

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

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Рациональное использование природных и сырьевых ресурсов в химической
технологии и нефтехимии

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему **Разработка технологии получения гранул на основе
приллированного карбамида**

Студент

Н.Г. Журавлев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

С.В. Афанасьев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

руководитель

Руководитель программы

к.х.н., доцент, Ю.Н. Орлов

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Допустить к защите
Заведующий кафедрой

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Тольятти 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 Теоретическое исследование свойств карбамида, его производства и применения	10
1.1 Описание карбамида, его применение в различных областях экономики	10
1.2 Особенности технологии производства приллированного и гранулированного карбамида	13
1.3 Применение карбамида в сельском хозяйстве	23
1.4 Применение карбамида в промышленности	25
1.5 Анализ рынка карбамида	25
1.6 Литературный обзор по теме исследования	26
1.7 Патентный обзор	35
2 Промышленные процессы производства карбамида	45
2.1 Технология ОАО «НИИК» URECON® 2006	45
2.2 Стриппинг-процесс Stamicarbon	48
2.3 Технология ОАО «НИИК» URECON® 2007	58
2.4 Стриппинг-процесс Snapprogetti.....	64
2.5 Технология фирмы Toyo Engineering Corporation (TEC).....	72
2.6 Технология фирмы Tecnimont.....	79
2.7 Установки грануляции в кипящем слое	83
2.7.1 Процесс грануляции карбамида с фонтанирующим слоем фирмы Toyo Engineering Corporation	83
2.8 Новая крупнотоннажная энергоэффективная технология ОАО «НИИК».....	95
2.9 Снижение воздействия агрегатов карбамида на окружающую среду.....	102
3 Экспериментальная и практическая часть.....	104

3.1 Сравнительный анализ физико-химических показателей приллированного и гранулированного карбамида	104
3.2 Техническое решение по оптимизации процесса гранулирования карбамида на ПАО «Тольяттиазот»	110
3.3 Изучение рельефа и морфологии приллированного карбамида с добавлением КФК-85 и гранулированного карбамида	113
3.4 Результаты оптимизации процесса гранулирования карбамида на ПАО «Тольяттиазот»	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	128
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	129

ВВЕДЕНИЕ

Данная научно-исследовательская работа посвящена исследованию технологии снижения пылеобразования приллированного карбамида на ПАО «Тольяттиазот».

Актуальность темы обусловлена тем, что ежегодно повышаются требования к химическим и физическим свойствам удобрений, диктуемые рынком и регулирующими органами. Данные требования обуславливают производство более качественной продукции эффективными способами. При этом зачастую недостаточно улучшить один из параметров продукта. При совершении многократных погрузочных и разгрузочных работ, хранении и перевозке от момента производства до момента внесения в почву необходимо, чтобы удобрения не слеживались, не пылили и были мало подвержены воздействиям атмосферной среды.

Непрерывно растущие мировые потребности производства карбамида, а, следовательно, и его спроса, в первую очередь обусловлены увеличением роста населения и спроса на сельскохозяйственные продукты (рисунок 1).

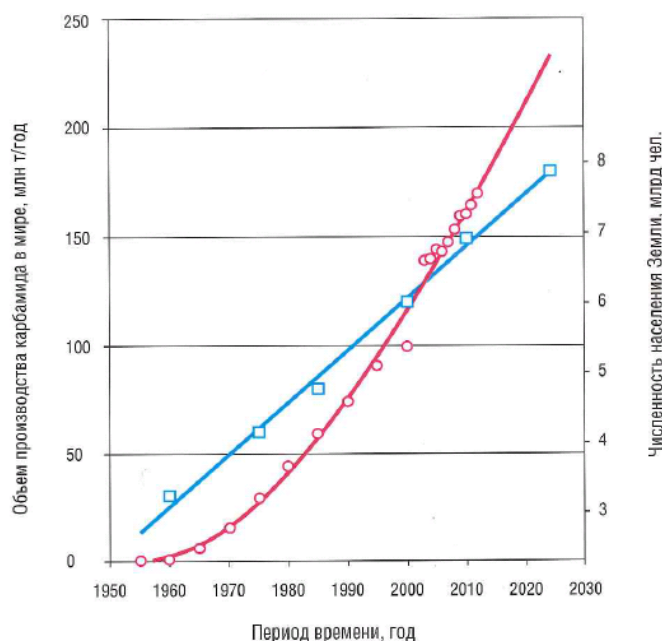


Рисунок 1 – Взаимосвязь роста производства карбамида в мире и роста численности населения Земли

Объем мирового производства карбамида составляет свыше 170млн.т./год и продолжает расти высокими темпами. Сегодня предпочтение отдается гранулированному карбамиду, который имеет ряд преимуществ в сравнении с приллированным. Из-за более высокой прочности гранул он медленнее растворяется в почве и обеспечивает более длительный период питания растений связанным азотом.

Изменяющаяся структура потребления азотных удобрений, говорит нам о том, что доля аммиачных удобрений и аммиачной селитры уменьшается, а доля карбамида продолжает возрастать (рисунок 2). Рост доли карбамида, как удобрения, обусловлен тем, что его потребительские свойства выше, чем у аммиачных удобрений и аммиачной селитры.

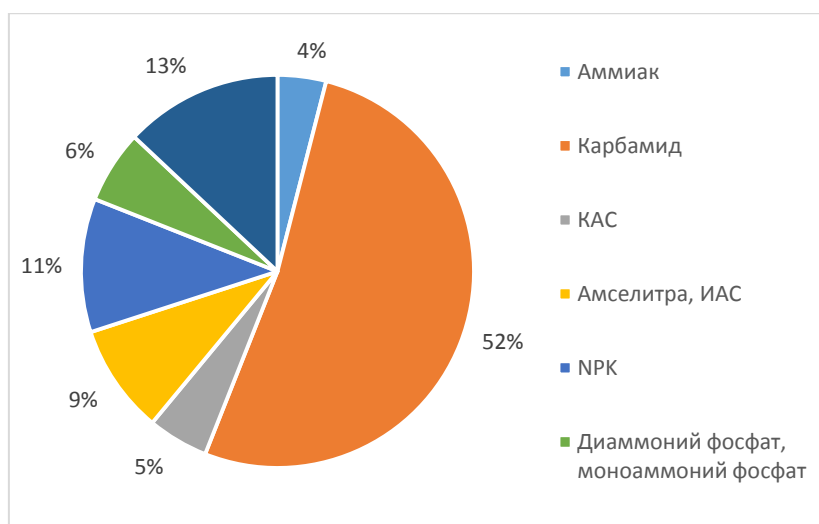


Рисунок 2 – Структура мирового рынка азотных удобрений. Источник: материалы 15 конференции АФА

Производство гранулированного карбамида обусловлено потребностью получения гранул более крупной фракции, по сравнению с гранулами, которые получают в башнях приллирования. Данная необходимость вызвана применением карбамида в смешанных удобрениях.

Различные свойства удобрений являются важными для разных сегментов рынка, т.к. в мире используются различные способы внесения удобрений (с применением техники, ручной способ и с использованием ирригационных систем подачи воды (орошение)). Согласно требованиям

рынка ключевыми критериями качества для гранулированных, твердых, сыпучих удобрений являются:

- 1) ограниченный диапазон по размеру гранул;
- 2) форма (гладкость поверхности и округлость);
- 3) прочность (сопротивление к истиранию, высокая прочность гранул при раздавливании);
- 4) низкий уровень содержания пыли и слеживаемости;
- 5) низкий процент содержание влаги;
- 6) стойкость к поглощению жидкости.

Следует отметить, что пылеобразование вредно по следующим причинам:

- высокая слеживаемость при транспортировке;
- загрязнение атмосферного воздуха;
- негативное влияние пыли на растительность и оборудование (коррозия).

Необходимо обратить внимание на то, что пылеобразование напрямую зависит от прочности гранул (рисунок 3).

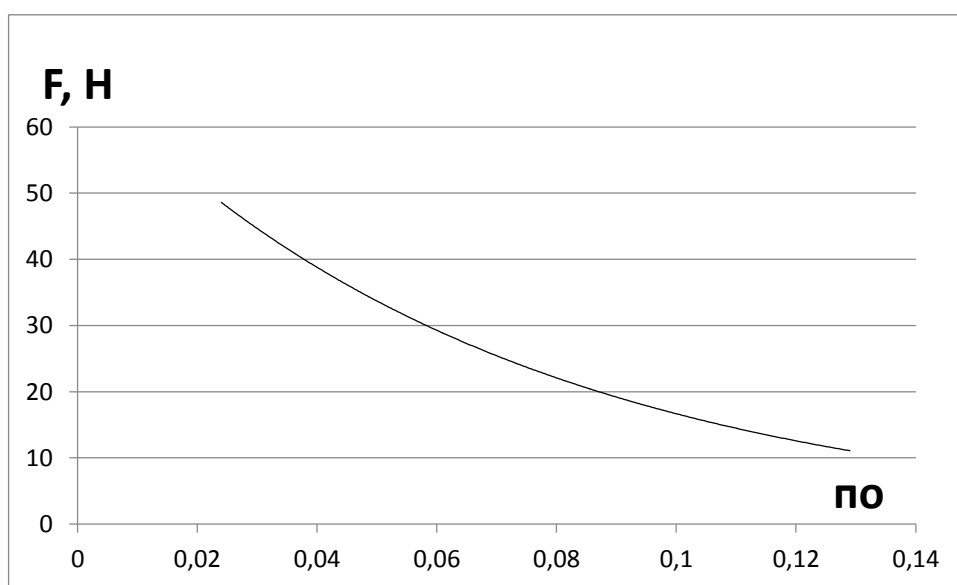


Рисунок 3 - График зависимости пылеобразования от прочности гранул

$$\text{ПО} = \frac{1}{F} \quad (1)$$

$$\text{ПО}_{\text{ТОАЗ}} = \frac{1}{F} = \frac{1}{8,8} = 0,114$$

$$\text{ПО}_{\text{Н,МОСК.}} = \frac{1}{F} = \frac{1}{41,1} = 0,024$$

$$\text{ПО}_{\text{МОДФ.}} = \frac{1}{F} = \frac{1}{18,4} = 0,054$$

где F-прочность гранул,

ПО – пылеобразование.

Таким образом, можно сформировать проблему исследования: изыскание метода повышения физических свойств приллированного карбамида, за счет создания упрочняющей оболочки для выпускаемых гранул.

Целью исследования является разработка технологии повышения прочности гранул на основе приллированного карбамида, приближенных по своим параметрам к свойствам гранулированного карбамида.

Объект исследования: приллированный карбамид с агрегатов ПАО «Тольяттиазот», отвечающий требованиям ГОСТ по гранулометрии и химическому анализу.

Предмет исследования: создание аэровзвеси на основе карбамидоформальдегидного концентрата для формирования упрочняющих оболочек на поверхности гранул приллированного карбамида в их всевдокипящем слое и моделирование предложенного технического решения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести анализ литературы по теме исследования для выбора оптимального варианта технического решения, предусматривающего использования доступного сырья.

2. Подобрать условия модификации поверхности гранул приллированного карбамида с целью повышения физико-химических показателей.

Теоретической и методологической основой исследования являются научные труды отечественных ученых в области производства карбамида, таких как В.И. Кучерявый, Д.М. Горловский, Л.Н. Альтшулер, В.В. Лебедев, Г.Н. Зиновьев, Ю.А. Сергеев.

Теоретическая значимость исследования заключается в детализированном анализе существующих технологий по производству карбамида с учетом требований к данному виду удобрения, представлению физико-химических показателей для выбора оптимального метода производства.

Защищаемые положения:

1. Разработка технических предложений по аппаратурному оформлению процесса на базе существующего гранулятора ПАО «Тольяттиазот».

Состояние изученности выбранной темы:

Работы российских ученых АО «НИИК» г. Дзержинск Сергеева Ю.А., Кузнецова Н.М., Чирикова А.В., показывают нам изучение проблемы получения карбамида, более полно удовлетворяющие новым областям его применения. Проведен анализ существующих методов производства карбамида, его физико-химических свойств и теоретических основ синтеза, выделения и получения товарных форм карбамида.

Возникают новые формы карбамида, которые более полно удовлетворяют потребностям мирового и отечественного рынка. Большое внимание уделяется экологическим проблем применения карбамида, новым современным конструкционным материалам.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников, включающего 82 наименования. Объем работы составляет 98 страниц машинописного текста, содержит 42 рисунка и 20 таблиц.

Практическая значимость исследования заключается в разработке технических решений на оптимизацию процесса упрочнения приллированного карбамида с одновременным снижением его пылеобразования.

Научная новизна: применение псевдооживленной аэрозвеси карбамидоформальдегидного концентрата для формирования упрочняющей оболочки на гранулах. Одновременно с этим решена и такая важная задача, как придание гранулам карбамида комплекса свойств удобрений пролонгированного действия (с меньшей растворимостью в атмосферных осадках).

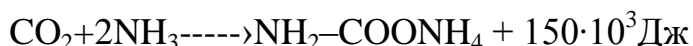
1 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КАРБАМИДА, ЕГО ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ

1.1 Описание карбамида, его применение в различных областях экономики

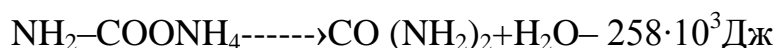
1.1.1 Физико-химические характеристики карбамида

Карбамид (мочевина) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – ценнейшее удобрение азотной группы. Представляет собой белые или слабоокрашенные гранулы, среди твердых азотных удобрений, содержит наибольшее количество азота в амидной форме группы NH_2 , на уровне 47%, что и определяет экономическую целесообразность его использования в сельском хозяйстве и промышленности. Водный раствор карбамида характеризуется слабощелочными свойствами [27]. Уровень pH зависит от технологии получения удобрения и варьируется от 7 до 8.

Исходным сырьем в производстве карбамида являются аммиак и диоксид углерода. Синтезирование карбамида проходит в две стадии. В первой стадии образуется карбамат (карбаминовокислый аммоний) [27]:



Далее карбамат дегидратируется с получением карбамида:



Техническое наименование продукта: карбамид (мочевина).

Карбамид должен быть изготовлен в соответствии с требованиями следующих документов: постоянный технологический регламент производства карбамида и по своим физико-химическим показателям, соответствовать требованиям и нормам ГОСТа 2081-2010 [10].

В зависимости от назначения карбамид выпускают двух марок (А и Б):

А - для промышленности, в том числе при производстве этилового спирта и дистиллятов из пищевого сырья;

Б - для растениеводства, животноводства и розничной продажи [10].

По физико-химическим показателям карбамид марки А должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические показатели карбамида марки А [10]

Наименование показателя	Норма для сорта	
	Высший	1-й
Массовая доля азота в пересчете на сухое вещество, %, не менее	46,3	46,2
Массовая доля биурета, %, не более	0,6	1,4
Массовая доля свободного аммиака, %, не более, для карбамида:		
кристаллического	0,01	0,01
гранулированного	0,02	0,03
Массовая доля воды, %, не более:		
гигроскопической	0,3	0,3
общей	0,6	0,6

По физико-химическим показателям карбамид марки Б для растениеводства и розничной продажи должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические показатели карбамида марки Б [10]

Наименование показателя	Норма для марки Б				
	для растениеводства			для розничной продажи	
	Высший сорт	1-й сорт	2-й сорт		
Внешний вид	Гранулы или кристаллы белого цвета или слегка окрашенные				
Массовая доля азота в пересчете на сухое вещество, %, не менее	46,2	46,2	46,2	46,2	
Массовая доля биурета, %, не более	1,4	1,4	1,4	1,5	
Массовая доля воды, %, не более:					
гигроскопическая	0,3	0,3	0,3	0,3	
общая	0,5	0,5	0,6	-	
Рассыпчатость, %	100	100	100	-	
Гранулометрический состав, %:					
массовая доля гранул размером, мм:					
от 1 до 4, не менее	94	94	94	-	
от 2 до 4, не менее	70	50	-	-	-
менее 1, не более	3	5	5	-	-
остаток на сите 6 мм	Отсутстви е	Отсутс твие	Отсутст вие	-	
Статическая прочность гранул, МПа (кг/см ²), не менее	1,4 (14)	1,2 (12)	1,2 (12)	-	
или					
в пересчете на 1 гранулу, Н, (кгс), не менее	7 (0,7)	5 (0,5)	3 (0,3)	-	
Примечание. Норма по показателю 6 установлена при использовании сит с круглыми отверстиями.					

По физико-химическим показателям карбамид марки Б для

животноводства должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-химические показатели карбамида марки Б для животноводства [10]

Наименование показателя	Норма
1. Массовая доля азота в пересчёте на сухое вещество, %, не менее	46,0
2. Массовая доля биурета, %, не более	3,0
3. Массовая доля свободного аммиака, %, не более	0,03
4. Массовая доля гигроскопической воды, %, не более	0,3

Допускается внесение в карбамид стабилизирующих (кондиционирующих) добавок (карбамидо-формальдегидной смолы, сульфата аммония или других веществ, разрешённых государственными санитарными органами), обеспечивающими сохранность товарных свойств продукта при транспортировании и хранении. При использовании стабилизирующих (кондиционирующих) добавок допускается массовая доля азота в пересчёте на сухое вещество не менее 45,5%.

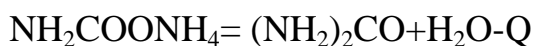
Внесение стабилизирующих (кондиционирующих) добавок в карбамид марки Б для животноводства допускается только по согласованию с потребителем.

1.2 Особенности технологии производства приллированного и гранулированного карбамида

1.2.1 Описание блок-схемы производства карбамида

Исходным сырьём являются раствор углеаммонийных солей, углекислый газ и аммиак. Данное сырьё подаётся в блок синтеза. Процесс синтеза плава происходит в две ступени при следующих характеристиках:

$P=20\text{МПа}$, $T= 185-190^{\circ}\text{C}$. Раствор плава — это смесь углеаммонийных солей, углекислый газ и аммиак, который содержит не более 30% воды.



После узла синтеза выходящий плав содержит:

$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (карбамид) как целевой продукт и NH_3 (аммиак), CO_2 (диоксид углерода), не вступившие в реакцию компоненты сырья.

Побочным и промежуточным продуктом этой реакции является $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ (карбамат).

Часть реагентов (NH_3, CO_2) может полностью не прореагировать. Поэтому раствор карбамида направляется в блок дистилляции. Дистилляция происходит последовательно в две ступени. При этом в растворе увеличивается процентное содержания карбамида. В процессе разложения карбамата получают компоненты исходного сырья, которые не прореагировали. На выходе из блока дистилляции плав содержит 70% карбамида. После блока дистилляции плав мочевины (карбамида) подаётся в блок выпарки, для удаления воды. Процесс выпарки протекает последовательно в две ступени, со следующими концентрациями на выходе:

после первой - 92-95%,

после второй - 99,5-99,8%. [61].

В последующих стадиях раствор поступает в блок грануляции после блока выпарки, где происходит затвердевание раствора и образование прилл (гранул).

Кроме основных процессов, при производстве мочевины (карбамида) выделяются вспомогательные процессы. Такие процессы протекают в блоке абсорбции-десорбции, и далее происходит процесс конденсации в первой и второй ступенях.

Сырьё в газообразном агрегатном состоянии, которое не прореагировало при предыдущих процессах, поступает в конденсационный

блок, где образуется в жидком виде раствор углеаммонийных солей (NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4OH).

Процесс по извлечению углекислого газа, избыточной влаги и парогазовой смеси из сконденсированных сырьевых компонентов проходит в блоке абсорбции-десорбции.

1.2.2 Описание блок-схемы синтеза карбамида с двухступенчатой дистилляцией плава и жидкостным рециклом

На рисунке 1.1 показана технология синтеза карбамида в виде схемы, с рециклом реагентов в жидком виде и дистилляция плава в две ступени.

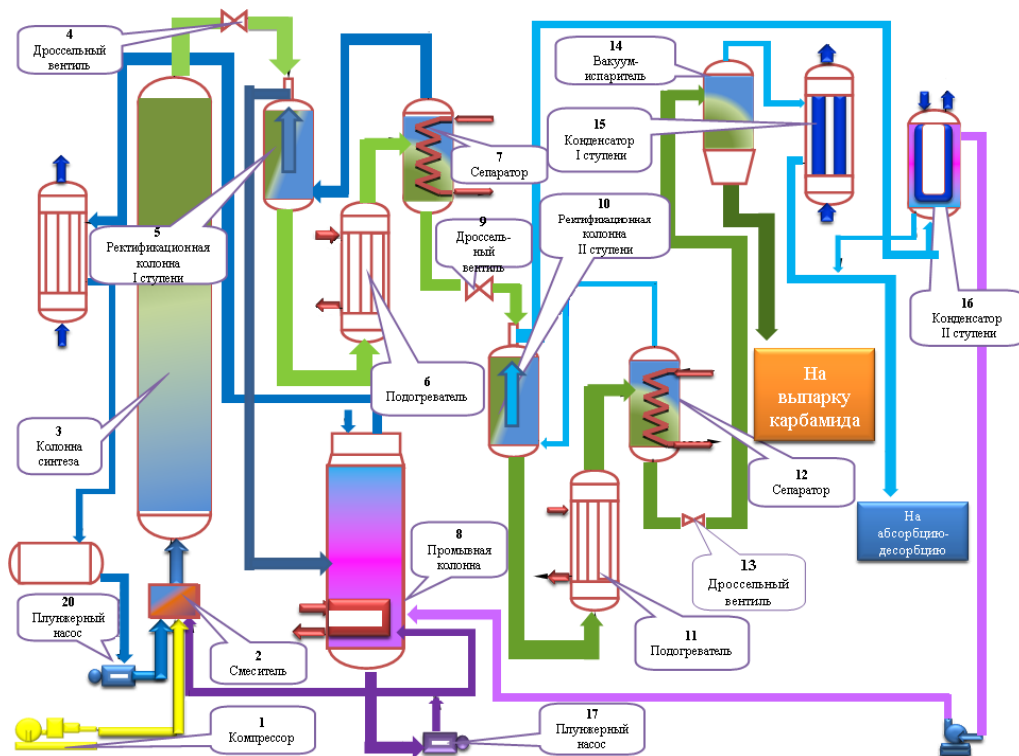


Рисунок 1.1 - Технологическая схема производства карбамида

Перед подачей газообразной двуокиси углерода (CO_2) в компрессор, она предварительно проходит очистку от механических примесей от некоторых химических реагентов, таких как сероводород и органическая сера. В целях снижения вероятности возникновения коррозии в колонне

синтеза, в подаваемый углекислый газ подмешивают некоторое количество кислорода (O_2).

В смесительный аппарат подают смесь, содержащую аммонийные соли, газообразную двуокись углерода (CO_2) и жидкий аммиак.

Блок дистилляции включает в себя аппараты трёх видов: сепараторы (7 и 12), ректификационные колонны (5 и 10) и подогреватели (6 и 11).

Плав карбамида, выходя из колонны синтеза, (3) дросселируется на выходе из вентиля (4), далее направляется в ректификационную колонну первой ступени (5) [55]. Из раствора плава карбамида, под давлением 16-17 кПа и с температурой 110-120 °С в верхней секции аппарата, путём разложения карбамата выделяется свободный аммиак и газообразные продукты.

Ректификационная колонна, сепаратор и подогреватель работают в едином цикле. Газ, попадая в нижнюю секцию ректификационной колонны отдаёт тепловую энергию движущемуся навстречу потоку жидкости. В промывной колонне из газа, который поступает из ректификационной колонны, получается чистый газообразный аммиак и концентрированный раствор аммонийных солей.

На выходе из сепаратора первой ступени раствор карбамида, содержит свободный аммиак и карбамат аммония, проходя через дроссельный вентиль дросселируется до 0,3 МПа и проходит через ректификационную колонну второй ступени. Ректификационные колонны первой и второй ступени одинаковы по устройству и рабочей схеме. В подогревателе второй ступени раствор нагревается до 135-143°С. Газ, охлаждаемый водой и конденсирующийся в конденсаторах первой и второй ступени, выходит из ректификационной колонны. Полученный раствор аммонийных солей обрабатывается в промывной колонне. Попадая в конденсатор, парогазовая смесь в нижней части аппарата подвергается перемешиванию воздухом при 40°С через слой жидкости. В жидком растворе абсорбируется CO_2 и NH_3 . Раствор солей выходит из верхней части аппарата через штуцер.

Из сепаратора второй ступени (12) выходит 70% раствор плава карбамида с давлением около 2 кПа. После дросселирования (13) попадая в вакуум-испаритель (14) при давлении 40 кПа данный раствор имеет концентрацию до 74 %. Концентрированный раствор карбамида поступает далее на выпаривание, кристаллизацию и гранулирование.

Газ из ректификационной колонны первой ступени (5) и раствор аммиачных солей, полученный в результате конденсации газа (15, 16) после ректификационной колонны второй ступени поступают в промывную колонну (8). В промывной колонне при d 20-25 кПа и t° в 95°C происходит процесс поглощения двуокиси углерода (до 90,0 %).

Раствор аммонийных солей при температуре $98-100^\circ\text{C}$ поступает в плунжерный насос, в котором происходит сжатие раствора до давления около 20 МПа. Далее раствор проходит в смеситель колонны синтеза.

Газообразный аммиак, очищенный от CO_2 и содержащий инертные газы, из промывной колонны направляется в другой аппарат - конденсатор аммиака. Большая часть сжиженного аммиака после конденсатора поступает на орошение промывной колонны, а остатки жидкого аммиака собираются в буферном танке. Затем они через холодильник возвращаются в аммиачный танк и далее используются в процессе синтеза карбамида.

Газ из сепаратора поступает в нижнюю часть ректификационной колонны (5), где отдаёт тепло встречному потоку жидкости. Из ректификационной колонны газ направляется в промывную колонну (8), в которой получают чистый аммиак в газообразном виде и концентрированный раствор аммонийных солей.

Раствор, выходящий из сепаратора второй ступени (12) под давлением около 0,2 МПа, содержит 70 % карбамида. После дросселирования (13) этот раствор концентрируется до 74 % карбамида в вакуум-испарителе (14) при давлении 40 КПа. Концентрированный раствор карбамида поступает далее на выпаривание, кристаллизацию и гранулирование.

1.2.3 Описание схемы блока абсорбции-десорбции в производстве карбамида

На рисунке 1.2 указана схема блока абсорбции- десорбции в производстве карбамида.

Инертные газы с некоторой примесью аммиака после конденсации с блока синтеза направляются в аппарат абсорбции (1).

В абсорбере перемешивающийся раствор аммонийных солей, при атмосферном давлении охлаждённый до 40°С в холодильнике (2) циркулируя поглощает углекислый газ и аммиак. Инертные газы из абсорбера (1) отводятся в атмосферу. [61]

Газообразные углекислый газ, аммиак и вода в виде пара из десорбера подаются в конденсатор второй ступени на установку производства карбамида.

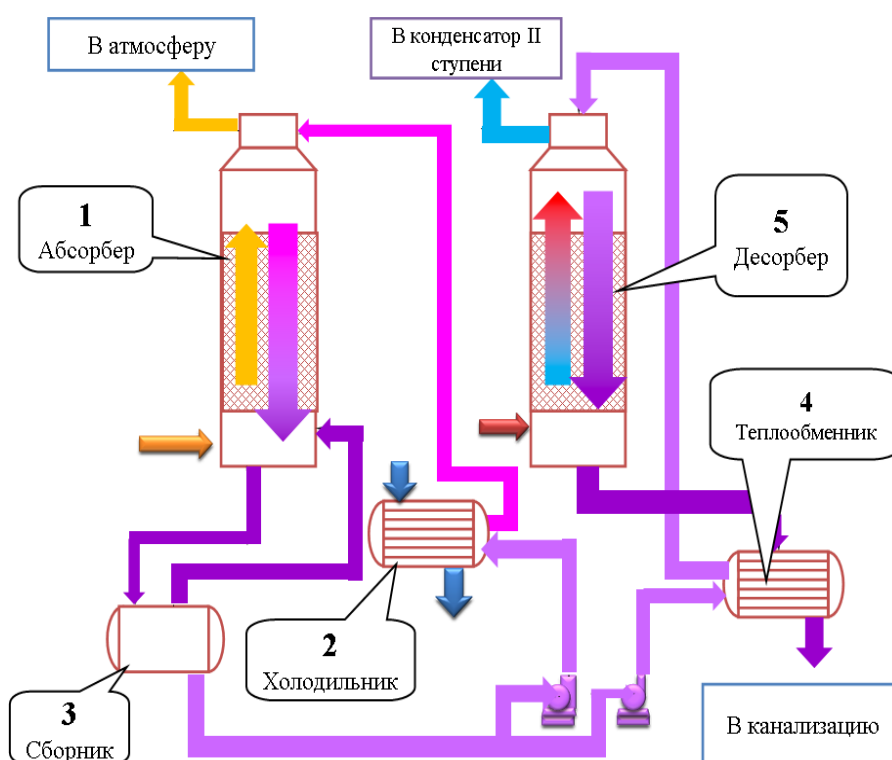


Рисунок 1.2 - Схема блока абсорбции-десорбции в производстве карбамида

1.2.4 Описание схемы блоков выпарки и грануляции в производстве карбамида

На рисунке 1.3 указана схема блока выпарки и грануляции в производстве карбамида.

Процесс повышения концентрации раствора карбамида происходит в две стадии.

В первой стадии, для повышения концентрации карбамида до 92-93%, плав выпаривают в вакуум аппарате при давлении 6 - 8 кПа. В процессе этой стадии аппарат обогревают паром с температурой 119-120 °С.

Во второй стадии, для повышения концентрации карбамида до 99,6-99,8%, плав выпаривают в греющей камере вакуум-выпарного аппарата. Раствор нагревают паром давлением 0,8 - 1,0 МПа до температуры 135 - 140°С при давлении около 3 кПа.

Исходный раствор, содержащий 74% карбамида из сборника (1) перекачивается в рамный фильтпресс (2) для очистки от механических примесей. Первая стадия выпаривания раствора проводится в вакуум-аппарате (3-4). В греющей камере (3) паром нагревается раствор. В сепараторе (4) отделяется соковый пар, который конденсируется в поверхностном конденсаторе (5). Упаренный раствор через гидравлический затвор (6) поступает на вторую стадию выпаривания – в выпарной аппарат (7) роторного типа. Разрежение в выпарном аппарате создаётся пароструйным эжектором (8).

Концентрированный раствор карбамида «плав» при температуре не ниже 130°С центробежным насосом перекачивается в обогреваемый опорный бак (9), затем поступает в распылитель (10) грануляционной башни (11). Распылённые частицы «плава» охлаждаются встречным потоком воздуха, всасываемого вентилятором. В башню поступает 8 – 10 тысяч м³ воздуха на одну тонну карбамида. Температура гранул при выходе из башни снижается до 50 - 75°С при влажности не более 0,5 %.

Крупные гранулы (размером более 4 мм) отделяют на сите и растворяют в воде, раствор затем выпаривают. Гранулы стандартного размера (1 – 4 мм) дополнительно охлаждают в аппарате кипящего слоя до температуры 40 - 50°C.

Перед складированием гранулы обеспыливают. Слеживаемость гранул предупреждают обволакиванием их жирными кислотами или эфирами, формальдегидом, минеральными маслами с примесью парафина, альдегидов, кетонов, полимеризованными смолами, серой [61].

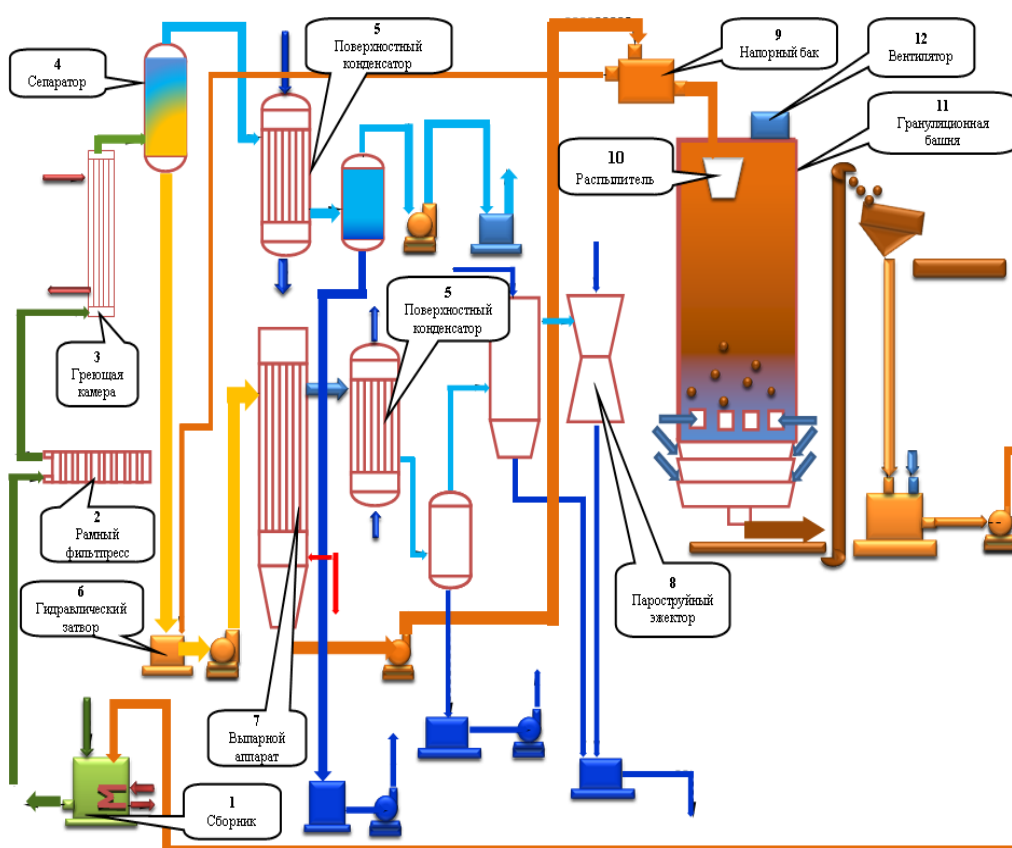


Рисунок 1.3 - Схема блока выпарки и грануляции в производстве карбамида

1.2.5 Описание колонны синтеза карбамида

Колонна синтеза карбамида состоит из стального корпуса. В колонне поддерживается высокое давление. В колонне имеются два защитных вертикальных цилиндра из особой стали.

Жидкий аммиак поступает в колонну снизу по кольцевому пространству между корпусом колонны и наружным цилиндром поднимается вверх, нагреваясь при этом за счёт тепла реакции, а затем между наружным и внутренним цилиндрами проходит вниз и через зубчатый конец внутреннего цилиндра входит во внутреннее реакционное пространство. При такой схеме движения аммиак не соприкасается с агрессивной реакционной средой и не перегревается [27].

Колонна, производительностью 100 тонн в сутки имеет диаметр 1,2 м, высоту 14 м. При времени пребывания реакционной смеси в ней 40-45 минут и молярном соотношении $\text{NH}_3:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}=4,5:1:0,5$ степень конверсии двуокиси углерода в карбамид составляет около 62%.

1.2.6 Описание ректификационной колонны

Ректификационная колонна — это ёмкостной аппарат с выпуклым дном, имеющий цилиндрическую форму, расположенный вертикально. В целях увеличения площади контакта фаз реагентов, внутри аппарата находится насадка. Насадка необходима для распределения потока плава внутри аппарата равномерно.

Нагретый плав поступает в верхнюю часть аппарата и стекает по насадке тонкой плёнкой. С поверхности плёнки горячего плава испаряется аммиак (NH_3), углекислый газ (CO_2), пары воды.

На поверхности насадки протекает процесс десорбции газов из плава. Горячие пары парогазовой смеси нагревают жидкий плав и увлекают за собой десорбированные NH_3 и CO_2 .

Нагретый плав поступает в верхнюю часть аппарата и стекает по насадке тонкой плёнкой. С поверхности плёнки горячего плава испаряется аммиак (NH_3) и углекислый газ (CO_2).

Испаряясь аммиак охлаждает плав, из-за чего снижется десорбция газов из плава. Газы стремятся вновь раствориться в плаве.

Чтобы повысить скорость десорбции газов и предотвратить абсорбцию газа в плаве в нижнюю секцию колонны направляют нагретую парогазовую смесь из сепаратора. Парогазовая смесь имеет в своём составе пары воды, аммиак и углекислый газ. Температура на поверхности стекающей плёнки плава поддерживается за счёт нагрева от восходящего потока парогазовой смеси, что приводит к более интенсивному удалению газов с поверхности плава.

Парогазовая смесь насыщенная, десорбированными газами – NH_3 и CO_2 , поступает на блок конденсации газов и образование РУАС (раствора углеаммонийных солей).

1.2.7 Описание промывной колонна

В промывной колонне заполнена насадками в виде стальных колец. Внизу аппарата смонтированы нагреватель и барботёр (распределитель газа). В нижней части при температуре $97 - 100^\circ\text{C}$ поглощается основная часть двуокиси углерода, а остальная часть абсорбируется в верхней части аппарата, где поддерживается температура около 46°C .

1.2.8 Описание сепаратора

Плав карбамида, поднимаясь по трубкам, нагревается и закипает. Образовавшаяся парожидкостная смесь поступает в сепаратор, где идёт деление паровой и жидкой фаз. Вторичный пар, проходя через брызгоуловитель и сепаратор, отделяется от капель воды, а упаренный раствор плава подаётся на вторую ступень выпарки.

Длина трубок в сепараторе аппаратах составляет от 5 до 7 метров. Площадь сечение циркуляционной трубы равно или больше площади поперечного сечения всех кипяточных трубок. В результате высокой скорости движения циркуляционного раствора повышается коэффициент теплоотдачи и снижается вероятность отложения осадков на стенках.

При эксплуатации выпарных аппаратов необходимо уделять особое внимание поддержанию уровня жидкости на заданной высоте, которая регулируется за счёт отвода упаренного раствора. Количество слабого (70%) раствора поддерживается постоянно и регулируется в зависимости от концентрации упаренного раствора (92-95%). При понижении концентрации подачу слабого раствора надо уменьшить. В целях отбора упаренного раствора на данных аппаратах смонтированы пробные краны. Сам технологический режим выпаривания очень сильно зависит от температуры, которую измеряют термопарами, фиксирующими температуру раствора в аппарате, манометры измеряют давление греющего и вторичного пара. Контроль и регулировка температурного режима осуществляется за счёт регулировки подачи греющего пара. Для очистки теплообменной поверхности от загрязнений, выпарной аппарат периодически останавливают для промывки.

1.2.9 Описание гранбашни

Гранулирование карбамида осуществляется в грануляционной башне в потоке восходящего воздуха.

Плав карбамида с температурой 134-140°C от насоса подачи плава поступает в корзину гранулятора, вращаясь, корзина равномерно распределяет плава по всей площади сечения башни гранулирования. Капли плава, падая в восходящем потоке воздуха, затвердевают в виде гранул с размером 1-4 мм.

1.3 Применение карбамида в сельском хозяйстве

Карбамид применяется в сельском хозяйстве в качестве подкормки для скота и удобрения для растений.

Главная ценность карбамида – 47% содержание азота. Такое вещество является ключевым в фотосинтезе растений: формирует красивую листовую

массу, укрепляет корневую систему, придает насыщенный зеленый цвет, делает цветение более продолжительным, предотвращает развитие болезней. Данный химический элемент – базовая основа для наращивания зеленой массы любого растения, когда нехватка азота губительно сказывается на этапах развития растений. Желтеют листья, замедляется рост, плохо формируются цветочные почки и завязи плодов.

Но не менее вредно избыточное внесение азотосодержащего удобрения. В результате листья становятся очень сочными, содержат много сока в листовой пластине. Замедляются процессы формирования и созревания плодов, кожица листа истончается, может лопнуть.

В качестве удобрения карбамид имеет преимущества перед аммиачной селитрой, по своим физическим и химическим свойствам: менее подвержен слеживанию, менее гигроскопичен, взрыво- и пожаробезопасен.

Применение внекорневой подкормки деревьев и растений раствором карбамида даёт высокие результаты, при этом у листьев и растений не вызываются ожоги в отличие от аммиачной селитры. Агрохимические качества карбамида изучены довольно тщательно. Усвоение азота легче всего происходит в аммиачной форме (NH_4) и в нитратной форме (NO_3), также растения усваивают азот непосредственно из карбамида, но данный процесс происходит сравнительно медленно.

В некоторых странах карбамид применяют в виде водных растворах, часто с нитратом аммония, аммиака и прочими азотосодержащими соединениями [63].

В районах орошаемого земледелия и областях обильного увлажнения эффективнее использовать карбамидоформальдегидные удобрения, которые представляют собой продукты конденсации карбамида с формальдегидом. Они относятся к группе концентрированных удобрений и содержат до 41% азота. Азот в них находится в труднорастворимой форме, но полностью усваивается растениями.

Применение труднорастворимых формы азотных удобрений перед легкорастворимыми обусловлены в основном медленной отдачей азота растениям в течение длительного времени, что обуславливает их экономическое преимущество [63].

1.4 Применение карбамида в промышленности

Карбамид применяется в промышленности для производства карбамидо-формальдегидного концентрата, который служит сырьём для производства древесноволокнистых и древесностружечных плит, состава для пропитки тканей, пластика, синтетического клея и пр., также применяется в нефтяной промышленности для очистки нефтяных продуктов, в медицине, в производстве уриллона (синтетическое волокно) и др.

Большая часть карбамида потребляется производствами карбамидоформальдегидных полимеров, что диктует близкое расположение данных производств формальдегида и карбамида.

В нефтяной промышленности применяют карбамид для перегонки нефтепродуктов методом экстрактивной кристаллизации.

В фармацевтической промышленности карбамид применяется в производстве медицинских препаратов, также используют в качестве смягчителя косметических лосьонов и кремов, в производстве моющих средств и синтетических красителей, а также при производстве некоторых взрывчатых веществ.

1.5 Анализ рынка карбамида

Начиная с конца 90-х годов 20 века, в мире наметилась тенденция по увеличению объемов строительства установок гранулирования в кипящем слое. Приллированный карбамид перед гранулированным имеет ряд недостатков: ограничения по размерам частиц, низкая твердость, более высокое слеживание продукта, экологические ограничения. Требования

рынка к качеству химических удобрений постоянно растут, и соответственно растет спрос на гранулированный карбамид. Строительство новых и модернизация действующих производств карбамида с введением новых мощностей по гранулированию карбамида позволит удовлетворить спрос на данный вид удобрений.

На протяжении последних трех лет в России наблюдается подъем производства мочевины (карбамида). В 2018 году в России было произведено 7 985 тыс тонн мочевины (карбамида), что на 10,3% выше объема производства предыдущего года.

Производство мочевины (карбамида) в ноябре 2018 года уменьшилось на -1,6% к уровню ноября прошлого года и составило 682,1 тыс тонн.

Лидером производства мочевины (карбамида) в (тыс тонн) от общего произведенного объема за 2018 год стал Приволжский федеральный округ с долей около 45,3%.

В период 2015-2018 гг. средние цены производителей на мочевины (карбамид) упали на -13,4%, с 14 545,3 руб./тонн. до 12 591 руб./тонн. Наибольшее падение средних цен производителей произошло в 2016 году, тогда темп роста составил -21,8%.

Средняя цена производителей на мочевины (карбамид) в 2018 году выросла на 17,0% к уровню прошлого года и составила 12 591 руб./тонн [28].

1.6 Литературный обзор по теме исследования

При подготовке данной работы была использована литература, пособия, статьи периодических изданий.

В книге Горловскийого Д.М., Альтшулера Л.Н., Кучерявого В.И. Технология карбамида систематизированы и обобщены сведения по физико-химическим основам производства, технологии, аппаратурному оформлению и экономике промышленного синтеза карбамида со времени его зарождения до 60-х годов, а также описаны основные из многочисленных областей

применения этого ценного продукта. Значительное внимание в книге уделено изложению результатов оригинальных исследований, в том числе разработок (прошедших опытную и опытно-промышленную проверку), которые были выполнены в Дзержинском филиале ГИАП в содружестве со специалистами ряда предприятий и исследовательских организаций.

Собраны и кратко приведены в систематизированном виде сведения обо всех изобретениях, которые опубликованы в доступных источниках [6].

В справочнике Мельниковой Е.Я. Справочник азотчика: Книга 1. Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака приведены основные физико-химические свойства газообразных и жидких веществ, применяемых и получаемых при производстве синтетического аммиака. Рассмотрены теоретические основы процессов и технология получения технологических газов, их очистка и синтез аммиака из азотоводородной смеси. Дана характеристика применяемых катализаторов и абсорбентов. Приведены современные промышленные схемы, применяемое типовое оборудование и принципы автоматизации технологических процессов. Особое внимание уделено описанию энерготехнологических агрегатов большой единичной мощности [29].

Монография Зотова А.Т. Мочевина фактически была первой попыткой систематического изложения вопросов производства и применения мочевины. В книге рассмотрено применение мочевины в сельском хозяйстве и промышленности, описаны ее физико-химические свойства. Изложены теоретические основы промышленного синтеза из аммиака и двуокиси углерода. Описаны методы переработки продуктов синтеза мочевины, промышленные схемы производства мочевины [17].

Достаточно интересные данные приведены в книге Сергеева Ю.А., Кузнецова Н.М., Чиркова А.В. Карбамид: свойства, производство, применение. В ней представлены результаты исследований физико-химических свойств и теоретических основ синтеза, выделения и получения

товарных форм карбамида. Приводятся описания основных промышленных процессов, известных в мировой практике, и обзор новых патентных технических решений.

Особое внимание уделяется вопросам энергосбережения, экологии, применения новых материалов и технологий ремонта оборудования, современным автоматизированным системам управления [64].

В книге Позина М.Е. «Технология минеральных удобрений» обобщен опыт работы отечественной и зарубежной промышленности минеральных удобрений. Рассмотрены общие научные основы технологии и процессы производства фосфатных, азотных, калийных и комплексных (сложных и смешанных) твердых и жидких удобрений, а также микроудобрений. Уделено внимание улавливанию и переработки фтористых газов, выделяемых при производстве удобрений [54].

Книга Кочеткова В. Н. Гранулирование минеральных удобрений содержит основные положения теории гранулирования минеральных удобрений. Дана классификация способов гранулирования. Описаны технологические схемы и методы гранулирования порошкообразных веществ, удобрений из расплавов, а также порошкообразных смесей в присутствии растворов и плава. Рассмотрены грануляторы различных конструкций. Освещены вопросы регулирования и контроля процесса [24].

ГОСТ 2081-2010. Карбамид. Технические условия распространяется на гранулированный (приллированный) и кристаллический карбамид (мочевину), получаемый из аммиака и диоксида углерода (IV), и устанавливает требования к карбамиду, изготовляемому для потребностей экономики страны и экспорта [10].

Книга Позина М.Е. Технология минеральных солей состоит из двух частей, в которых описана технология важнейших (крупнотоннажных) минеральных солей, в том числе минеральных удобрений — фосфорных, азотных, калийных и других, а также некоторых окислов и кислот (фосфорной, соляной и др.). Рассмотрены свойства сырья, полупродуктов и

продуктов; изложены физико-химические основы производств; описаны технологические схемы, режимы и аппараты. Первая часть посвящена технологии промышленных минеральных солей и других продуктов. Во второй части книги уделено внимание технологии минеральных удобрений и пестицидов, а также фтористых и цианистых соединений [55].

Подробно рассмотрены физико-химические основы технологии производства карбамида (мочевины) — одного из важнейших азотосодержащих удобрений в книге Кучерявого В.И., Лебедева В.В. Синтез и применение карбамида. [Даны характеристика сырья, свойств и областей применения готового продукта [27].

В учебнике Мухленовой И.П. Основы химической технологии рассмотрены основные закономерности протекания химических процессов, принципы работы и моделирования химических реакторов, а также вопросы синтеза и анализа, оптимизации, расчёта и надёжности химико-технологических систем (ХТС). Освещены экологические и энергетические проблемы химической технологии [31].

Учебник Технология неорганических веществ и минеральных удобрений рассмотрены практически все производства химии. Описаны агрегатные установки большой мощности. Приведена информация по автоматизации процессов. Особое внимание выделено повышению качества выпускаемой товара и охране окружающей среды от выбросов химических предприятий [30].

В учебном пособии Прокофьева В.Ю. Основы проектирования производств неорганических веществ рассмотрены принципы выбора способа производства химических продуктов, обсуждены подходы к оптимизации технических решений на стадии проектирования. Описан порядок создания вновь строящихся и реконструкции действующих производств, а также состав технического проекта. Приведены принципы систем автоматизированного проектирования. Рекомендована форма

технического задания на проектирование химико-технологического процесса [34].

В статье Таран А.Л., Останиной, О.И., Таран А.В., Беспаловой В.О. Анализ требований к качеству основных азотсодержащих минеральных удобрений и технические решения для повышения их качества приведен анализ требований к качеству основных азотсодержащих минеральных удобрений, содержащихся в национальных, региональных и международных нормативных документах. Показана возможность путем использования предлагаемой реконструкции действующих агрегатов без их остановки достичь требуемых показателей качества гранул [71].

Статья Таран А.Л. Оценка возможностей производства и результатов использования крупнотоннажных гранулированных продуктов повышенного качества и инженерные решения по реконструкции действующих производств посвящена анализу изменения требований к параметрам качества гранулированных азотсодержащих минеральных удобрений, связанный с агротехнологией, экономическими и экологическими факторами. Предложены инженерные решения быстрого и эффективного достижения требуемых результатов с учётом создавшейся производственной реальности, проверенные на практике [73].

В статье Асфандияровой Л.В. Инновационные пути при проектировании и реализации производства азотных удобрений рассмотрено на базе нового интегрированного комплекса «Аммоний» производство аммиака, метанола и гранулированного карбамида по новым технологиям. Проанализирован рынок карбамида в России. Описано производство с минимальными выбросами в окружающую среду [5].

В статье Склабинского, В.И., Скиданенко М.С., Демченко А.Н. Исследование влияния вибраций на гидродинамику струи плава виброгрануляторов производства азотных удобрений представлен теоретический анализ параметров работы современных виброгрануляторов, которые широко используются для получения минеральных удобрений

башенным методом. Установлена связь между гидродинамическими параметрами диспергируемых струй жидкости и воздействием диска - излучателя виброгранулятора. Теоретически обосновано и получено математическое выражение зависимости между режимом работы диска-излучателя и изменением давления в струе жидкости [63].

Проведен анализ изменения требований к параметрам качества гранулированных азотсодержащих минеральных удобрений, связанный с агротехнологией, экономическими и экологическими факторами в статье Таран Ю.А., Иванова Р.Н., Таран А.Л., Таран А.В. Основные азотсодержащие минеральные удобрения и технические решения для улучшения их качества. Предложены инженерные решения быстрого и эффективного достижения требуемых результатов с учетом создавшейся производственной реальности, проверенные на практике [72].

В работе Петрова В.И., Мадьярова Р.Р., Хайруллина Р.Р., Аюпова И.М. Анализ технологических схем производства карбамида представлен анализ существующих схем производства карбамида. Описаны механизмы гранулирования на установках различного типа. Показано, что установки производства карбамида имеют ряд недостатков, поэтому предлагается прогрессивный способ гранулирования карбамида с использованием Ротоформов [53].

Статья Skydanenko, M. Sklabinskyi, V. Saleh, S. Barghi, S. Reduction of Dust Emission by Monodisperse System Technology for Ammonium Nitrate Manufacturing дает нам представление о процессе приллирования. В работе предложена математическая модель для жидких условий оттока на основе переходного двумерного уравнения Навье-Стокса, была разработана и решена аналитически корреляция между параметрами процесса вибратора и давлением струи, которые характеризуют их режим распада.

Проанализированы наиболее распространенные способы получения азотных удобрений в химической промышленности приллирование и грануляции. [80]

В статье Острога Р.А., Юхименко Н.П., Михайловского Я.Э., Литвиненко А.В. Технология получения гранулированных удобрений на органической основе обоснована возможностью уменьшения экономических и экологических показателей в процессах гранулирования минеральных удобрений за счет переработки и использования органических отходов сельскохозяйственного производства. Экспериментально установлены температурные режимы гранулирования органических суспензий. Получены аналитические зависимости для определения времени и температуры прогрева гранул. Разработана технологическая схема установки непрерывного действия для получения гранул на органической основе [35].

Интересные экспериментальные результаты по получению сложного азотно-фосфорного удобрения на основе продуктов разложения Кызылкумского фосфорита при неполной норме азотной кислоты и карбамида изложены в статье Йулбарсова М.В., Таджиева С.М., Тухтаева С. Товарные свойства сложных карбамидсодержащих удобрений. Впервые изучен процесс разложения Кызылкумских фосфоритов при неполной норме расхода азотной кислоты в присутствии карбамида, а также определены физико-химические, физико-механические и товарные свойства полученного сложного азотно-фосфорного удобрения. Исследование по определению насыпного веса готового удобрения показало, что при изученных условиях ни один из образцов не слеживается, то есть продукт на 100% обладает сыпучестью [19].

В статье Сковородникова П.В., Черепановой М.В. Способы гранулирования органо-минеральных удобрений описано, что химическая активность и свойства полученного удобрения не стабильны во времени, возможны потери питательных веществ. Для решения существующих проблем ОМУ гранулируют. На основании проведенного анализа научно-технической и патентной литературы установлено, что имеется множество технологий гранулирования ОМУ, таких как формование, окатывание, экструзия и прессование. Однако приведенные данные не могут быть

использованы в разрабатываемой технологии гранулирования удобрения без проверки и отработки режимов для конкретного исходного сырья. Но возможно использование полученных в ходе патентного поиска данных для экспериментальных исследований. Установлено, что сырьем для удобрения являются различные вещества (перегной, компост, биогумус, торф, сапропель, навоз и др.), обогащенные органическими компонентами. Изучены механизмы взаимодействия химических соединений, входящих в состав ОМУ. Данная область перспективна для усовершенствования переработки органо-минерального сырья с получением многофункционального гранулированного удобрения [67].

Статья Гусева И.В. Получение карбамида высокого качества в башнях приллирования ОАО «НИИК». Дается описание технологии приллирования ОАО «НИИК», рассказано об ее преимуществах. Также рассмотрены общие преимущества получения карбамида в башнях приллирования перед другими способами [14].

Статья Артюхова А.Е. Разработка многофункциональных вихревых грануляторов для химических предприятий посвящена применению многофункциональных вихревых аппаратов для химических предприятий в технологии получения гранулированного продукта. Представлены основные преимущества и недостатки грануляторов псевдооживленного слоя. Приведены основные преимущества вихревых грануляторов псевдооживленного слоя. В работе описаны оригинальные конструкции вихревых грануляторов псевдооживленного слоя и принцип их работы [3].

В книге Товажнянского Л.Л., Готлинской, А.П., Лещенко В.А., Нечипоренко И.А., Чернышова И.С. Процессы и аппараты химической технологии рассмотрены теоретические основы процессов химической технологии, методы их расчёта, описаны конструкции типовых аппаратов [75].

В учебнике Романкова П.Г., Курочкиной М.И., Мозжерина Ю.Я. и др. Процессы и аппараты химической промышленности рассматриваются

основные технологические процессы и аппараты химической промышленности — гидромеханические, тепловые, массообменные, химические и механические.

Изложены теоретические основы типовых процессов химической технологии, принципы действия важнейших аппаратов и методы их расчета. Даны развернутые примеры расчета основных типов химических реакторов [56].

Проведен анализ и сравнение физико-механических свойств приллированного и гранулированного карбамида в статье Rahmaniana, N. Naderi, S. Supuk, E. Abbas, R. Hassanpour, A. Urea Finishing Process: Prilling versus Granulation [79].

В статье Azeem, B. Kushaari, K. Man, Z. Effect of Coating Thickness on Release Characteristics of Controlled Release Urea Produced in Fluidized Bed Using Waterborne Starch Biopolymer as Coating Material описывается применение водорастворимого крахмального биополимера в качестве покрытия гранул карбамида и влияние толщины покрытия на характеристики контролируемого высвобождения карбамида [78].

Статья Trinha, T. KuShaaria, K. Basit, A. Azeem, B. Shuib, A. Use of Multi-diffusion Model to Study the Release of Urea from Urea Fertilizer Coated with Polyurethane-like Coating описывает использование мультидиффузионной модели для изучения параметров высвобождения питательных веществ из карбамида с полиуретановым покрытием [82].

В Солдатов, А.В, Шестаков, Н.А. Effect of Coating Thickness on Release Characteristics of Controlled Release Urea Produced in Fluidized Bed Using Waterborne Starch Biopolymer as Coating Material описан спроектированный ОАО «НИИК» новый агрегат с учетом многолетнего опыта работы в области карбамида, с применением современного оборудования и проверенных технических решений [69].

1.7 Патентный обзор

В рамках проведенного исследования проведён патентный поиск по существующим проблемам разработки технологии получения карбамида в условиях ПАО «Тольяттиазот».

1. Установка получения гранулированного карбамида.

Россия, патент № 114873, класс МПК В01J2/16 [38].

Патентообладатели: Махлай В.Н., Семенова В.А., Афанасьев С.В., Комин А.В. Дата публикации: 20.04.2012 г.

Сущность изобретения: Установка получения гранулированного карбамида, включающая гранулятор с системой транспортировки твердого азотного удобрения и плава, блоками воздушных компрессоров и теплообменников и узлом мокрой очистки запыленного воздушного потока, отличающаяся тем, что содержит дополнительно башню приллирования с одной или несколькими разбрызгивающими корзинами, а в качестве гранулятора используется наклонный аппарат в форме параллелепипеда с углом наклона не более 10° , имеющий плоскую или эллиптическую крышу с отводом запыленного воздуха на мокрую очистку, перфорированную распределительную решетку для воздушного потока и створку с узлом распылительных головок для ожижения плава карбамида, снабженных сенсорами регулировки подачи сжатого воздуха, а пространство под распределительной решеткой разделено перегородкой для формирования в зоне псевдоожигенного слоя двух закрученных навстречу друг другу асимметричных вихревых потоков.

2. Способ получения гранулированного карбамида.

Россия, патент № 2030371, классы МПК С05С1/02, С07С273/16 [39].

Патентообладатель: АОО «Акрон». Дата публикации: 10.03.1995 г.

Использование: в производстве карбамида, в частности в способе гранулирования плава с введением минеральных добавок. Сущность изобретения: способ предусматривает грануляцию плава в присутствии

минеральной добавки - цеолита - клиноптилолита или модернита в виде мелкодисперсной фракции с гранулометрическим составом до 100 мкм в количестве 0,25 - 0,5 % от массы плава.

3. Способ получения гранулированного карбамида.

Россия, патент № 2285684, классы МПК C05C9/00, B01J2/28 [41].

Патентообладатель: ГОУВОПО «Пермский государственный технический университет». Дата публикации: 20.10.2006 г.

Изобретение относится к технологии получения гранулированного карбамида и может использоваться на предприятиях азотной промышленности, производящих карбамид в качестве удобрений. Способ получения гранулированного карбамида включает плавление кристаллического карбамида, внесение в расплав карбамида модификатора и гранулирование. В качестве модификатора используют осадок магнийаммонийфосфата, полученный при очистке сточных вод от ионов аммония или от фосфат-ионов, который вносят в расплав карбамида в виде водной суспензии тонкодисперсного магнийаммонийфосфата с содержанием воды, в т.ч. кристаллизационной, не более 14 кг на 1 т расплава карбамида или в виде сухого тонкодисперсного магнийаммонийфосфата в количестве 5-10 кг на 1 т расплава карбамида. Техническим результатом изобретения является повышение прочности гранул карбамида при одновременном улучшении агрохимической эффективности удобрения.

4. Способ получения мочевины и установка для его осуществления.

Россия, патент № 2396253, классы МПК C07C273/04, C07C273/16, B01J12/02, B01D1/14 [42].

Патентообладатель: УРЕА КАЗАЛЕ. Дата публикации: 10.08.2010 г.

Изобретение относится к получению мочевины из аммиака и диоксида углерода. В результате взаимодействия аммиака и диоксида углерода при высоком давлении в реакторе получают водный раствор, содержащий мочевины, карбамат аммония и аммиак. Из полученного водного раствора выделяют карбамат и аммиак путем разложения карбамата и термического

выпаривания аммиака и диоксида углерода в отпарном аппарате и получают при этом аммиак и диоксид углерода, которые затем снова конденсируют в конденсаторе с получением карбамата, который возвращают в реактор. При этом все стадии вместе с реакцией синтеза проводят по существу при одном и том же давлении. Кроме этого в реактор дополнительно подают пассивирующий кислород, а полученные при взаимодействии отходящие газы, содержащие не вступившие в реакцию диоксид углерода, аммиак и пассивирующий кислород, отводят из реактора и подают в нижнюю часть отпарного аппарата для пассивирования, по меньшей мере, части его внутренних поверхностей. Установка для получения мочевины содержит сообщающиеся друг с другом и образующие замкнутый контур высокого давления реактор, отпарной аппарат, конденсатор, секцию окончательной очистки мочевины и трубопроводы для подачи в реактор диоксида углерода и аммиака. При этом она снабжена трубопроводом для подачи в реактор пассивирующего кислорода и трубопроводом для соединения верхней части реактора с нижней частью отпарного аппарата. Обеспечивается равномерное и эффективное пассивирование всех аппаратов контура высокого давления.

5. Установка ожижения диоксида углерода.

Россия, патент № 2380629, классы МПК F25J1/00 [43].

Патентообладатель: ОАО «Тольяттиазот». Дата публикации: 27.01.2010 г.

Установка ожижения диоксида углерода включает центробежный компрессор, насос, парогенератор, конденсатор-испаритель и абсорбционную водоаммиачную холодильную машину. Процесс ожижения предварительно охлажденного диоксида углерода производится за счет двухступенчатого сжатия диоксида углерода в центробежном компрессоре и насосе, а также холода абсорбционной водоаммиачной холодильной машины и с одновременным производством пара в парогенераторе путем использования теплоты сжатия диоксида углерода в центробежном компрессоре с его подачей в абсорбционную водоаммиачную холодильную машину. Достижимый технический результат - снижение энергозатрат на ожижение

диоксида углерода. 1 ил. Изобретение относится к технологическим линиям ожижения диоксида углерода и может найти применение на крупнотоннажных производствах, связанных с технологией получения карбамида.

б. Способ получения карбамида.

Россия, патент № 2117002, классы МПК C07C273/04 [44].

Патентообладатели: Гендельман А.Б., Котлярский Д.В., Тарасов В.А., Симоненко С.П., Герасименко В.И., Огарков А.А. Дата публикации: 10.08.1998 г.

Карбамид получают взаимодействием аммиака и диоксида углерода в присутствии кислорода в зоне синтеза при повышенных температурах и давлениях. В полученном плаве синтеза карбамида разлагают карбамат аммония на двух ступенях давления - при 1,7 - 2,2 МПа и 0,25 - 0,4 МПа. На первой ступени давления разложение осуществляют в двух последовательных зонах - при 1,8 - 2,2 МПа и 150 - 160оС в первой зоне и при 1,7 - 1,9 МПа и 165 - 180оС во второй зоне. Часть газов, выделенных в первой зоне, разделяют без изменения их давления на водный раствор углеаммонийных солей (УАС), рециркулируемый в зону синтеза, и очищенный газообразный аммиак; последний ожижают и отделяют от несконденсированных газов, содержащих кислород, которые подают во вторую зону первой ступени разложения карбамата аммония. Газы, выделенные во второй зоне вместе с остальной частью газов, выделенных в первой зоне, конденсируют с образованием раствора УАС, рециркулируемого на стадию разделения газов, выделенных в первой зоне первой ступени разложения карбамата аммония. Водный раствор карбамида, освобожденный от аммиака и карбамата аммония, затем превращают в твердый карбамид. По сравнению с известными способ менее энергоемкий. 2 ил. Изобретение относится к способам получения карбамида из аммиака и диоксида углерода.

Известны способы получения карбамида взаимодействием аммиака и диоксида углерода при повышенных температурах и давлениях с образованием плава синтеза карбамида, содержащего карбамид, воду, карбамат аммония, аммиак и диоксид углерода, разложением карбамата аммония при подводе тепла на нескольких ступенях давления с образованием концентрированного карбамида и газовых потоков, абсорбцией газовых потоков водными абсорбентами с образованием водного раствора углеаммонийных солей (УАС), рециркулируемого на стадию образования плава синтеза карбамида. Плава синтеза карбамида обладает значительной коррозионной активностью по отношению к конструкционным материалам, поэтому в большинстве известных способов процессы синтеза карбамида и разложения карбамата аммония осуществляют в аппаратах, внутренние поверхности которых покрыты хромоникельмолибденовой сталью аустенитного класса. Во избежание коррозии указанные поверхности требуют пассивации, которую обычно осуществляют, постоянно подавая в зону синтеза кислород (или воздух) вместе с диоксидом углерода

7. Способ получения мочевины из аммиака и диоксида углерода.

Патент № 2043336, классы МПК C07C273/04, C07C273/16 [47].

Патентообладатель: Снампрогетти. Дата публикации: 10.09.1995 г.

Изобретение относится к получению мочевины, в частности высокоэффективному способу синтеза мочевины из аммиака и двуокиси углерода в качестве исходных реагентов.

8. Способ гранулирования мочевины.

США, патент № US 20150166421 A1, классы МПК: B01D 9/00 (20060101); B01J 2/04 (20060101); C05G 3/00 (20060101); C05C 9/00 (20060101) [48].

Патентообладатель: Casale SA. Дата публикации: 18.06.2015 г.

Изобретение направлено на превращение потока жидкости, например, расплава мочевины, в твердый продукт с оптимальными размерами и физическими характеристиками, преодолевая недостатки предшествующего

уровня техники. Указанную цель выполняют с процессом гранулирования в жидкой фазе, в котором генерируется полидисперсный поток капель указанной жидкой фазы с нисходящим движением в контакте с затвердевающим воздухом вдоль по существу вертикального пути гранулирования и где внутри указанного полидисперсного потока небольшие замерзающие капли затвердевают, образуя твердые частицы, и твердые частицы растут при столкновении с другими капельками жидкости

9. Процесс гранулирования мочевины с очищающей системой.

США, патент № US 20160376230 A1, классы МПК: C07C 273/02 (20060101); B01D 53/73 (20060101); B01D 53/58 (20060101); B01J 2/00 (20060101); B01D 1/00 (20060101); C05C 9/02 (20060101); C05C 9/00 (20060101); C07C 273/16 (20060101) [49].

Патентообладатель: UNDE FERTILIZER TECHNOLOGY BV. Дата публикации: 29.12.2016 г.

Настоящее изобретение относится к механизму и процессу гранулирования мочевины. Изобретение включает в себя способ уменьшения выбросов аммиака из установки гранулирования карбамида, путем очистки отходящего газа. Преимущество очищающей системы связаны с уменьшением количества аммиака в отходящем газе и уменьшением образования аммониевых солей.

10. Процесс производства мочевины с кислотной очисткой.

США, патент № US20170312717A1, класс МПК: B01J2 / 003 [50].

Патентообладатель: Casale SA. Дата публикации: 11.02.2017 г.

Изобретение относится к способу кислотной очисткой воздуха от аммиака отводимого от гранулятора и башни приллирования на производстве карбамида.

11. Удаление пыли в отделении грануляции

Канада, патент № CA2970438A1, класс МПК: C07C273/02 [52].

Патентообладатель: Stamicarbon. Дата публикации: 23.06.2016 г.

В изобретении представлен способ удаления пыли мочевины из отходящего газа отделочной секции производства карбамида с помощью орошения водой газа, содержащего пыль.

12. Процесс гранулирования мочевины с кислотной очищающей системой и последующая интеграция аммониевой соли в гранулы мочевины.

США, патент № US8466315B2, класс МПК: C05C9 / 005 [51].

Патентообладатель: Uhde Fertilizer Tech BV. Дата публикации: 18.06.2013 г.

Сущность изобретения: Представлен способ снижения выбросов аммиака из установки гранулирования мочевины, который выделяется в процессе получения мочевины путем промывки отходящего газа и возвращение потока проходящего через скруббер в процесс гранулирования так что соли аммония повторно участвуют в процессе.

Необходимо отметить, что сложное аппаратное оформление еще не гарантирует получение качественного продукта и в соответствии с этим наиболее оптимальным представляется следующий патент:

13. Линия гранулирования карбамида.

Россия, патент № 90353, классы МПК В01J 2/16, C05C 1/02 [37].

Патентообладатель: Махлай В.Н., Афанасьев С.В. Дата публикации: 01.10.2010 г.

Разработка относится к установкам для производства минеральных удобрений, в частности к грануляторам карбамида. Она включает блок воздушных компрессоров с теплообменниками подогрева воздуха, систему транспортировки удобрения и плава, гранулятор с внутренними устройствами и клапанами подачи исходного и выгрузки гранулированного продукта с решеткой для распределения воздушного потока, створкой и узлом распылительных головок для ожижения плава карбамида, снабженных сенсорами регулировки подачи сжатого воздуха. Принципиальная схема представлена на рисунке 1.8.

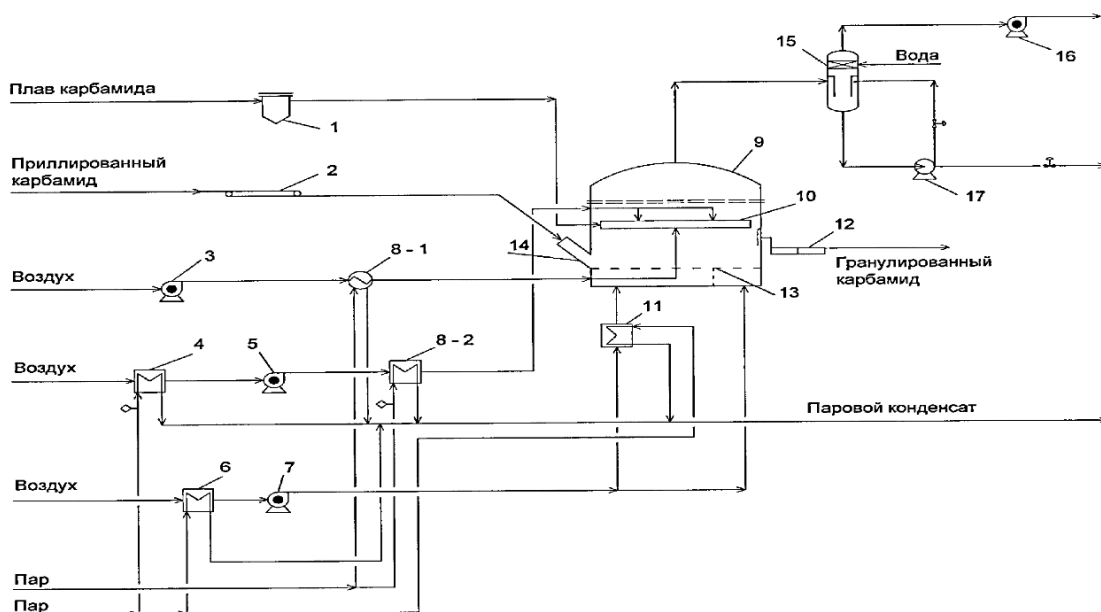


Рисунок 1.4 - Линия гранулирования приллированного карбамида

Линия гранулирования работает следующим образом. Плав карбамида с температурой 136°C непрерывно поступает на фильтр 1 для очистки от механических примесей и далее насосом подается на узел из 28 распылительных головок, установленных в створке 10 корпуса гранулятора 9. Ожижение карбамида достигается в распылительных головках подачей сжатого воздуха от компрессора 3, подогреваемого в теплообменнике 8-1 до температуры $180 - 200^{\circ}\text{C}$. Благодаря этому тонкодисперсные частицы карбамида представляют эмульсию и насыщены многочисленными пузырьками воздуха.

Каждая головка распылителя снабжена сенсором регулировки подачи воздуха с целью формирования распылительного «факела». Приллированный карбамид транспортером 2 через балансый клапан 14 поступает на распределительную перфорированную решетку 13, установленной в нижней части гранулятора. Пространство под ней разделено перегородкой на две зоны, в которые по воздухоподводящим штуцерам компрессором 7 нагнетается воздух, подогреваемый теплообменниками 6 и 11 до температуры $15 - 33^{\circ}\text{C}$. При контакте приллированного карбамида с воздушным потоком образуется псевдооживленный слой в виде двух

вращающихся навстречу друг другу цилиндрических вихрей. Их формированию способствует питание створки продувочном воздухом от вентилятора 5, нагреваемого теплообменниками 4 и 8-2 до температуры 15 – 35°С.

При контакте приллированного карбамида с воздушным потоком образуется псевдооживленный слой в виде двух вращающихся навстречу друг другу цилиндрических вихрей. Их формированию способствует питание створки продувочном воздухом от вентилятора 5, нагреваемого теплообменниками 4 и 8-2 до температуры 15 – 35°С.

В процессе соприкосновении гранул с оживленными частицами плава (эмульсией) в зоне псевдооживленного слоя происходит наращивание диаметра частиц до размера 2 – 4 мм, которые перемещаются к разгрузочному окну и попадают на конвейер 12. Движению гранулированного карбамида за границы гранулятора способствует расположение аппарата с углом наклона около 6 град. Для улавливания пыли из выводимого воздушного потока предусмотрен узел мокрой очистки, включающий вентилятор, скруббер и циркуляционный насос.

Предлагаемая линия гранулирования позволяет повысить выход целевого продукта за счет исключения получения некондиционных гранул. Одновременно с этим сводятся к минимуму затраты на дробление и классификацию крупных гранул до качества ретура, значительно упрощается контроль за проведением процесса гранулирования. Установка прошла успешную апробацию в ПАО «Тольяттиазот» на производстве карбамида.

Таким образом, изучив физико-химические характеристики карбамида, особенности технологии производства, его применение в различных областях промышленности, литературные и патентные источники, можно сделать следующие выводы:

Карбамид марки А предназначен для использования в промышленности в производстве пластмасс, смол, клеев. Карбамид марки Б

используется в сельском хозяйстве в качестве минерального азотного удобрения и как кормовая добавка в животноводстве [64].

Технология производства включает в себя следующие стадии: синтез, абсорбция, десорбция, выпарка и грануляция. Производство карбамида осуществляется на следующих основных аппаратах: колонна синтеза карбамида, ректификационная и промывная колонна, сепаратор и гранбашня.

На 2019 год крупнейшими российскими производителями являются: ПАО «Акрон», ПАО «Фосагро», ПАО «Еврохим», ПАО «Уралхим».

Анализ современной патентной и другой научно-технической информации позволяет выявить следующие мировые тенденции развития технологии производства карбамида:

- наращивание единичной мощности агрегатов карбамида, обусловленное снижением удельных капитальных затрат и повышение производительности труда персонала;

- повышение требований, предъявляемых к ресурсо-, энергоэффективности и экологичности вновь строящихся и действующих производств;

- повышение требований к надежности работы оборудования и увеличение межремонтного пробега оборудования;

- жесткая конкуренция на рынке инжиниринговых услуг, требующая от инжиниринговых фирм постоянного обновления технологий.

2 ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА КАРБАМИДА

2.1. Технология ОАО «НИИК» URECON[®] 2006

Технология ОАО «НИИК» URECON[®] 2006 создана для агрегатов карбамида АК-70 и представляет собой усовершенствованную схему с полным жидкостным рециклом. Технология URECON[®] 2006 основана на многолетнем опыте ОАО «НИИК» в проведении реконструкций агрегатов карбамида с полным жидкостным рециклом. URECON[®] 2006 использует принципиально новые аппараты и устройства с оптимизированной гидродинамикой движения потоков внутри аппаратов и высокой эффективностью тепло- и массообмена [14]. Разработанные ОАО «НИИК» устройства и оборудование не имеют мировых аналогов и изготавливаются на российских машиностроительных предприятиях из высококачественных российских или импортных сталей. Товарный знак URECON зарегистрирован WIPO. Технология URECON[®] 2006 может быть использована как для проведения реконструкции агрегата карбамида, так и для строительства нового агрегата карбамида по схеме усовершенствованного полного жидкостного рецикла. (рисунок 2.1)

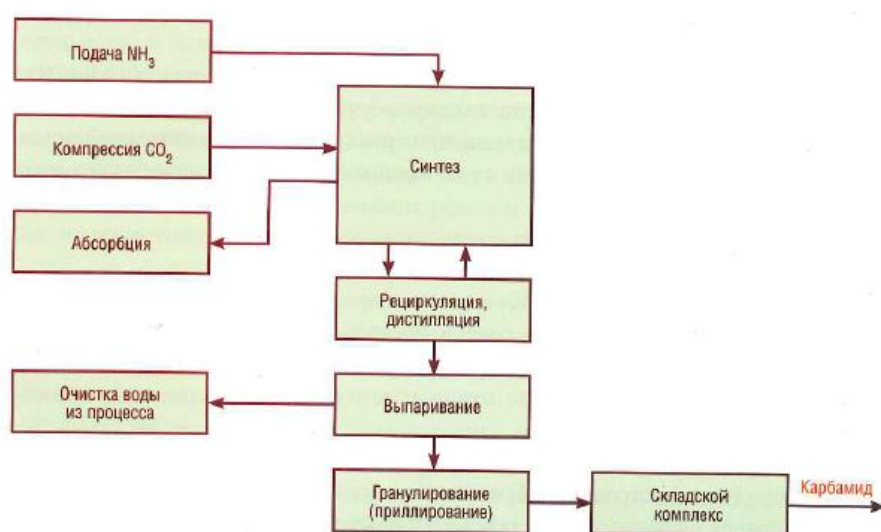


Рисунок 2.1 – Агрегат карбамида по технологии URECON[®] 2006
мощностью от 500 до 800 т/с сутки

Мощность предлагаемого агрегата производства карбамида варьируется от 500 до 800 т\сутки. Строительство малотоннажного агрегата актуально в случаях, когда на предприятии существует небольшой избыток аммиака, который необходимо переработать в карбамид. Размещается на отдельной этажерке и может монтироваться независимо от режима работы основного производства.

Одним из основных преимуществ схемы (рисунок 2.2) является наличие всего одного аппарата высокого давления – реактор синтеза карбамида.

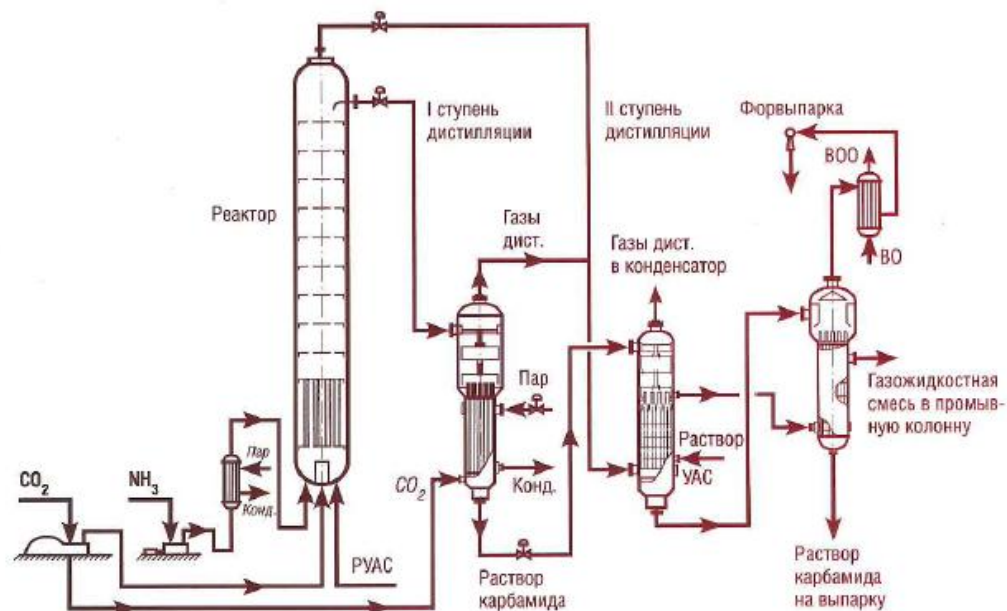


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема узлов синтеза и дистилляции URECON® 2006

Синтез протекает при давлении 200 атм и температуре 190...195°C. В реактор устанавливается комплект внутренних устройств (КВУ), что позволяет получить максимальную степень конверсии сырья в карбамид в интенсивных условиях протекания процесса. Непрореагировавшее сырье в виде газов начинает выделяться еще в сепарационной части реактора под давлением синтеза. Затем плав синтеза из реактора последовательно проходит две ступени дистилляции: среднего и низкого давления.

Каждая ступень дистилляции состоит из одного аппарата – дистиллятора, совмещающего в себе колонну дистилляции и стриппер [64] (рисунок 2.3, рисунок 2.4).

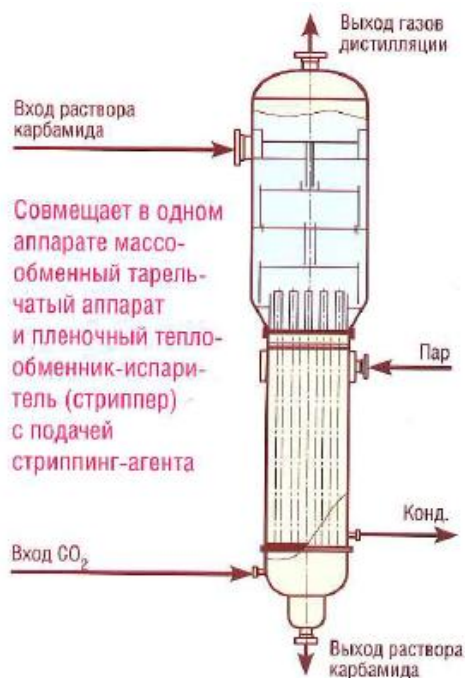


Рисунок 2.3 – Дистиллятор среднего давления

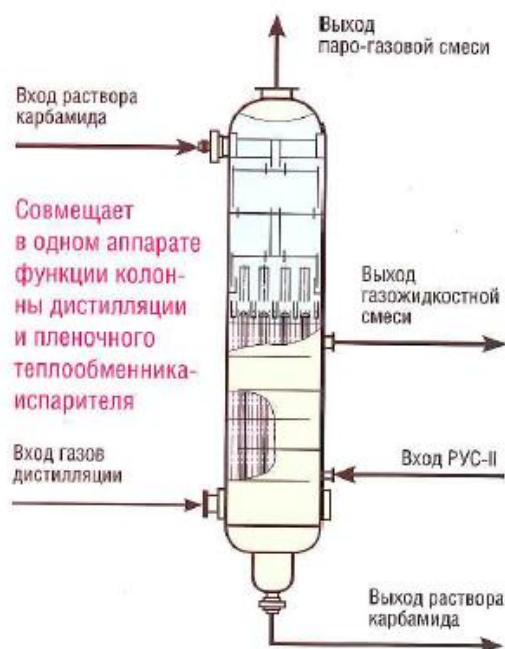


Рисунок 2.4 – Дистиллятор низкого с утилизацией тепла газов среднего давления

Применение высокоэффективной стриппинговой дистилляции среднего давления позволяет уменьшить рецикл воды в реактор. Для возврата в узел синтеза избыточного аммиака установлен узел рецикла аммиака, включающего промывную колонну, аммиачные конденсаторы и концевой абсорбер. После второй ступени дистилляции, работающей без подачи пара на тепле газов дистилляции среднего давления, раствор карбамида поступает в рекуператор форвыпарки.

Окончательное концентрирование раствора карбамида происходит на двухступенчатой выпарке с пониженным потреблением водяного пара, а полученный высококонцентрированный плав карбамида направляется в отделение получения товарных форм.

Агрегат по схеме URECON[®] 2006 имеет современные технико-экономические показатели: расходный коэффициент по NH₃ – 567-570 кг/т; по CO₂ – 734-750 кг/т; по пару – 0,80 – 0,85 Гкал/т [64].

По данной технологии реконструированы агрегаты карбамида ЗАО «Куйбышевазот», ОАО «Невинномысский Азот», ОАО НАК «Азот», ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» (цех № 50), ОАО «Акрон» (г. В. Новгород), ОАО «Максам-Чирчик» (Узбекистан).

В результате проведенной реконструкции достигнуты следующие показатели:

- увеличение мощности с 250-400 т/сутки до 500-550 т/сутки;
- снижение энергозатрат на 25 %;
- стабильность и надежность работы оборудования.

2.2. Стриппинг-процесс Stamicarbon

Компания Stamicarbon была основана в 1947 году. В 1940-е годы компания продает лицензии на заводы по мокрому обогащению угля и в конечном итоге специализируется на удобрениях и, впоследствии, - на производстве карбамида. В 1950-е годы запускает свое первое производство карбамида в г. Гелеен (Нидерланды) производительностью 150 т/сутки. Затем продает свою первую лицензию на технологию производства Societe Carbochimique в г. Тертр (Бельгия). В 1960-х годах компания Stamicarbon продает свою лицензию на производство карбамида мощностью 250 т/сутки по технологии с жидкостным рециклом в СССР. В соответствии с лицензией по проектам Д/ф ГИАП были построены и введены в эксплуатацию цеха карбамида в Салавате, Щекино, Новомосковске, Чирчике, Северодонецке. В 1970-1980-е годы Stamicarbon продает лицензию на производство карбамида мощностью 1000 т/сутки по технологии стриппинга в токе CO₂ фирме Chemoprojekt. По совместным проектам фирмы Chemoprojekt и Д/ф ГИАП

были построены агрегаты в Гродно, Днепродержинске, Черкассах, Ангарске, Фергане, Северодонецке, Горловке, Одессе, Череповце.

В 1990-е годы компания Stamicarbon разрабатывает технологии затопленного конденсатора и затопленного реактора. По совместному с фирмой Chemoprojekt и ОАО «НИИК» проекту в 2012 году введен в эксплуатацию агрегат мощностью 1500 т/сутки по технологии затопленного реактора на Череповецком «Азоте».

В 2000-е годы, наряду с технологией грануляцией карбамида, реализуется принцип мегапроизводства, обеспечивающий производительностью до 5000 т/сутки и технология Avancore.

С 1947 года фирма Stamicarbon являлась дочерней структурой голландской фирмы DSM. В 2009 году Stamicarbon приобретена Группой компаний Maire Tecnimont – головной компанией в области инжиниринга, генподряда и лицензирования технологий.

Разработка стриппинг-процесса Stamicarbon была начата в начале шестидесятых годов XX века.

Главным недостатком схемы с полным жидкостным рециклом была необходимость отвода тепла конденсации газов дистилляции при пониженном давлении и при относительно низкой температуре оборотной водой.

Другим недостатком было снижение степени CO_2 в реакторе синтеза из-за повышенного присутствия H_2O в рециркулируемом растворе УАС. Для того чтобы в значительной степени устранить эти недостатки в стриппинг-процессах, непрореагировавшие NH_3 и CO_2 выделяют из плава синтеза и конденсируют их при высоком давлении. При этом теплоту конденсации газов дистилляции можно отводить при сравнительно высокой температуре, получая пар низкого давления, пригодный для утилизации [16]. Выделение непрореагировавших веществ при высоком давлении осуществляется продувкой CO_2 . Выбор CO_2 был обусловлен, во-первых, тем, что CO_2 является

составной частью системы синтеза, во-вторых, - низкой растворимостью CO_2 в плаве синтеза.

Чтобы минимизировать образование биурета и гидролиз карбамида, стриппинг-процесс ведут в пленочном аппарате с минимальным временем пребывания. В первых схемах стриппинг-процесса в токе CO_2 , чтобы избежать подачи насосами карбамата аммония в реактор синтеза, аппараты узла синтеза (реактор, стриппер, карбаматный конденсатор, скруббер, работающие под давлением 125-130 атм) располагали так, чтобы газы двигались снизу вверх, а жидкости сверху вниз под давлением силы тяжести. Это приводило к тому, что высота этажерки синтеза и дистилляции достигала отметки 76 метров.

Характеристика процесса стриппинга CO_2 фирмы Stamicarbon:

- давление в реакторе 140 бар;
- мольное соотношение $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ – около 3;
- непрореагировавшие NH_3 и CO_2 рециркулируются под давлением реактора;
- дополнительная ступень дистилляции и рециркуляции под давлением 4 бара.

Специалисты фирмы выделяют следующие этапы совершенствования процесса стриппинга CO_2 :

- установка малой мощности с конденсатором карбамата аммония змеевикового типа над реактором (общий самотек, тип А);
- установка большой мощности с вертикальным конденсатором с падающей пленкой (общий самотек, тип В);
- установка большой мощности с вертикальным конденсатором с падающей пленкой и небольшим подъемом к скрубберу высокого давления (частичный самотек, тип С);
- установка с большой мощности с горизонтальным конденсатором затопленного типа (частичный самотек, тип Д);

– установка большой мощности с горизонтальным реактором затопленного типа (общий самотек, тип E).

В конце 1994 года фирма Stamicarbon заменила вертикальный конденсатор карбамата с падающей пленкой на горизонтальный конденсатор затопленного типа (рисунок 2.5 а) на установке получения карбамида компании Kaguaphuli Fertilizer Company (CAFCO) в Бангладеш.

Отработка технологии конденсации в аппарате затопленного типа привела к созданию реактора затопленного типа, в котором совмещены функции конденсации и синтеза (рисунок 2.5 б). Реактор затопленного типа, как и конденсатор затопленного типа, представляет собой горизонтальный сосуд с вмонтированным трубчатым теплообменником для конденсации газов дистилляции ВД и объемом межтрубного пространства, обеспечивающим достаточное время для получения карбамида. Первая установка с реактором затопленного типа пущена в 1998 году в Гелеен (Нидерланды).

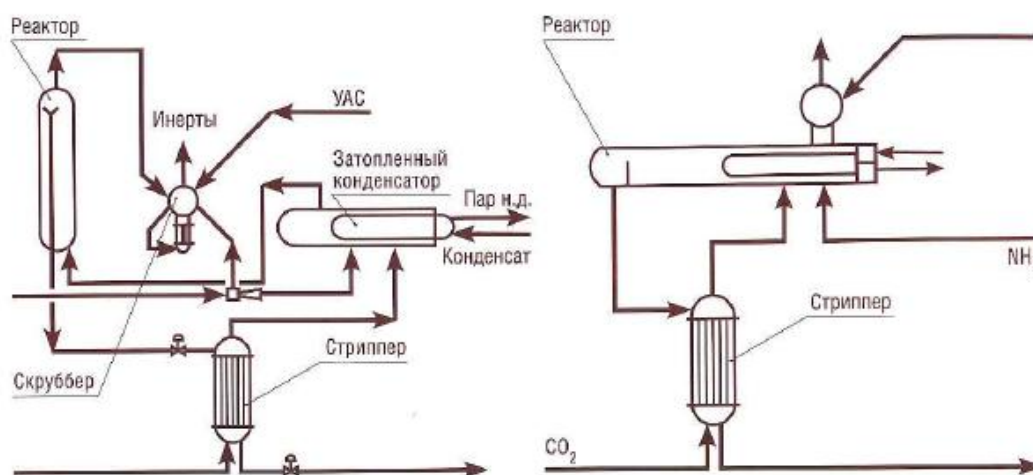


Рисунок 2.5 а – Секция синтеза с Конденсатором затопленного типа D) [15]

Рисунок 2.5 б – Секция синтеза с реактором затопленного типа (тип E) [15]

Начиная с 1994 года, фирма Stamicarbon стала продавать лицензии на технологию с новыми высокоэффективными тарелками. Реакционная смесь проходит между тарелками поперечным током. Каждая тарелка имеет

систему распределения газа и переточные трубы для жидкости, которые обеспечивают смешение жидкой и газовой фаз в каждой секции реактора.

С 2001 года фирма Stamicarbon начала устанавливать новые тарелки, так называемые Siphon Jet Pumps. Показатели эффективности узла синтеза до и после установки тарелок по данным разработчиков приведены в таблице 4, таблице 5.

Таблица 4 – Показатели эффективности работы узла синтеза установки фирмы Unokal до и после установки высокоэффективных тарелок конструкции фирмы Stamicarbon [60]

Наименование показателя	До установки тарелок	После установки тарелок
Мощность установки, т/сутки	1678	1823
Потребление пара, кг/т	877	747
Повышение конверсии CO ₂ , %	-	3
Соотношение NH ₃ :CO ₂	3,12	3,16
Температура в реакторе, °С	184,7	186,4
Давление в реакторе, бар	151,5	152,5

Таблица 5– Показатели эффективности работы узла синтеза после установки в промышленный реактор тарелок конструкции фирмы Stamicarbon

Вид тарелок	Место установки	Увеличение степени конверсии ΔX, %	Экономия пара, кг/т	Повышение производительности	
				т/сутки	%
Высокоэффективные тарелки с поперечным током между тарелками	C.F. Industries г. Доналдевилл (США) Unocal	1	42	1256/1334	6
		~ 3	130	1818/1910	5
Siphon Jet Pumps	SKW Piesteritz	-	~ 60		10-15

Конденсатор и реактор затопленного типа, и высокоэффективные тарелки реактора являются составляющими технологии Urea 2000 plustm, которая была официально представлена на симпозиуме по карбамиду фирмой Stamicarbon в 1996 году.

Несмотря на то, что новая технология предназначена, в первую очередь, для использования в новых проектах, предлагается ее применение для модернизации действующих установок. При реконструкции агрегата с полным жидкостным рециклом секция синтеза дооборудуется конденсатором затопленного типа с узлом получения пара и стриппером. Действующий реактор синтеза не заменяется. Промывная колонна работает как абсорбер. Конденсаторы аммиака также не используются, рецикл аммиака исключается.

В 2008 году фирма Stamicarbon выступила с новой конвенцией установки карбамида AVANCORE[®] (рисунок 2.6). Аммиак вместе с раствором УАС узла рецикла подают в бассейновый конденсатор. Большую часть диоксида углерода подают в узел синтеза через стриппер. Отходящие из стриппера газы поступают в бассейновый конденсатор. В котором аммиак и диоксид углерода конденсируются в карбамат аммония, значительная часть которого уже превращается в карбамид. Выделившееся тепло используют для получения пара низкого давления. Полученный плав синтеза самотеком поступает в вертикальный реактор, где окончательно завершается реакция образования карбамида. Полученный раствор карбамида самотеком подают на стриппер высокого давления, потом в секцию рецикла низкого давления и далее по обычной схеме.

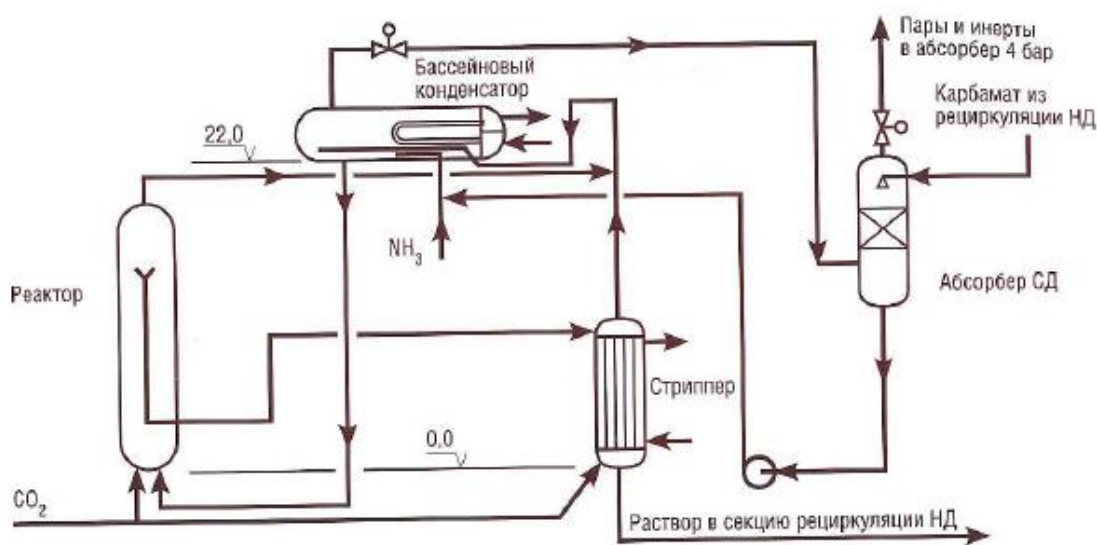


Рисунок 2.6 – Принципиальная технологическая схема процесса AVANCORE[®] на производительность более 2300 т/суки [64]

Газовая фаза из реактора синтеза поступает в бассейновый конденсатор, а несконденсировавшиеся газы из бассейнового конденсатора направляют в абсорбер среднего давления, где их при давлении 20 бар промывают раствором УАС низкого давления. Полученный раствор

карбамата вводят в бассейновый конденсатор. Имеется вариант с установкой бассейнового реактор.

Особенностями процесса AVANCORE[®] являются: замена абсорбера высокого давления на абсорбер низкого давления, отсутствие подачи воздуха (кислорода) в узел синтеза (благодаря использованию Safurex[®]), отсутствие узла выжигания водорода и мероприятий по взрывобезопасности, низкое расположение секции синтеза по высоте (25м). Производство полностью из Safurex[®] не требует ремонтных работ из-за отсутствия коррозии в узле.

Многие положения новой конвенции носят рекламный характер. Еще нет подтвержденной временем практики длительной эксплуатации оборудования из Safurex[®] без подачи кислорода, хотя известны случаи коррозионных явлений на этом материале. С другой стороны, если допустить, что Safurex[®] может эксплуатироваться без пассивации кислородом, то, как быть с другими материалами в других узлах производства карбамида. Все сказанное в той или иной мере относится и к отсутствию ремонтных работ в узле синтеза. Что касается выжиганию горючих и отсутствие взрывоопасных смесей в производстве карбамида, то этот вопрос не относится к компетенции выбранной технологии и его решение и зависит от содержания примесей в исходном сырье. Само по себе снижение отметки размещения оборудования узла синтеза практически ни на что не влияет, так как имеется другое оборудование, отметки зон обслуживания которого могут значительно превышать 25 м, например, десорбер, башня приллирования, узел грануляции и т.д.

На территории СССР эксплуатируются агрегаты мощностью 1000 т/сутки с вертикальным конденсатором пленочного типа (тип В по классификации Stamicarbon). В конце 2012 года в г. Череповце был введен в эксплуатацию агрегат 1500 т/сутки с горизонтальным реактором затопленного типа (тип Е по классификации Stamicarbon). Здесь не будем рассматривать этот агрегат, потому что опыт эксплуатации его практически отсутствует. Но есть все основания полагать, что в реакторе горизонтального

типа степень превращения CO_2 будет ниже, чем в вертикальном реакторе, оснащенном внутренними устройствами, оптимизирующими его гидродинамику.

Важная особенность стриппинг-процесса – получение избыточного пара низкого давления, что позволяет снизить общий уровень энергозатрат по сравнению даже с реконструированными агрегатами АК-70 с полным жидкостным рециклом (0,19 -0,26 туг*/т) до уровня 0,15 -0,17 туг*/т реконструированных агрегатов стриппинг-процесса.

Явным преимуществом данной схемы является низкое мольное соотношение в реакторе по воде $W=0,4-0,5$, что свидетельствует о достаточно малом количестве воды, возвращаемом в реактор с УАС.

Существенным недостатком является низкое мольное соотношение $L=3$. Даже не большое снижение L приводит к «зауглероживанию» рецикла низкого давления и абсорбации. На некоторых агрегатах карбамида вынуждены даже подавать жидкий аммиак в узел абсорбации.

Практически на всех агрегатах были проблемы с налипаниями карбамида на стенки трубопроводов соковых паров узла выпарки.

На всех агрегатах производительностью 1000 т/сутки были проблемы с коррозией в реакторе, стриппере, карбаматном конденсаторе, скруббере высокого давления и др. следует отметить, что, несмотря на перечисленные недостатки, режим на агрегате поддерживается устойчиво, если обслуживающий персонал обладает высокой квалификацией и имеет опыт эксплуатации таких установок. Пуск установки достаточно прост и не вызывает особых проблем у подготовленного персонала.

На многих действующих агрегатах карбамида, расположенных на территории бывшего СССР, работающих по схеме стриппинг-процесса CO_2 , силами инженерно-технических работников предприятий и сотрудников Д/ф ГИАП (ОАО «НИИК») была проведена большая работа по доводке этих агрегатов, обеспечению их стабильной, безаварийной работы, выходу на проектную мощность, а затем и ее наращиванию. Основные мероприятия,

осуществленные при непосредственном участии института: установка КВУ в реактор, модернизация распределительного устройства в стриппере, реконструкция тарелки в карбаматном конденсаторе и другие мероприятия.

Отдельно стоит остановиться на агрегате карбамида, построенном в Череповце. Ко времени создания этого агрегата на территории СССР был накоплен колоссальный опыт эксплуатации 12 агрегатов со стриппинг-процессом в токе CO_2 . На стадии проектирования был внесен ряд усовершенствований отдельных узлов агрегата. Основные из них:

- удаление хлоридов из карбаматного конденсатора и стриппера путем постоянного вывода пара и конденсата из межтрубного пространства во вновь установленный сборник загрязненного конденсата с последующим выведением его за пределы установки;

- конденсация избыточного вырабатываемого водяного пара, направляемого ранее в атмосферу;

- рекуперация тепла конденсата скруббера высокого давления для упаривания раствора карбамида;

- внесение изменений в конструкцию стриппера высокого давления для обеспечения более комфортного переворачивания аппарата;

- модернизация концевой конденсатора абсорбации;

- установка центробежного компрессора диоксида углерода;

- утилизация пара низких параметров путем его сжатия паром более высоких параметров.

Агрегат был оснащен усовершенствованной башней приллирования с модернизированным очистным устройством инжекционного типа, разработанной и поставленной Д/ф ГИАП. Проектом была предусмотрена производительность агрегата 1200 т/сутки, фактически в настоящее время достигнута производительность 1500 т/сутки.

2.3. Технология ОАО «НИИК» URECON® 2007

Данная технология (рисунок 2.7) разработана для агрегатов карбамида со стриппинг-процессом в токе CO_2 . Элементы этой технологии отработаны в процессе проведения ОАО «НИИК» реконструкций агрегатов такого типа. В основу новой технологии положены технологические и конструктивные решения, разработанные на базе многолетних теоретических и экспериментальных исследований. URECON® 2007 включает принципиально новые узлы и устройства к типовому известному оборудованию. Технологические и конструктивные решения защищены российскими и зарубежными патентами. Технология URECON® 2007 может быть использована как для проведения реконструкций действующих агрегатов. Так и для строительства нового агрегата карбамида по схеме со стриппинг-процессом в токе CO_2 . мощность предлагаемого агрегата от 1000 до 1800 т/сутки. Для повышения удельной производительности реактора синтеза карбамида в реактор установлен КВУ, позволяющий увеличить производительность узла синтеза до 150 % при сохранении высокой степени конверсии и давлении пара, вырабатываемого в карбаматном конденсаторе до 3,5 атм.

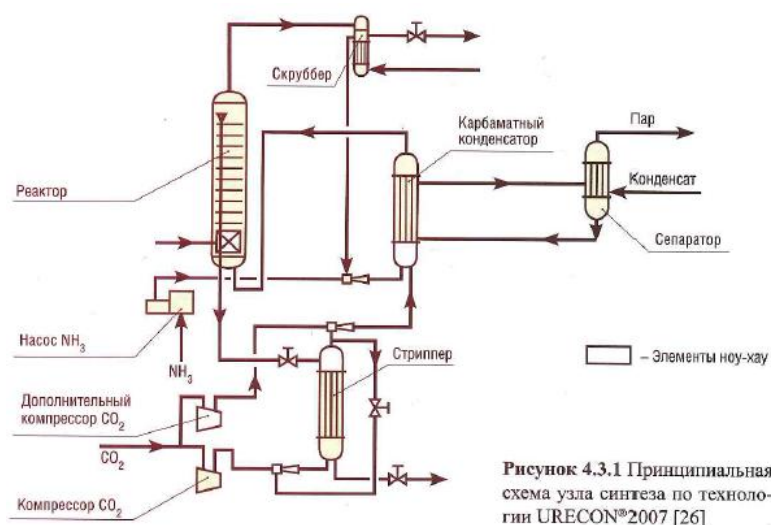


Рисунок 2.7 – Принципиальная схема узла синтеза по технологии URECON® 2007 [60]

Отличием URECON[®] 2007 от классического стриппинг-процесса является использование карбаматного конденсатора высокого давления затопленного типа (рисунок 2.8). Принципиальными недостатками карбаматного конденсатора классической конструкции с нисходящей пленкой жидкости являются:

- недостаточная поверхность контакта между большим количеством газа и небольшим количеством жидкости;
- малое время пребывания технологических фаз в аппарате;
- наличие значительного количества участков поверхностей конструктивных элементов аппарата, на которых возможен раздел фаз «газ-жидкость», что может вызывать интенсивную коррозию.

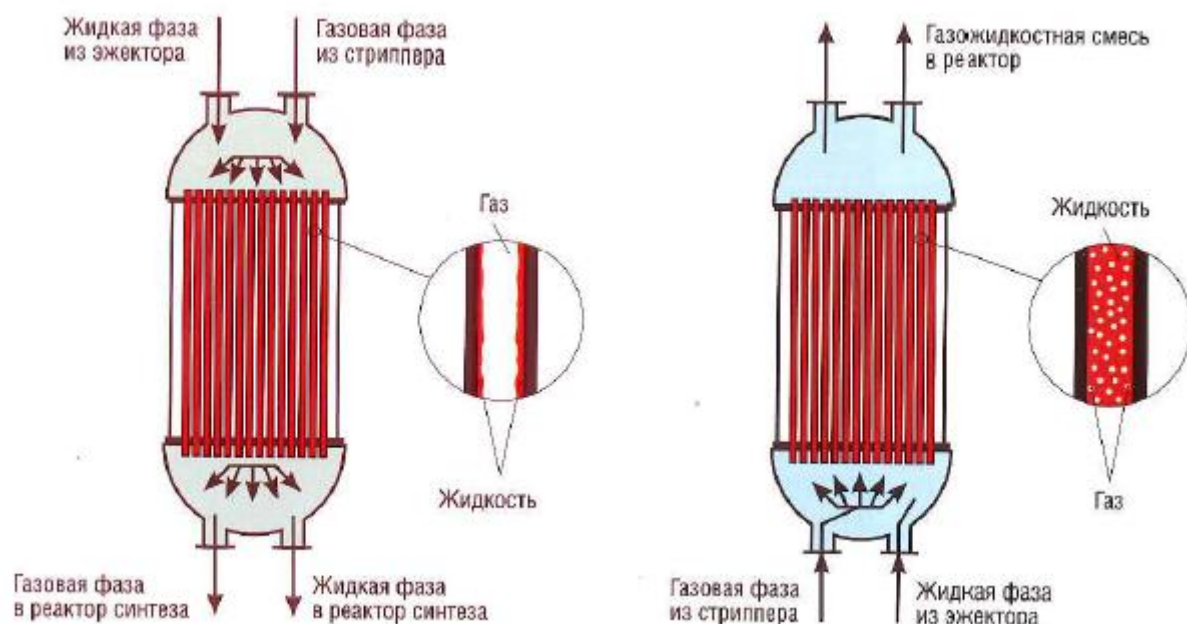


Рисунок 2.8 – Карбаматный конденсатор пленочного и затопленного типа

Указанные недостатки приводят к тому, что при работе с повышенными нагрузками снижаются параметры (P, t) пара, вырабатываемого в карбаматном конденсаторе. Перечисленные недостатки устраняются при переводе конденсатора в затопленный режим работы. В условиях барботажа газа через жидкую фазу конденсации газа протекает

более эффективно, а температура и давление получаемого пара возрастают за счет увеличения теплосъема.

Изменение режима работы карбаматного конденсатора производится путем его переобвязки таким образом, что вход реагентов будет осуществляться в нижнюю камеру аппарата, а выход реакционной смеси из верхней камеры. Для смешивания реагентов в нижней камере аппарата предусматривается монтаж смесительного устройства. Нижняя часть теплообменных труб дооборудуется газораспределительными устройствами для равномерного распределения сырья по трубкам.

Вновь устанавливаемый эжектор способствует улучшению слива плава синтеза из реактора. Другой эжектор организует циркуляцию горячих газов через стриппер. Приведенная схема по сравнению с другими известными схемами с затопленным карбаматным конденсатором имеет следующие преимущества:

- максимально возможное использование рабочего объема аппарата, отсутствие зон циркуляции в аппарате;
- создание благоприятных условий для образования карбамата аммония;
- создание благоприятных условий для образования карбамида в конденсаторе за счет обеспечения в нем движения сред, близкого к идеальному вытеснению, и увеличения времени пребывания;
- подача всего количества свежего диоксида углерода и газов дистилляции в реактор синтеза обеспечивает более низкое значение W и более высокую степень конверсии;
- простота управления работой узла синтеза;
- экономия пара, подаваемого на стриппер, за счет рециркуляции горячих газов;
- температура и давление вырабатываемого пара возрастает за счет рециркуляции горячих газов;

– температура и давление вырабатываемого пара возрастает за счет увеличения теплосъема.

Стриппер высокого давления оборудуется эффективным распределительным устройством для равномерного распределения жидкой фазы по теплообменным трубкам, а также распределенным вводом пара. За счет этого достигается максимальная эффективность процесса отгонки непрореагировавших аммиака и диоксида углерода в аппарате.

В случае необходимости для снижения нагрузки на узел дистилляции низкого давления после триппера высокого давления устанавливают сепаратор среднего давления или даже целую ступень дистилляции среднего давления.

Для стабилизации работы агрегатов сдвух рецикла, десорбции и выпарки разделяются. Установлен водоструйный эжектор в узле конденсации с целью снижения нагрузки на узел десорбции и гидролиза. В указанном узле выполняется замена контактных устройств в десорберах на более эффективные, перевод в затопленный режим работы конденсатора десорбции, дооборудование гидролизера дополнительным вводом пара и другие мероприятия.

При реконструкции агрегатов со стриппинг-процессом кроме реконструкции узла высокого давления по технологии URECON[®] 2007 предусматривается реализация ряда мероприятий по увеличению производительности остальных узлов агрегата:

- установка дополнительного компрессора на недостающую производительность;
- замена существующего эжектора ВД;
- увеличение поверхности теплообмена скруббера высокого давления путем замены теплообменной части на новую;
- установка сепаратора среднего давления после стриппера ВД с целью снижения нагрузки на колонну дистилляции низкого давления;

– увеличение поверхности теплообмена подогревателя дистилляции низкого давления и конденсатора рецикла низкого давления и другие мероприятия.

С экономической точки зрения наиболее оптимальной является реконструкция агрегата карбамида наращиванием мощности не выше 150-160 % от проектной (таблица 6).

Таблица 6 – Сравнение вариантов увеличения мощности производства карбамида по инвестиционным затратам для агрегата проектной мощностью 1000 т/сутки

Варианты реконструкции	Ориентировочные инвестиционные затраты, тыс. долл.	Удельные затраты на тонну прироста производительности в сутки, тыс.долл.
Реконструкция цеха до 1500 т/сутки	~ 43 000	143,3
Реконструкция цеха до 1650 т/сутки	~ 66 000	146,7
Реконструкция цеха до 2000 т/сутки	~ 121 000	151,3
Строительство нового агрегата 800 т/сутки	~ 103 000	128,8
Строительство нового агрегата 2000 т/сутки	~ 235 000	117,5

При необходимости увеличения мощности свыше 160 % имеет смысл наряду с реконструкцией рассматривать вариант строительства новой установки необходимой мощности.

Поэтому оптимальная мощность агрегата по технологии URECON[®] 2007 составляет от 1000 до 1800 т/сутки.

Особенностями технологии URECON[®] 2007 являются:

- классический стриппинг-процесс с хорошо зарекомендовавшим себя в ходе эксплуатации модернизированным оборудованием высокого давления;
- запатентованная технология затопленного карбаматного конденсатора высокого давления;
- простое и удобное управление технологическим режимом.

Показатели реконструированных ОАО «НИИК» агрегатов приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Агрегаты карбамида, реконструированные по технологии URECON® 2007

Наименование предприятия	Проектная мощность, т/сутки	Достигнутая производительность, т/сутки
Одесский припортовой завод		
Агрегат 1	1000	1350
Агрегат 2	1000	1420
ЧАО «Северодонецкое Объединение Азот»		1200
проект в стадии реализации	1000	1500
ООО ПК «Агро-Череповец»	1200	1450

За последнее десятилетие ОАО «НИИК» частично или полностью реконструированы 31 агрегат карбамида, за счет увеличения мощности дополнительно выработано 7,8 млн тонн карбамида. Использование инновационных технологий ОАО «НИИК» позволило за указанный период сэкономить по реконструированным производствам 4,5 млн Гкал тепловой

энергии и 150 млн м³ природного газа, что эквивалентно в пересчете на природный газ ~900 млн м³ природного газа.

2.4. Стриппинг-процесс Snamprogetti

Первая установка по получению карбамида по технологии стриппинг-процесса Snamprogetti в полупромышленных масштабах имела производительность 70 т/сутки. Она была пущена в 1966 году после проведения исследований и опытов на пилотных установках. Первые две промышленные установки производительностью 300 т/сутки были построены в 1971 году. Спустя некоторое время фирма Snamprogetti была в состоянии разработать установки производительностью более 1000, 1800 и 2300 т/сутки.

Все эти установки были спроектированы непосредственно фирмой Snamprogetti или ее лицензиатами. В СССР в 1976-1979 гг. при участии Д/ф ГИАП были построены, пущены и до сих пор работают три установки производительностью 1500 т/сутки (одна в г. Новомосковске и две в г. Тольятти).

В XXI веке фирма Snamprogetti работала над созданием установок мощностью 3000-3850 т/сутки. В 2012 году фирма представила агрегат мощностью 5000 т/сутки. Долгие годы Snamprogetti входило в состав Итальянского Государственного Объединения ЭНИ.

В 2006 году фирму Snamprogetti приобрела компания Saipem. Новая объединенная компания предлагает полный объем услуг под ключ (EPC): инжиниринг, поставку материалов и реализацию строительных работ.

В стриппинг-процессах большую часть непревращенного карбамата аммония, содержащегося в плаве синтеза, удаляют и возвращают в реактор до того, как понизить давление. В стриппинг-процессе Snamprogetti разложение карбамата в стриппере нагреванием плава и отгонкой образовавшихся газов. Выбор относительно высокого мольного соотношения

L обеспечивает достаточное количество аммиака для проведения эффективной отгонки, но, кроме того, имеет следующие положительные моменты:

- более высокую степень конверсии CO_2 в карбамид;
- снижение коррозионной активности плава синтеза;
- снижение скорости образования биурета.

Газы дистилляции направляют из стриппера в карбаматный конденсатор, где тепло от образования карбамата аммония используют для генерации пара (4 ата). Возврат карбамата из карбаматного конденсатора в реактор проводят, используя эжектор, в котором движущей жидкостью является жидкий аммиак. Перепад давления на эжекторе обеспечивает энергию, необходимую для движения потока карбамата аммония. Таким образом, основной рециркулируемый поток возвращают в реактор с минимальными капитальными затратами и эксплуатационными расходами. На первых установках в нижнюю часть дистиллятора в качестве стриппинг-агента подавали газообразный аммиак. Однако вследствие высокой растворимости аммиака в плаве синтеза это приводило к увеличению нагрузки на дистилляцию низкого давления. Указанный недостаток удалось устранить за счет уменьшения (до полного исключения) подачи NH_3 в стриппер и увеличения NH_3 в реакционной смеси на входе в реактор синтеза. Такой вариант процесса называют автостриппингом (селфстриппинг). Вследствие высокого значения L в плаве синтеза, поступающем в стриппер, эффективность его работы не снижается. Зато снижается количество NH_3 , растворенного в плаве, на выходе из дистиллятора и упрощается дальнейшая дистилляция плава [64].

В соответствии с принципиальной схемой (рисунок 2.9) диоксид углерода на входе в установку поступает в центробежный компрессор К-1 и выходит из него под давлением около 155 ата. Жидкий аммиак из внешних сетей поступает в емкость для аммиака V-1 и сжимается до давления ~23 ата с помощью центробежного насоса Р-5. Часть этого аммиака направляют в

абсорбер среднего давления С-1, а остальной аммиак под давлением ~ 240 ата плунжерным насосом Р-1 подают в качестве рабочей жидкости в эжектор ЕЖ-1, которым раствор УАС из сепаратора MV-1 передают в реактор R-1. В реакторе R-1 синтез карбамида происходит при температуре $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 150 кгс/см^2 , соотношение молей аммиака к CO_2 $L=3,6$, соотношение молей воды и CO_2 $W=0,6$, степень превращения CO_2 в реакторе составляет $\sim 60\%$. Плава синтеза из реактора R-1 подают в подогреваемый паром стриппер с падающей пленкой Е-1, где содержание CO_2 в плаве значительно понижают отгонкой аммиаком, выделяющимся из плава. Газы из стриппера Е-1 и раствор УАС из абсорбера среднего давления С-1 поступают в карбаматный конденсатор высокого давления Е-5, где газы конденсируют и через карбаматный сепаратор MV-1 с помощью эжектора ЕЖ-1 направляют в реактор R-1. Из верхней части карбаматного сепаратора MV-1 несконденсированные газы, состоящие из инертнов с незначительным количеством NH_3 и CO_2 , направляют в нижнюю часть аппарата для разложения среднего давления Е-1.

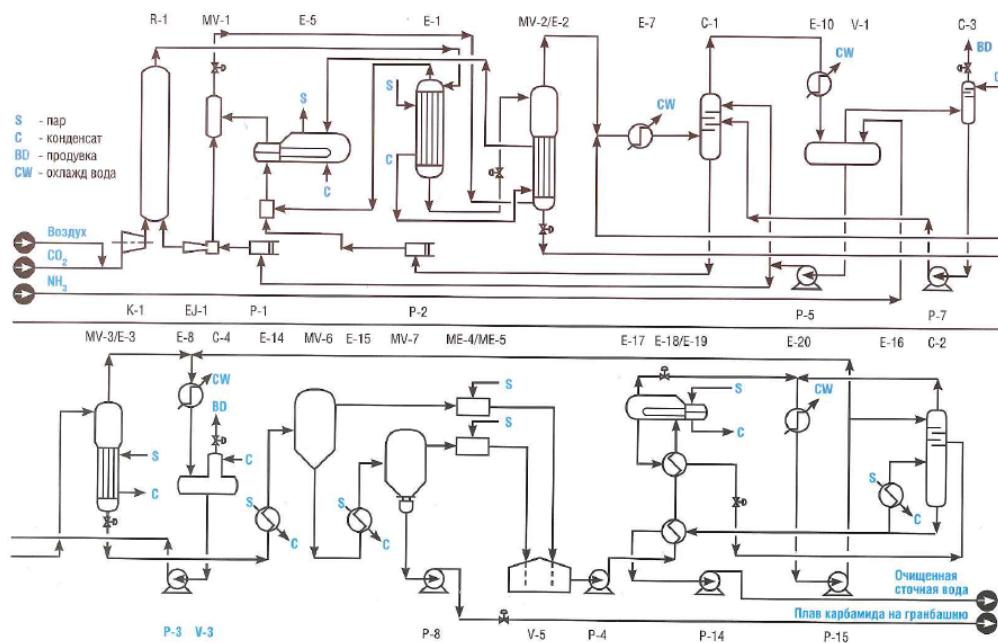


Рисунок 2.9 – Принципиальная технологическая схема типового стриппинг-процесса Snamprogetti [64]

Плав из стриппера E-1 дросселируют до давления 18 ата и подают в верхнюю часть сепаратор MV-2 дистилляции среднего давления, где удаляют выделившиеся газы, а плав нагревают в пленочном подогревателе паровым конденсатом из стриппера. Газы дистилляции среднего давления из верхней части сепаратора MV-2 направляют в конденсатор E-7 и далее в нижнюю часть абсорбера среднего давления C-1. Раствор УАС среднего давления из нижней части абсорбера C-1 насосом P-2 возвращают в карбаматный конденсатор высокого давления E-5. Газы дистилляции абсорбируются раствором УАС низкого давления при их прохождении через колпачковые тарелки в верхней части абсорбера C-1. Для уменьшения остаточного содержания CO₂ и H₂O производится дополнительное орошение жидким аммиаком. Поток инертных газов, насыщенных аммиаком с минимальным остаточным содержанием CO₂ (20-100 ppm), передают на конденсацию в аммиачный конденсатор E-10, из которого сконденсировавшийся жидкий аммиак попадает в сборник жидкого аммиака V-1. Далее насосами P-5 и P-1 жидкий аммиак через эжектор EJ-1 вводят в реактор R-1. Инертные газы из сборника V-1 очищают конденсатом в абсорбере C-3. Образовавшуюся аммиачную воду насосом P-7 направляют на орошение скруббера C-1. Очищенные в абсорбере C-3 инертные газы сдувают в атмосферу.

Плав дистилляции среднего давления из MV-2/E-2 передают в узел дистилляции низкого давления MV-3/E-3, который работает под давлением 4,5 ата. Разлагатель низкого давления E-3 с падающей пленкой работает по аналогии с разлагателем E-2. Необходимый подвод тепла обеспечивается с помощью насыщенного пара с давлением 4,5 ата. Газы дистилляции низкого давления из сепаратора MV-3 направляют в конденсатор низкого давления E-8 и абсорбер низкого давления C-4, где газы дистилляции конденсируются с образованием УАС низкого давления. Из конденсатора E-8 раствор УАС низкого давления передают в сборник УАС низкого давления V-3 и далее насосом P-3 в конденсатор среднего давления E-7. Инертные газы из

аммиачного абсорбера низкого давления С-4 после водной промывки направляют в атмосферу.

После узла дистилляции низкого давления 72%-ный раствор карбамида направляют на двухступенчатую выпарку. Сначала раствор поступает в подогреватель первой ступени выпарки Е-14 и сепаратор MV-6, работающий при давлении 0,3 ата. Вакуум на первой ступени создают с помощью вакуумной системы ME-4. Затем раствор карбамида направляется в подогреватель второй ступени выпарки Е-15 и сепаратор MV-7. Вакуум 0,05 ата на второй ступени выпарки создают вакуумной системой ME-5. Оба подогревателя (Е-14 и Е-15) работают на насыщенном паре с давлением 4,5 ата. Плав карбамида с концентрацией 99,8% масс. насосом Р-8 подают в башню приллирования. Конденсат сокового пара после вакуумных систем ME-4 и ME-5 собирают в емкость сточных вод V-5. Из емкости насосом Р-4 через рекуперативные теплообменники сточную воду вводят в гидролизер Е-17, в котором проводят реакцию гидролиза карбамида при косвенном нагреве насыщенным паром при давлении 26 ата. Паровую фазу, полученную в Е-17, конденсируют в конденсаторе Е-20, а образовавшиеся углеаммонийные соли используют для орошения конденсатора низкого давления Е-8. Сточную воду после гидролиза Е-17 направляют в десорбер С-2, работающий под давлением 2,5 ата. В десорбере С-2 аммиак и СО₂ отгоняют с помощью паров, полученных в выносном подогревателе Е-16, который работает на насыщенном паре с давлением 4,5 ата. Очищенную сточную воду охлаждают до 40 °С. Часть очищенной сточной воды используют в очистном устройстве башни приллирования, остальную воду направляют за пределы установки.

В технологии Snamprogetti значительное внимание уделено башне приллирования. В результате проведенных работ по уменьшению количества пыли карбамида в воздухе, выбрасываемом в атмосферу, разработана промышленная конструкция очистного устройства.

Загрязненный воздух из башни приллирования поступает в кольцевой канал А между стенками башни и помещением для обслуживания

грануляторов (диспергаторов). В верхней части кольцевого канала на внутренней его стенке по всему периметру расположены окна, имеющие двери. Данные окна предназначены для выведения запыленного воздуха из башни непосредственно в атмосферу, минуя очистные устройства. С другой стороны в верхней части кольцевого канала А по всему периметру расположена щель для прохода запыленного воздуха из ствола башни в очистное устройство. Очистное устройство образовано наружной кольцевой стенкой канала А, стенкой башни и дном ванны D очистного устройства. Очистное устройство разделено на две части вертикальной металлической перегородкой, не достигающей до дна ванны D. Перегородка образует внутри очистного устройства каналы В и С. По центру канала В расположены форсунки, создающие струи жидкости, за счет энергии которых обеспечивается движение воздуха через очистное устройство и его промывка. Очищенный и насыщенный влагой воздух проходит между вертикальной перегородкой и ванной и поднимается по кольцевому каналу С, в котором происходит отделение большей части капель жидкости. В верхней части канала С расположены демистеры для тонкой сепарации капель. Демистеры промывают очищенной сточной водой. Циркуляция поглотительного раствора, подаваемого на форсунки, обеспечивается сбором раствора в кольцевом резервуаре ванны очистного устройства и его подачей центробежными насосами. Уловленный карбамид в виде раствора возвращают в технологическую схему.

В России по технологии с автостриппингом эксплуатируются три агрегата производительностью 1500 т/сутки, построенные в конце семидесятых годов XX века: один агрегат в г. Новомосковске и два в г. Тольятти (ТОАЗ).

Фирма Snamprogetti первая применила центробежный компрессор для сжатия CO_2 до давления синтеза. Все эти агрегаты оснащены четырехступенчатыми центробежными компрессорами диоксида углерода с приводом от паровой турбины, работающей на паре высокого давления.

Межступенчатое охлаждение диоксида углерода в компрессоре, охлаждение и конденсация газов дистилляции среднего и низкого давления, конденсация соковых паров узла выпарки, а также охлаждения и конденсация других технологических сред осуществляется аппаратами воздушного охлаждения (АВО).

Готовый продукт получают в башнях приллирования с очистным устройством.

Технология фирмы Snamprogetti предусматривает стриппинг-дистилляцию плав карбамида после реактора синтеза (в токе аммиака). При этом узел синтеза и стриппинг-дистилляции работают под одним давлением 150-160 кгс/см². Одним из преимуществ этого способа является высокая отгонка непрореагировавших компонентов внутри одного узла – узла синтеза. Другим преимуществом является утилизация тепла газов дистилляции в карбаматных конденсаторах для получения пара вторичного вскипания, который используется в качестве теплового агента на дальнейших стадиях производства карбамида, что сокращает энергозатраты. Также необходимо отметить отсутствие в схеме карбаматного насоса высокого давления для рецикла карбамата аммония из карбаматных конденсаторов. Возврат производится с помощью эжектора, рабочим потоком в котором выступает поток жидкого аммиака от насоса высокого давления.

В результате установки КВУ в реактор синтеза агрегата карбамида № 1, г. Тольятти (дополнительно к существующим тарелкам – смесителя и насадки продольного секционирования ОАО «НИИК») в 2007 году производительность агрегата была увеличена с 1500 до 1650 т/сутки.

После проведения реконструкции, выполненной по исходным данным Уреа Казале и по проекту ОАО «НИИК», агрегат карбамида на ОАО НАК «Азот» в 2009 году вышел на мощность 2000 т/сутки.

Одним из серьезных преимуществ агрегата фирмы Snamprogetti является применение центробежного компрессора CO₂. Он не только обеспечивает надежную и бесперебойную подачу сырья в синтез, но и

гарантирует чистоту технологических потоков и готового продукта от масляных загрязнений.

Однако следует указать и недостатки данной технологии. Обратной стороной использования одинакового давления во всех аппаратах узла синтеза, равного $150-160 \text{ кгс/см}^2$, является неэффективное использование объема реактора синтеза. При данном давлении для достижения приемлемой степени конверсии диоксида углерода в карбамид необходимо довольно большой реакционный объем. Поэтому для агрегата производительностью, к примеру, 1500 т/сутки используется реактор объемом 164 м^3 , что соответствует удельной производительности $400-500 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$.

Далее – для достижения степени конверсии диоксида углерода на уровне 60-65% в схеме применяется повышенное молтное соотношение по аммиаку L – до 3,4 – 3, 6. Это приводит к тому, что содержание аммиака в растворе после стриппера, подаваемом в узле дистилляции, довольно высоко. Это в свою очередь вызывает необходимость использования, во-первых, трехступенчатой дистилляции, а во-вторых – промывной колонны для извлечения аммиака из газов дистилляции и возвращении его в сборник. Применение промывной колонны значительно усложняет процесс ведения технологического режима, так как данный аппарат довольно сложен в управлении и зачастую остановки агрегата связаны именно с ним (к примеру, при повышении температуры на тарелках колонны происходит проскок диоксида углерода в сборник аммиака с последующей остановкой аммиачных насосов).

Серьезным недостатком агрегатов Snamprogetti является использование АВО. Опыт промышленной эксплуатации АВО в климатических условиях центральной России показал полную несостоятельность их использования. Летом, в жаркую погоду, АВО не могут обеспечить необходимый съем тепла и необходимую температуру охлаждения из-за высокой температуры атмосферного воздуха. Зимой, при отрицательных температурах атмосферного воздуха, наблюдается переохлаждение технологических сред,

замораживание и размораживание трубок теплообменников. Выход трубок из строя приводит к еще большему снижению эффективности работы АВО.

Наличие на башне прилирования очистного устройства является положительным моментом, так как способствует сокращению выбросов пыли карбамида из башни в атмосферу. Однако следует отметить ряд недоработок, которые привели к тому, что очистное устройство не включают в работу:

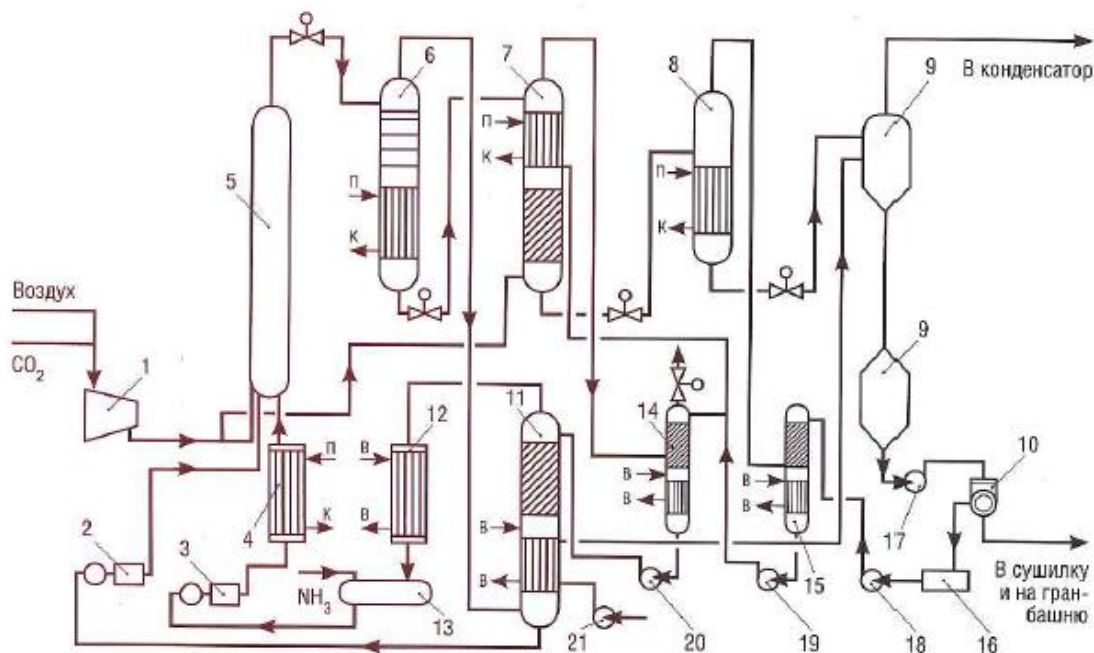
- наличие байпасных ворот, открытие которых позволяет пропускать загрязненный воздух в атмосферу, минуя очистное устройство;
- размещение ванны очистного устройства внутри ствола башни, что в случае течи ванны приводит к попаданию влаги на готовый продукт, лежащий на транспортерах;
- отсутствие возможностей проведения контроля и обслуживания при работе очистного устройства;
- низкая эффективность улавливания пыли карбамида (~77 % по данным обследования ОАО «НИИК») при работе очистного устройства.

Учитывая, что каждый агрегат карбамида оснащен своим паровым котлом, сравнение расхода энергетических средств можно провести только по суммарному показателю потребления энергетических средств в тоннах условного топлива (т.у.т.). Этот показатель колеблется 0,2 ткт*/т, что соответствует средним показателям цехов со стриппинг-процессом.

2.5. Технология фирмы Toyo Engineering Corporation (TEC)

С момента учреждения в 1961 году компания Toyo Engineering Corporation приобрела известность как инжиниринговый подрядчик и лицензиар процесса получения карбамида. За прошедшие годы компания выполняла проектирование, строительство и пуско-наладку более чем 100 установок карбамида по собственным технологиям, включая процесс грануляции карбамида.

Первая установка производительностью 155 т/сутки, в которой применялся усовершенствованный процесс С полного жидкостного рецикла – последняя модификация (на тот период времени) процесса карбамида фирмы Mitsui Toatsu, разработанная специально для крупномасштабных установок (рисунок 2.10), была поставлена фирмой ТЕС в СССР (г. Пермь) в 1980 году.



1 – турбокомпрессор; 2 – карбаматный насос; 3 – аммиачный насос; 4 – подогреватель; 5 – реактор; 6, 7 – разлагатели среднего и низкого давления; 8 – сепаратор; 9 – вакуум-кристаллизатор; 10 – центрифуга; 11 – абсорбер; 12 – конденсатор; 13 – емкость аммиака; 14 – абсорбер низкого давления; 15 – газовый конденсатор; 16 – емкость маточного раствора; 17-21 – центробежные насосы

Рисунок 2.10 – Принципиальная технологическая схема получения карбамида по способу «Усовершенствованный процесс С полного жидкостного рецикла» [62]

Пар высокого давления, поступающий из производства аммиака, подают на паровую турбину, приводящую в действие турбокомпрессор газообразного диоксида углерода. Пар после турбины под давлением 13 кгс/см² используется затем в технологическом процессе. Газообразный диоксид углерода, регенерированный раствор карбамата аммония и жидкий аммиак реагируют в реакторе при температуре 190-200 °С и давлении 230-

250 кгс/см². Рабочие условия, созданные в реакторе, позволяют получить высокую степень конверсии диоксида углерода до 72%. Трехступенчатая система дистилляции работает под давлением 15-20 кгс/см², 2-3 кгс/см² и атмосферным давлением. Для более полного выделения из раствора NH₃ и CO₂ в разлагателе низкого давления используют принцип стриппингования, для чего в нижнюю часть разлагателя подают диоксид углерода от компрессора, благодаря чему сокращается подача воды на абсорбцию. Снижение количества воды в абсорбционной системе в свою очередь способствует высокой конверсии.

Окончательное выделение NH₃ и CO₂ из раствора проводят в обогреваемом сепараторе, из которого раствор направляют в вакуум-кристаллизатор. Кристаллы карбамида из раствора отделяют в центрифуге, затем сушат, с помощью пневмотранспорта подают на верх башни приллирования, где кристаллы плавят, и полученный расплав диспергируют в башне. Гранулы охлаждаются сначала в полете (воздухом), а затем дополнительно в аппарате охлаждения гранул в кипящем слое, расположенном в нижней части башни. Готовый продукт после классификации направляют на склад или упаковку. Газы дистилляции от дистилляторов конденсируют и абсорбируют в соответствующих абсорберах.

После отделения кристаллов в маточнике остается такая нежелательная примесь, как биурет. Проблема решается путем подачи части маточника – насыщенного раствора карбамида с примесью биурет в зону синтеза, где биурет подвергается процессу аммонолиза с образованием карбамида.

Колонна дистилляции первой ступени состоит из двух частей: верхней (реактификационный) с ситчатыми тарелками и нижней, представляющей собой отпарной аппарат пленочного типа. Плав карбамида из нижней части колонны дистилляции первой ступени проходит через теплообменник для передачи тепла плава раствору ступени дистилляции. Колонна дистилляции второй ступени оборудована кипяильником и слоем насадки (в нижней части). Под насадку для лучшей отгонки аммиака и пассивации металла

подают диоксид углерода с линии нагнетания второй ступени компрессора. Третья ступень дистилляции состоит из газосепаратора, разделенного на две части глухой тарелкой: верхняя часть работает под давлением $0,3 \text{ кгс/см}^2$, а нижняя под атмосферным давлением.

Кристаллизатор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, состоящих из двух частей. Верхняя – испарительная часть – предназначена для получения 80 %-ного раствора карбамида под вакуумом. Из испарительной части кристаллизатора насыщенный раствор карбамида «проваливается» в нижнюю – кристаллизационную часть кристаллизатора, где происходит укрупнение образовавшихся кристаллов карбамида. Для предотвращения закристаллизации нижней части предусмотрено перемешивание суспензии карбамида якорной мешалкой.

Отработанный охлаждающий воздух из башни приллирования, содержащий аммиак и пыль карбамида, поступает в очистное устройство. Очистка производится через два яруса пенополиуретановых фильтров, которые орошаются технологическим конденсатом.

В 2006 году на установке в г. Перми была осуществлена замена физически изношенного реактора синтеза на новый с десятью массообменными тарелками. Выполнена замена дроссельного клапана высокого давления. Установлен новый центральный гранулятор (разбрызгиватель) на башне приллирования. В результате производительность агрегата удалось повысить до 1930 т/сутки.

Главным преимуществом данной технологии является получения низкобиуретного продукта (0,4 – 0,5 % масс.), который необходим для производства смол.

К недостаткам данной технологии можно отнести наличие рецикла карбамида в реактор. При содержании карбамида в рецикловом растворе УАС порядка 10-13 % масс. кажущееся увеличение степени конверсии диоксида углерода в карбамид составляет более 3,5 %.

По фактическому уровню энергетических затрат (0,22 тут*/т) данная технология уступает другим технологиям.

Последняя разработка фирмы ТЕС – процесс ACES[®] 21, обеспечивающий энергосбережение и снижение капитальных затрат, был разработан совместно с Индонезийской компанией P.T. Pupuk Sriwidjaja. Принципиальная технологическая схема узла синтеза ACES[®] 21 приведена на рисунке 2.11

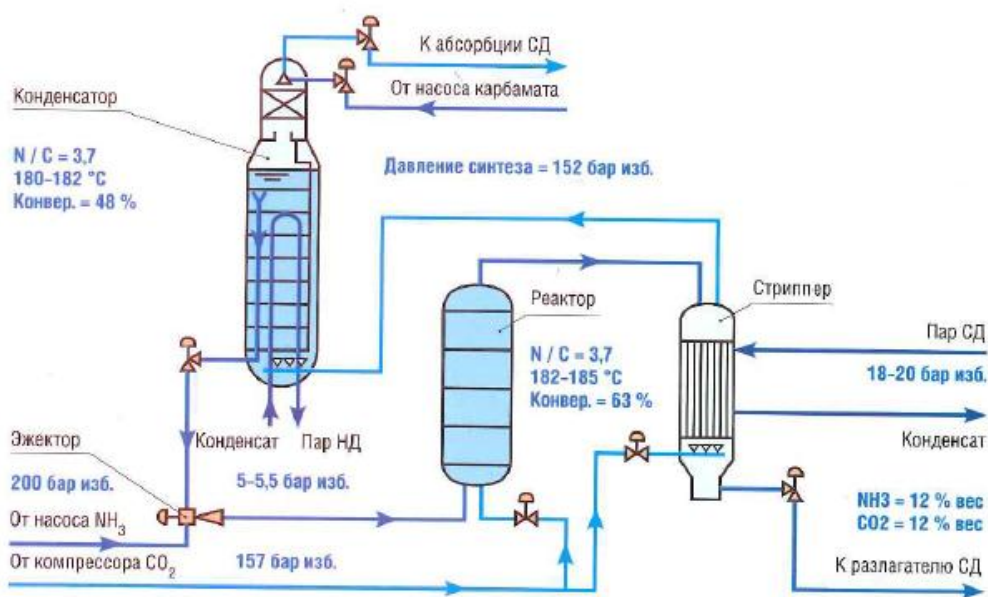


Рисунок 2.11 – Принципиальная технологическая схема узла синтеза ACES[®] 21 [59]

Жидкий аммиак подают в реактор через эжектор карбамата высокого давления. Давление жидкого аммиака 200 бар от насоса служит движущей силой для передачи УАС из карбаматного конденсатора в реактор синтеза. Большая часть диоксида углерода (с некоторым количеством воздуха для пассивации металла) подается в стриппер, а остальное в реактор. Реактор эксплуатируется при отношении $L=3,7$, температуре 182-185 °С и давлении 152 бар изб. Степень превращения диоксида углерода на выходе из реактора – 63-64%. Плав карбамида из реактора направляют в стриппер, где происходит отгонка аммиака и разложение карбамида аммония за счет

стриппингования CO_2 и нагрева паром среднего давления $P=18-20$ бар изб. Плав карбамида после стриппингования подают на стадию дистилляции среднего давления. Газы дистилляции из стриппера поступают в вертикальный карбаматный конденсатор затопленного типа. Карбаматный конденсатор работает при соотношении $L=2,8-3,0$; температуре $180-182$ °С и давлении 152 бар изб. Аммиак и диоксид углерода конденсируют с образованием карбамата аммония в межтрубном пространстве. Теплота реакции образования карбамата используется для получения пара с давлением $5 - 5,5$ бар изб. В трубном пространстве. В верхней части карбаматного конденсатора смонтирован насадочный абсорбер, чтобы абсорбировать несконденсированный аммиак и диоксид углерода. Инертные газы после абсорбера направляют на стадию абсорбции среднего давления.

Процесс ACES[®] 21 нацелен на установку реактора синтеза на нулевой отметке, что стало возможно с использованием эжектора ВД для транспортировки жидкого аммиака и УАС в реактор. На самой высокой отметке $30-35$ м находится верхняя часть карбаматного конденсатора.

Карбаматный конденсатор состоит из двух секций: секции конденсации и секции насадочного абсорбера в верхней части аппарата. Секция конденсации оборудована U-образными трубными пучками, размещенными вертикально, и горизонтальными перегородками. Газы дистилляции из стриппера вводят в нижнюю камеру через барботер.

Количество инертных, подведенных в реактор составляет лишь $1/5$ от того, что принято для традиционного процесса стриппинга в токе CO_2 .

Теплота конденсации в карбаматном конденсаторе утилизируется в виде пара низкого давления. Выработанный пар НД используют на стадиях разложения СД и НД, а также выпарки. Теплота образования карбамата аммония на стадии СД используется на стадии выпарки.

Дистилляция среднего давления проводится под давлением $16-17$ кгс/см² и температуре $150-155$ °С. Узлы дистилляции включают по одному аппарату, в котором объединены все аппараты данного узла. В дистилляторе

среднего давления объединены сепаратор и подогреватель, в дистилляторе низкого давления объединены тарельчатая колонна и насадочная колонна. Дистилляция НД проводится под давлением 2-3 кгс/см² и температуре 130-140°С. Кроме того, в состав агрегата (рисунок 2.12) входят двухступенчатая выпарка и узел очистки сточных вод (двухступенчатый десорбтер и гидролизер).

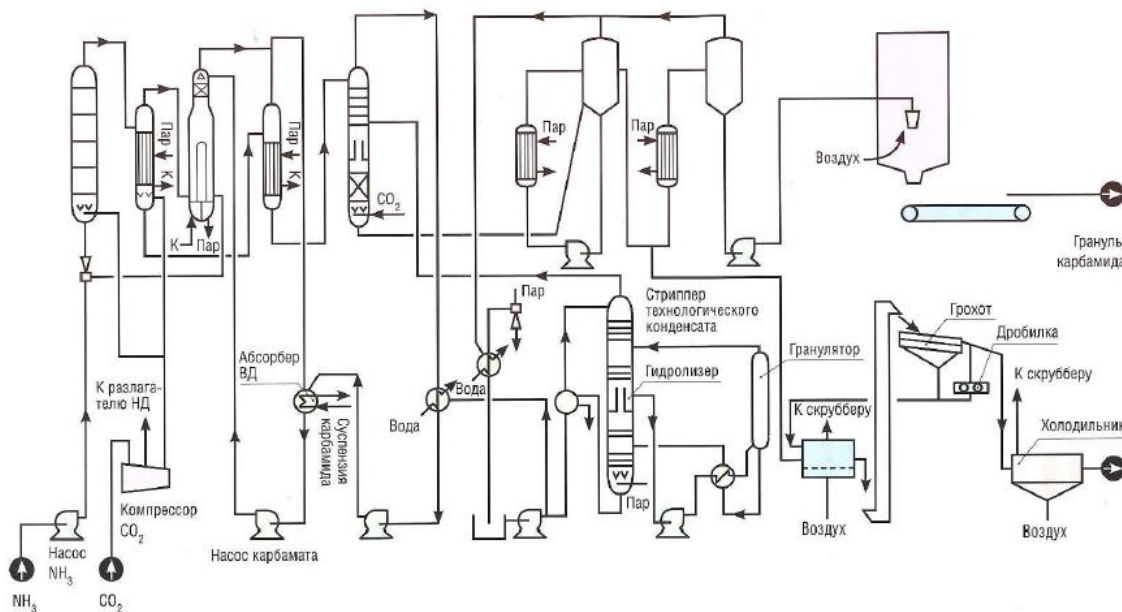


Рисунок 2.12 – Принципиальная технологическая схема агрегата карбамида по технологии ACES® 21 [59]

Полученный плав карбамида направляют либо на приллирование, либо на грануляцию.

При изготовлении основного технологического оборудования (стриппер ВД, карбаматный конденсатор, реактор) используют новую двухфазную нержавеющую сталь DP 28 WTM, применение которой дает возможность уменьшить количество воздуха, подаваемого на пассивацию. Для разрешения противоречия, состоящего в том, в реакторе синтеза карбамида с целью достижения более высокой степени конверсии поддерживают мольное соотношение $L=3,7$, а эффективная отгонка в режиме стриппингования диоксидом углерода в агрегатах карбамида по технологии

стриппинга CO_2 достигается при $L=3,0$, была создана специальная конструкция стриппера. Снижение содержания дополнительного аммиака в плаве достигается за счет адиабатного контакта плава из реактора с горячими газами дистилляции, содержащими CO_2 . Стриппер в данном случае состоит из двух частей: верхней – тарельчатой части и нижней – пленочного теплообменника. В тарельчатой части на тарелках происходит десорбция аммиака, а в пленочном теплообменнике – подвод тепла к плаву, разложение карбамата и выделение аммиака.

Фактически достигнутый в Куджанг (Индонезия, 1700 т/с) удельный расход пара ($P=17-18$ кгс/см², температура 210-212°C) 0,768 т/т или 0,52 Гкал/т. Расход пара на стриппер: 48,084 т/ч пара ($P=17-18$ кгс/см², температура 210-212°C).

Давление пара, вырабатываемого в карбаматном конденсаторе, 5,4 – 6,3 кгс/см².

Степень конверсии CO_2 в карбаматном конденсаторе ~45 %, полная степень конверсии 63...64%.

Содержание NH_3 в плаве стриппера 12 % масс.

В качестве недостатков процесса ACES[®] 21 следует отметить:

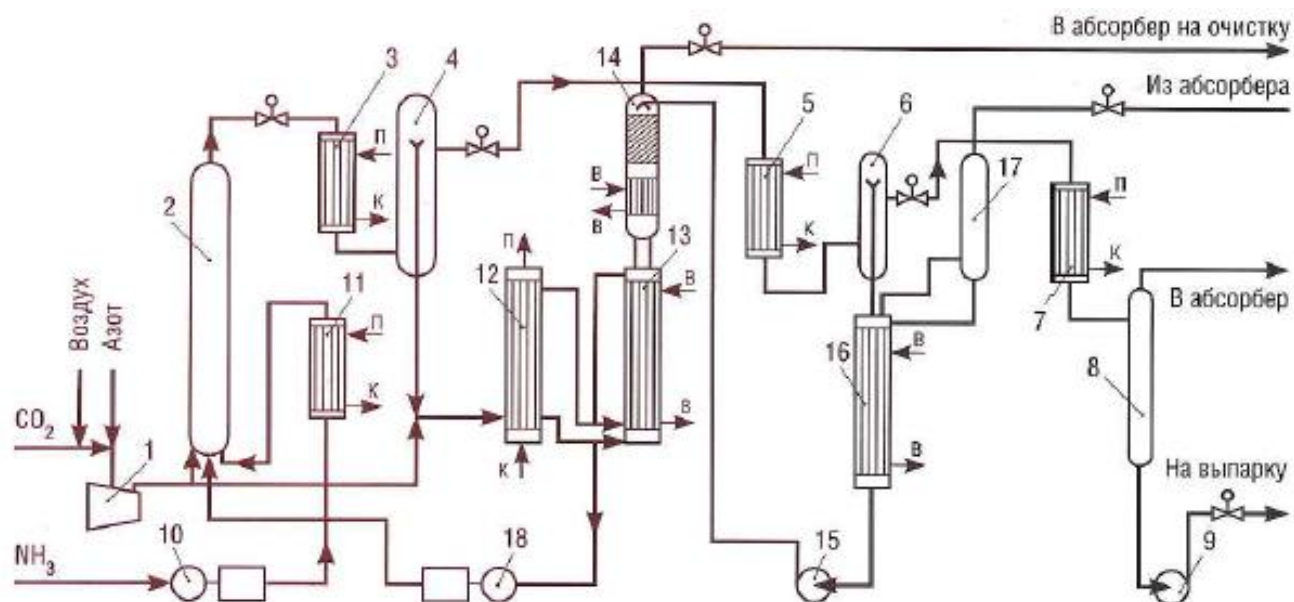
– применение трехступенчатой дистилляции: дистилляции под давлением синтеза (стриппер), дистилляции среднего давления, дистилляции низкого давления;

– использование тепла технологических потоков в агрегате карбамида приводит к более жесткой и сложной в управлении схеме, дополнительно усложняет конструкции аппаратов и их обвязку [60].

2.6 Технология фирмы Tecnimont

Диоксид углерода центробежным компрессором 1 (рисунок 2.13) с паровым приводом сжимают до давления 200-220 атм. и подают в реактор 2, куда также вводят аммиак из изотермического хранилища насосом 10 через

подогреватель 11 и водный раствор карбамата аммония от насоса 18. В реакторе при давлении 200-220 атм. и температуре 195-198 °С происходит образование карбамата аммония, а затем и карбамида. Дистилляцию полученного плава карбамида проводят в три ступени. Сначала полученный в реакторе 2 плав карбамида дросселируют до давления 70 атм., нагревают в подогревателе 3 до 185-190°С паром с давлением 20 атм. и отделяют непрореагировавшее сырье в сепараторе 4. Далее плав поступает на ступень, которая работает под давлением 10-12 атм. В подогревателе 5 поток нагревают до 150-155°С паром давления 6 атм. и отделяют газы в сепараторе 6. Третья ступень дистилляции (подогреватель 7 и сепаратор 8) работает под давлением 1,5-2,5 атм. Газы дистилляции первой ступени из сепаратора 4 направляют в конденсаторы 12, 13, где они конденсируются с образованием водного раствора карбамата аммония. Туда же попадают некоторое количество свежего диоксида углерода водный раствор углеаммонийных солей со второй ступени дистилляции. Почти все эти газы конденсируются под давлением 70 атм. и при температуре 137-145°С. Тепло конденсации утилизируется в виде водяного пара Р=2 атм. Образовавшийся раствор карбамата аммония насосом 2 направляют в реактор 2. Газы дистилляции второй ступени из сепаратора 6 поступают в конденсатор 16, где они конденсируются с образованием водного раствора углеаммонийных солей (УАС), который насосом 15 направляют в абсорбер 14 и далее в конденсатор первой ступени дистилляции 13.



1 – турбокомпрессор; 2 - реактор; 3,5 - подогреватели; 4, 6, 8 - сепараторы; 7, 11 - подогреватели; 9, 15 – центробежные насосы; 10 – аммиачный насос; 12, 13 – конденсаторы; 14 – абсорбер; 16 – конденсатор среднего давления; 17 – промыватель; 18 – карбаматный насос

Рисунок 2.13 – Принципиальная технологическая схема фирмы «Tescimont» [7]

Плав карбамида после первой ступени дистилляции передают на вторую ступень и далее на третью ступень дистилляции. Раствор, содержащий 71% карбамида, передают в узел двухступенчатой выпарки. Первая ступень выпарки работает под давлением 0,35 ата и температуре 125-130°C. Вторая ступень – под давлением 0,035 – 0,4 ата. Плав карбамида подают насосом в испаритель, где его нагревают до 136-140 °С и передают в сепаратор, где происходит отделение соковых паров. Из кубовой части сепаратора 99,8 %-ный плав поступает на грануляторы (диспергаторы) для разбрызгивания внутри башни.

Башня приллирования – железобетонная, прямоугольного сечения (22*15 м) и высотой полета прилл ~ 53 м. Поскольку часть оборудования узла выпарки установлена на верху башни и там же смонтирована система очистки воздуха, выходящего из башни, то общая высота башни составляет ~ 96 м. Система очистки состоит из ванны, «тарелки Коха» с клапанами, промывочных форсунок, брызгоотбойника, циркуляционных насосов и

вытяжных вентиляторов. Предусмотрено два варианта работы башни: с включенной очисткой воздуха и с подачей запыленного воздуха минуя систему очистки через два ряда «байпасных» ворот в атмосферу.

Горячие гранулы после башни приллирования транспортерами подают на грохот, в котором отделяют мелкую (менее 1 мм) и крупную (более 4 мм) фракции. После классификации продукт обрабатывают раствором форммочевины-80, охлаждают с 60-75°C до 30-35°C в выносном холодильнике с псевдооживленным слоем и передают на склад.

После установки КВУ в реактор синтеза карбамида агрегата 1500 т/сутки (г. Березники) степень использования мощности увеличилась с 60 % до сначала 80-84, а затем до 93-107 %. Другой агрегат карбамида с проектной производительностью 1500 т/сутки (г. Кемерово), также с установленным КВУ, уверенно работает с нагрузкой 1600-1650 т/сутки. Эксплуатировать агрегат с такой нагрузкой круглогодично не позволяет конструкция конденсаторов и холодильников, которые в соответствии с проектом выполнены в виде аппаратов воздушного охлаждения. В летнее время они не справляются из-за высокой температуры атмосферного воздуха и, как следствие, неэффективного съема тепла. Из-за низкой высоты полета гранул в башне приллирования температура продукта в месте падения составляет 80-100°C. При движении продукта по тракту транспортировки до выносного аппарата охлаждения гранул в псевдооживленном слое наблюдается явление разрушения гранул. Одна из действующих башен бала дооборудована встроенным аппаратом охлаждения гранул. Температура гранул на выходе из встроенного аппарата охлаждения не превышает 45°C. Статическая прочность гранул возросла 0,57 -0,66кгс/гран до 0,76кгс/гран. Улучшился грансостав – содержание фракции менее 1мм уменьшилось. А крупной фракции – увеличилось.

Система очистки воздуха, смонтированная на башне, оказалась практически не работоспособна и отработанный воздух из башни имеет свободный выход в атмосферу через «байпасные» ворота. На одной из

действующих башен по проекту ООО «НИИК» была проведена реконструкция очистной системы с ее заменой на очистку инжекционного типа, обеспечивающую работу башни без вытяжных вентиляторов. Содержание пыли карбамида после очистки не превышает 25 мг/нм³. Появилась возможность увеличения производительности башни до 1700 т/сутки.

Недостатком работы узла синтеза, который оказывает существенное влияние на работу всех узлов данных агрегатов карбамида, является низкая конверсия диоксида углерода в карбамид. Это вызвано тем, что хотя в проекте заложено мольное соотношение $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ в реакторе $L=3,55-3,7$, фактически, обеспечивается работа узла синтеза при соотношении не более $L=3,0-3,2$. При таком L степень конверсии в реакторе составляет 54-55 % вместо 60-62 % по проекту. Установка КВУ в реактор позволило увеличить степень конверсии до 57-58 % при указанном L . По данным с одной из таких установок расход природного газа при этом уменьшился с 242,2 м³/т до 207,8 м³/т карбамида, то есть на ~ 14%. Принимая во внимание, что объем реактора синтеза на этих агрегатах всего $V=76,4$ м³ при стабильной выработке 1650 т/сутки, а при кратковременной работе на нагрузке 1720 т/сутки, удельная производительность реактора составляет 900-930 кг/(м³*ч), что является наилучшим показателем среди известных технологий.

В данной технологии фактический суммарный уровень затрат энергетических средств составляет 0,25-0,29 тут*/т карбамида.

2.7 Установки грануляции в кипящем слое

2.7.1 Процесс грануляции карбамида с фонтанирующим слоем фирмы Toyo Engineering Corporation

Компания Тою начала разрабатывать процесс грануляции карбамида с применением гранулятора с фонтанирующим слоем в 1980-х годах с целью обеспечения различных готовых форм карбамида. В грануляторе с

фонтанирующим слоем (рисунок 2.14) фонтанирующий слой формируется восходящим потоком воздуха, введённого в нижнюю часть гранулятора, а кипящий слой формируется вокруг фонтанирующего слоя.

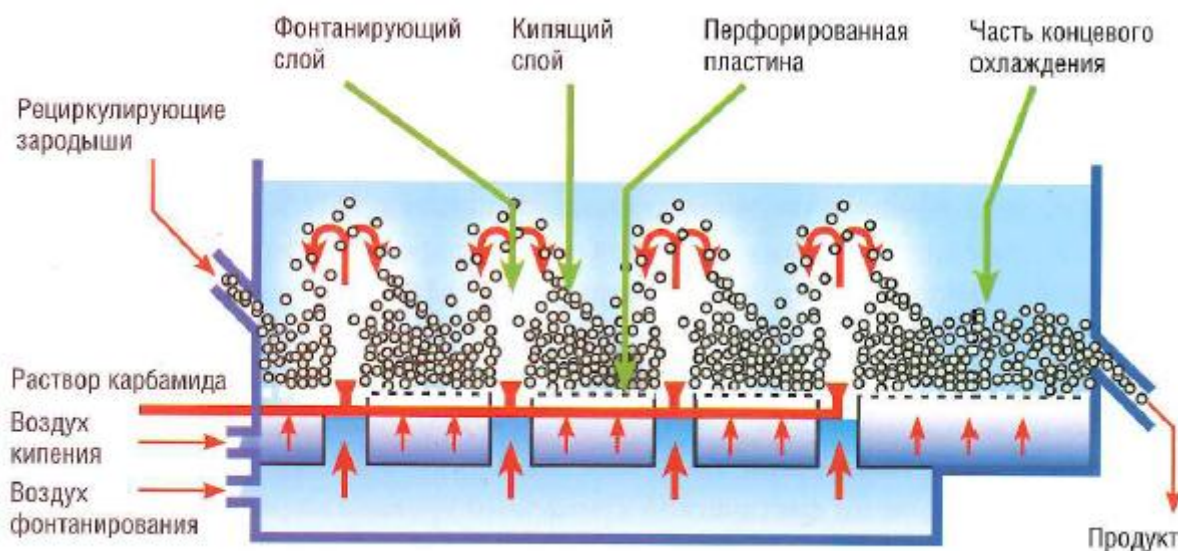


Рисунок 2.14 – Гранулятор с фонтанирующим кипящим слоем [60]

Воздух, введенный в фонтанирующий слой, поддерживает частицы в подвешенном состоянии. Капельки раствора карбамида, подаваемые в слой через распылители, осаждаются на поверхности взвешенных частиц, затравок. Частицы постепенно растут, наращивая слой за слоем. Так как введенный для фонтанирования и псевдооживления воздух обладает эффектом охлаждения и осушения, гранулятор с фонтанирующим слоем имеет функции холодильника и осушителя. Благодаря осушительной функции гранулированный продукт с содержанием влаги 0,3 % и менее может быть получен из 96 %-ного раствора карбамида. Этим также обеспечивается более низкое содержание биурета в готовом продукте и более низкое энергопотребление.

Размер капель распыляемого раствора карбамида, получаемых с помощью распылительных сопел, является ключевым параметром установки. Меньший размер капли раствора позволяет иметь большую площадь поверхности, контактирующую с фонтанирующим горячим воздухом в

фонтанирующей трубе, и более однородную и более тонкую пленку на поверхности частиц затравки. За счет эффективного контакта с воздухом увеличивается скорость испарения воды из капель раствора. Более однородная пленка способствует образованию округлостей в форме гранул.

Для получения меньшего размера капель применен многоканальный распылитель с четырьмя маленькими соплами.

На рисунке 2.15 приведена принципиальная технологическая схема процесса Toyo Engineering Corporation (ТЕС). Раствор карбамида через многоканальные распылители подают в гранулятор, где фонтанирующим слоям гранулятора капельки оседают и затвердевают на рециркулирующих частицах.

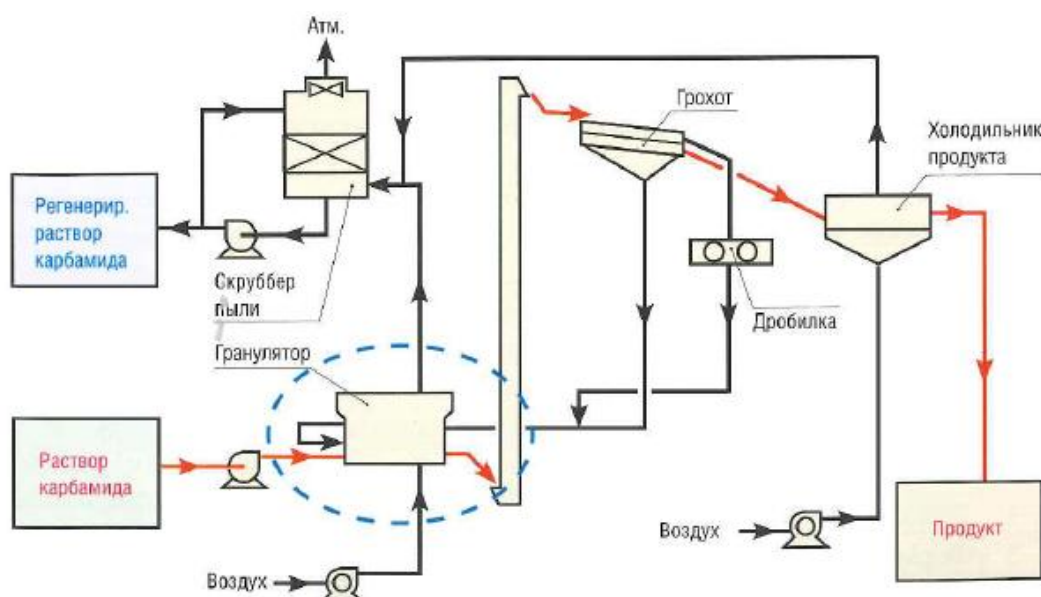


Рисунок 2.15 – Принципиальная технологическая схема процесса грануляции ТЕС [60]

Увеличенные гранулы охлаждаются псевдоожижающим воздухом во внутренних кипящих слоях гранулятора.

Гранулы, полученные в грануляторе, затем отсеивают на грохоте на сверхбольшие и сверхмалые. Мелкая фракция возвращается в гранулятор в качестве затравок (ретура). Крупная фракция измельчается в роликовой дробилке и рециркулирует обратно в гранулятор вместе с мелкой фракцией.

Для дополнительного охлаждения готовых гранул основную фракцию готового продукта охлаждают атмосферным воздухом в аппарате охлаждения гранул в кипящем слое.

Запыленный воздух из гранулятора и холодильника промывается в пылеулавливающем скруббере мокрого типа. Уловленную пыль в виде раствора направляют на установку карбамида для рекуперации.

Данный процесс грануляции требует меньших расходов энергоресурсов поскольку:

- сжатый воздух не требуется. Давление фонтанирующего воздуха создает воздуходувка;
- раствор впрыскивается в фонтанирующий и кипящий слой. Нет необходимости поддерживать высокий уровень для кипящего слоя;
- пылеулавливающий скруббер типа насадочной колонны обладает малым сопротивлением.

Потребление установкой материалов и энергоресурсов показано в таблице 8.

Таблица 8 – Энергопотребление и потребление материалов процесса грануляции в кипящем слое ТЭС [60]

Наименование показателя	Единица измерения	Удельный расходный коэффициент
Электроэнергия	кВтч/т	18-25
Пар, P=5 кгс/см ² , насыщ.	т/т	0,03
Охлаждающая вода	-	-
Дополнительная вода для пылеуловителя	т/т	0,2
Формальдегид	кг/т	4,5
45%-ный раствор карбамида для утилизации в технологической схеме	т к-да/т	0,03

Показатели качества готового продукта – гранулированного карбамида приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Показатели качества гранулированного карбамида, получаемого на установке с фонтанирующим слоем фирмы ТЕС [60]

Наименование показателя	Единица измерения	Типичные численные показатели
Содержание общего азота	% масс	46,3
Содержание биурета	% масс	0,7
Содержание воды	% масс	0,2
Содержание формальдегида	% масс	0,45
Размер гранул 2-4 мм	% масс	95
Прочность гранул (на гранулу \varnothing 3 мм)	кгс/гран	3,5

Содержание карбамида в потоке отходящих газов из пылеуловителя 30 мг/м³ или меньше. Данные по содержанию формальдегида и аммиака не приводятся.

Установки грануляции в кипящем слое по технологии ТЕС были построены в разных странах, на территории бывшего СССР – на ОАО «Концерн Стирол» в г. Горловка (Украина) и ГХЗ ОАО «Газпром Нефтехим Салават» в г. Салават (Россия).

ОАО «НИИК» в 2010-2012 гг. на основе базового проекта фирмы ТЕС сделал рабочий проект установки грануляции карбамида с фонтанирующим слоем производительностью 1400 т/сутки в цехе № 24. ОАО «НИИК» участвовал в поставке части оборудования, проведении авторского надзора за строительством установки, создании и пуске АСУ ТП.

2.7.2 Технология гранулирования в псевдооживленном слое Uhde Fertilizer Technology (UFT)

UFT обладает правом на технологию гранулирования в псевдооживленном слое, приобретенную на основе исключительной лицензии у Yara Fertilizer Technology (YFT), и теперь представляет лицензию во всем мире.

Технология гранулирования в псевдооживленном слое была разработана в середине 1970-х годов NSM Sluiskil (позднее Hydro Agri, являющимся подразделением Norsk Hydro, еще позднее Hydro Fertilizer Technology (HFT), затем – Yara), крупной компанией по производству азотных удобрений, которая с 1950-х годов занимается производством мочевины в Слуйскиле (Нидерланды).

После интенсивной исследовательской работы в лабораторных условиях и тестирования на пилотной установке процесс был успешно внедрен в промышленном масштабе в Слуйскиле в 1979 году. В настоящее время на основе данной технологии построено более 50 установок мощностью от 500 т/сутки до 3600 т/сутки, а стандартная мощность однолинейной установки составляет 3850 т/сутки. Доля рынка UFT в сфере технологий гранулирования в псевдооживленном слое превышает 80 % [2].

Описание технологического процесса

Блок-схема установки гранулирования UFT показана на рисунке 2.16

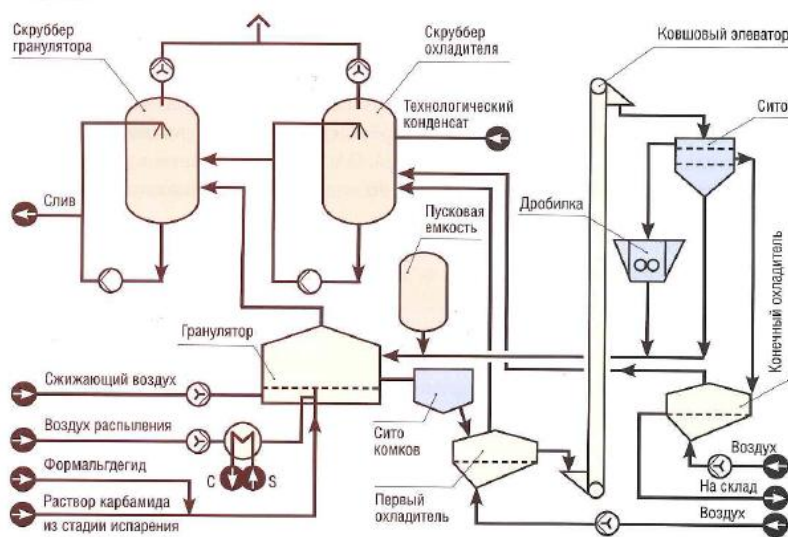


Рисунок 2.16 – Блок схема гранулирования карбамида по технологии UFT [77]

Раствор карбамида, обычно 97%-ный, распределяется в пневматические форсунки, которые распыляют раствор вверх, в слой подвижных частиц. До подачи в гранулятор в раствор карбамида добавляется формальдегид-содержащий компонент.

Ожижающий воздух, подаваемый вентилятором под перфорированную решетку, проходит через слой продукта, создавая псевдоожиженный слой, и отводится из гранулятора. Полученные гранулы выгружаются из гранулятора в охладитель псевдоожиженного слоя. После охлаждения гранулы подаются ковшовым элеватором на классификацию.

Мелкая фракция возвращается напрямую в гранулятор, а крупные частицы сначала дробятся, и только после этого направляются в гранулятор в качестве частиц затравки.

Кондиционный продукт после классификации проходит стадию окончательного охлаждения и отводится на склад или отгрузку. Показатели качества продукта приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Гранулированный карбамид, полученный по технологии UFT

Характеристика	Стандартные гранулы	Крупные гранулы
Общее содержание азота	46,3 %	46,3 %
Биурет	0,7 – 0,8 %	0,7 – 0,8 %
Влага	0,2 %	0,3 %
Прочность на раздавливание	4, 1 кг (Ø 3 мм)	10 кг (Ø 7 мм)
Средний диаметр	3,2 мм	6,3 мм
Гранулометрический состав	фракция 2-4 мм – 95 %	фракция 4-8 мм – 95 %
Формальдегид	0,4 % - 0,45 %	0,4 % - 0,45 %

Расходные нормы приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Потребление материалов и энергетических средств процесса гранулирования UFT

Наименование показателя	Единица измерения	Удельный расходный коэффициент
Электроэнергия	кВтч/т	37
Пар низкого давления	кг/т	33
Охлаждающая вода	-	отсутствует
Технологическая вода	м ³ /т	0,2
Возврат пыли	кг/т	40
Исходный раствор карбамида	% масс.	97
Добавка UF-85 (в пересчете на формальдегид)	% масс.	0,45

Количество воздуха на тонну готового продукта составляет 5500-7100 нм³/т.

Показатели выбросов в окружающую среду приведены в таблице 12.

Таблица 12 - Показатели выбросов в окружающую среду [77]

Наименование показателя	Карбамид		Аммиак	
	кг/т	мг/нм ³	кг/т	мг/нм ³
Содержание в отходящих газах после водной промывки	0,1	20	0,4 – 0,6	60 – 110
Содержание в отходящих газах после кислой промывки Отходы: 40%-ный раствор аммиачной соли: 2 кгAS/т			< 0,2	< 30

Воздух из гранулятора и охладителей с содержанием пыли карбамида отводится на очистку в мокрые скрубберы. Эффективность улавливания

пыли составляет более 99,5%. Таким образом, концентрация пыли на выходе не превышает 0,1 кг на тонну производимого карбамида [64].

Пыль карбамида рекуперируется в виде 45%-ного раствора и утилизируется в технологической схеме агрегата карбамида. Аммиак выделяется в грануляторе и поглощается в системе кислотных скрубберов.

2.7.3 Технология гранулирования в псевдооживленном слое фирмы Stamicarbon

Начало работ по созданию технологии гранулирования в псевдооживленном слое фирмой Stamicarbon было положено в начале 1980-х годов в подразделении компании DSM. В 1997 году Stamicarbon начинает сотрудничество с ОАО «ГродноАзот» (респ. Беларусь) по реконструкции существующей установки грануляции производительностью 280 т/сутки. Установка грануляции была построена в г. Гродно еще в период существования СССР, но не работала и была частично разобрана. Установка была реконструирована и запущена в 2002 году. Отличительным признаком этого процесса, по сравнению с другими технологиями гранулирования в аппаратах с псевдооживленным слоем, является применение в грануляторах низконапорных пленочных распылителей/форсунок.

Особенности процесса грануляции

Конструкция распылителя (рисунок 2.17а, рисунок 2.17б) обеспечивает подачу расплава карбамида в псевдооживленный слой затравочных частиц снизу вверх в виде тонкой пленки конической формы.

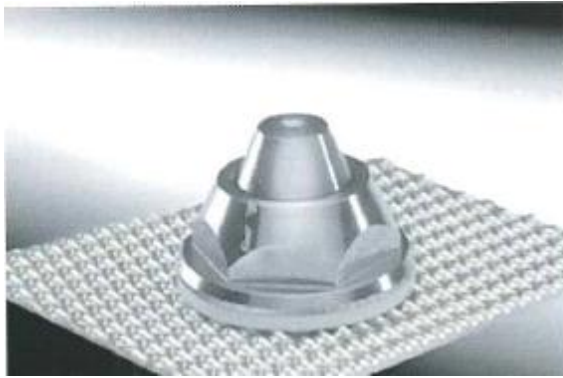


Рисунок 2.17а– Общий вид распылителя фирмы Stamicarbon [57]

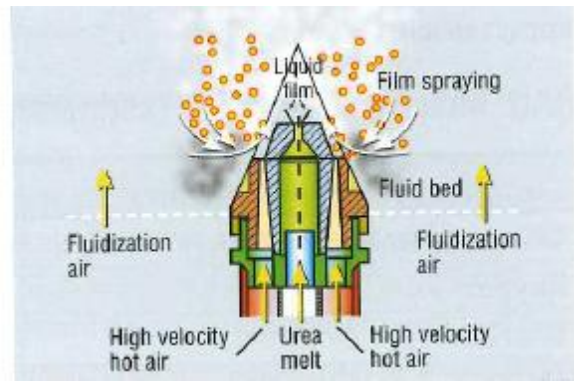


Рисунок 2.17б – Конструкция распылителя фирмы Stamicarbon [57]

Распылитель имеет центральный канал, через который поступает расплав, и концентрически расположенный относительно центрального другой канал, через который подается газовый поток, направленный вверх с линейной скоростью, превышающей скорость оживленного газа. Газовый поток создает разреженную зону в слое над распылителем. После выхода из центрального канала расплав карбамида поступает в разреженную зону. Перед попаданием на планку газовый поток всасывает зародыши из слоя, переносит их и тем самым снижает свою скорость, поэтому как пленка, так и газовый поток отклоняются при ударе, а переносимые зародыши попадают в пленку и таким образом увлажняются небольшим количеством расплава карбамида, который затем в разреженной зоне может затвердеть в такой степени, что после выхода из разреженной зоны частицы будут достаточно сухими для исключения их слипания.

Описание технологического процесса

Блок-схема установки гранулирования карбамида по технологии Stamicarbon показана на рисунке 2.18.

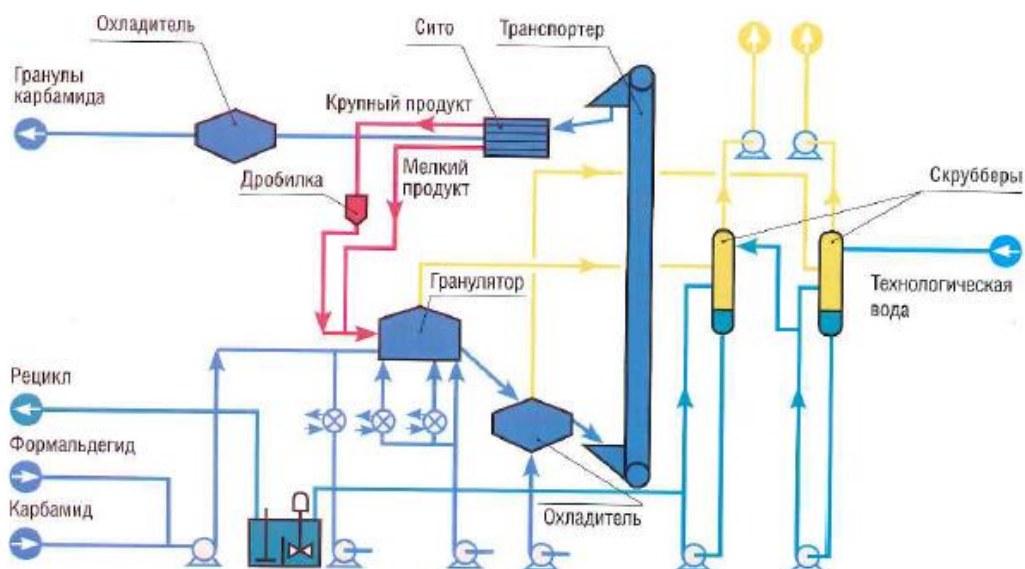


Рисунок 2.18 – Блок-схема гранулирования карбамида по технологии Stamicarbon [57]

Раствор карбамида с концентрацией 98,5% масс. вводится в гранулятор через нагнетательные коллекторы. Каждый нагнетательный коллектор включает в себя вертикальные стояки, оснащенные распылителями, которые распыливают раствор карбамида на затравочные частицы. Подача вторичного воздуха, необходимого для транспортировки гранул через пленку раствора карбамида, осуществляется при помощи воздуходувки. Формальдегид-содержащий компонент добавляют к раствору карбамида в качестве дополнительного средства и агента против слеживания, а также повышении прочности гранул при раздавливании.

Гранулятор состоит из секции грануляции и охлаждающей секции. В обеих секциях воздух, предназначенный для псевдоожижения, равномерно распределяется на псевдоожижение и охлаждения гранул. Затравочные частицы вводятся в первую камеру секции грануляции. Раствор карбамида распыляется над слоем затравочных частиц.

Гранулы продвигаются от секции грануляции до секции охлаждения (без распылителей), где они охлаждаются и затвердевают. Из секции охлаждения образовавшиеся гранулы выгружаются в ковшовый элеватор, посредством которого они направляются в грохот на классификацию.

Мелкие гранулы после классификации сразу возвращаются в гранулятор, а крупный продукт дробится до меньшего размера и затем возвращается в гранулятор. Гранулы желаемого размера транспортируются в охладитель продукта, где происходит охлаждение гранул карбамида воздухом в псевдооживленной среде или теплообменники типа балк-флоу. После окончательного охлаждения готовый продукт отправляется на склад или отгрузку. Характеристики готового продукта представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Характеристика продукта [57]

Характеристика	Стандартные гранулы
Общее содержание азота	46,2 %
Биурет	0,8 – 0,9 %
Влага	0,25 %
Прочность на раздавливание	4,2 кгс (на гранулу Ø 3,2 мм)
Гранулометрический состав	фракция 2 – 4 мм – 95 %
Формальдегид	0,3 – 0,33 %

Потребление материалов и энергетических средств процесса показаны в таблице 14.

Таблица 14 – Потребление материалов и энергетических средств процесса гранулирования Stamicarbon [81]

Наименование показателя	Единица измерения	Удельный расходный коэффициент
Электроэнергия	кВтч/т	38
Пар низкого давления		
Р=4 бар	кг/т	11
Р=12 бар	кг/т	21
Технологическая вода	т/т	0,15
Охлаждающая вода	-	отсутствует
Исходный раствор карбамида	% масс.	98,5
Возврат пыли	кг/т	69

Отработанный воздух из гранулятора, охладителя гранул и грохот смешивается и отводится на очистку в скрубберы. В скрубберах воздух очищается при помощи раствора карбамида. После очистки воздух выбрасывается в атмосферу вытяжным вентилятором. Разбавленный раствор карбамида частично рециркулируют в скруббер, а другая его часть возвращается на упаривание для повторного использования.

За последние пять лет компания Stamicarbon более 10 раз выдавала лицензии на использование технологии грануляции в псевдоожиженном слое для промышленных агрегатов, включая производительность 3500 т/сутки. С участием ОАО «НИИК» и Chemoprojekt (Чехия) в России спроектированы и построены установки гранулирования карбамида по технологии Stamicarbon производительностью 2000 и 1400 т/сутки (г. Новомосковск). Установка грануляции мощностью 2000 т/сутки была запущена в конце 2009 года.

2.8 Новая крупнотоннажная энергоэффективная технология ОАО «НИИК»

ОАО «НИИК» имеет в своем арсенале технологии для строительства малотоннажных (URECON[®] 2006 и URECON[®] 2007) установок. Для охвата всего диапазона производительностей разработана новая крупнотоннажная (более 2000 т/сутки) энергоэффективная технология.

В настоящее время в мире, включая территорию России, эксплуатируются крупнотоннажные агрегаты карбамида, поставленные четырьмя фирмами-лицензиарами (Stamicarbon, Snamprogetti, Tecnimont, ТЕС). Технологии этих агрегатов отличаются друг от друга.

Синтез и последующая дистилляция в схеме Stamicarbon осуществляется по одним давлением (140 кгс/см^2) при использовании диоксида углерода в качестве стриппинг-агента. У фирмы Snamprogetti в узле синтеза и дистилляции также используется одинаковое давление (150 кгс/см^2), но стриппинг осуществляется избыточным аммиаком,

выделяющимся из плава при нагревании (сэлф-стриппинг). Фирма Tecnimont использует разное давление: в реакторе давление 200 кгс/см^2 , а в дистилляции – 70 кгс/см^2 , что позволяет интенсифицировать реакционный узел и уменьшить объем колонны синтеза. Фирма ТЕС предлагает комбинирование технологии с жидкостным рециклом и стриппинг-процесса (ACES[®] 21). Синтез и дистилляция в токе CO_2 ведутся под давлением 152 кгс/см^2 .

В настоящее время основные показатели технологии карбамида достаточно близки, что определяется высоким уровнем разработки процесса в целом. Стриппинг-процесс при одинаковом давлении синтеза и дистилляции позволяет достичь высоких степеней отгона при высоком давлении и утилизировать тепло конденсации газов дистилляции на высоком температурном уровне. Однако такое использование стриппинг-технологий имеет негативную сторону, поскольку приходится значительно снижать давление объединенного узла синтеза-дистилляции по сравнению, например, с давлением и соответствующей ему температурой в узле синтеза в классической схеме с полным жидкостным рециклом. В итоге применение стриппинг-технологии приводит к значительному снижению удельной производительности узла синтеза и степени конверсии диоксида углерода в карбамид, а, следовательно, увеличению объема реактора синтеза. В этом заключается принципиальный недостаток технологического подхода в схемах стриппинг-процесса – значительная экономия энергетических средств достигается ценой значительного снижения удельной производительности реакторного оборудования. Принцип построения концепции новой крупнотоннажной энергоэффективной технологии ОАО «НИИК» заключается в рациональном сочетании стриппинг-дистилляции с реактором синтеза высокой удельной производительности. В итоге достигается характерный для стриппинг-технологий низкий уровень энергозатрат при значительном снижении объема реактора. Синтез проводится под давлением $175\text{-}200 \text{ кгс/см}^2$, температуре 195°C и мольном соотношении реагентов

$\text{NH}_3:\text{CO}_2$ – 3,4 при проведении процесса в режиме идеального вытеснения. В реакторе, оборудованном КВУ конструкции ОАО «НИИК», достигается высокая степень превращения реагентов и удельная производительность продукта – 820 кг/(м³*ч). Кроме того, в верхней части реактора создана сепарационная зона, и предварительная сепарация плава синтеза осуществляется уже в реакторе. Благодаря отделению избыточного газообразного аммиака из плава синтеза уже в реакторе снижаются потери тепла плава при дросселировании, то есть плав синтеза проходит на дистилляцию с более высокой температурой, что позволяет снизить расходы пара на стриппер.

ОАО «НИИК» предложена новая технология проведения стриппинга посредством CO_2 , но при более низком давлении. Давление дистилляции – 80-120 кгс/см² выбрано с таким расчетом. Чтобы иметь хорошую отгонку аммиака и диоксида углерода из плава карбамида и при этом стабильно получать пар с давлением 3,0 – 3,2 кгс/см² в узле конденсации. Дистилляция при 80-120 кгс/см² в токе диоксида углерода осуществляется при сравнительно низкой температуре, поэтому в нашей схеме один из самых «холодных» стрипперов. Это наиболее важный момент, обеспечивающий долговечность работы данного аппарата и его стоимость. Поэтому снижение температуры в данном узле прямо определяет надежность его работы.

Другим важным элементом узла дистилляции в новой схеме является применение сепаратора на плаве синтеза. При дросселировании плава 80-120 кгс/см² происходит удаление значительного количества аммиака и диоксида углерода, что разгружает стриппер и позволяет вести дистилляцию при низкой температуре.

Использование тандема сепаратор-стриппер является технологическим приемом, который позволяет осуществить стриппинг-дистилляцию плава синтеза из реактора с высоким мольным соотношением L ($\text{NH}_3:\text{CO}_2$) с такой же эффективностью, которая достигается в схемах со стриппингом CO_2 для плава с низким мольным соотношением.

В результате, не смотря на высокое мольное соотношение L в плаве синтеза, удастся применить двухступенчатую дистилляцию в схемах со стриппингом CO_2 . Таким образом, предлагаемая схема отличается отсутствием узла дистилляции среднего давления. Это позволяет отказаться от использования стороннего пара для подогревателя дистилляции среднего давления, что сокращает энергозатраты на ведение процесса.

В узле дистилляции низкого давления ($P=2,5 \div 3,5$ кгс/см²), как и во всех известных технологических схемах, для подогрева используется пар собственного производства, что также положительно сказывается на уровне энергетических затрат.

В отличии от традиционной схемы выпаривания под вакуумом с использованием парожжекционных установок на обеих ступенях выпарки, в схеме нового агрегата форвыпарка и выпарка оснащены водоструйными эжекторами. Достоинство такой схемы заключается не только в сокращении потребления пара на узел выпаривания, но также и в снижении количества сточных вод и, соответственно, энергетических затрат на их переработку.

В новой технологии большое внимание уделено экологической безопасности производства, то есть очистке газовых выбросов и стоков.

Для очистки стоков применяется схема с двухступенчатой десорбцией под давление 3 кгс/см² и двухзонным гидролизом под давлением 22 кгс/см². Конечное содержание аммиака и карбамида в стоках после очистки составляет 2 ppm.

Принципиальная технологическая схема новой технологии «НИИК» включает следующие стадии: синтез, дистилляция ВД, дистилляция НД, формвыпарка, вакуум-выпарка, абсорбция, десорбция и гидролиз, получение готового продукта.

Значительным преимуществом технологии ОАО «НИИК» является упрощение компоновки оборудования. Вследствие того, что узел синтеза и узел дистилляции ВД работают под разным давлением, исчезает фактор необходимости подъёма оборудования ВД для создания гидростатического

столба жидкости, обеспечивающего перемещение технологических сред. При этом снижается высота этажерки для установки технологического оборудования ВД, что уменьшает стоимость строительно-монтажных работ и снижает общие инвестиционные затраты на строительство агрегата.

В зависимости у заказчика различных источников энергии, стоимости энергоресурсов, может быть использован компрессор диоксида углерода с электроприводом или с приводом паровой турбины. С точки зрения общего потребления энергии использование компрессора с электроприводом выгоднее, так как представленная технология отличается низким удельным расходом пара (таблица 15).

Таблица 15 – Показатели эффективности новой технологии «НИИК»

Наименование показателя	Единица измерения	Значение показателя
Расход аммиака	кг/т	568
Расход пара	Гкал/т	0,46/0,79
Расход электроэнергии	кВт/ч	175/33
Расход охлаждающей воды	м ³ /т	87/107
Общий расход энергетических средств	тут/т	0,1382/0,1405
	МДж/т	4050/4118

Разработанная технология ОАО «НИИК» может быть использована и для реконструкции производства карбамида с полным жидкостным рециклом. При этом использование данной технологии наиболее целесообразно, когда производство включает два и более агрегата. Увеличение производительности при этом может достигать 60 % при одновременном снижении расходных коэффициентов (по пару – до 50 %).

Основной элемент реконструкции заключается в установке нового узла дистилляции под давлением 80-120 кгс/см², общего для нескольких

агрегатов. Плав синтеза карбамида со всех реакторов синтеза собирается в один поток и направляется в новый узел дистилляции (рисунок 2.19).

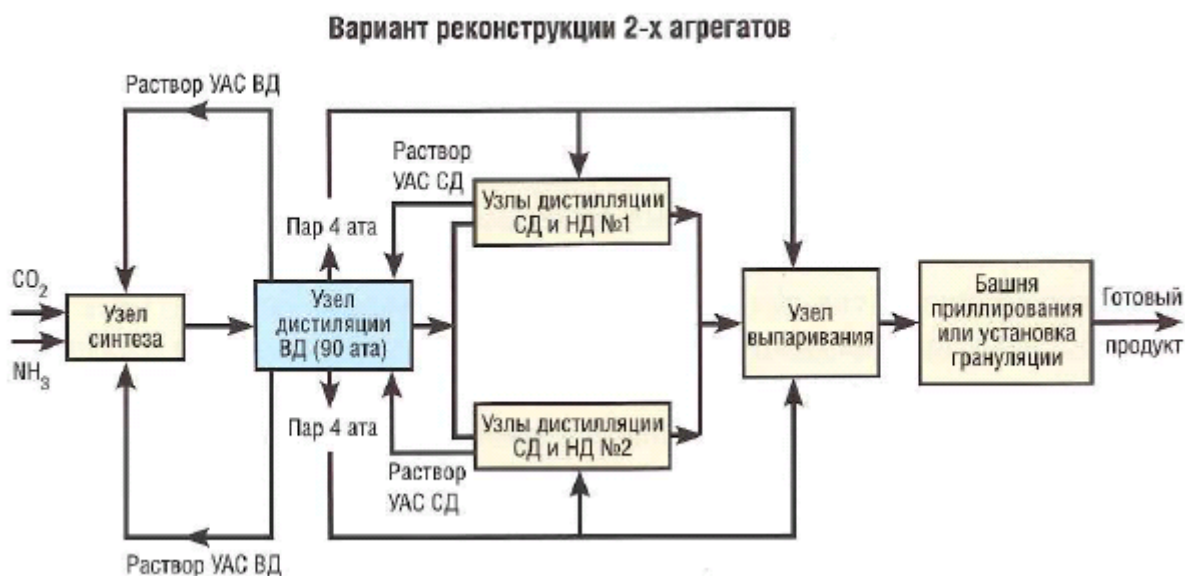


Рисунок 2.19 – Блок-схема реконструкции агрегатов с жидкостным рециклом по технологии «НИИК»

Мощность производства карбамида, включающего, например, два агрегата мощностью 500 т/сутки каждый, работающих по технологии полного жидкостного рецикла, в результате проведения реконструкции может быть увеличена до 1450 т/сутки путем установки узла дистилляции под давлением 80-120 кгс/см², оборудование которого рассчитано на 1450 т/сутки. Во вновь устанавливаемом узле осуществляют эффективную стриппинг-дистилляцию плава в токе СО₂. Для этого часть свежего диоксида углерода подают во вновь устанавливаемый стриппер. Тепловой баланс реакторов синтеза карбамида при этом не нарушается, так как раствор УАС ВД приходит в реакторы с более высокой температурой.

Одним из технологических преимуществ установки нового узла дистилляции под давлением 80-120 атм является то обстоятельство, что содержание воды в растворе УАС ВД значительно меньше, чем в растворе УАС СД. Благодаря этому уменьшается количество воды, поступающей в узел синтеза с углеаммонийными солями, что приводит к увеличению

степени конверсии. Вследствие этого при увеличении нагрузки на реактор не требуется увеличение реакционного объема, что означает сокращение инвестиционных затрат на реконструкцию.

Газы дистилляции ВД конденсируются в карбаматном конденсаторе с образованием пара с давлением 3 кгс/см², который используют в узле дистилляции НД, в узле форвыпарки, в узле выпарки I ступени, в узле десорбции и т.д.

После стриппера плав разделяется по агрегатам и поступает в существующие узлы дистилляции среднего и низкого давления. За счет эффективной отгонки в стриппере нагрузка на эти узлы значительно снижается, что позволяет им после реконструкции эффективно работать при нагрузке по готовому продукту 150-160 % от проектной.

Газовую фазу из карбаматного конденсатора ВД также делят между агрегатами и направляют в существующие промывные колонны. При проведении реконструкции нагрузка на них снижается, по этой причине появляется возможность перерабатывать газы экспансии из производства меламина.

При увеличении производительности кроме установки узла дистилляции под давлением 80-120 кгс/см² потребуются реконструкция узлов выпарки и очистки сточных вод.

Безусловно, необходимо решать вопрос о средствах подачи дополнительного сырья. В зависимости от предпочтений заказчика и имеющихся на производстве резервов насосно-компрессорного оборудования ВД вопрос этот может быть решен разными путями.

Ожидаемые результаты реконструкции по новой технологии ОАО «НИИК» производства карбамида с полным жидкостным рециклом, следующие: при реконструкции двух агрегатов при увеличении производительности на 60% расходный коэффициент по пару, снижается на 35%, по оборотной воде – 22%. Срок окупаемости инвестиционных затрат на реконструкцию составит не более трех лет.

Ожидаемые результаты по реконструкции четырех агрегатов: при увеличении производительности на 36% расходный коэффициент по пару снижается на 53%, по оборотной воде – 34%. Срок окупаемости инвестиционных затрат на реконструкцию – не более двух лет.

На основе результатов проработки различных вариантов реконструкции агрегатов с полным жидкостным рециклом по новой технологии «НИИК» подана заявка на изобретение.

2.9 Снижение воздействия агрегатов карбамида на окружающую среду

Объем производства и потребления карбамида в мире продолжает расти, причем доминирующей областью его применения является удобрение почв. Благодаря содержанию азота в амидной форме и превращению его под действием фермента уреазы в аммонийный азот, который легко и прочно адсорбируется почвой, внесенное удобрение практически не вымывается при дождевых осадках и исключается накопление нитратов в растениях.

Из сырьевых компонентов для промышленного производства карбамида фактически нужны только природный газ, атмосферный воздух и вода природных источников, необходимые для получения аммиака и диоксида углерода.

В России разработаны и используются в промышленности эффективные способы очистки газовых выбросов от аммиака и пыли карбамида.

Наиболее радикальным решением является устранение основного источника загрязнения атмосферы путем создания узлов получения товарного продукта в твердой форме при использовании циркуляции хладагента, снимающего тепло кристаллизации, в замкнутом контуре. Для снятия тепла кристаллизации плава (раствора) карбамида в узлах получения твердого товарного продукта используют самый значительный по объему

поток воздуха из атмосферы, который после его контакта с диспергированным плавом (раствором) загрязняется и после той или иной очистки возвращается в атмосферу. Замыкание и многократное использование воздуха в замкнутом контуре позволяет фактически устранить попадание вредных веществ в атмосферу.

В результате анализа промышленных процессов производства карбамида, мы получили следующие выводы:

Начиная с пятидесятих годов двадцатого века, в стране был поставлен вопрос о необходимости многократного увеличения выработки карбамида. Были развернуты научно-исследовательские, проектно-конструкторские и опытные работы в направлении создания схемы с полным рециклом аммиака и диоксида углерода. К настоящему времени мы имеем множество технологий производства карбамида, каждый из которых позволяет увеличить мощности, снизить энергозатраты. Технологии имеют свои преимущества и недостатки, а также особенности технологического процесса

Эффективность способов очистки газовых выбросов от аммиака и пыли карбамида, в нашей стране, находится на уровне лучших зарубежных технических методов, при использовании которых достигаются наилучшими показатели по уровню воздействия на окружающую среду.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

3.1 Сравнительный анализ физико-химических показателей приллированного и гранулированного карбамида

Для определения исходного продукта и сравнения приллированного и гранулированного карбамида был проведен анализ физико-химических показателей.

Объект исследования: Приллированный карбамид производства ПАО «Тольяттиазот» и гранулированный карбамид АО «Новомосковская акционерная компания Азот»

Методы исследования: изучение литературы, эксперимент, обобщение, сравнительный анализ, описательный, расчётные методы.

Образцы имеют идентичные параметры, по таким показателям как внешний вид, массовая доля азота в пересчёте на сухое вещество, массовая доля биурета, массовая доля воды, массовая доля свободного аммиака, рассыпчатость.

Показателями, которые определяют различия между приллированным и гранулированным карбамидом являются:

1. Гранулометрический состав.
2. Статическая прочность гранул.

В ходе учебной практики был проведён сравнительный анализ статической прочности и гранулометрического состава приллированного карбамида производства ПАО «Тольяттиазот» и гранулированного карбамида АО «Новомосковская акционерная компания Азот».

Определение гранулометрического состава проводилось по ГОСТ 21560.1-82

Используемые образцы, посуда и приборы:

1. Аналитическая проба приллированного карбамида производства ПАО «Тольяттиазот» массой - 249,26 г.

2. Аналитическая проба гранулированного карбамида АО «Новомосковская акционерная компания «Азот» массой - 159,32 г

3. Вибропривод ВП-30Т

4. Весы лабораторные – 1 шт.

5. Чашка Петри – 2 шт.

6. Колбы мерные вместимостью 250 мл – 2 шт.

Взвесили пробы приллированного и гранулированного карбамида:

проба №1 $m_{\text{прил.}} = 249,26$ г;

проба №2 $m_{\text{прил.}} = 248,85$ г;

проба №3 $m_{\text{гранул.}} = 180$ г;

проба №4 $m_{\text{гранул.}} = 172,02$ г.

Провели рассев проб механическим способом на приборе «вибропривод ВП-30Т» через набор сит (количество сит С 30/50, 6 шт., диаметры отверстий перфорированного листа, 1; 2; 3; 4; 5; 6 мм) в течение 3 мин. «При определении гранулометрического состава минеральных удобрений механическим методом за результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных испытаний, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение. При отсеивании на ситах из решётных полотен типа I (с круглыми отверстиями) абсолютная суммарная погрешность $\pm 0,5$ %. После отсеивания отобрали остаток с каждого сита и взвесили.» [12].

Массовая доля фракции (X) в процентах вычисляется по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m} \quad (2)$$

где m - масса пробы, г;

m_1 - масса фракции, г.



Рисунок 3.1 - Вибропривод ВП-30Т

Таблица 16 - Результаты гранулометрического анализа приллированного карбамида по совокупности фракций

Диаметр частиц каждой фракции, мм	1-ое испытание		2-ое испытание	
	Масса фракции в образце, г	Содержание каждой фракции в образце, %	Масса фракции в образце, г отсутствует отсутствует	Содержание каждой фракции в образце, %
6	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует
5	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует
4	24,75	9,93	24,71	9,92
3	61,07	24,5	60,97	24,48
2	152,85	61,32	152,6	61,28
1 и менее	10,59	4,25	10,57	4,32

Таблица 17 - Результаты гранулометрического анализа гранулированного карбамида по совокупности фракций

Диаметр частиц каждой фракции, мм	1-ое испытание		2-ое испытание	
	Масса фракции в образце, г	Содержание каждой фракции в образце, %	Масса фракции в образце, г	Содержание каждой фракции в образце, %
6	отсутствует	Отсутствует	отсутствует	отсутствует
5	отсутствует	Отсутствует	отсутствует	отсутствует
4	37,00	20,56	35,36	20,57
3	101,80	56,56	97,29	56,54
2	41,20	22,89	39,37	22,89
1 и менее	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует

Определение статической прочности гранул проводилось по ГОСТ 21560.2-82

Используемые образцы, посуда и приборы:

1. Аналитическая проба приллированного карбамида производства ПАО «Тольяттиазот» - 20 гранул.
2. Аналитическая проба гранулированного карбамида АО «Новомосковская акционерная компания „Азот“» - 20 гранул.
3. Прибор-измеритель прочности гранул ИПГ-1М
4. Чашка Петри – 2шт.
5. Пинцет.

На механическом встряхивателе (ситовом анализаторе) нами выделены гранулы диаметром от 2 до 4 мм, отобрали пинцетом по 20 гранул среднего размера от исследуемой фракции приллированного и гранулированного карбамида, наиболее приближающихся к сферической. Поместили в плотно закрывающийся стаканчик для взвешивания и выдержали 12 часов, чтобы влажность гранул в процессе испытания не изменилась. Все гранулы

последовательно одну за другой разрушили на устройстве и измерили силу по шкале прибором ИПГ- 1М.

Таблица 18 - Сила (F), необходимая для разрушения одной гранулы карбамида

Приллированный карбамид, (Н)	Гранулированный карбамид, (Н)
10,80	52,82
6,83	25,11
8,86	42,75
8,86	34,72
12,37	35,92
6,74	33,42
9,51	40,90
7,66	51,71
10,06	31,21
11,82	37,30
9,88	37,30
7,20	49,96
7,38	40,72
8,59	34,72
11,17	45,80
7,38	56,42
6,93	36,38
7,01	36,29
8,31	48,48
8,77	51,43

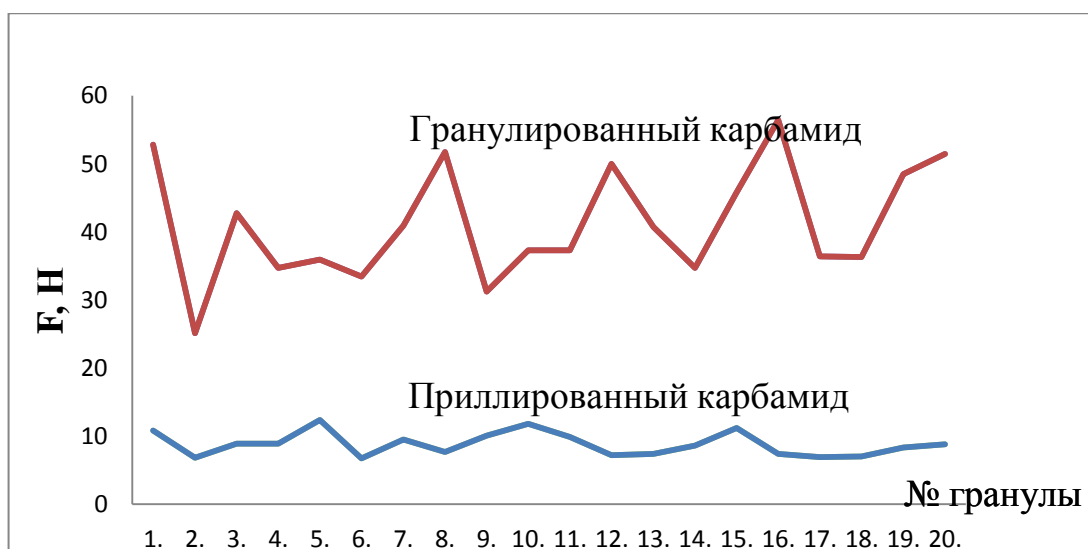


Рисунок 3.2 - График сравнения сил, необходимая для разрушения одной гранулы карбамида



Рисунок 3.3 - Прибор-измеритель прочности гранул ИПГ-1М

Обработка результатов

$$X = \frac{\sum_{i=1}^{i=20} P_i}{20 \cdot S} = \frac{\sum_{i=1}^{i=20} P_i}{20 \cdot \frac{\pi d_{cp}^2}{4}} = (64 \cdot 10^{-5} \frac{\sum_{i=1}^{i=20} P_i}{d_{cp}^2}) \cdot 10,2, \quad (3)$$

где X – «Статическая прочность гранул в кгс/см²;

P_i – сила необходимая для разрушения одной гранулы, Н;

S – площадь поперечного сечения гранулы, см²;

d_{cp} – средний диаметр гранул, условно определяемы й среднеарифметическим значением диаметра гранул основной фракции, указываемой в стандартах на конкретный вид удобрения.

$$X_{\text{прил.}} = (64 \cdot 10^{-5} \frac{176,13}{0,24^2}) = 1,96 \text{ МПа} = 19,96 \text{ кгс / см}^2$$

$$X_{\text{гранул}} = (64 \cdot 10^{-5} \frac{823,36}{0,27^2}) = 7,23 \text{ МПа} = 73,73 \text{ кгс / см}^2$$

В результате проведенных инструментальных исследований нами было выявлено:

1) 100 % гранул гранулированного карбамида находятся диапазоне от 2 до 4 мм, в то время как процент приллированного карбамида в том же диапазоне составляет 95,7 %.

2) Прочность гранулированного карбамида превышает прочность приллированного в 3,7 раза.

3.2 Техническое решение по оптимизации процесса гранулирования карбамида на ПАО «Тольяттиазот»

Предлагаемая нами разработка относится к лабораторным установкам для производства минеральных удобрений, в частности к грануляторам карбамида. Она включает воздушный компрессор с регулирующим вентилем и манометром, ёмкость 01 (КФК-85), весы, лабораторные, трубопроводы подачи КФК и воздуха, баллон с сжатым воздухом с манометром и регулирующим клапаном, ёмкость 02 (ёмкость нанесения КФК-85 на

карбамид) с внутренними устройствами. Ёмкость 02 состоит из металлического цилиндра, распылительных форсунок для ожигения карбамида расположенных в нижней части, металлической сетки (решётки) для распределения воздушного потока, а также установленной в верхней части цилиндра распределительной головки (форсунки) для распыления мелкодисперсных частиц КФК-85.

КФК-85 – водный раствор формальдегида и метиломочевины. При взаимодействии с карбамидом протекают реакции смолообразования, приводящие к упрочнению гранул.

Образующиеся соединения обладают упрочняющим эффектом. Принципиальная схема представлена на рисунке 3.4.

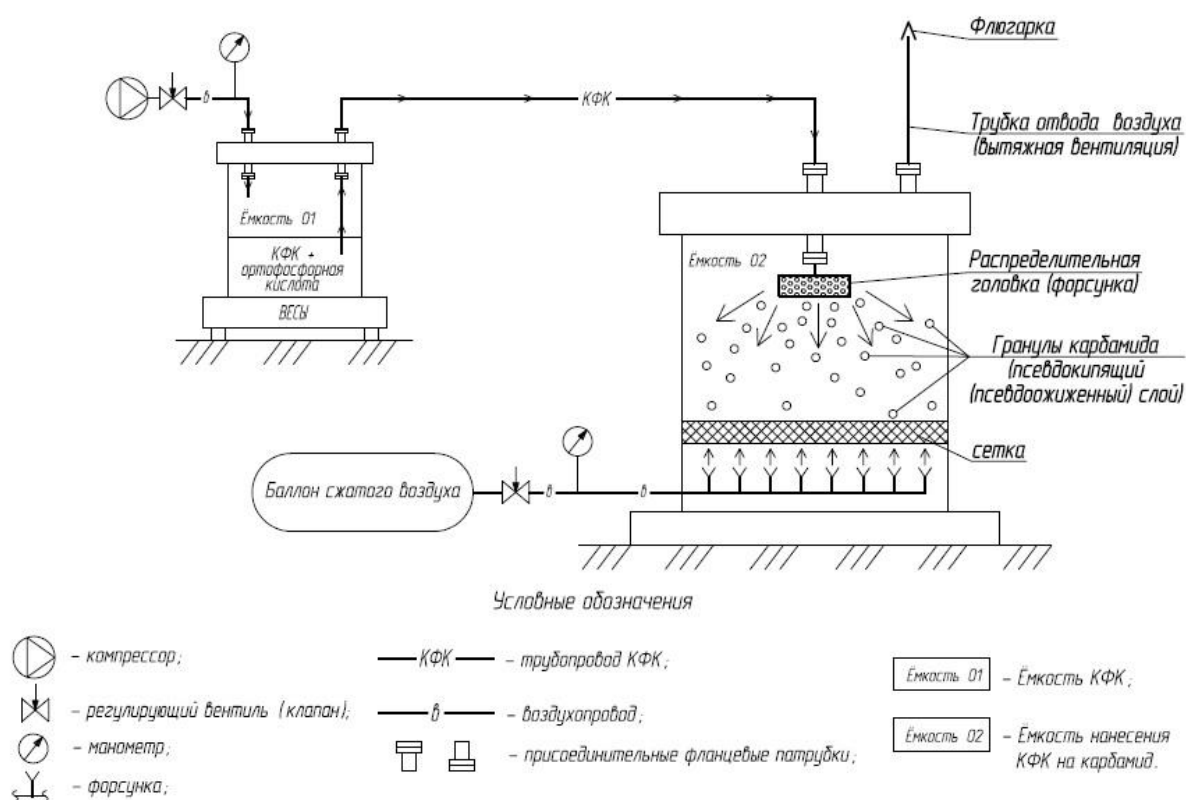


Рисунок 3.4 - Принципиальная схема лабораторной установки модификации приллированного карбамида

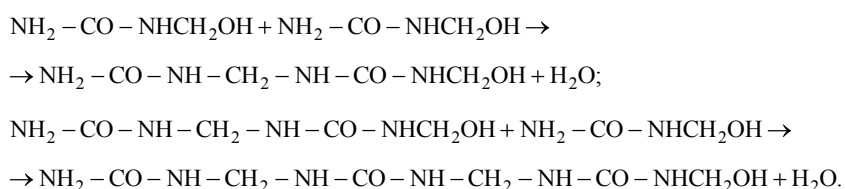
Установка упрочнения гранул приллированного карбамида работает следующим образом. Ожигение карбамида в ёмкости 02 достигается в форсунках подачей сжатого воздуха от баллона. В ёмкости 01 с КФК-85 с

помощью компрессора создаётся избыточное давление, в результате чего КФК-85 по трубке подаётся на распределительную головку, установленную в ёмкость 02. Благодаря этому тонкодисперсные частицы КФК-85 представляют эмульсию и насыщены многочисленными пузырьками воздуха.

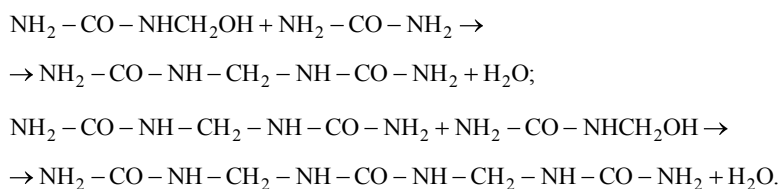
В процессе соприкосновения гранул с мелкодисперсными частицами КФК-85 в зоне псевдооживленного слоя происходит покрытие гранул карбамида частицами КФК-85 в виде равномерной полимерной плёнки, экранирующей поверхность гранулы.

Протекают реакции смолообразования, приводящие к упрочнению гранул.

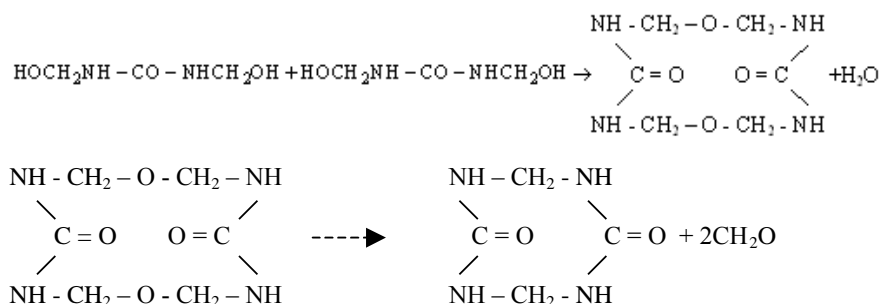
1. Поликонденсация монометиловых соединений мочевины с образованием метиленовых связей и выделением воды:



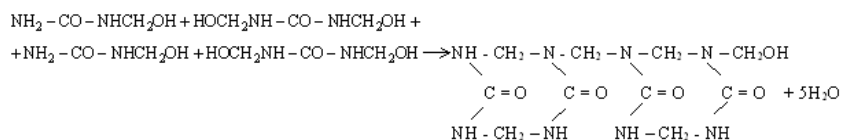
2. Поликонденсация моно- и диметиловых соединений мочевины с выделением воды:



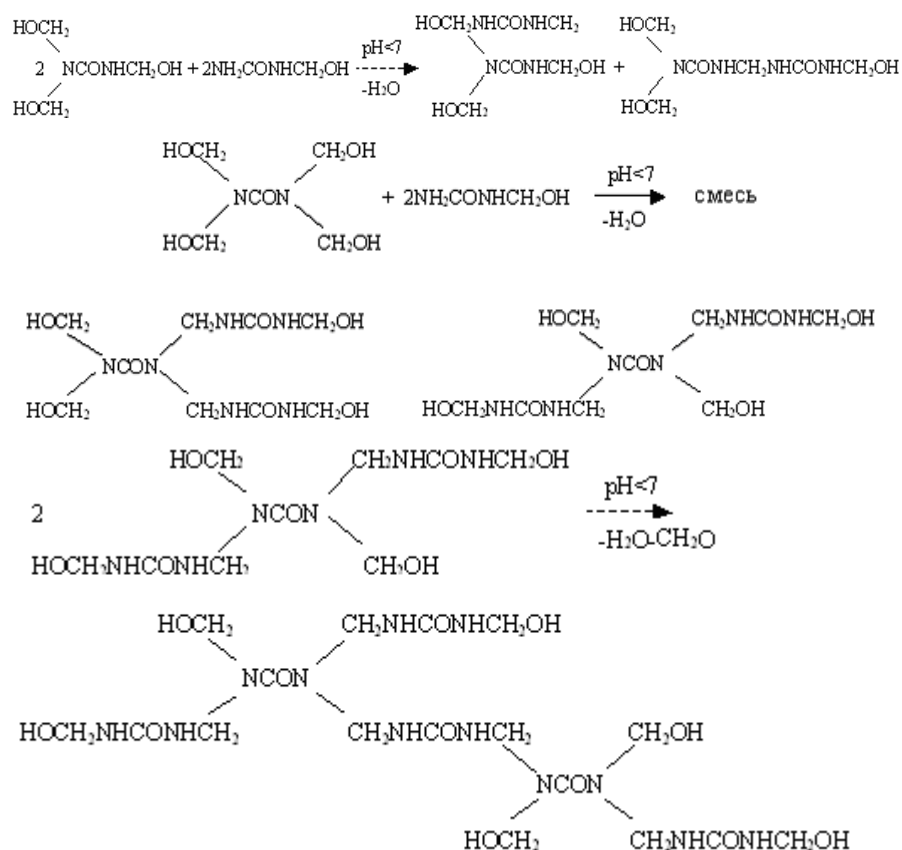
3. Поликонденсация диметилмочевина с образованием диметиленэфирных связей (-CH₂-O-CH₂-) с выделением воды и формальдегида:



4. Поликонденсация моно- и диметиловых соединений мочевины с выделением воды:



В случае применения карбамидоформальдегидного концентрата при проведении кислой стадии конденсации образуются разветвленные структуры, имеющие ограниченную смешиваемость с водой и склонные к формированию пространственной сетки, то есть к преждевременной желатинизации:



и т.д.

3.3 Изучение рельефа и морфологии приллированного карбамида с добавлением КФК-85 и гранулированного карбамида

Электронно-микроскопические снимки гранул, сколов поверхности исходного и модифицированных образцов приллированного карбамида ПАО «Тольяттиазот», а также гранулированного карбамида АО «Новомосковская акционерная компания Азот» получены с использованием метода конфокальной лазерной сканирующей микроскопии, при увеличении 400х и

1000х. На представленных снимках демонстрируются изменения на поверхности после модифицирования с помощью нанесения мелкодисперсных частиц КФК-85 на гранулы приллированного карбамида (рисунок 3.5, рисунок 3.6). Из анализа полученных снимков видно, что при модифицировании размер и форма гранул сохраняются. При этом заметно изменяются рельеф и морфология поверхности модифицированных образцов.

На поверхности образцов, модифицированных КФК-85, наблюдаются более ровная поверхность (рисунок 3,7, рисунок 3.8) в отличие от исходного образца (рисунок 3.5, рисунок 3.6). Нанесённый КФК-85 распределён равномерно, при этом заполнены дефекты поверхности такие как трещины и поры и т.п. На образце, модифицированном КФК-85, модификатор распределён в виде равномерной полимерной плёнки, экранирующей поверхность гранулы.

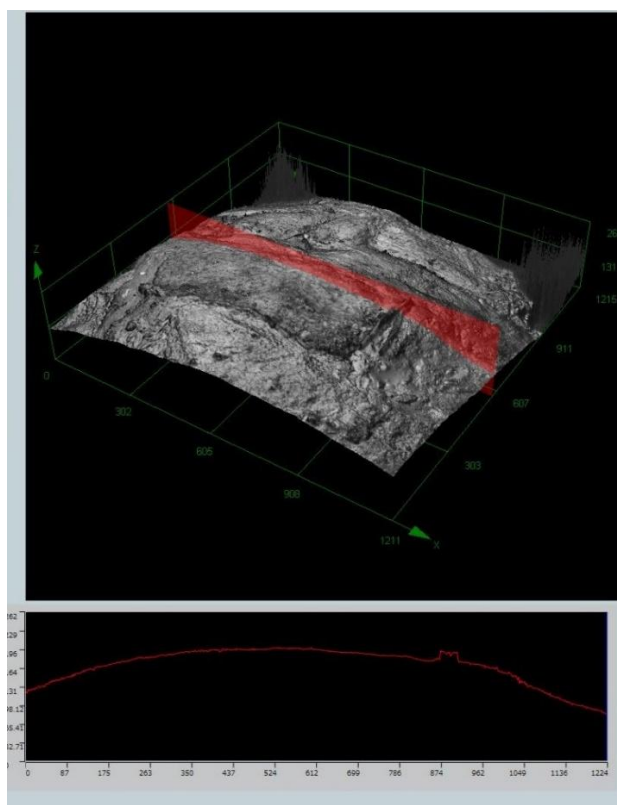


Рисунок 3.5 – Рельеф и профилограмма поверхности гранулы образца 037.6 (Приллированный карбамид), 400х

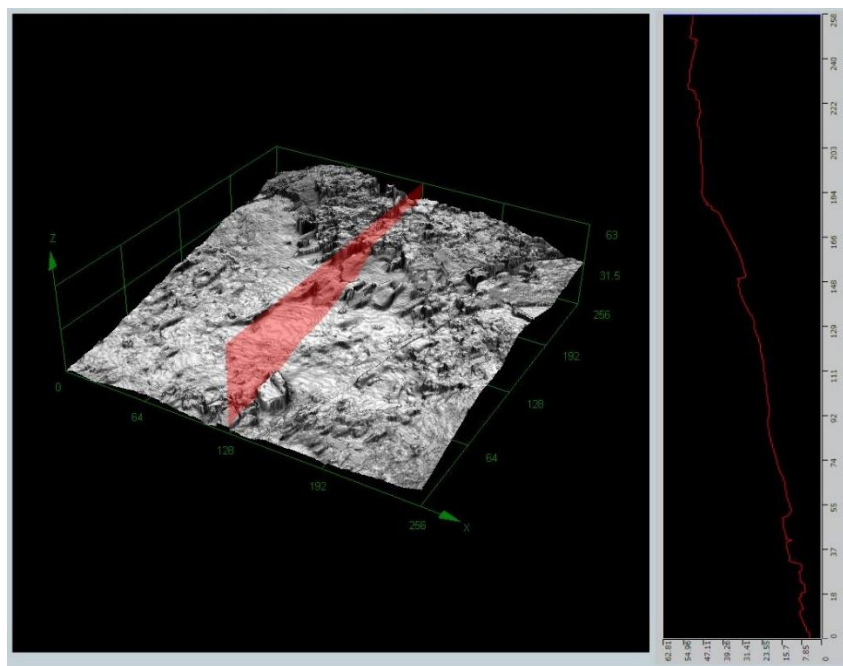


Рисунок 3.6 – Рельеф и профилограмма поверхности гранулы образца 037.6 (Приллированный карбамид), 1000х

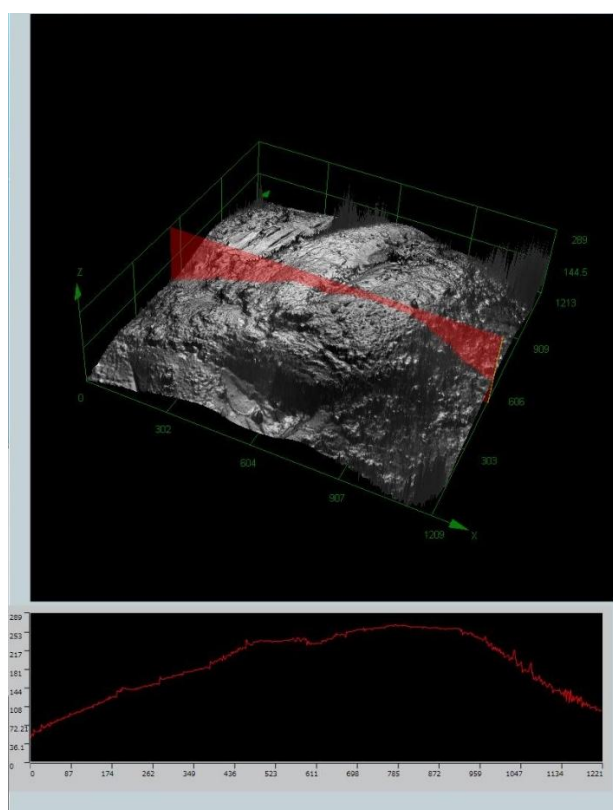


Рисунок 3.7 – Рельеф и профилограмма поверхности гранулы образца 039.6 (Приллированный карбамид + КФК), 400х

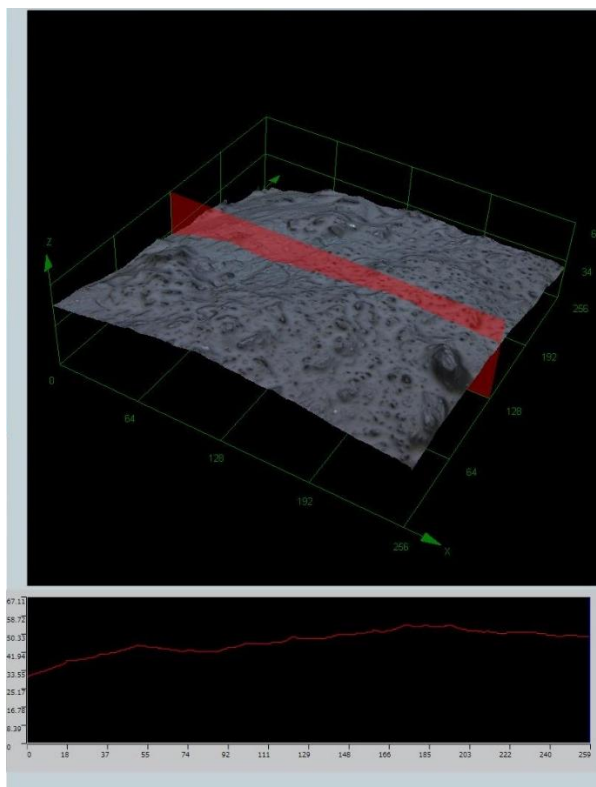


Рисунок 3.8 – Рельеф и профилограмма поверхности гранулы образца 039.6 (Приллированный карбамид + КФК), 1000х

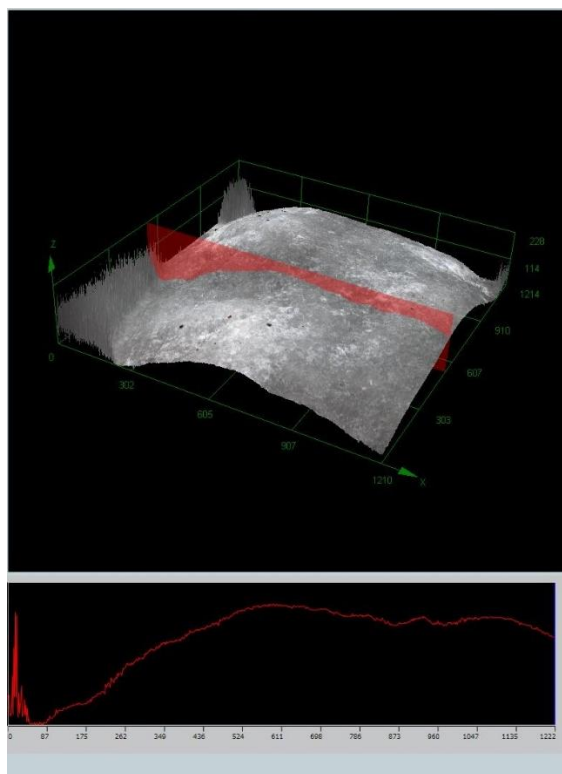


Рисунок 3.9 –Рельеф и профилограмма поверхности гранулы образца 038.6 (Гранулированный карбамид (ГКН)), 400х

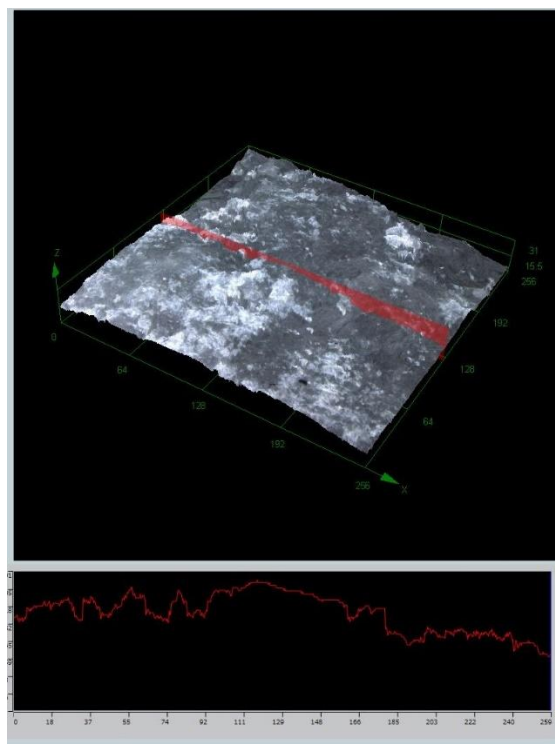


Рисунок 3.10 – Рельеф и профилограмма поверхности гранулы образца 038.6 (Гранулированный карбамид (ГКН)), 1000х

Согласно представленным рисункам мы можем видеть, что поверхность модифицированных гранул близка по своей структуре к гранулированному карбамиду (рисунок 3.9, рисунок 3.10).

3.4 Результаты оптимизации процесса гранулирования карбамида на ПАО «Тольяттиазот»

Определение статической прочности гранул проводилось по ГОСТ 21560.2-82

Используемые образцы, посуда и приборы:

1. Аналитическая проба приллированного карбамида производства ПАО «Тольяттиазот» - 20 гранул.
2. Аналитическая проба модифицированного приллированного карбамида производства ПАО «Тольяттиазот» - 20 гранул.
3. Прибор-измеритель прочности гранул ИПГ-1М
4. Чашка Петри – 2шт.

5. Пинцет.

На механическом встряхивателе (ситовом анализаторе) нами выделены гранулы диаметром от 2 до 4 мм, отобрали пинцетом по 20 гранул среднего размера от исследуемой фракции приллированного и гранулированного карбамида, наиболее приближающихся к сферической. Поместили в плотно закрывающийся стаканчик для взвешивания и выдержали 12 часов, чтобы влажность гранул в процессе испытания не изменилась. Все гранулы последовательно одну за другой разрушили на устройстве и измерили силу по шкале прибором ИПГ- 1М.

Таблица 19 - Сила (F), необходимая для разрушения одной гранулы карбамида

Приллированный карбамид, (Н)	Модифицированный приллированный карбамид, (Н)
10,80	17,16
6,83	18,98
8,86	15,84
8,86	20,38
12,37	29,35
6,74	15,93
9,51	20,9
7,66	21,59
10,06	16,98
11,82	15,93
9,88	25,26
7,20	15,41
7,38	14,97
8,59	14,37
11,17	16,63
7,38	17,76

Продолжение таблицы 19

6,93	19,42
7,01	15,24
8,31	16,19
8,77	20,03

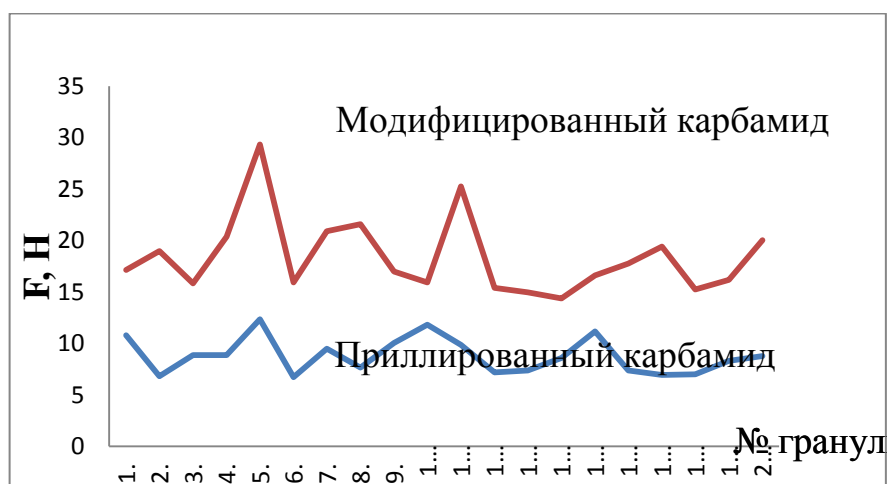


Рисунок 3.11 - График сравнения сил, необходимая для разрушения одной гранулы карбамида



Рисунок 3.12 - Прибор-измеритель прочности гранул ИПГ-1М

Обработка результатов

$$X = \frac{\sum_{i=1}^{i=20} P_i}{20 \cdot S} = \frac{\sum_{i=1}^{i=20} P_i}{20 \cdot \frac{\pi d_{cp}^2}{4}} = (64 \cdot 10^{-5} \frac{\sum_{i=1}^{i=20} P_i}{d_{cp}^2}) \cdot 10,2, \quad (4)$$

где X – «Статическая прочность гранул в кгс/см²»;

P_i – сила необходимая для разрушения одной гранулы, Н;

S – площадь поперечного сечения гранулы, см²;

d_{cp} – средний диаметр гранул, условно определяемы й среднеарифметическим значением диаметра гранул основной фракции, указываемой в стандартах на конкретный вид удобрения.

$$X_{\text{прил.}} = (64 \cdot 10^{-5} \frac{176,13}{0,24^2}) = 1,96 \text{ МПа} = 19,96 \text{ кгс / см}^2$$

$$X_{\text{модифиц}} = (64 \cdot 10^{-5} \frac{368,32}{0,24^2}) = 4,1 \text{ МПа} = 41,82 \text{ кгс / см}^2$$

Определение массовой доли воды, методом высушивания проводилось по ГОСТ 20851.4-75.

Используемые образцы, посуда и приборы:

1. Аналитическая проба модифицированного карбамида карбамида производства ПАО «Тольяттиазот» - 5 г.

2. Прибор- анализатор влажности (влажмер) НГ63

Проба модифицированного карбамида весом 5г поместили в анализатор влажности (влажмер) НГ63 для определения массовой доли воды методом высушивания.



Рисунок 3.13 – Прибор - анализатор влажности (влагомер) HG63

Определение массовой доли воды, методом Фишера по ГОСТ 20851.4-75.

Используемые образцы, посуда и приборы:

1. Аналитические пробы модифицированного карбамида - 0,8033г и 0,7764г.

2. Прибор- Титратор по методу К. Фишера V20

Две пробы модифицированного карбамида весом 0,8033г и 0,7764г последовательно помещаются в титратор для определения массовой доли воды методом Фишера.

Обработка результатов:

Масса навески: $a_1=0,8033\text{г}$, $a_2=0,7764\text{г}$.

Содержание влаги: $X_1=0,46\%$; $X_2=0,48\%$

$X_{\text{ср.}}=(X_1+X_2)/2=(0,46+0,48)/2=0,47\%$



Рисунок 3.14 - Прибор- титратор по методу К. Фишера V20

Определение массовой доли азота, в перерасчёте на сухое вещество, % по ГОСТ 30181.2-94.

Определение проводят по ГОСТ 30181.2. При этом масса навески анализируемой пробы карбамида должна быть $(1,25 \pm 0,25)$ г (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвёртого десятичного знака).

Навеску анализируемой пробы помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и прибавляют 5—10 см³ концентрированной серной кислоты. Содержание колбы перемешивают и осторожно нагревают на электроплитке до прекращения бурного выделения пузырьков углекислого газа. Затем нагревают до кипения и кипятят до полного прекращения выделения отдельных пузырьков углекислого газа и появления белых паров серной кислоты, нагревают ещё 10 мин, после чего содержимое колбы охлаждают до температуры окружающей среды.

После охлаждения в колбу осторожно приливают 50 см³ дистиллированной воды, добавляют 1 – 2 капли индикатора метиловою

красного и нейтрализуют избыток кислоты раствором гидроокиси натрия молярной концентрации $c(\text{NaOH}) = 5$ моль/дм³ до перехода розовой окраски раствора в жёлтую, а затем по каплям добавляют раствор серной кислоты молярной концентрации $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5$ моль/дм³ до появления розового оттенка.

К охлаждённому до температуры окружающего воздуха нейтрализованному раствору прибавляют 20—40 см³ раствора формалина с массовой долей 25 5 капель смешанного индикатора с рН 9.6 и через 1—2 мин титруют выделившуюся кислоту раствором гидроокиси натрия с молярной концентрацией 0,5 или 1 моль/дм³ до изменения розовой окраски через жёлтую до слабо-розовой, после чего раствор дотитровывают раствором гидроокиси натрия молярной концентрации $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³ до появления малиновой окраски, не исчезающей в течение 1 — 1,5 мин.

Обработка результатов

Суммарную массовую долю азота X , %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V \cdot K_1 + \frac{V_1 \cdot C}{C_1} \cdot K) \cdot C_1 \cdot 14 \cdot 100}{m \cdot 1000}, \quad (5)$$

где V — объем раствора гидроокиси натрия молярной концентрации

$C(\text{NaOH}) = 0,5$ или 1 моль/дм³, израсходованный на титрование, см³;

C — номинальная молярная концентрация раствора гидроокиси натрия

$C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³;

V_1 — объём раствора гидроокиси натрия молярной концентрации $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³, израсходованный на дотитрование. см³;

K_1 — коэффициент поправки для молярной концентрации раствора гидроокиси натрия $c(\text{NaOH}) * 0,5$ или 1 моль/дм³;

K — коэффициент поправки для молярной концентрации раствора гидроокиси натрия $c(\text{NaOH})$ т $0,1$ моль/дм³;

C_1 — номинальная молярная концентрация раствора гидроксида натрия с (NaOH) = 0,5 или 0,1 моль/дм³;

14 — молярная масса эквивалента азота, г/моль;

m — масса навески удобрения, г;

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,2 % при доверительной вероятности $P = 0.95$ (для массовых долей азота 40,5 — 46,0 %).

$$X_1 = \frac{(79,7 \cdot 0,9812 + \frac{1,7 \cdot 0,1}{0,5} \cdot 0,5) \cdot 0,5 \cdot 14 \cdot 100}{1,1899 \cdot 1000} = 46,2\%$$

$$X_2 = \frac{(80,7 \cdot 0,9812 + \frac{1,7 \cdot 0,1}{0,5} \cdot 0,9969) \cdot 0,5 \cdot 14 \cdot 100}{1,1993 \cdot 1000} = 46,4\%$$

$$X_{\text{cp}} = \frac{X_1 + X_2}{2} = \frac{46,2 + 46,4}{2} = 46,3\%$$

Определение массовой доли Биурета, по ГОСТ 32555-2013

Используемые образцы, посуда и приборы:

1. Аналитическая проба модифицированного карбамида карбамида производства ПАО «Тольяттиазот» - 10 г.
2. Дистиллированная вода – 100 мл.
3. Щелочь 0,5н – 10мл
4. Прибор- Спектрофотометр КФК-3-«30МЗ»

Готовим раствор из 10г карбамида и 100мл дистиллированной воды, берем данный раствор в объеме 10мл и добавляем к нему 15мл смешенного раствора смешенного раствора (5 г CuSO_4 (7,81 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), взвешенного с точностью до 0,01 г, растворяют в 200 см³ дистиллированной воды в мерной колбе на 1000 см³, добавляют 200 см³ 1N раствора едкого натра, в котором предварительно растворено 15 г соли Сегнетова, доводят объём до 1000 см³ и перемешивают) и 10мл щелочи 0,5н, что даёт нам комплексное соединение

синей окраски. Помещаем пробу в спектрофотометр и определяем массовую долю Биурета, %.



Рисунок 3.15 - Прибор- спектрофотометр SHIMADZU UV1240

Определение кондиционирующей добавки, в пересчете на формальдегид, %, ГОСТ 2081-2010

Готовим раствор из 3г карбамида и 250мл дистиллированной воды, берем данный раствор в объеме 1мл и добавляем к нему 1мл хромотроповой кислоты и 10мл концентрированной серной кислоты, что даёт нам комплексное соединение фиолетовой окраски. Помещаем пробу в спектрофотометр, определяем оптическую плотность и по формуле определяем № кондиционирующих добавок, в пересчете на формальдегид.

$$X = \frac{a \cdot k \cdot 250 \cdot 100}{1 \cdot 3 \cdot 1000} \quad (6)$$



Рисунок 3.16 - Прибор- КФК-3-30МЗ

Результаты анализов модифицированного карбамида в соответствии с требованиями ГОСТ 2081-10 в таблице 20.

Таблица 20 - Результаты анализов модифицированного карбамида

Наименование показателя	Норма для марки	Показатели модифицированного карбамида
Внешний вид	Гранулы или кристаллы белого цвета или слегка окрашенные	Гранулы или кристаллы белого цвета или слегка окрашенные
Массовая доля азота в пересчете на сухое вещество, %, не менее	46,2	46,3
Массовая доля биурета, %, не более	1,4	0,88

Продолжение таблицы 20

Массовая доля воды		
гигроскопическая, методом высушивания, %, не более:	0,3	0,2
общая, методом Фишера, %, не более:	0,5	0,45
Рассыпчатость, %	100	100
Гранулометрический состав, %:		
массовая доля гранул размером, мм: от 1 до 4, не менее	94	95
массовая доля гранул размером, мм: от 2 до 4, не менее	50	63
массовая доля гранул размером, мм: менее 1, не более	5	5
остаток на сите 6 мм	Отсутствие	Отсутствие
Статическая прочность гранул, в пересчёте на 1 гранулу, Н, (кгс), не менее	7 (0,7)	18,4 (1,84)

В результате проведенных инструментальных исследований нами было выявлено:

1. 100 % гранул гранулированного карбамида находятся в диапазоне от 2 до 4 мм, в то время как процент приллированного карбамида в том же диапазоне составляет 95,7 %.

2. Прочность модифицированного карбамида превышает прочность приллированного в 2,1 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведённой работы был предложен практический вариант решения проблемы исследования, а именно: снижение пылеобразования и за счёт увеличения прочности гранул карбамида.

Проблема слеживаемости карбамида и пылеобразование при производстве, хранение и транспортировке решается путём внедрения установки для нанесения КФК-85 на гранулы карбамида. Привлекательность данной установки для производства карбамида в комплексе с основным оборудованием обусловлена отсутствием пыли на производстве и складах и проблем, связанных с необходимостью по очистки воздуха от неё. Гранулы карбамида, произведённые в установке по нанесению КФК-85, обладают округлой формой и чрезвычайной твёрдостью. Они особенно стойки к раздавливанию и истиранию, а, следовательно, не образуют пыли и комков, обладают отличной сыпучестью даже после длительного хранения и многочисленных операций по транспортировке и отгрузке.

Предлагаемая нами разработка относится к лабораторным установкам для производства минеральных удобрений, в частности к грануляторам карбамида.

Поставленная цель исследования достигается путём увеличения прочности гранул за счёт нанесения мелкодисперсных частиц КФК на гранулы приллированного карбамида. Повышенная прочность увеличивает стойкость гранул к истиранию и снижает пылеобразование и слеживаемость готового продукта в процессе хранения и транспортировки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Андреежанов, Р.В. Новая крупнотоннажная энергоэффективная технология ОАО НИИК [Текст] / Р.В. Андреежанов // Химическая техника. – 2011. - № 7. – С. 5-8
2. Айнштейн В. Г., Баскаков А. П., Берг Б. В. и др. Псевдосжижение [Текст] / Под ред. В. Г. Айнштейна, А. П. Баскакова. - М. : Химия, 1991. - 397,[1] с. ; ил.; 23 см. - Библиогр.: с. 375—395. – 1850 экз. - ISBN 5-7245-0677-7 (В пер.)
3. Артюхов, А.Е. Разработка многофункциональных вихревых грануляторов для химических предприятий [Текст] / А.Е. Артюхов // Тез. докл. междунар. конф. Воронеж, 16-17 нояб. 2016 г. – Воронеж. : Изд-во Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2016. - С. 95-97
4. Артюнов, В.С. Деятельность – единственный путь к знанию [Текст] / В.С. Артюнов // Газохимия. - 2009. - № 2. – С. 9 -19
5. Асфандиярова, Л.В. Инновационные пути при проектировании и реализации производства азотных удобрений [Текст] / Л.В. Асфандиярова // Тр. конф. Курган, 20 фев. 2016 г. – Курган.: Изд-во ООО «Аэтерна», 2016. – С. 13-15
6. Горловский, Д.М., Альтшулер, Л.Н., Кучерявый, В.И. Технология карбамида [Текст] / Д.М. Горловский, Л.Н. Альтшулер, В.И. Кучерявый. — Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1981. - 320 с. : ил.; 22 см. Библиогр.: с. в конце гл.. - 4100 экз. - ISBN В пер.
7. Горловский, Д.М., Кучерявый, В.И., Сергеев, Ю.А. Справочник азотчика [Текст] / Д.М. Горловский, В.И. Кучерявый, Ю.А. Сергеев. - М.: Химия, 1987 – 320 с.
8. Горловский, Д.М., Кучерявый, В.И., Куралесов, В. Д., Померанцев, А. П., Ильичев, Ю. А., Суворцев, В. В., Ефимов, А. И., Сергеев, Ю. А. Усовершенствование последней ступени дистилляции (форвыпарки) в

производстве карбамида [Текст] / Д.М. Горловский, В.И. Кучерявый, В.Д. Куралесов, А.П. Померанцев, Ю.А. Ильичев, В.В. Суровцев, А.И. Ефимов, Ю.А. Сергеев // Химическая промышленность. – 1977. - № 12 – С. 911-913

9. Гордон, Г.М., Пейсфхов, И.Л. Контроль пылеулавливающих установок [Текст] / Г.М. Гордон, И. Л. Пейсфхов. – М.: Metallurgy, 1973 – 384 с.: ил.; 21 см. Библиогр.: с. 381 - 384. – 6000 экз.

10. ГОСТ 2081-2010. Карбамид. Технические условия [Текст]. – Введ. 2011-03-01. - М.: Изд-во стандартов, 2010. - 27 с.

11. ГОСТ 21560.2-82. Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул [Текст]. Введ. 1983-01-01. - М.: Изд-во стандартов, 1982 г. – 4 с.

12. ГОСТ 21560.1-82. Удобрения минеральные. Метод определения гранулометрического состава [Текст]. - Введ. 1983-01-01. - М.: Изд-во стандартов, 1982 г. – 3 с.

13. ГОСТ 21560.5-82 Удобрения минеральные. Метод определения рассыпчатости [Текст]. - Введ. 1983-01-01. - М.: Изд-во стандартов, 1982 г. – 2 с.

14. Гусев, И.В. Получение карбамида высокого качества в башнях приллирования ОАО «НИИК» [Текст] / И.В. Гусев // Химическая техника. - 2017. - № 6. - С.20 - 22.

15. Джоникерс, К., Мессен, Дж., Лемман, В. Реактор новейшей конструкции затопленного типа [Текст] / К. Джоникерс, Дж. Мессен, В. Лемман // Тез. докл. сем. Ливенбург, 15-16 сентября 1998 г. – Ливенбург, 1998. - 85 с.

16. Евреинов, С.И. Новейшая концепция технологии производства карбамида компании Stamicarbon [Текст] / С.И. Евреинов // Тез. докл. междунар. газохимическом форуме IGCF 09. Ханты-Мансийск, 4-6 марта, 2009 г. – Ханты-Мансийск, 2009. - 73 с.

17. Зотов, А.Т. Мочевина [Текст] / А.Т. Зотов. - М.: ГНТХИЛ, 1963. – 174 с. : черт.; 20 см. – 5500 экз.

18. Згуро, А., Григорьева, Л., Чекрыжов, С., Бородина, И. Химические технологии [Текст]: учеб. пособие / А. Згуро, Л. Григорьева, С. Чекрыжов, И. Бородина.– Йыхви, 2012. –376с. - Библиогр.: с. 372-376.- ISBN 978-9949-513-08-6
19. Йулбарсова, М.В., Таджиев, С.М., Тухтаев, С. Товарные свойства сложных карбамидсодержащих удобрений [Текст] / М.В. Йулбарсова, С.М. Таджиев, С. Тухтаев // Universum: Технические науки. - 2017. - № 9(42). - С.17 - 20.
20. Казакова, Е. А. Гранулирование и охлаждение в аппаратах с кипящим слоем [Текст] / Е.А. Казакова. – М.: Химия, 1973. - 151 с. : ил.; 21 см. - Библиогр. в конце гл.
21. Каракаев, М.М. Справочник азотчика / М.М. Каракаев. - - М.: Химия, 1987. – 464 с.
22. Карбамид: технологии производства [Электронный ресурс]. – URL http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=773 (дата обращения: 19.12.2018)
23. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии [Текст] / А.Г. Касаткин. – М.: Химия, 1971. – 784 с. : ил. – 40 000 экз. - ISBN 5-98535-004-5
24. Кочетков, В. Н. Гранулирование минеральных удобрений [Текст] / В. Н. Кочетков. - Л.: Химия, 1975. - 224 с. : черт.; 22 см.; Библиогр.: с. 219-220.– 3300 экз.
25. Классен, П. В., Гришаев, И. Г. Основы техники гранулирования [Текст] / П. В. Классен, И. Г. Гришаев. – М.: Химия, 1982. – 272 с. : ил.; 21 см.; Библиогр.: с. 267-272. – 4300 экз. - ISBN В пер.
26. Классен, П. В., Гришаев, И. Г., Шонин, И. П. Гранулирование [Текст] / П. В. Классен, И. Г. Гришаев, И. П. Шонин. - М.: Химия, 1991. – 240 с. : ил.; 22 см.; Библиогр.: с. 238-238. – 2800 экз. - ISBN 5-7245-0203-8 (В пер.)

27. Кучерявый, В.И., Лебедев, В.В. Синтез и применение карбамида [Текст] / В.И. Кучерявый, В.В. Лебедев. - Л.: Химия, 1970. - 448 с. : ил.; 22 см. - Библиогр. в конце глав.
28. Коршунова, В.В. Обзор состояния рынка карбамида [Текст] / В.В. Коршунова. - Дзержинск, 2014. – 156 с.
29. Мельников, Е.Я. Справочник азотчика: Книга 1. Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака [Текст] / Е.Я. Мельников. - М.: Химия, 1986. - 512 с. - Библиогр.: с. 494-504
30. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений: учеб. / Е.Я. Мельников, В.П. Салтанова, А.М. Наумова. – М.: Химия, 1983. - 432 с. : ил.; 22 см.; Библиогр.: с. 419-420. – 10000 экз. - ISBN В пер. (В пер.)
31. Мухленова, И.П. Основы химической технологии [Текст] / И.П. Мухленова. - М.: Высшая школа, 1991. — 463 с. ил.; Библиогр.: с. 455. – 23 000 экз. - ISBN 5-06-001735-4.
32. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий [Текст]. - СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2006. – 846 с. ил.; Библиогр.: с. 919-909. - ISBN 5-1259-003-8.
33. Правила безопасности для неорганических производств азотной промышленности: НПАОП 24.15-1.18-76 (ПБНП-77). : утв. Госгортехнадзором СССР и Мин-вом хим. пром-ти ввод. авг. 1976 г. — М.: Недра, 1977 .— 33 с.
34. Прокофьев, В.Ю. Основы проектирования производств неорганических веществ [Текст]: учеб. пособие / В.Ю. Прокофьев. – Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2015. – 131 с. : ил.; Библиогр.: с. 129-130. - ISBN 978-5-9616-0456-6
35. Острога, Р.А., Юхименко, Н.П., Михайловский, Я.Э., Литвиненко, А.В. Технология получения гранулированных удобрений на органической основе [Текст] / Р.А. Острога, Н.П. Юхименко, Я.Э.

Михайловский, А.В. Литвиненко // Восточно-европейский журнал передовых технологий. - 2016. - № 6(79). - С.19 - 26.

36. Перре, Х., Мессен, Й. Высокоэффективные тарелки реактора [Текст] / Х. Перре, Й. Мессен // Тез. докл. сем. Ливенбург, 15-16 сентября 1998 г. – Ливенбург, 1998. - 85 с.

37. Пат. 90353 Российская Федерация, МПК МПК В01J 2/16, С05С 1/02. Линия гранулирования карбамида [Текст] / Махлай В.Н., Афанасьев С.В.; заявитель и патентообладатель ОАО «Тольяттиазот». - № 2009132331/22; заявл. 26.08.2009; опубл. 10.01.2010, Бюл. № 1. – 2 с.

38. Пат. 114873 Российская Федерация, МПК В01J2/16. Установка получения гранулированного карбамида [Текст] / Махлай В.Н., Семенова В.А., Афанасьев С.В., Комин А.В.; заявитель и патентообладатель ТООЗ. - № 2011142032/05; заявл. 17.10.2011; опубл. 20.04.2012, Бюл. № 11. – 13 с.

39. Пат. 2030371 Российская Федерация, МПК С05С1/02, С07С273/16. Способ получения гранулированного карбамида [Текст] / Грошева Л.П. Нефедова Т.И. Горшкова Н.В. Греков Г.Т.; заявитель и патентообладатель АОТ АКРОН. - № 5059312/04; заявл. 25.08.1992; опубл. 10.03.1995. – 6 с.

40. Пат. 2280026 Российская Федерация, МПК С07С273/04. Способ получения гранулированного карбамида [Текст] / Лобанов С.А., Пойлов В.З.; заявитель и патентообладатель ГОУВПО ПГТУ. - № 5059312/04; заявл. 25.08.1992; опубл. 10.03.1995, Бюл. № 20. – 6 с.

41. Пат. 2285684 Российская Федерация, МПК С05С9, В01J2/28. Способ получения гранулированного карбамида [Текст] / Лобанов С.А., Пойлов В.З.; заявитель и патентообладатель ГОУВПО ПГТУ. - № 2005117884/15; заявл. 09.06.2005; опубл. 20.10.2006, Бюл. № 22. – 5 с.

42. Пат. 2396253 Российская Федерация, МПК **С07С273/16, С07С273/04, В01J12/02, В01D1/14**. Способ получения мочевины и установка для его осуществления [Текст] / ЦАРДИ Федерико; заявитель и

патентообладатель УРЕА КАЗАЈЕ С.А. - № 2006106489/02; заявл. 02.03.2006; опубл. 10.08.2010, Бюл. № 22. – 11 с.

43. Пат. 2380629 Российская Федерация, МПК **F25J1**. Установка ожижения диоксида углерода [Текст] / Махлай В.Н, Афанасьев С.В., Лавренченко Г.К., Копытин А.В., Швец С.Г.; заявитель и патентообладатель ТООЗ. - № 2008137900/06; заявл. 22.09.2008; опубл. 27.01.2010, Бюл. № 3. – 6 с.

44. Пат. 2117002 Российская Федерация, МПК C07C273/04. Способ получения карбамида [Текст] / Гендельман А.Б, Котлярский Д.В., Тарасов В.А., Симоненко С.П., Герасименко В.И., Огарков А.А.; заявитель и патентообладатель Гендельман А.Б, Котлярский Д.В., Тарасов В.А., Симоненко С.П., Герасименко В.И., Огарков А.А. - № 97107304/04; заявл. 06.05.1997; опубл. 10.08.1998. – 7 с.

45. Пат. 2309947 Российская Федерация, МПК C07C 273/04, B01J 12/02. Способ и установка для получения карбамида и способ модернизации установки для получения карбамида [Текст] / Сергеев Ю.А., Андержанов Р.В., Воробьев А.А., Аксенова Е.Ю., Солдатов А.В., Прокопьев А.А., Костин О.Н.; заявитель и патентообладатель ОАО НИИК. - № 2006119603/04; заявл. 05.06.2006; опубл. 10.11.2007, Бюл. № 31. – 13 с.

46. Пат. 2454403 Российская Федерация, МПК C07C273/04. Способ получения карбамида [Текст] / Сергеев Ю.А., Андержанов Р.В., Воробьев А.А., Солдатов А.В., Лобанов Н.В., Прокопьев А.А., Кузнецов Н.М., Костин О.Н., Есин И.В., заявитель и патентообладатель ОАО НИИК. - № 2011120662/04; заявл. 20.05.2011; опубл. 27.06.12, Бюл. № 18. – 10 с.

47. Пат. 2043336 Российская Федерация, МПК C07C 273/04, C07C 273/16. Способ получения мочевины из аммиака и диоксида углерода [Текст] / Гранелли Ф., Карлони Д., заявитель и патентообладатель Снампрогетти. - № 925011231; заявл. 20.03.1992; опубл. 10.09.1995. – 9 с.

48. Пат. 20150166421 США, МПК C05G 3/00, VOI 2/04, C05C 9/00. Способ гранулирования мочевины [Текст] / Джанфранко Бенедетти,

заявитель и патентообладатель Casale SA. - № 14/408,892; заявл. 18.04.2013; опубл. 02.08.2016. – 11 с.

49. Пат. 20160376230 США, МПК C07C 273/16, BOI 2/00, VOID 53/73, VOID 53/58, VOID L/00. Процесс гранулирования мочевины с очищающей системой [Текст] / Matthias Potthoff, Harald Franzrahe, Luc Albert Vanmarcke, заявитель и патентообладатель Uhde Fertilizer Tech BV. - № 15/260,018; заявл. 08.09.2016; опубл. 29.08.2017. – 10 с.

50. Пат. 20170312717 США, МПК B01J 2 / 003, C07C 273 / 16. Процесс производства мочевины с кислотной очисткой [Текст] / Andrea Scotto, Paolo Bertini, заявитель и патентообладатель Casale SA. - № 15/526,190; заявл. 31.08.2015; опубл. 02.11.2017. – 13 с.

51. Пат. 8466315B2 США, МПК BOLD 53/58, BOI. I./00, C07C 273/00. Процесс гранулирования мочевины с кислотной очищающей системой и последующая интеграция аммониевой соли в гранулы мочевины [Текст] / Paul Niehues, Harald Franzrahe, Matthias Potthoff, Roland Monstrey, заявитель и патентообладатель Uhde Fertilizer Tech BV. - № 12/998,733; заявл. 06.11.2009; опубл. 18.0.2013. – 8 с.

52. Пат. 2970438A1 Канада, МПК B01D47/10. Удаление пыли в отделении грануляции [Текст] / Cain Christopher DONERTY, Aloysius Mechteldis Emmanuel SCHOENMAKERS, заявитель и патентообладатель Stamicarbon BV. - № 2970438A; заявл. 17.12.2015; опубл. 23.06.2016. – 40 с.

53. Петров, В.И., Мадьяров, Р.Р., Хайруллин, Р.Р., Аюпов, И.М. Анализ технологических схем производства карбамида [Текст] / В.И. Петров, Р.Р. Мадьяров, Р.Р. Хайруллин, И.М. Аюпов // Вестник казанского технологического университета. - 2015. - № 8. - С.148 - 150.

54. Позин, М.Е. Технология минеральных удобрений [Текст] / М.Е. Позин. - Л.: Химия, 1983. - 336 с. ил.; 22 см.; - ISBN 5-7245-0241-0 (В пер.)

55. Позин, М.Е. Технология минеральных солей [Текст] / М.Е. Позин. - Л.: Химия, 1974. – 791 с. ил.; - Библиогр. в конце глав.

56. Романков, П.Г., Курочкина, М.И., Можжерин, Ю.Я. и др. Процессы и аппараты химической промышленности [Текст]: учебник для техникумов / П.Г. Романков, М.И. Курочкина, Ю.Я. Можжерин и др. - — Л.: Химия, 1989. — 560 с. ил.; - 43 750 экз. - Библиогр.: с. 552 - ISBN 5—7245—0020—5
57. Росс, В., Курстен, Я., Евреинов, С.И. Опыт компании AlexFert пуска установки грануляции [Текст] / В. Росс, Я. Курстен, Евреинов, С.И. Материалы конференции главных инженеров, г. Тольятти, 2007 ., 36 с.
58. Рынок карбамида (мочевины). Текущая ситуация и прогноз 2017-2021гг [Электронный ресурс]. URL <http://alto-group.ru/otchet/marketing/538-rynok-karbamida-mocheviny-tekushhaya-situaciya-i-prognoz-2015-2019-gg.html> (дата обращения: 01.04.2019)
59. Саката, Э. Энергосбережение и снижение общих производственных затрат на установках карбамида с помощью технологий карбамида Тоуо [Текст] / Э. Саката // Материалы доклада на IGTC-2009. - Москва, 2009. - 28 с.
60. Саката, Э. Усовершенствование агрегата карбамида с передовыми технологиями ТЕС [Текст] / Э. Саката // Материалы доклада на LPI. - Индонезия, 2004. - 16 с.
61. Сергеев, Ю.А. Реконструкция агрегатов карбамида с целью увеличения производительности и снижения затрат [Текст] / Ю.А. Сергеев // Химическая техника. - 2011. - №3. - С. 17-21
62. Синева, К. Н., Рябов, В. Ф., Аникин, В. Н. и др. Производство карбамида [Текст] / К. Н. Синева, В. Ф. Рябов, В. Н. Аникин и др. – М.: Химия, 1970. – 232 с.: черт.; 20 см.; - 3000 экз. - Библиогр. в конце глав.
63. Склабинский, В.И., Скиданенко, М.С., Демченко, А.Н. Исследование влияния вибраций на гидродинамику струи плава виброгрануляторов производства азотных удобрений [Текст] / В.И. Склабинский, М.С. Скиданенко, А.Н. Демченко // Технологический аудит и резервы производства. - 2015. - № 7(25). - С.12 — 15.

64. Сергеев, Ю.А., Кузнецов, Н.М., Чирков, А.В. Карбамид: свойства, производство, применение [Текст] / Ю.А. Сергеев, Н.М. Кузнецов, А.В. Чирков. – Нижний Новгород.: Кварц, 2015. – 544 с. ил., цв. ил., портр., табл.; 25 см.; - 1000 экз. - Библиогр. в конце глав. - ISBN 978-5-903581-95-5

65. Склабинский, В.И., Скиданенко, М.С., Демченко, А.Н. Исследование влияния вибраций на гидродинамику струи плава виброгрануляторов производства азотных удобрений [Текст] / В.И. Склабинский, М.С. Скиданенко, А.Н. Демченко // Технологический аудит и резервы производства. - 2015. - № 7(25). - С.12 — 15.

66. Склабинский, В.И., Скиданенко, М.С., Демченко, А.Н. Исследование влияния вибраций на гидродинамику струи плава виброгрануляторов производства азотных удобрений [Текст] / В.И. Склабинский, М.С. Скиданенко, А.Н. Демченко // Технологический аудит и резервы производства. - 2015. - № 7(25). - С.12 — 15.

67. Сковородников, П.В., Черепанова, М.В. Способы гранулирования органо-минеральных удобрений [Текст] / П.В. Сковородников, М.В. Черепанова // Вестник пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2017. - № 3. - С.117 — 127.

68. Соколовский, А.А. Технология минеральных удобрений и кислот [Текст] / А.А. Соколовский. - М.: Химия, 1979. — 384 с. ил.; 22 см. - Библиогр. в конце глав.

69. Солдатов, А.В, Шестаков, Н.А. Effect of Coating Thickness on Release Characteristics of Controlled Release Urea Produced in Fluidized Bed Using Waterborne Starch Biopolymer as Coating Material [Текст] / А.В Солдатов, Н.А Шестаков // Химическая техника. - 2017. - № 7. - С. 24-27

70. Таран, Ю.А., Таран, А.В. Модернизация действующих производств азотосодержащих минеральных удобрений и пористой аммиачной селитры под выпуск ресурсо-энергосберегающих, экологически

безопасных продуктов повышенного качества [Текст] / Ю.А. Таран, А.В. Таран // Химическая промышленность сегодня. - 2015. - № 1. - С. 5 - 18.

71. Таран, А.Л., Останина, О.И., Таран, А.В., Беспалова, В.О. Анализ требований к качеству основных азотсодержащих минеральных удобрений и технические решения для повышения их качества [Текст] / А.Л. Таран, О.И. Останина, А.В. Таран, В.О. Беспалова // Химическое и нефтегазовое машиностроение. - 2016. - № 1. - С. 53 -62

72. Таран, Ю.А., Иванов, Р.Н., Таран, А.Л., Таран, А.В. Основные азотсодержащие минеральные удобрения и технические решения для улучшения их качества [Текст] / Ю.А. Таран, Р.Н. Иванов, А.Л. Таран, А.В. Таран // Химия и химическая технология. - 2016. - № 3. - С.49 - 54.

73. Таран, А.Л. Оценка возможностей производства и результатов использования крупнотоннажных гранулированных продуктов повышенного качества и инженерные решения по реконструкции действующих производств [Текст] / А.Л. Таран // Повышение эффективности процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности: Сб. науч. тр. - Москва, 2016. - С. 55 - 62.

74. Технология гранулирования в кипящем слое UFT. Усовершенствованная технология / Проспект фирмы Unde Fertilizer Technology, 1 с.

75. Товажнянский, Л.Л., Готлинская, А.П., Лещенко, В.А., Нечипоренко, И.А., Чернышов, И.С. Процессы и аппараты химической технологии [Текст]: учебник. / Под общ. ред. Л.Л. Товажнянского. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2004. — 1176 с.

76. Чернышов, А.К., Левин, Б.В., Туголуков, А.В., Огарнов, А.А., Ильин В.А. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение [Текст] / А.К. Чернышов, Б.В. Левин, А.В. Туголуков, А.А. Огарнов, В.А. Ильин. – М.: Химия, 2009. – 544 с. ил., табл.; 24 см. - ISBN 978-5-98801-019-7

77. Экологические преимущества технологии UFT по гранулированию карбамида в кипящем слое [Текст] / Материалы доклада на

конференции ЗАО Инфохим. «Современное состояние, перспективы развития, модернизация и реконструкция производства карбамида и продуктов на его основе». Новомосковск, 2009 г. - 26 с.

78. Azeem, B. Kusaari, K. Man, Z. Effect of Coating Thickness on Release Characteristics of Controlled Release Urea Produced in Fluidized Bed Using Waterborne Starch Biopolymer as Coating Material [Текст] / B. Azeem, K. KuShaari, Z. Man // *Procedia Engineering*. - 2016. - № 148. - pp. 282-289

79. Rahmaniana, N. Naderi, S. Supuk, E. Abbas, R. Hassanpour, A. Urea Finishing Process: Prilling versus Granulation [Текст] / N. Rahmaniana, S. Naderi, E. Supuk, R. Abbas, A. Hassanpour // *Procedia Engineering*. - 2015. - № 105. - pp. 50 – 68.

80. Skydanenko, M. Sklabinskyi, V. Saleh, S. Barghi, S. Reduction of Dust Emission by Monodisperse System Technology for Ammonium Nitrate Manufacturing [Текст] / M. Skydanenko, V. Sklabinskyi, S. Saleh, S. Barghi // *Processes*. 2017. - № 5(3). - pp. 123-145

81. Maxwel, G. Synthetic Nitrogen Products: A Practical Guide to the Products and Processes [Текст] / G. Maxwel // *Plenum Publishers*. - 2017. - 112 p.

82. Trinha, T. KuShaaria, K. Basit, A. Azeem, B. Shuib, A. Use of Multi-diffusion Model to Study the Release of Urea from Urea Fertilizer Coated with Polyurethane-like Coating [Текст] / T. Trinha, K. KuShaaria, A. Basit, B. Azeem, A. Shuib // *APCBEE Procedia*. - 2014. - № 8. - pp. 146-150