 г. – 264 с.
4. Баргафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: изд. «Наука», 1972 г. – 720 с.
5. Василенко Л.В., Никифоров А.Ф., Лобухина Т.В. Методы очистки промышленных сточных вод: учеб. пособие. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. университет, 2009. – 174 с.
6. Глазко И.Л., Леванова С.В., Дружинина Ю.А. Методы химической ремидации в процессах переработки многотоннажных отходов производств капролактама и изопрена. Создание промышленных кластеров. Самара: Самар. гос. техн. ун-т; 2019.
7. Гусовский В.Л., Лифшиц А.Е. Методики расчета нагревательных и термических печей: Учебно-справочной издание. – М.: Теплотехник, 2004. – 400 с.
8. Кандалов М.С. Совершенствование действующего технологического процесса очистки сточных вод гальванического производства АО «АПЗ им. Пландина» // Химическая технология. – 2009. - №10. - с. 623-631.
9. Капролактамы: свойства, производство, применение. Т.1/ А.К.Чернышев, В.И. Герасименко, Б.А. Сокол – М., 2018.
10. Капролактамы: свойства, производство, применение. Т.2/ А.К. Чернышев, В.И. Герасименко, Б.А. Сокол – М., 2018.

11. Ляпков, А.А. Материальные и тепловые расчеты в химической технологии. Учебное пособие. – Томск: Изд. ТПУ, 2015. – 105 с.
12. Мастрюков Б.С. Теплотехнические расчеты промышленных печей. – М.: «Металлургия», 1972 г. – 368 с.
13. Методические указания по выполнению курсовой работы по дисциплине «Технологии переработки и утилизации отходов 4»: методические указания / Кравцова М.В. – Тольятти: изд-во, 2018. – 45 с.
14. 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», 2018. – 440 с.: ил. - (Учебники для вузов. Специальная литература).
15. Пирумов У.Г., Росликов Г.С. Газовая динамика сопел. – М.: «Наука», 1990 – 368 с.
16. Постоянный технологический регламент ТР 23-1 отделение гидроксиламинсульфата и кальцинированной соды производства капролактама цеха №23 (в трех книгах), 2019.
17. Тепловой расчет котельных агрегатов средней паропроизводительности: Учебное пособие. – 2-е изд., испр. и доп. - СПб.: Издательство «Лань», 2017. 212 с.: ил. - (Учебники для вузов. Специальная лит.)
18. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. – М.: «Химия», 1972 – 136 с.
19. Халтурина Т.И. Очистка сточных вод промышленных предприятий: Учебное пособие. – Красноярск: Сиб. федер. Университет, 2014.
20. КуйбышевАзот. [Электронный ресурс] URL: <https://www.kuazot.ru> (дата обращения 01.04.2023)
21. 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 25.04.2023)

22. Пат. 2211187 РФ. Способ нейтрализации кислых сточных вод. // Маталинов В.И., Хисматуллин С.Г., Гизатуллин Р.С. (РФ), 11.01.2002., - с.URL: https://patents.s3.yandex.net/RU2211187C1_20030827.pdf (дата обращения 01.04.2023)

23. Пат. 2663312 РФ. Способ термической утилизации промышленных и бытовых отходов и установка для его реализации. // Кудин А.В., Махьянов Х.М. (РФ), 03.08.2018: Общество с ограниченной ответственностью «Управляющая компания «Комплексное ЭнергоРазвитие - Холдинг», Бюл. № 12. – URL: https://patents.s3.yandex.net/RU2466332C1_20121110.pdf (дата обращения 29.04.2023)

24. Пат. 737712 РФ. Способ сжигания производственных отходов. // Симоненко С.П., Бернадинер М.Н., Есилевич Б.С., Правкин В.И. (РФ), 01.07.2022., - с.URL: https://yandex.ru/patents/doc/SU737712A1_19800530 (дата обращения 15.04.2023)

25. Пат. 834373 РФ. Способ сжигания сточных вод. // Шуркин Е.Н., Ридер К.Ф. (РФ), 30.05.1981., - с.URL: https://yandex.ru/patents/doc/SU834373A1_19810530 (дата обращения 15.04.2023)

26. DAVID A. CATO. EXTRACTION OF CAPROLACTAM IN A ROTATING DISK CONTACTOR EXTRACTOR/ Department of Chemical Engineering College of Engineering// KANSAS STATE UNIVERSITY Manhattan, Kansas, 2016.

27. 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.

28. Poraicu, M., Davidescu, C., Pacurariu, C. Hydroquinone Extraction from Acid Solutions. Chem. Bull. Politechnica. 42 (1997) pp 139-143.

29. Tettamanti, K., Nogradi, M., Sawinsky, J. Equilibria of the Ternary System Caprolactam / Water / Organic Solvent, in the Liquid State. Periodica Polytechnica. 4 (1960) pp. 201-217.

30. Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition) [Электронный ресурс] URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124095472001426> (дата обращения 10.05.2023), 2019.