

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 / специальности)

«Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов»

(направленность (профиль) / специализация)

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему: Разработка технологических решений по переработке кислых
и щелочных стоков капролактама на примере ПАО «КуйбышевАзот»

Студент

А.В. Попов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент, В.С. Гончаров

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

Тольятти 2024

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнил: Попов Александр Владимирович.

Тема работы: «Разработка технических решений по переработке кислых и щелочных стоков капролактама на примере ПАО КуйбышевАзот».

Научный руководитель: Гончаров Виталий Степанович.

Бакалаврская работа выполнена на 53 с., 8 рисунков, 14 таблиц, использовано 30 источников.

Целью бакалаврской работы является снижение антропогенной нагрузки и повышение качества очистки сточных вод за счет разработки технологических решений по обезвреживанию стоков производства капролактама.

Объектом исследования является «Отделение гидроксиламинсульфата и кальцинированной соды цеха №23 производства капролактама, предназначенное для термического обезвреживания кислых и щелочных стоков, переработки органических полупродуктов цехов производства капролактама, с получением кальцинированной соды».

Пояснительная записка работы состоит из введения, трех разделов, заключения, списка использованных источников.

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

В технологической части рассчитан материальный и тепловой баланс. Рассмотрена схема сжигания кислых и щелочных стоков производства капролактама на агрегатах сжигания.

Содержание

Введение	4
1 Теоретическая часть	6
1.1 Общие сведения о химическом предприятии ПАО «КуйбышевАзот»	6
1.2 Состав и причины образования кислых стоков производства капролактама	7
1.3 Состав и причины образования щелочных стоков производства капролактама	8
1.4 Получение содового раствора и соды, кальцинированной из щелочных стоков	10
1.5 Технологии, применяемые для утилизации кислых и щелочных стоков	12
1.6 Технологии, применяемые для утилизации кислых и щелочных стоков применяемых на предприятии ПАО «КуйбышевАзот».....	21
2 Технологическая часть	23
2.1 Источники образования кислых и щелочных стоков производства капролактама	23
2.2 Совершенствование существующей технологической схемы утилизации кислых стоков	24
2.3 Совершенствование существующей технологической схемы утилизации щелочных стоков	31
3 Расчетная часть	38
3.1 Тепловой и материальный баланс сжигания кислых стоков	38
3.2 Измененный материальный баланс	41
3.3 Тепловой и материальный баланс сжигания щелочных стоков	43
Заключение	47
Список используемой литературы и используемых источников	48

Введение

Капролактамы долгое время являются одним из важнейших и широко используемых сырьевых материалов производства полимерных волокон, нитей, пленок и др. Однако до сих пор нерешенной проблемой технологии получения капролактама является переработка и утилизация отходов производства, в том числе промышленных сточных вод.

Сточные воды производства капролактама содержат в себе большое количество химических соединений, в том числе циклогексан, циклогексанон, капролактамы, различные сульфаты, нитраты, аммонийные соединения, натриевые соли карбоновых кислот и др.

Традиционный процесс очистки сточных вод производства капролактама в основном основан на методе сжигания, биохимическом процессе и мембранном методе очистки.

Процесс сжигания заключается в том, что путем испарения концентрация органического содержимого доводится до 50% ~ 75%, затем остаток поступает в печь. Основным недостатком данной технологии является потребление большого количества топлива.

Биохимический процесс в основном представляет собой очистку сточных вод анаэробно-аэробным составом микроорганизмов. К качеству воды при этом методе предъявляются определенные требования. Процесс длительный, недостатком является низкая эффективность очистки, которая определяет недопустимость очистки сточных вод с высоким ХПК.

Мембранный метод основан на очистке физико-химическим методом эффективного мембранного разделения. Процесс может быть реализован в две стадии: предварительной обработки и нанофильтрации.

На производстве ПАО «КуйбышевАзот» кислые и щелочные стоки поступают в отделение гидроксиламинсульфата и кальцинированной соды, где термически обезвреживаются и перерабатываются с получением плава соды.

Цель моей бакалаврской работы заключается в снижение антропогенной нагрузки и повышение качества очистки сточных вод за счет разработки технологических решений по нейтрализации стоков производства капролактама.

Задачи:

- Изучить действующую технологию очистки кислых и щелочных стоков производства капролактама ПАО «КуйбышевАзот».
- Рассмотреть существующие технологии очистки стоков, в т.ч. проанализировать патентную литературу.
- Предложить техническое решение, целью которого является уменьшение количества очистки стоков, снижение энергоресурсов.
- Выполнить расчеты материального и теплового баланса предлагаемого процесса.
- Оценить преимущества выбранного технического решения.

1 Теоретическая часть

1.1 Общие сведения о химическом предприятии

ПАО «Куйбышевазот»

ПАО «Куйбышевазот» является одним из крупнейших химических предприятий в России и восточной Европе по производству капролактама, полиамида, аммиака, текстильных и технических нитей. В России производство полиамидов на предприятии составляет 99% от общего объема производства, производство капролактама составляет 55% всего производства, производство аммиака составляет 71%, производство технических и текстильных нитей составляет 80%. Также предприятие изготавливает кальцинированную соду это около 6% от всех предприятий в России [14].

Капролактама является одним из наиболее востребованных продуктов на мировом рынке, а также используется для получения полиамида-6 (нейлон, капрон) [19].

«Отделение гидроксиламинсульфата 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» [30].

Основной задачей предприятия ПАО «Куйбышевазот» является сохранение и защита окружающей среды. Для этого используются различные стратегии сокращения потребляемых ресурсов. Благодаря применению разнообразных технологий со стороны ресурсосбережения и энергосбережения, а также замене старого оборудования на более модернизированное, количество выбросов в атмосферу сократилось

примерно в 2,5 раза, а количество сбрасываемых загрязненных стоков в Волгу в 4,5 раза.

1.2 Состав и причины образования кислых стоков производства капролактама

В состав кислых стоков входят органические и неорганические кислоты, аммиак, сульфаты, нитраты, аминокислоты и другие химические вещества[5].

Таблица 1 – Состав водно-кислого стока

Вещества:	Содержание, %
1)Циклогексанон	0,8-0,9
2)Циклогексанол	0,8-1
3)Моно- и дикарбоновые кислоты	15-18
4)СМОЛЫ	до 17
5)Вода	остальное

Исходя из данных таблицы видно, что кислые стоки практически полностью состоят из воды, затем моно- и дикарбоновые кислоты, смолы и минимальное количество циклогексанола и циклогексанона.

При производстве капролактама получается побочный продукт – «кислые стоки» [30].

Анализ кислых стоков, проведенный на производстве «Куйбышевазот» показан в таблице 2.

Таблица 2 – Анализ кислых стоков, поступающих из цехов №24 и №37 на агрегаты сжигания цеха №23

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
1	2	3	4
Мутность	ЕМФ	1530	270
Цветность	Градусы хром-кобальтовой шкалы	19240	4000

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
РН	Ед.	1,19	4,75
ХПК (химическое потребление кислорода)	г О/дм ³	274	199
Трихлорэтилен	г/дм ³	2,2	0,17
Циклогесанон	г/дм ³	0,21	0,27
Капролактам	г/дм ³	24,6	17,1
Общее солесодержание	г/дм ³	61,4	29,3
Массовая концентрация ионов аммония	г/дм ³	7,1	6,2
Массовая концентрация сульфат-ионов	г/дм ³	35,4	16,5
Массовая концентрация кремнекислоты в пересчете SiO ₂	г/дм ³	0,02	0,01

Исходя из данных таблицы видно, что в составе большое общее солесодержание, больше всего сульфат-ионов и остатков капролактама [30].

1.3 Состав и причины образования щелочных стоков производства капролактама

В состав щелочных стоков входит натриевые соли монокарбонных, дикарбонных кислот и окси кислот [30].

Таблица 3 – Состав щелочных стоков

Компоненты	Массовая доля, %
1	2
Натриевые соли кислот:	
-муравьиная	0,25
-уксусная	0,20
-пропионовая	0,08
-масляная	0,42
-валериановая	2,45
-капроновая	1,09
-оксикапроновая	4,43
-молоновая	0,10
-янтарная	0,23
-глутаровая	1,01
-адипиновая	15,69
Циклогексанон	-

Продолжение таблицы 3

1	2
Циклогеканол	-
Едкий натр	1,45
Сода кальцинированная	0,32
Смола	7,80
Вода	64,48

«Сток щелочной производства капролактама выпускается в соответствии с техническими условиями ТУ 2433-039-00205311-08 «Сток щелочной производства капролактама (ЩСПК)» и должен соответствовать требованиям и нормам» [15]. Анализ щелочных стоков, проведенный на производстве «Куйбышевазот» показан в таблице 4.

Таблица 4 – Анализ щелочных стоков

Номер	Наименование показателя	Норма
1	Внешний вид	Непрозрачная жидкость темно-коричневого цвета
2	Массовая доля сухого вещества, %	25-50
3	Массовая доля натриевых солей органических кислот (в пересчете на адипинат натрия), %	18-35
4	Массовая доля циклогексанола, %, не более	0,8
5	Массовая доля циклогексанона, %, не более	0,2
6	Массовая доля смолы, %, не более	10
7	рН раствора	10-13
8	Плотность при 20 °С, г/см ³	1,00-1,23
9	Суммарная массовая доля капролактама и натриевой соли ε - аминокaproновой кислоты, %	не нормируется

«ЩСПК – раствор натриевых солей моно- и дикарбоновых кислот, представляет собой негорючую невзрывоопасную жидкость со слабым эфирным запахом, имеет щелочную реакцию, не образует при хранении и использовании взрывоопасных концентраций. Химической формулы не имеет. Состоит из: водного раствора натриевых солей органических кислот, смол, едкого натра, циклогексанола, циклогексанона. Температура застывания не ниже 15 С. Растворимый в воде.

При понижении температуры ниже минус 25 С возможно замерзание ЩСПК. После оттаивания ЩСПК практически не изменяет своих физико-химических свойств» [25].

При переработке щелочных стоков возникает несколько трудностей, таких как, потенциальную опасность для окружающей среды, высокую щелочность и их химический состав.

Сложность задачи в их обработке состоит из-за высокой щелочности (рН) и неоднородности состава. Требуются специальные методы обработки для утилизации и сокращения их воздействия на окружающую среду.

«Методы обработки с применением специализированных технологий, могут быть дорогостоящими и требовать высокого уровня экспертизы» [23].

Отходы, образующиеся при очистке щелочных сточных вод, также требуют обработки и очистки, для предотвращения неблагоприятного воздействия на окружающую среду.

«Причины образования щелочных стоков на предприятии ПАО «КуйбышевАзот» получается из процесса окисления циклогексана.

Щелочные стоки образуются при нейтрализации кислых продуктов процесса окисления циклогексана, с помощью подачи воздуха и омыление эфиров, содержащихся в оксидате разбавленным водным раствором каустической соды» [30].

1.4 Получение содового раствора и соды кальцинированной из щелочных стоков

«Возможны несколько способов получения кальцинированной соды: путем декарбонизации бикарбоната натрия, аммиачным способом, а также на базе комплексной переработки нефелинового сырья» [7].

ПАО «КуйбышевАзот» использует метод получения содового раствора путем термического обезвреживания щелочных стоков. С помощью реакторов №6 и №7 получается содовый раствор и кальцинированная сода.

«Сода кальцинированная выпускается согласно техническим условиям ТУ 2131-048-00205311-2010 «Сода кальцинированная» и должна соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 5». [30]

Таблица 5 – Требования и нормы для соды кальцинированной

Наименование показателей	Марка К	Марка П
1	2	3
1 Внешний вид	Пласты неправильной формы различных размеров от светло-серого до светло-коричневого цвета.	Белый порошок, может быть слегка желтоватого цвета.
2 Массовая доля углекислого натрия (Na_2CO_3), %, не менее	85,0	88,0
3 Массовая доля свободной щелочи в пересчете на NaOH, %, не более	4,0	4,0
4 Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	15,0	12,0
5 Массовая доля веществ, нерастворимых в воде, %, не более	1,5	0,5

«Химическая формула Na_2CO_3 . Состоит из динатрий карбонат+, натрий гидроксид+ и нерастворимых в воде примесей. Сода кальцинированная растворима в воде. При температуре 20 С в 100 г воды растворяется 21 г плава соды, при температуре 100 С - соответственно 45,5 г плава соды. РН водных растворов- щелочная. Температура плавления соды кальцинированной + 858 С. Негорючее вещество» [27].

«Преимущества сжигания щелочных стоков – это уменьшение объема отходов, однако это также подразумевает необходимость строгим контроле температур реактора и эффективной обработке выбросов для минимального воздействия на окружающую среду.

Таким образом, востребованный готовый продукт получается из труднообрабатываемых отходов производства» [13].

1.5 Технологии, применяемые для утилизации кислых и щелочных стоков

Важнейшей задачей для защиты окружающей среды, является безопасная утилизация промышленных стоков. В зависимости от типа промышленности и обрабатываемого материала, сточные воды имеют различный состав. В составе сточных вод могут присутствовать органические соединения с высокой способностью к биологическому разложению.

Для утилизации жидких промышленных стоков используется несколько технологий.

«Биологическая очистка – это способ очистки живыми организмами жидких промышленных стоков для разложения и удаления загрязненных веществ для собственного развития. Эта технология основывается на использовании бактерий и других живых микроорганизмов, которые обрабатывают некоторые типы загрязнений. Существует два вида очистки: первый, в естественных условиях таких как в почве, водоемах (реки и озера), во втором же виде очистки используется специально построенные очистные сооружения (биофильтры, аэротенки)» [1].

«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, азот – из аммиака, нитратов, аминокислот и др.; фосфор и калий – из минеральных солей этих веществ. В процессе питания микроорганизмов происходит прирост их биомассы» [10].

«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 разрушения адсорбированных веществ внутри клетки микроорганизмов при

протекающей в ней биохимических процессах (окислений, восстановлений). Обе стадии наблюдаются как в аэробных, так и анаэробных условиях. Соответственно и микроорганизмы разделяются на две группы: аэробные и анаэробные» [6].

«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 снижения эффекта биологической очистки. Поэтому следует предусматривать возможность регулирования нагрузки (по загрязняющим веществам) на очистные сооружения, которая должна соответствовать изменившемуся составу сточных вод, а так же меры по восстановлению жизнедеятельности микроорганизмов» [26].

«Другой особенностью производственных стоков является наличие в них загрязняющих веществ, окисляющихся с различной скоростью и требующих для окисления различное количество кислорода. С этим связано не равномерное потребление кислорода в процессе очистки. Скорость его потребления зависит от ряда факторов, в том числе от характера загрязнений сточных вод, и пропорционально биомассе микроорганизмов, осуществляющих окисление» [11].

«Степень очистки воды в биоокислителях любого типа зависит от начальной концентрации поступающих на них сточных вод – поэтому их предварительной очистке следует уделять большое внимание» [10].

Рассмотрев данный метод биологической очистки, можно увидеть, что этот метод не всегда подходит для очистки любых сточных вод, поскольку химически загрязненные стоки не всегда отвечают определенным требованиям. Этими требованиями являются содержание растворенных и коллоидных органических соединений: $pH = 6,5 - 8,5$; вода должна содержать азот, фосфор и другие биогенные элементы; t стоков $5 - 35$ °C; в составе

должны отсутствовать токсичные вещества в концентрациях не выше ПДК; общее солесодержание не должна превышать более 9 мг/л. Чтобы соответствовать этим требованиям, промышленные стоки дополнительно обрабатываются для снижения ПДК, для допустимой нормы рН доведения до оптимально приемлемой температуры.

«Физико-химическая очистка – это наиболее надежный и эффективный метод удаления основных видов загрязнений. С ее помощью из сточных вод выводятся тонкодисперсные и растворенные неорганические вещества, разрушаются органические соединения» [2].

Биологическая очистка стоков представлена на рисунке 1.

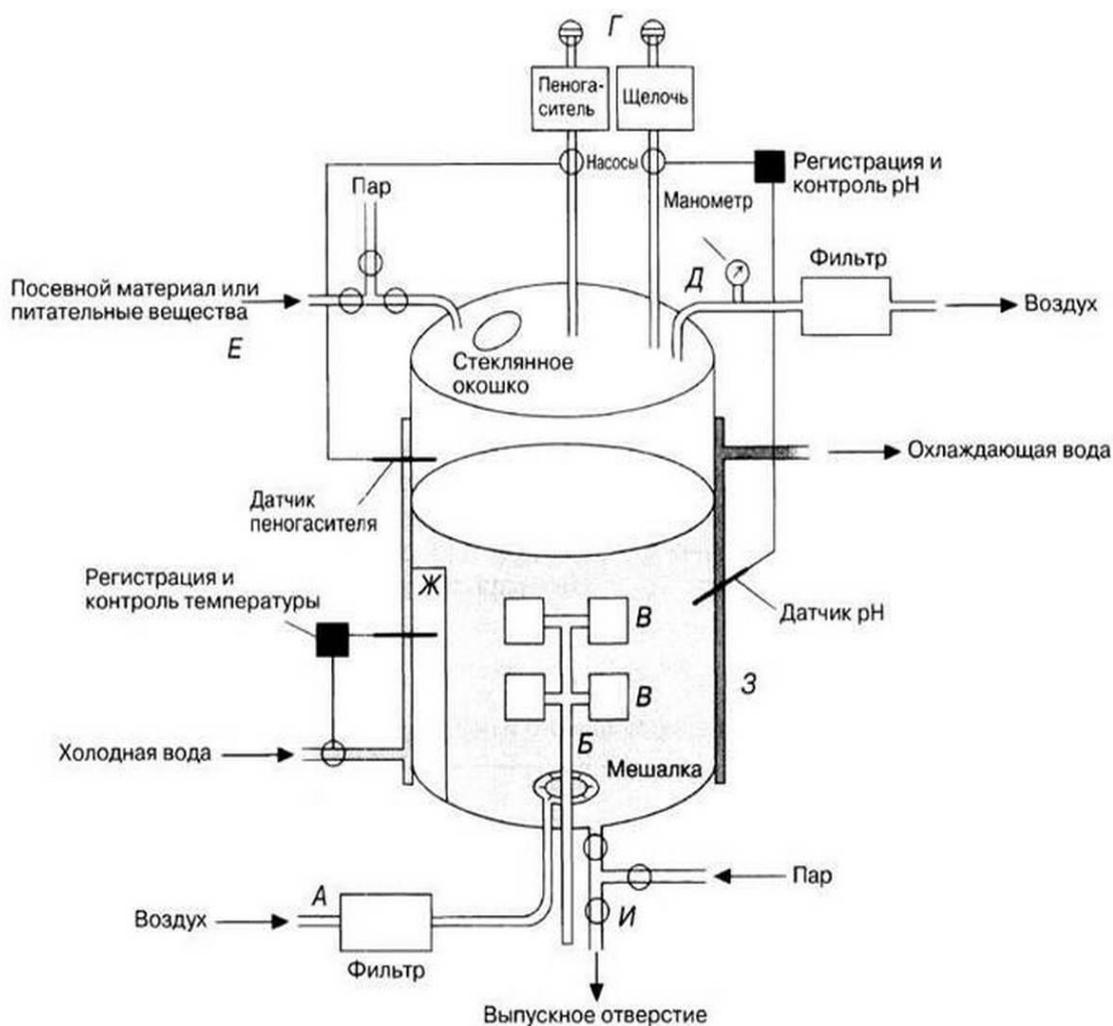


Рисунок 1 – Биологическая очистка стоков

«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» [10].

«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» [9].

«Одним из способов интенсификации существующих технологий очистки сточных вод является использование флокулянтов. Они принадлежат к классу линейных полимеров, для которых характерно 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» [10].

«В качестве флокулянтов используются высокомолекулярные вещества, которые легко растворяются в воде. Это может быть водорослевая крупка, активированная кремниевая кислота и крахмал» [3].

«Электрокоагуляция – это метод превращения примесей коллоидной степени дисперсности в грубодисперсное состояние, основывается он на

множестве физико-химических процессов, протекающих в жидкости под воздействием электрического тока. В случае применения растворимых электрических электродов – электродный процесс сопровождается электрохимическими явлениями и реакциями, скорость которых, согласно законам электрохимической кинетики, определяется общим значением потенциала на границе металл – раствор, составом раствора и условиями диффузии компонентов или продукции реакции в растворе» [10].

«Флотация – это очистка производственных стоков пузырьками воздуха. Этот метод получил распространение при очистке стоков от смол, жиров и масел» [8].

«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 отправляются на доочистку путем фильтрации» [4]. Физико-химическая очистка стоков представлена на рисунке 2.

«Сорбционный метод – это метод доочистки сточных вод от тяжелых металлов, основное количество которых уже удалено на стадиях предварительной обработки».

«Сорбционные методы, как правило, применяют для доочистки сточных вод от тяжелых металлов. 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» [14].

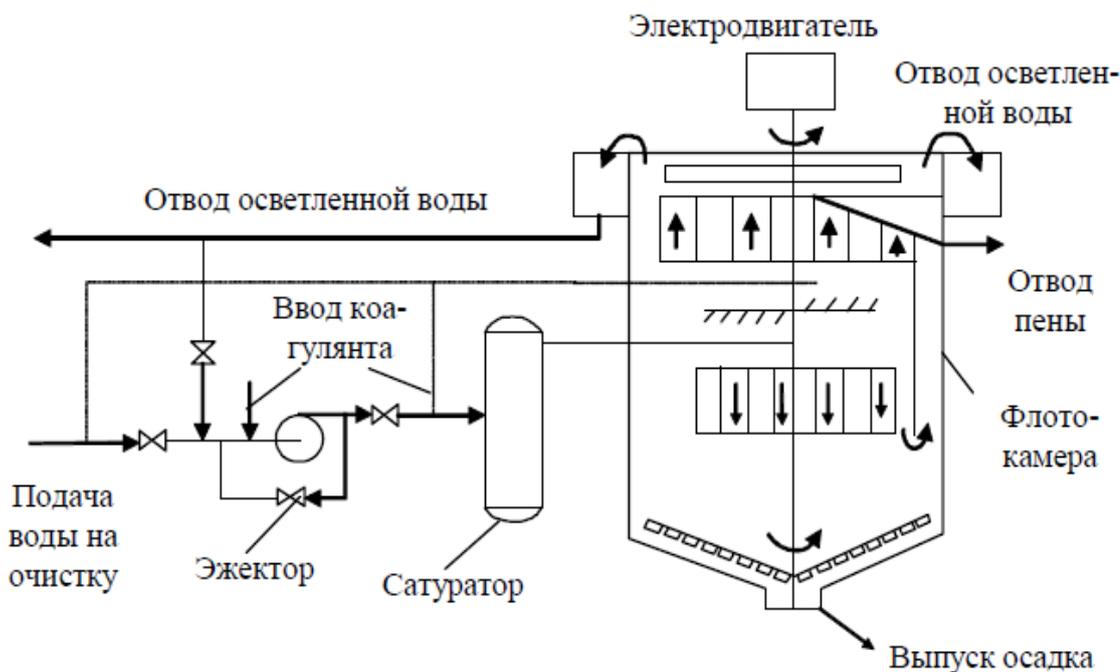


Рисунок 2 – Физико-химическая очистка стоков

«Мембранные технологии – это процесс разделения жидкости на чистую и загрязненную с помощью мембраны» [16].

«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» [12].

«Мембрана – это материал или устройство, который ведет себя как некий физико-химический барьер между двумя жидкими фазами и

допускающий определенные обменные или диффузные процессы» [16].

Классификация мембранных методов показана в таблице 6.

Таблица 6 – Классификация мембран и мембранных методов

Размер пор, мкм	Виды загрязнений	Молекулярная масса загрязнений	Метод
От 1 – до 100	Механические взвеси	-	Механические методы (макрофльтрация)
От 0.1 – до 1	Бактерии, коллоиды, взвеси	$\geq 500\ 000$	Микрофльтрация
От 0.002 – до 0.1	Коллоиды, бактерии, вирусы, большие молекулы	От 10 000 – до 500 000	Ультрафльтрация
От 0.002 – до 0.001	Многочargedные ионы, молекулы, вирусы	От 300 – до 10 000	Нанофльтрация
≤ 0.0001	Ионы	≤ 300	Обратный осмос

Мембранный метод считается одним из наиболее производительных. Этот метод не только лучше других методов для качественной фильтрации, не зависимо от температуры стоков и окружающей среды, но и не загрязняет окружающую среду, не оседает в фильтре. Недостатком является то, что вместе с разделением образуются концентраты загрязнений, что ухудшает селективность и проницаемость перегородки. Мембранная очистка стоков представлена на рисунке 3.

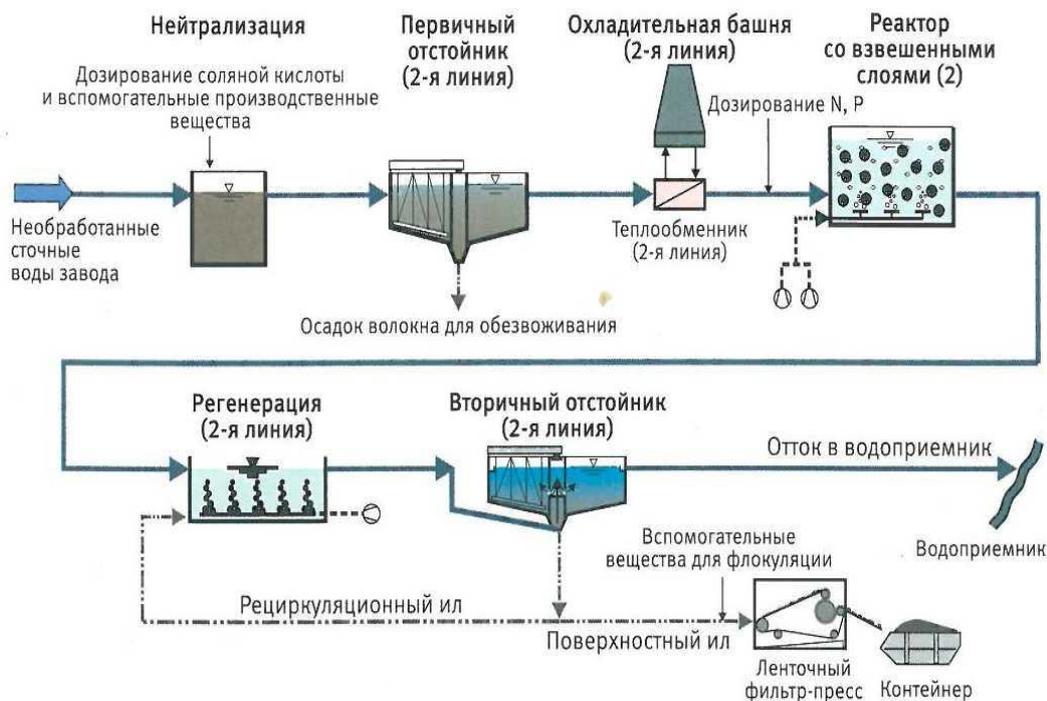


Рисунок 3 – Мембранная очистка стоков

«Термическая обработка – это процесс, в котором промышленные стоки подают в реактор при высоких температурах для удаления загрязнений (сжигание, пиролиз и др. методы)» [17].

«Для большой группы промышленных сточных вод применение типичных механических, биологических, физико-химических и др. 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» [20].

«Огневой метод – это один из самых универсальных, надежных и эффективных методов» [22].

«Сточные воды в распыленном состоянии вводятся в высокотемпературную зону горения органического топлива. При этом вода

полностью испаряется, токсичные 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» [20].

Этот метод в основном используется в тех случаях, когда невозможно другими способами обезвредить сточные воды с высокотоксичными веществами; у предприятия имеются горючие производственные отходы, которые используются в виде топлива; необходимо извлекать ценные растворенные минеральные примеси.

Термическая обработка стоков представлена на рисунке 4.

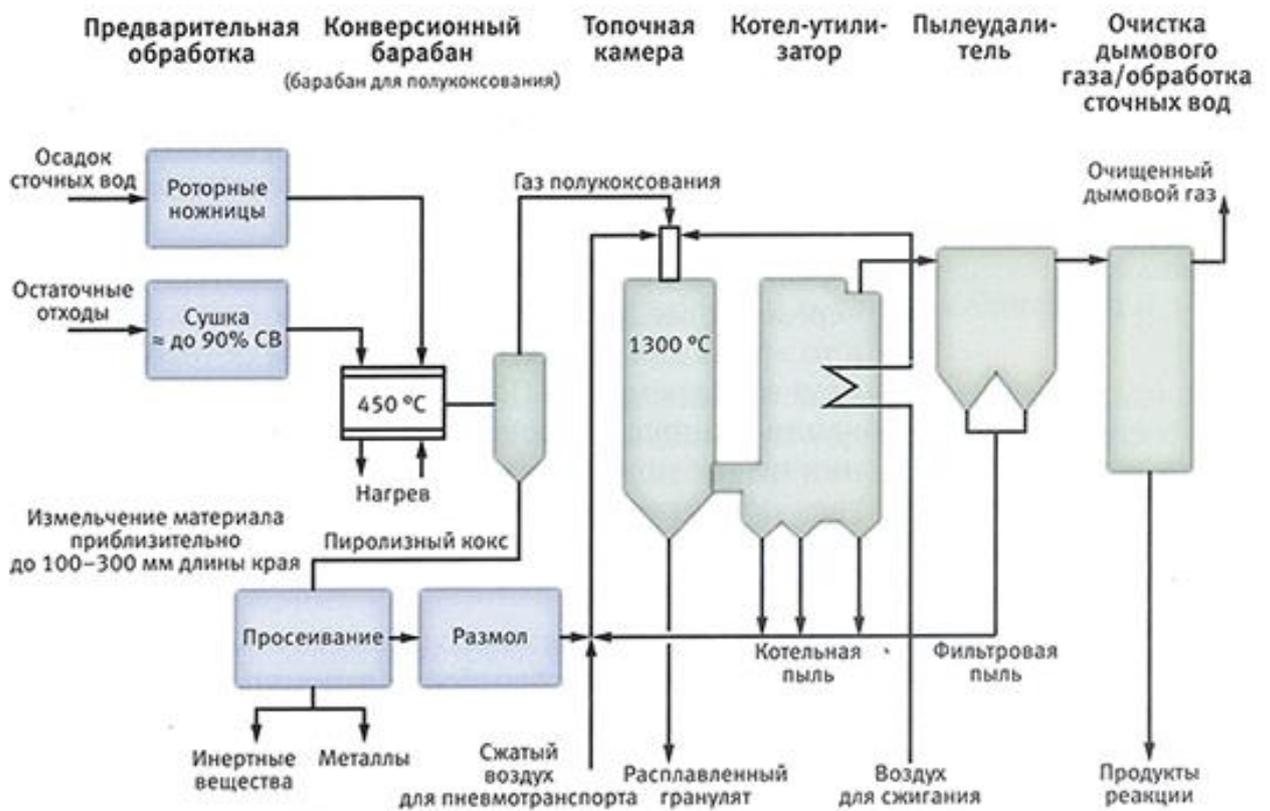


Рисунок 4 – Термическая обработка стоков

Анализируя каждую из этих технологий, мы можем выявить ее преимущества и недостатки. Конкретный метод очистки стоков зависит от типа загрязнения, количества стоков и других факторов. При правильном выборе метода очистки промышленных сточных вод необходимо свести к минимуму их воздействие на окружающую среду.

1.6 Технологии утилизации кислых и щелочных стоков, применяемые на предприятии ПАО «КуйбышевАзот»

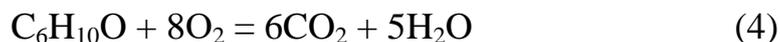
ПАО «КуйбышевАзот» использует метод термического обезвреживания для утилизации кислых и щелочных стоков.

Кислые и щелочные стоки подаются на огневой факел в вертикальном циклонном реакторе, в камеру сгорания.

Химический состав процесса термического обезвреживания кислого стока может быть выражено следующей формулой:



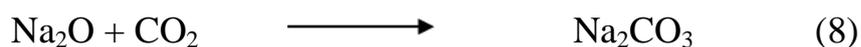
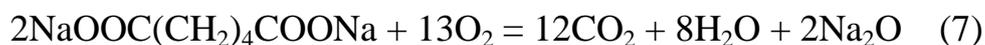
Органические примеси окисляются кислородом воздуха с образованием углекислого газа и водяного пара:



«Щелочные стоки в ходе термического процесса органическая часть полупродуктов сгорает, а натриевые соли органических кислот

превращаются в кальцинированную соду (Na_2CO_3) с небольшим количеством едкого натра (NaOH)» [24].

Химический состав процесса термического окисления щелочных стоков может быть выражен следующей формулой:



Для данного вида стоков этот метод является наиболее подходящим, так как в них содержатся органические вещества (капролактамы), органические кислоты и неорганические соли. При их термической обработке образуются CO_2 , H_2O и N_2 .

Поэтому удаление большого количества сульфата аммония (он образующегося из-за ионов аммония и сульфата в составе стоков) перед сжиганием уменьшает выброс оксидов азота и серы в окружающую среду [19].

Выводы по разделу 1

Изучив действующую технологическую схему утилизации кислых и щелочных стоков производства капролактама на предприятии ПАО «КуйбышевАзот» можно сделать вывод о том, что при выработке капролактама получается большой объём побочного продукта (кислые стоки), который идет на утилизацию методом сжигания, тем самым загрязняя атмосферу.

При утилизации методом сжигания щелочных стоков выделяется большое количество содового раствора, который так же загрязняет окружающую среду.

2 Технологическая часть

2.1 Источники образования кислых и щелочных стоков производства капролактама

«При производстве капролактама сточные воды содержат в сумме до 658 мг/л ионов аммония, что в несколько раз превышает норму. Такое количество аммония нарушает баланс жизнедеятельности микроорганизмов, меняется их видовое соотношение, что негативно влияет на качество очистки. Таким образом, стоки с повышенным содержанием аммония на производстве чаще всего сжигают» [24]. «Капролактама представляет собой белые кристаллы, легко растворимые в воде, эфире, спирте, бензоле. При нагревании в присутствии небольшого количества воды, спиртов, аминов, органических кислот и некоторых других соединений капролактама полимеризуется с образованием полиамидной смолы» [29], из которой получают капроновое волокно.

«Важным свойством капролактама является способность полимеризоваться с образованием ценного полимера – поликапроамида» [28].

«Основным промышленным применением капролактама – является производство полиамидных волокон и филамент-нитей (полиамид – 6). Кроме того, капролактама используется в производстве технических пластмасс и полиамидных пленок. В небольших количествах капролактама можно использовать для создания полиуретанов и синтеза лизина, жестких текстильных подкладок, пленочных покрытий, синтетических кож, пластификаторов, разбавителей красок» [22].

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

коннафтената или стеарта. Циклогексанол, образующийся в результате 18 окисления, превращают в циклогексанон дегидрированием на смешанном цинк – хромовом (360 - 400°C), цинк – железном (400°C) или медно – магниевом (260 - 300°C) катализаторе. Превращение в оксим осуществляется действием избытка водного раствора сульфата гидроксиламина в присутствии щелочи или аммиака при 0 - 100°C. Завершающая стадия синтеза капролактама представляет собой обработку оксима циклогексанона олеумом или концентрированной серной кислотой при 60 – 120°C. Выход капролактама в пересчете на бензол составляет 66 – 68%» [28].

«Технология производства капролактама была реализована на ПАО «Куйбышевазот» в две очереди. В первую очередь вошли цеха № 22, 23, 24. Вторая очередь была реализована по аналогичному проекту в 1990 году, в его состав вошли следующие цеха № 35, 37, 38. При получении капролактама образуются значительное количество отходов производства, которые содержат органические и минеральные вещества, которые образуются в ходе различных реакций. На стадии окисления циклогексана кислородом воздуха в смесь циклогексанон и циклогексанол, образуется: – спиртовая фракция производства капролактама (СФПК) – представляет собой смесь легких спиртов с содержанием пентанола до 75%; – щелочной сток производства капролактама (ЩСПК) – водный раствор натриевых солей карбоновых и дикарбоновых кислот, с содержанием органических кислот до 25%; – водно – кислые стоки (ВКС) производства капролактама, представляющие собой водный раствор карбоновых и дикарбоновых кислот, с содержанием органических кислот до 35%» [18].

2.2 Совершенствование существующей технологической схемы утилизации кислых стоков

Утилизация кислых стоков производится на двух агрегатах сжигания №1 и №2.

«В состав агрегата сжигания входят циклонные реакторы 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» [30].

«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» [3].

Циклонный реактор поз. Р-102/1,2 состоит из трех 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» [30].

«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 кольцевому сечению, перпендикулярно центральному потоку воздуха» [30].

«На воздухоподводящей трубе установлено смотровое окно, для визуального контроля пламени при розжиге горелок» [30].

«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.

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 футерована огнеупорным кирпичом» [30].

«Природный газ поступает на агрегаты сжигания №1 и №2 из цехового газопровода послу ГРУ с давлением 0,04-0,06 Мпа (0,4-0,6кгс/см²) на газовые горелки. Воздуходувки поз. В-101/1,2 работают по блочной или коллекторной схеме. Возможна работа одной воздуходувки на два реактора» [30].

«Для сжигания кислых стоков применяются центробежные механические форсунки производительностью 1-1,5 м³/ч и с давлением не менее 0,8Мпа (8кгс/см²) [30]».

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

В результате термического разложения кислых стоков образуются газообразные продукты – дымовые газы в виде углекислого газа, аммиака, водяных паров и продуктов не полного сгорания» [30].

«Дымовые газы поступают из реактора через газопровод на охлаждение и очистку в нижнюю часть вертикального полого скруббера поз. С-104/1,2.

Орошение скруббера поз. С-104/1,2, осуществляется в противоточном режиме по отношению к дымовым газам, циркулирующим содовым раствором с концентрацией не более 4-10 %. Содовый раствор подается 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.

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 разряжения 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» [30].

«В состав агрегатов сжигания №1 и №2, кроме того, входит мельничные вентиляторы поз. МВ-107/1,2, предназначенные для поддержания разряжения дымовых газов на выходе из реактора» [30].

«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» [30].

Схема процесса сжигания кислых стоков представлена на рисунке 5 и таблицах 7, 8.

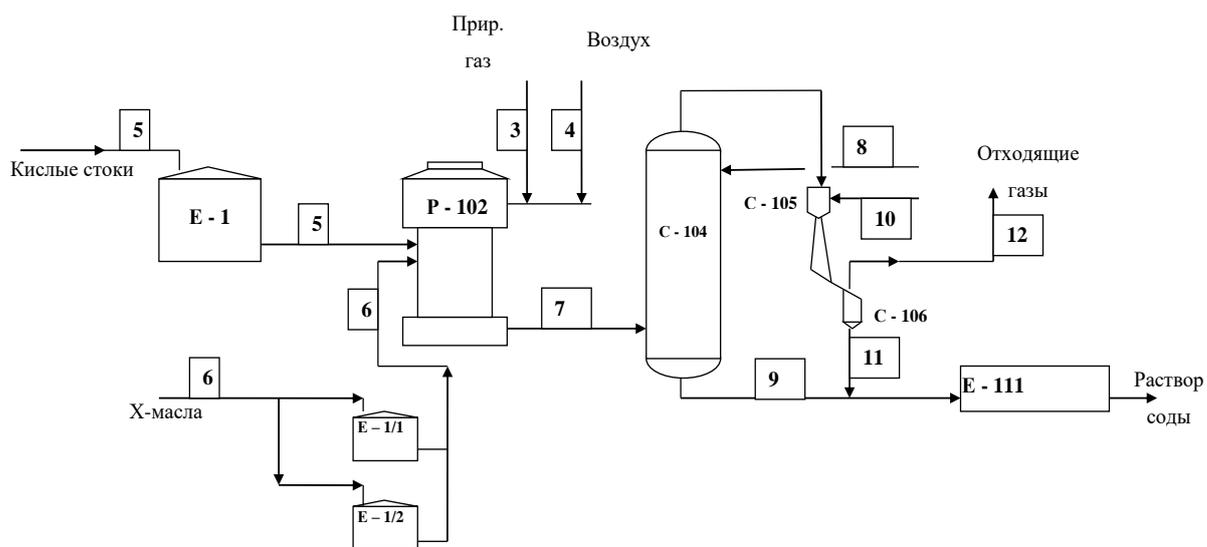


Рисунок 5 – Схема процесса сжигания кислых стоков

Таблица 7 – Схема потоков агрегата сжигания

Номер потока	1	2	3	4	5	6
Компоненты потока	-	-	-	--	-	-
Кислород	-	-	-	13046	-	-
Азот	-	-	-	43433	-	-
Углекислый газ	-	-	-	-	-	-
Окись углерода	-	-	-	-	-	-
Природный газ	-	-	2105	-	-	-
Капролактан	267	-	-	-	267	-
Сульфат аммония	135	-	-	-	135	-

Продолжение таблицы 7

Номер потока	1	2	3	4	5	6
Трихлорэтилен	5	-	-	-	5	-
Аминокапронат натрия и продукты разложения	545	-	-	-	545	-
Свободная щелочь	13	-	-	-	13	-
Органические кислоты	157	-	-	-	157	-
Циклогексан	0,53	-	-	-	0,53	-
Масло ПОД	-	-	-	-	-	-
Кубовые остатки	-	312	-	-	-	312
Серная кислота	-	-	-	-	-	-
Кальцинированная сода	-	-	-	-	-	-
Вода	9007,47	-	-	-	9007,47	-
Всего: кг/ч	10130	312	2105	56479	10130	312

Таблица 8 – Схема потоков агрегата сжигания

Номер потока	7	8	9	10	11	12
Компоненты потока	-	-	-	-	-	-
Кислород	2592	-	-	-	-	2592
Азот	43462	-	-	-	-	43462
Углекислый газ	7034	-	-	-	-	7034
Окись углерода	125	-	-	-	-	125
Природный газ	-	-	-	-	-	-
Капролактam	-	-	-	-	-	-
Сульфат аммония	-	5267	5402	2311	2311	-
Трихлорэтилен	-	-	-	-	-	-
Аминокапронат натрия и продукты разложения	-	-	-	-	-	-
Свободная щелочь	-	-	-	-	-	-
Органические кислоты	-	-	-	-	-	-
Циклогексан	-	-	-	-	-	-
Масло ПОД	-	-	-	-	-	-
Кубовые остатки	-	-	-	-	-	-
Серная кислота	100	-	-	-	-	-
Кальцинированная сода	59	6583	6534	2889	2889	-
Вода	15654	560610	536094	246004	270520	15727
Всего: кг/ч	69026	572460	548030	251204	275720	68940

Для уменьшения выбросов в атмосферу углекислого газа, аммиака, водяных паров и продуктов не полного сгорания, возможно доупаривание кислого стока, для уменьшения объемов сжигания. Доупаривание кислого стока позволит сократить объём стоков, поступающих на агрегаты сжигания №1 и №2. Схема доупарки кислого стока представлена на рисунке 6.

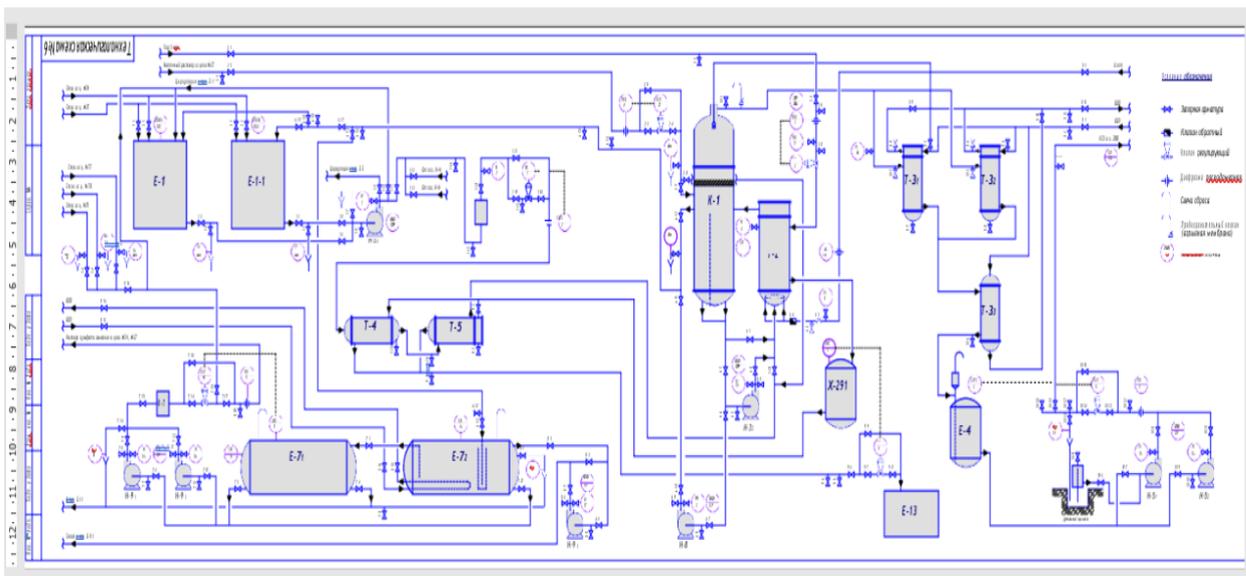


Рисунок 6 – Схема доупарки кислого стока

Кислые стоки из цехов №24 и №37 по трубопроводу в количестве до 15м³/ч поступают в емкость E-1, откуда насосом подаются через подогреватель T-4, где используется тепло конденсата сокового пара и направляются в выпарной аппарат K-1. Соковый пар из верхней части выпарного аппарата поступает в конденсаторы T-3_{1, 2}, где происходит его конденсация за счет охлаждения оборотной водой.

Сконденсированный соковый пар поступает в межтрубное пространство подогревателя T-4, где исходные стоки подогреваются с 65 °С до 80 °С, а конденсат сокового пара охлаждается со 100 °С до 70 °С.

Дальнейший подогрев исходных стоков с 80 °С до 90 °С в холодильнике Т-5 осуществляется за счет охлаждения конденсата водяного пара.

Охлажденный конденсат сокового пара нейтрализуется в сборнике Е-4 содовым раствором. Нейтрализованный конденсат сокового пара насосами выдается в сборник Е-13.

Упаренные стоки выдаются из выпарного аппарата К-1 насосом Н-8 в существующую емкость Е-1₁ для дальнейшего термического обезвреживания.

Состав исходных стоков:

- капролактам 2,7%
- ТХЭ 0,079%
- аммоний 3,8%
- остальное вода
- рН 2,47
- кислотность 0,37%
- ХПК 57 800 мг O₂/дм³

После упаривания при удалении 50% воды образуются продукты следующего состава:

а) Упаренный сток:

- 1) ТХЭ отсутствие
- 2) капролактам 4,675%
- 3) ХПК 124500 мг O₂/дм³
- 4) кислотность 0,475%
- 5) Са 6,615%
- 6) рН 2,45

б) Конденсат сокового пара:

- 1) ТХЭ 0,0375%
- 2) ХПК 1340 мг O₂/дм³
- 3) капролактам 0,145%

4) кислотность 0,011%

5) Са отсутствие

6) рН 3,15

Так же при 50% удаления воды образуется КСП от 5600 до 7000 кг/ч.

Таблица 9 – Расход основных видов сырья, материалов на переработку 1 м³ стоков капролактама

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Норма расхода (кг/т, м ³ /т и др.)		
	В том числе по проекту	В том числе достигнутая	
1	2	3	
Агрегаты сжигания № 1, № 2			
Природный газ	с подачей х-масел	без подачи х-масел	222,4 м ³ /м ³
	160 м ³ /м ³	210	
Паровой конденсат	5,6 м ³ /м ³	5,6 м ³ /м ³	
Вода оборотная	18,3 м ³ /м ³	18,3 м ³ /м ³	
Электроэнергия	75,3 кВт/ч/м ³	75,3 кВт/ч/м ³	
Агрегат сжигания № 5			
Природный газ	225 м ³ /м ³	83,18 м ³ /м ³	
Паровой конденсат	2,23 м ³ /м ³	2,23 м ³ /м ³	
Вода оборотная	90,74 м ³ /м ³	90,74 м ³ /м ³	
Электроэнергия	45,75 кВт/ч/м ³	45,75 кВт/ч/м ³	
Агрегаты сжигания № 6, №7			
Природный газ	180 м ³ /м ³	138,47 м ³ /м ³	
Паровой конденсат	6,29 м ³ /м ³	6,29 м ³ /м ³	
Электроэнергия	156,43 кВт/ч/м ³	156,43 кВт/ч/м ³	
Пар	0,66 т/м ³	0,66 т/м ³	
Конденсат водяной	0,66 т/м ³	0,66 т/м ³	
Азот	17,49 м ³ /м ³	17,49 м ³ /м ³	

Таким образом в таблице 9 показан расчет видов сырья, материалов на переработку.

2.3 Совершенствование существующей технологической схемы утилизации щелочных стоков

«Все стоки, состоящие из щелочи (растворы, содержащие адипаты натрия) из цехов № 22,35 поступают непрерывно в специальную накопительную емкость. Из емкости стоки направляются в циклонный

реактор. Реактор представляет собой цилиндрический аппарат с водоохлаждением и располагается вертикально, относительно пола. Реактор состоит из трех частей:

- камера топки;
- рабочая камера;
- копильник» [30].

«Для разложения растворов адипатов натрия применяют природный газ, который используется в качестве источника горения. Смесь, состоящая из газов на выходе из газовых горелок, сгорает в топочной камере, образуя поток закрученных раскаленных газов. Раствор адипатов натрия подается через форсунки рабочей зоны непосредственно в циклонный поток раскаленных газов. Так как в растворе содержится вода, то она полностью начинает испаряться, как и вся органика, а оставшаяся соль органических кислот начинает взаимодействовать с кислородом воздуха. Далее натриевые соли переходят в окись натрия и начинают соединяться с углекислым газом и с парами воды, образуя при этом сплав раскаленной кальцинированной соды. Под действием центробежных сил плав раскаленной кальцинированной соды начинает покрывать стенки поверхность рабочей зоны реактора и стекает в нижнюю часть, образуя гарнисаж, являясь хорошим теплоизолятором. Далее плав соды начинает стекать в копильник через летку и поступает на стол – кристаллизатор. Для того, чтобы в летке плав не кристаллизовался, поддерживается высокая температура инжекционной горелкой, направленной на летку. Чтобы предотвратить перегрев аппарата в рубашку подается паровой охлажденный конденсат, который проходит через теплообменник из общего коллектора. Паровой конденсат поступает из низа к верхней части аппарата и выходит через специальный штуцер, который расположен в верхней части реактора. Полученная кальцинированная сода со столов – кристаллизаторов накапливается в специальный отведенный кузов или прицеп машины и сваливается навалом. Далее машина отправляется на

закрытый склад хранения кальцинированной соды и отсюда поступает потребителям» [30].

«Полученные газы в ходе образования кальцинированной соды поступают в газоход, который охлаждают воздухом. «Газоход – это цилиндрический аппарат, расположенный в горизонтальном виде, относительно пола, предназначенный для подогрева воздуха перед подачей его в реактор, за счет утилизации тепла газов, что сокращает расход топлива». Далее охлажденные газы после аппарата газохода поступают в скруббер. Газ поступает в нижнюю часть. Скруббер – это цилиндрический аппарат с рубашкой, расположенный в вертикальном виде, относительно пола имеющий форсунки, через который происходит впрыск воды. Газы после охлаждения в скруббере попадают в электрофильтр для очистки от пыли кальцинированной соды. «Электрофильтр – это газоочистной аппарат, имеющий стальной корпус, в котором расположены осадительные и коронирующие электроды, механизм для встряхивания электродов, узлы и решетки, предназначенные для распределения газов». За счет высокого электрического напряжения на электродах в электрофильтре создается постоянное электромагнитное поле. Частицы пыли кальцинированной соды, поступающие в электрофильтр с газами, заряжаются от короны электрических зарядов на коронирующих электродах и под действием электрического поля осаждаются на осадительных электродах. Удаление пыли с электродов осуществляется при помощи ударно-механической системы встряхивания электродов. На каждом бункере установлены электроприводные вибраторы для удаления пыли соды со стенок бункера в гидрозатворы. В гидрозатворах пыль кальцинированной соды полностью растворяется слабым водным раствором соды 1-4 %, постоянно поступающим в гидрозатворы. Через переливы гидрозатворов содовый раствор самотеком поступает в емкость. Контур циркуляции содового раствора является замкнутым. После электрофильтров газы за счет

разряжения направляются в дымососы. После дымососов газы выбрасываются в атмосферу через трубу» [30].

Схема процесса сжигания щелочных стоков представлена на рисунке 7 и в таблицах 10, 11.

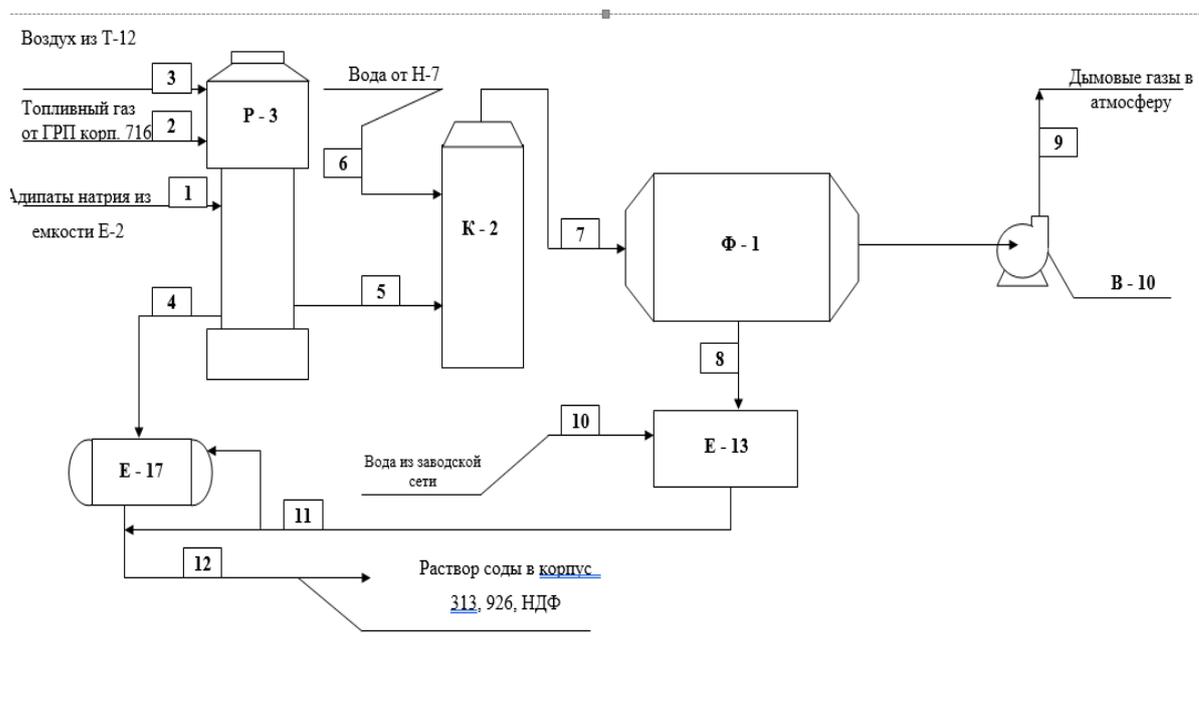


Рисунок 7 – Схема процесса сжигания щелочных стоков

Таблица 10 – Схема потоков агрегата сжигания

Номер потока	1	2	3	4	5	6
Компоненты потока	-	-	-	-	-	-
Адипаты натрия	2120	-	-	-	-	-
Свободная щелочь	320	-	-	-	-	-
Циклогексанон	16	-	-	-	-	-
Циклогесанол	16	-	-	-	-	-
Топливный газ	-	880	-	-	-	-
Воздух	-	-	28332	-	-	-
Плав соды	-	-	-	975	-	-
Кислород	-	-	-	-	700	-
Азот	-	-	-	-	21725	-
Двуокись углерода	-	-	-	-	6830	-
Окись углерода	-	-	-	-	51	-
Пыль соды	-	-	-	-	534	-
Вода	5528	-	-	-	6397	12000
Р-р соды 4%	-	-	-	-	-	-
Р-р соды 10%	-	-	-	-	-	-
Всего: кг/ч	8000	880	28332	975	36237	12000

Таблица 11 – Схема потоков агрегата сжигания

Номер потока	7	8	9	10	11	12
Компоненты потока	-	-	-	-	-	-
Адипаты натрия	-	-	-	-	-	-
Свободная щелочь	-	-	-	-	-	-
Циклогексанон	-	-	-	-	-	-
Номер потока	7	8	9	10	11	12
Циклогесанол	-	-	-	-	-	-
Топливный газ	-	-	-	-	-	-
Воздух	-	-	-	-	-	-
Плав соды	-	-	-	-	-	-
Кислород	700	-	6992	-	-	-
Азот	21725	-	41752	-	-	-
Двуокись углерода	6830	-	6330	-	-	-
Окись углерода	51	-	51	-	-	-
Пыль соды	534	515	19	-	-	-
Вода	18397	-	18397	-	-	-
Р-р соды 4%	-	-	-	-	14015	-
Р-р соды 10%	-	-	-	-	-	14990
Всего: кг/ч	48237	515	47722	13500	14015	14990

Схема сбора соды с электрофилтра в биг-беги показана на рисунке 8.

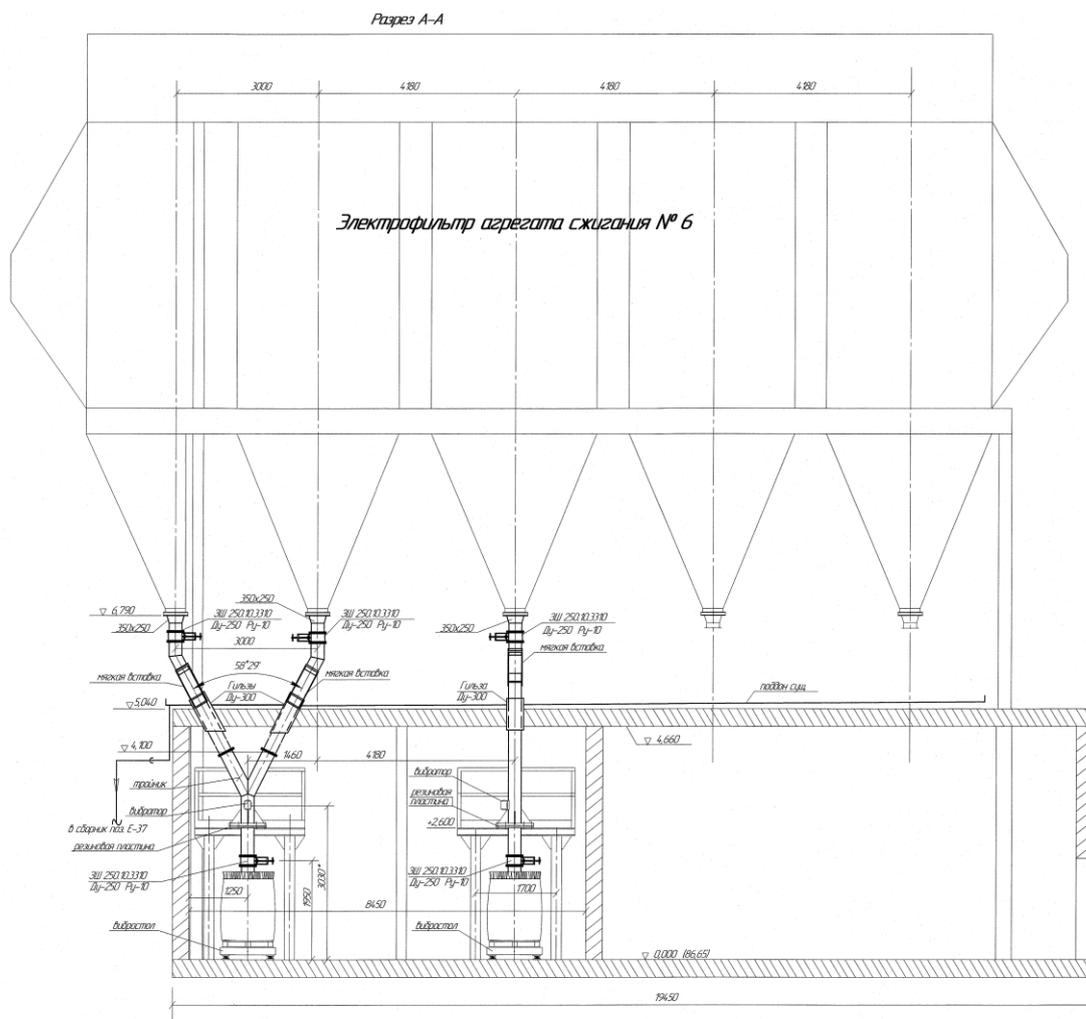


Рисунок 8 – Схема сбора кальцинированной соды с электрофильтра

Основная задача заключается в увеличении производительности установки за счет сокращения выбросов в окружающую среду при производстве кальцинированной соды выбросов в окружающую среду и совершенствования технологической схемы с использованием новых передовых технологий, таких как, сбор кальцинированной соды из электрофильтра в биг-беги. Это позволит сократить переизбыток содового раствора.

«Электрофильтр представляет собой электрогазоочистной аппарат, имеющий стальной корпус прямоугольного сечения, внутри которого размещено электромеханическое оборудование: осадительные и коронирующие электроды, механизмы встряхивания электродов,

газораспределительные решетки, изоляторные узлы. За счет высокого электрического напряжения на электродах в фильтре создается постоянное электромагнитное поле» [30].

«Частицы пыли кальцинированной соды, поступающие в электрофильтр с дымовыми газами, заряжаются от короны электрических зарядов на коронирующих электродах и под действием электрического поля осаждаются на осадительных электродах. Удаление пыли с электродов осуществляется при помощи ударно – механической системы встряхивания электродов» [30].

«Корпус электрофильтра разделен по ходу дымовых газов на пять условных отсеков. Первый – форкамера, в которой расположены газораспределительные решетки, четыре следующие секции – равные по габаритам отсеки, в которых размещены одинаковые комплекты осадительных и коронирующих электродов (поля), имеющие индивидуальные токоподводки и системы механической очистки электродов от пыли соды» [30].

«Форкамера и каждое поле электрофильтра в нижней части снабжены отдельными приемными бункерами, куда осыпается мелкодисперсная пыль кальцинированной соды с газораспределительных решеток и электродов. На каждом бункере установлены электроприводные вибраторы для удаления пыли соды со стенок бункеров в гидрозатворы» [30]. Заменяв гидрозатворы первого и второго поля на полые трубы, сода будет сыпаться заранее подготовленные биг-беги.

Выводы по разделу 2

Предложив более усовершенствованную технологию утилизации кислых и щелочных стоков производства капролактама на предприятии ПАО «КуйбышевАзот», которая заключается в значительном уменьшении объемов сжигания кислого стока за счет его доупаривания. Усовершенствование утилизации щелочных стоков заключается в сокращении выработки содового раствора, за счет сбора пыли кальцинированной соды в биг-беги.

3 Расчетная часть

3.1 Тепловой и материальный баланс сжигания кислых стоков

«Температура подачи кислых стоков изменяется при расчете теплового баланса: начальная температура реакции составляет 200 °С, конечная температура реакции равна 1000 °С. Требуемое количество природного газа 1700 кг/ч» [21].

Экономия природного газа:

$$2105 - 1770 = 335 \text{ кг/ч}$$

«Все значения стандартных энтальпий образования и теплоемкостей взяты из справочника» [24].

Расчет приходной части.

Тепловой эффект от сгорания кислых стоков равен 72 992 460 кДж/ч.

Тепловой эффект по реакции сгорания газа найдем по формулам:

$$F(\text{CH}_4) \cdot \Delta H(11) = 110,625 \text{ моль/ч} \cdot 10^3 \cdot (-802,28 \text{ кДж/моль}) = 88\,752\,225 \text{ кДж/ч.} \quad (11)$$

По формуле найдем физическое тепло от сгорания кислых стоков:

$$Q = 10\,130 \cdot 0,133 \cdot 200 = 269\,458 \text{ кДж/кг}$$

Физическое тепло воздуха:

$$Q = 56\,479 \cdot 1,026 \cdot 200 = 11\,397\,462 \text{ кДж/кг}$$

Физическое тепло природного газа:

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

Расчет расходной части.

Испарение воды находим по формуле:

$$Q = q \cdot G = 2256 \text{ кДж/кг} \cdot 9007,47 \text{ кг/ч} = 20\,320\,852 \text{ кДж/ч} \quad (12)$$

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

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

Нагрев воздуха до температуры начала реакции:

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

Расчет тепла дымовых газов:

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

Таблица 12 – Материальный баланс агрегатов сжигания кислых стоков

Приход			Расход		
Статьи расхода	Кг/ч	%вес	Статьи расхода	Кг/ч	%вес
Природный газ	2105	100	Отходящий газ реакторов термического разложения кислых стоков		
Воздух:			А) кислород	2592	3,76
А) кислород	13046	23,1	Б) азот	43462	62,95
Б) азот	43433	76,9	В) углекислый газ	7034	10,19
Итого:	56479	100	Г) окись углерода	125	0,18
Кислые стоки:			Д) серная кислота	100	0,15
А) капролактамы	267	2,63	Е) кальцинированная сода	59	0,09
Б) сульфат аммония	135	1,33	Ж) вода	15654	22,68
В) трихлорэтилен	5				
Г) аминокaproнат натрия и продукты разложения	545	0,05	Всего:	69026	100
Д) свободная щелочь		5,38			
Е) органические кислоты	13	0,13			
Ж) циклогксан	157	1,55			
З) вода					
Итого:	0,53	0,005			
	9007,4	88,92			
Кубовые остатки (Х-масла, гептановая и спиртовая фракция)	7	5			
	10130	100			
	312				
Всего:					
	69026	100			

Продолжение таблицы 12

Отходящие газы реакторов термического разложения кислых стоков			Раствор соды для системы орошения скрубберов		
а) кислород			а) сульфат аммония	5402	0,99
б) азот	2592	3,76	б) кальцинированная сода	6534	1,19
в) углекислый газ	43462	62,95	в) вода	536094	97,82
г) окись углерода	7034	10,19	Итого:	548030	100
д) серная кислота	125	0,18			
е) кальцинированная сода	100	0,15			
ж) вода	59	0,09			
Итого:	15654	22,68			
	69026	100	Раствор соды для системы орошения скрубберов Вентури		
Раствор соды для системы орошения скрубберов входящих в агрегаты термического разложения кислых стоков			а) сульфат аммония	2311	0,76
а) сульфат аммония			б) кальцинированная сода	2889	0,95
б) кальцинированная сода	5267	0,92	в) вода	270520	98,29
в) вода	6583	1,15	Итого:	275720	100
Итого:	56061	97,93	Отходящие газы реакторов термического разложения кислых стоков:		
	0	100	а) кислород	2592	2,77
Раствор соды для системы орошения скрубберов Вентури входящих в агрегаты термического разложения кислых стоков	57246		б) азот	43462	46,52
а) сульфат аммония	0		в) углекислый газ	7034	7,58
б) кальцинированная сода		0,92	г) окись углерода	125	0,13
в) вода		1,15	д) вода	15727	43,0
Итого:	2311		Итого:	68940	100
	2889	97,93	Всего:	892690	
	24600				
Всего:	4				
	25120				
	4				
	89269				
	0				

Таким образом в таблице 12 представлен материальный баланс сжигания кислых стоков.

3.2 Измененный материальный баланс

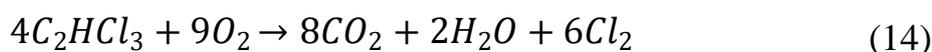
В этом расчете баланса практически ничего не изменилось, за исключением количества подаваемого природного газа и количества водяного пара, кислорода и углекислого газа на выходе.

При подаче 1770 кг/ч природного газа сгорает:

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

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

Далее посчитаем суммарное количество всех образовавшихся веществ по отдельности и переведем из кмоль/ч в кг/ч по формуле:



Образовалось водяного пара (в составе есть вода в количестве 9007,47 кг/ч или 500,42 кмоль/ч):

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

$$G = F * M = 774,94 * 18 = 13948,92 \text{ кг/ч.}$$

Всего осталось кислорода:

Поступило кислорода в количестве 13046 кг/ч. Рассчитаем мольный расход:

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

Осталось количество поступившего-количество израсходованного:

$$407,69 - 19,47 - 0,0855 - 29,37 - 20,345 - 0,057 - 1,53 - 221,25 = 115,59 \text{ кмоль/ч}$$

$$G = F * M = 115,59 * 32 = 3698,88 \text{ кг/ч}$$

Всего образовалось углекислого газа:

$$14,16 + 0,076 + 17,80 + 18,78 + 0,038 + 1,78 - 0,16 + 110,625 = 163,36 \text{ кмоль/ч}$$

$$G=F \cdot M=163,36 \cdot 44=7187,84 \text{ кг/ч}$$

Таблица 13 – Материальный баланс

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:					
1) кислород	13046	23,1	1) кислород	3700	5,4
2) азот	43433	76,9	2) азот	43544	63,40
Итого:	56479	100	3) углекислый газ	7188	10,45
Кислые стоки:			4) оксид серы	100	0,14
1) Капролактам	267	2,63	5) хлор	4	0,01
2) сульфат аммония	135	1,33	6) кальцинированная сода		
3) трихлорэтилен			7) вода	206	0,30
4) аминакапронат натрия и продукты разложения	5 545	0,05 5,38	Всего:		
5) свободная щелочь				13949	20,30
6) органические кислоты	13	0,13		68691	100
7) циклогексан	157	1,55			
8) вода					
Итого:	0,53	0,005			
Кубовые остатки (X-масла, гептановая и спиртовая фракция)	9007,47	88,925			
	10130	100			
	312	100			
Всего:					
	68691				

Объем природного газа, подаваемого в реактор, составляет 1770 кг/ч, преимущественно продуктами выходящих газов являются вода, азот и

углекислый газ. По сравнению с ранее рассчитанным балансом, углекислого газа стало меньше, а воды и кислорода больше.

3.3 Тепловой и материальный баланс сжигания щелочных стоков

Материальный баланс сжигания щелочных стоков составлен на основании таблицы №5. При расчете материального баланса необходимо учитывать критерии поступления и расхода сырья, а также материалов и энергоресурсов, необходимых для производства товарного продукта, получаемого из отходов капролактама [19].

Сжигание адипатов натрия:



Проверяем баланс по молярной массе:



$$M(\text{C}_6\text{H}_8\text{Na}_2\text{O}_4) = 190 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(6,5\text{O}_2) = 208 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(\text{Na}_2\text{O}) = 62 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(6\text{CO}_2) = 264 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(4\text{H}_2\text{O}) = 72 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_8\text{Na}_2\text{O}_4 + 6,5\text{O}_2) = 398 \text{ кмоль/ч}$$

Разложение свободной щелочи:



Проверяем баланс по молярной массе:



$$M(2\text{NaOH}) = 80 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(\text{Na}_2\text{O}) = 62 \text{ кмоль/ч}$$

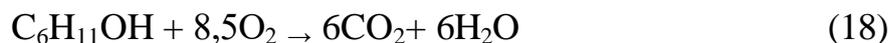
$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}) = 62 + 18 = 80 \text{ кмоль/ч}$$

Сгорание циклогексанола:



Установим коэффициент и проверим баланс по молярной массе:



$$M(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}) = 100 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(8,5\text{O}_2) = 272 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} + 8,5\text{O}_2) = 100 + 272 = 372 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(6\text{CO}_2) = 264 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(6\text{H}_2\text{O}) = 108 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}) = 264 + 108 = 372 \text{ кмоль/ч}$$

Сгорание циклогексанона:



Расставим коэффициенты и проверяем баланс по молярной массе:



$$M(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) = 98 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(8\text{O}_2) = 256 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + 8\text{O}_2) = 98 + 256 = 354 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(6\text{CO}_2) = 264 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(5\text{H}_2\text{O}) = 90 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(6\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}) = 264 + 90 = 354 \text{ кмоль/ч}$$

Сгорание топливного газа:



$$M(\text{CH}_4) = 16 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(2\text{O}_2) = 64 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(\text{CH}_4 + 2\text{O}_2) = 16 + 64 = 80 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(2\text{H}_2\text{O}) = 36 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}) = 44 + 36 = 80 \text{ кмоль/ч}$$

Получение кальцинированной соды:



$$M(\text{Na}_2\text{O}) = 62 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2) = 62 + 44 = 106 \text{ кмоль/ч}$$

Таблица 14 – Материальный баланс

Приход			Расход		
Статьи расхода	кг/ч	% вес	Статьи расхода	кг/ч	% вес
Стадия термического разложения адипатов натрия					
Расвор адипатов:			Кальцинированная сода	1037,95	100
1) адипат натрия	2120	26,5	Отходящие газы:		
2) свободная щелочь	320	4,0	1) кислород	680,6	1,88
3) циклогексанол			2) азот	21725	60,06
4) циклогексанон	16	0,2	3) двуокись углерода	4784,11	13,23
5) вода	16	0,2	4) водяной пар	8415,35	23,26
Итого:	5528	69,1	5) пыль	568,8	1,57
Топливный газ	8000	100	кальцинированно		
Воздух:	880	100	й соды	36173,86	100
1) кислород			Итого:	37212	
2) азот	6607	23,3	Всего:		
Итого:	21725	76,7			
	28332	100			
Всего:	37212				
Стадия охлаждения дымовых газов					
Отходящие газы циклонного реактора			Отходящие газы циклонного реактора		
а) кислород	700	1,93	а) кислород	700	1,45
б) азот	21725	59,95	б) азот	21725	45,04
в) двуокись углерода	6830	18,85	в) двуокись углерода	6830	14,16
г) окись углерода	51	0,14	г) окись углерода	51	0,11
д) водяной пар	6397	17,66	д) водяной пар	18397	38,14
е) пыль	534	1,47	е) пыль	534	1,1
кальцинированной соды Na ₂ CO ₃	36237	100	кальцинированной соды Na ₂ CO ₃		100
Итого:	12000	100	Итого:	48237	
Паровой конденсат на орошение скруббера					
Всего:	48237		Всего:	48237	

Продолжение таблицы 14

Стадия очистки дымовых газов						
Отходящие газы испарительного скруббера			Пыль кальцинированной соды Na ₂ CO ₃	515	100	
а) кислород	700	1,45	Очищенные дымовые газы			
б) азот	21725	45,04				
в) двуокись углерода	6830	14,16		а) кислород	700	1,47
г) окись углерода	51	0,11		б) азот	21725	45,52
д) водяной пар	18397	38,14		в) двуокись углерода	6830	14,31
е) пыль кальцинированной соды Na ₂ CO ₃	534	1,1	г) окись углерода	51	0,11	
Итого:	48237	100	д) водяной пар	18397	38,55	
			е) пыль кальцинированной соды Na ₂ CO ₃	19	0,04	
Итого:	48237		Итого:	47722	100	
Всего:	48237		Всего:	48237		
Стадия растворения пыли соды						
Пыль кальцинированной соды Na ₂ CO ₃	515	100	Раствор кальцинированной соды Na ₂ CO ₃	14015	100	
Паровой конденсат	13500					
Всего:	14015	100	Всего:	14015		

Выводы по разделу 3

Оценив преимущества выбранного технологического решения по утилизации кислого и щелочного стока производства капролактама на предприятии «КуйбышевАзот» можно сделать вывод о том, что метод доупаривания кислого стока сократит его объем до 50%, что снизит нагрузку на агрегаты сжигания и сократит выбросы в атмосферу. Преимущество сбора соды в биг-беги позволит сократить переизбыток содового раствора при утилизации щелочного стока, а также позволит получить предприятию дополнительную прибыль при реализации готового продукта.

Заключение

На основании проведенного анализа действующих схем утилизации кислых и щелочных стоков выявлены такие недостатки, как при производстве капролактама образуется большое количество отходов. В работе предложена технология доупаривания кислого стока и сбор кальцинированной соды в биг-беги при утилизации щелочного стока.

В данной выпускной квалификационной работе рассмотрен процесс утилизации кислых и щелочных стоков производства капролактама, который относится к одному из наиболее сложных процессов, требующих использования специальных условий, технологий и оборудования. При производстве капролактама образуется большое количество отходов, побочным продуктом являются кислый и щелочной сток.

Кислый сток является одним из основных видов отходов производства, которому так и не найдено применение, утилизация которого происходит путем термического обезвреживания на агрегатах сжигания. Установка доупарки капролактаменных стоков предназначена для снижения нагрузки на агрегаты термического обезвреживания кислых стоков. Образующиеся в цехах №24 и №37 стоки, поступающие на установку доупарки, где производится их доупаривание на 50%, что значительно снижает газосырьевые выбросы в атмосферу.

При термическом обезвреживании щелочного стока образуется кальцинированная сода марки К и большое количество содового раствора с гидрозатворов электрофилтра. Схема сбора соды с электрофилтра в биг-беги позволит уменьшить количество содового раствора. Это даст предприятию дополнительную экономическую прибыль, за счет реализации кальцинированной соды марки П.

Главной задачей данной работы является снижение выбросов дымовых газов в атмосферу при производстве капролактама, а также получение дополнительного продукта и его реализации.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Алексеева О. А. Разработка адсорбционной технологии очистки сточных вод производства капролактама от органического компонента : дисс. ... канд. хим. наук : 03.00.16 / Алексеева Оксана Александровна. – Кемерово, 2019. – 114 с. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.dissercat.com/content/razrabotka-adsorbtsionnoi-tekhnologii-ochistki-stochnykh-vod-proizvodstva-kaprolaktama-ot-or?ysclid=lt2mimche9358815655> (дата обращения 20.10.2023).
2. Баргафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: изд. «Наука», 1972 г. - 720 с.
3. Безруких В.Ю., Авласевич, А.И., Оленев И.Б. Установка по обезвреживанию бытовых отходов методом газификации // Вестник КрасГАУ. - 2019. №7. [Электронный ресурс]. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/16786213> (дата обращения: 12.11.2023).
4. Выбор метода очистки промышленных стоков в зависимости от видов загрязнений. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.abok.ru/for_spec/articles.php?nid=7611 (Дата обращения 24.10.2023)
5. Глазко И.Л., Леванова СВ., Кривулин И.К., Сумарченкова И.А. Использование водно-кислого стока Щекинского производства капролактама для получения пластификатора [Текст]/ Тез. докл. ГХ Междунар. конф. "Окружающая среда для нас и будущ. поколен.", 2019, Самара, с. 83. (дата обращения 12.12.2023).
6. Глазко ИЛ , Леванова СВ., Соколов А.Б., Тихонова И.А. (Сумарченкова И.А.) Усовершенствование переработки отходов производства капролактама. [Текст]. - Нефтехимия. 2020, т.43, №2, с. 158-160. (дата обращения 12.12.2023).

7. Денисов А.А. Повышение эффективности и надежности биологической очистки сточных вод. М. ВНИИТЭИАгропром, 2019. [Электронный ресурс]. – URL: <https://search.rsl.ru/ru/record/01001490466?ysclid=ltpi5jziok489508474> (дата обращения 12.12.2023).

8. Дондигов М. В. Проблема стоков производства капролактама // IX Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «РОССИЯ МОЛОДАЯ». – 2017. [Электронный ресурс]. URL: <https://science.kuzstu.ru/wp-content/Events/Conference/RM/2017/RM17/pages/Articles/0603005-.pdf> (дата обращения: 21.10.2023).

9. Кривошеин Д.А., Дмитренко В. П., Федотова Н. В. Основы экологической безопасности производств: Учебное пособие. - СПб.: Издательство «Лань», 2015. - 336 с. [Электронный ресурс]. URL: <https://online.anyflip.com/tpgd/xxku/mobile/#p=1>

10. Маннанова, Гринада Васфиевна Методы Очистки Промышленных Сточных Вод / Маннанова Гринада Васфиевна. [Текст]. - Москва: Наука, 2019. - 498 с.

11. Пат. 104529033 CN. Method for treating caprolactam wastewater by using salting-out method // Shi Haochun, Sun Teng, Li Jiangchuan. FUJIAN TIANCHEN YAOLONG NEW MATERIAL Ltd. – 2014. URL: <https://patents.google.com/patent/CN104529033A/en> (дата обращения: 22.10.2023).

12. Пат. 1114342 SU. Method for continuous gasification of particles of carbonaceous solid // piter dzhordzh garsajd, 12.11.2016: allis-chalmers korporejshn (firma). URL: https://yandex.ru/patents/doc/SU1114342A3_19840915 (дата обращения 25.10.2023).

13. Пат. 2422434 Российская Федерация. МПК C07C 69/02, C07C 67/03, C07C 69/06, C07C 69/14. Способ получения сложных эфиров из отходов производства капролактама [Текст] / Князев А.С. [и др.]; заявитель и правообладатель ООО Интер-Октан - № 2010101382/04; заявл. 18.01.2018;

опубл. 27.06.2019. Бюл. № 18. – 5 с. URL: <https://www.fips.ru/cdfi/fips.dll/ru?ty=29&docid=2422434> (дата обращения 12.12.2023).

14. Пат. 2466332 Российская Федерация. Способ термической утилизации промышленных и бытовых отходов и установка для его реализации [Текст] / Симонов А. А. [и др.]; заявитель и правообладатель Симонов А. А. [и др.] - № 2011121377/03; заявл. 27.05.2018; опубл. 27.05.2019. Бюл. № 31. – 11 с. URL: https://patents.s3.yandex.net/RU2466332C1_20121110.pdf (дата обращения 01.11.2023).

15. Пат. 2663312 Российская Федерация. Способ термической утилизации промышленных и бытовых отходов и установка для его реализации [Текст] / Кудин А.В., Махьянов Х.М.; заявитель и правообладатель ООО "Управляющая компания "Комплексное ЭнергоРазвитие - Холдинг" - № 2017139477; заявл. 14.11.2017; опубл. 03.08.2018. Бюл. № 22. – 37 с. URL: https://patents.s3.yandex.net/RU2663312C1_20180803.pdf (дата обращения 01.11.2023).

16. Патент №2749273 Российская Федерация. Способ глубокой биологической очистки сточных вод с процессом ANAMMOX биоценозом, иммобилизованным на ершовой загрузке [Текст] / Зубов М. Г. [и др.]; заявитель и правообладатель Зубов М. Г. - № 2020141572; заявл. 16.12.2020; опубл. 07.05.2021. Бюл. № 16. – 16 с. URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/b6/96/7e/ca80ecbf7bdbed/RU2749273C1.pdf> (Дата обращения 3.03.23).

17. Патент №94569 Российская Федерация. Блочно – модульная канализационная очистная станция башенного типа с процессом ANAMMOX [Текст] / Куликов Н.В. [и др.]; заявитель и правообладатель Куликов Н.В. - № 2017139477; заявл. 26.01.2020; опубл. 27.05.2020. – 37 с. URL:

https://patents.s3.yandex.net/RU94569U1_20100527.pdf (Дата обращения 3.03.23).

18. Постоянный технологический регламент ТР 23-1 отделение гидроксиламинсульфата и кальцинированной соды производства капролактама цеха №23 (в трех книгах), 2019.

19. Расчет энергосберегающих технологических установок учеб. пособие / Е.М. Шадрина, Н.А. Маркичев; Иван. гос. хим. - технол. ун-т. - Иваново, 2019. – 98 с.

20. Соколов А.Б., Печатников М.Г., Крижановский А.С., Петров Г.Г. Комбинирование химических и биологических способов очистки капролактамосодержащих стоков. [Текст] / Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). - 2020, Т.1, № 3.

21. Сумарченкова И. А. Изучение методов переработки отходов производство капролактама : дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.13 / Сумарченкова Ирина Александровна. – Самара, 2021. – 113 с. URL: <https://www.dissercat.com/content/izuchenie-metodov-pererabotki-otkhodov-proizvodstva-kaprolaktama?ysclid=lt2knpetmi596098070> (дата обращения: 12.10.2023).

22. Хенце М., Армоэл П., Ля-Кур-Янсен Р., Арван Э. / Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы. [Текст]. - М.: Мир, 2019. - 480 с.

23. Юстратов В.П., Краснова Т.А., Алексеева О.А. Оптимизация процесса сорбционной очистки сточных вод производства капролактама. [Текст] / Тезисы докладов Междунар. научно-практ. конф. «Человек. Среда. Вселенная». - Иркутск, 2021. - С.134-135.

24. Baccella S., Cerichelli G., Chiarini M. Biological treatment of alkaline industrial waste waters // Process Biochemistry. – V. 35(6). - P. 595-602. URL: https://www.researchgate.net/publication/229111854_Biological_treatment_of_alkaline_industrial_waste_waters (дата обращения: 20.10.2023).

25. Glazko I. L. Optimization of caprolactam distillation stage / I. L. Glazko [et al.] // Russian Chemical Journal (Journal of Russian Chemical Society named after D. I. Mendeleev). – 2021. – p. 1, № 3. – P. 59-64. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/optimizatsiya-stadii-distillyatsii-kaprolaktama?ysclid=lt2mo1yroi189861018> (дата обращения: 21.10.2023).
26. Nimchik A. G., Kadyrova Z. R., Usmanov Kh. U. Features of The Processes of Clinker Formation When Using Solid Waste From Caprolactic Production As A Mineralizer // International journal of multidisciplinary research and analysis. – 2021. – V.04 (11). – P. 1695-1700. URL: <https://ijmra.in/v4i11/Doc/34.pdf> (дата обращения: 15.10.2023).
27. Nitin S Gedam, Nageswara Rao Neti, Sanjay M Kashyap. Treatment of Recalcitrant Caprolactam Wastewater Using Electrooxidation and Ozonation // Clean – Soil, Air, Water, 2023. – P. 1-7. URL: https://www.researchgate.net/publication/259501664_Treatment_of_Recalcitrant_Caprolactam_Wastewater_Using_Electrooxidation_and_Ozonation (дата обращения 25.10.2023).
28. Sokolova A.A., Glazko I.L., Martynenko E.A., Levanova S.V., Sokolov A.B. Separation of adipic acid from water-acidic waste of caprolactam production // Fine Chemical Technologies. – 2023. -V8, N6. - P. 78-81. URL: <https://www.finechem-mirea.ru/jour/article/view/516/562> (дата обращения: 15.10.2023)
29. Vorontsov A., Sorokin V., Lipnitsky O. Caprolactam distillation: implementation engineering solutions for rotary thin film evaporator // International scientific journal "machines. technologies. materials". – 2022. – Is. 1. – P. 33-37. URL: <https://stumejournals.com/journals/mtm/2022/1/33.full.pdf> (дата обращения: 21.10.2023).
30. Yustratov V. P., Krasnova T. A., Alekseeva O. A. Development of a Resource-Saving Technology for Utilization of Caprolactam Production Wastewaters // Chemistry for Sustainable Development. – 2019. – V. 12. – P. 479-483. URL: https://www.sibran.ru/upload/iblock/e96/development_of_a_resource_

saving_technology_for_utilization_of_caprolactam_production_wastewaters.pdf
(дата обращения: 22.10.2023).