

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 «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Модернизация системы очистки конвертированного газа от
диоксида углерода при производстве аммиака на примере ПАО
«Тольяттиазот»

Студент

Горяинова Е.С.

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

доцент, к.х.н., Ю.Н.Орлов

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

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

(личная подпись)

«__» _____ 2019 г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

В данной работе представлены исследования и выявлены проблемы в области очистки от углекислого газа конвертированного газа агрегата аммиака АМ-76 корпорации ПАО «Тольяттиазот». В литературном обзоре представлены различные методы очистки и сделаны выводы об их эффективности. В технологической части подробно рассмотрены физико-химические параметры процесса очистки раствором метилдиэтанолamina, свойства сырья, продуктов и полупродуктов, описана технологическая схема и проблемы, с которыми сталкиваются в производстве при применении угольных фильтров. Также в работе проведен расчет материального и теплового баланса абсорбера.

Для решения проблемы образования примесей в растворе метилдиэтанолamina был предложен путь применения мобильной установки в узел очистки АВС.

Дипломный проект состоит из 73 страниц, 19 таблиц, 3 рисунков, 7 схем, 39 литературных источников, включая 10 иностранных, и 5 графических листов.

Объектом исследования данной работы является производство аммиака.

Целью работы является предложение пути модернизации очистки конвертированного газа от углекислого газа.

Перечень ключевых слов: азотоводородная смесь, конвертированный газ, термостабильные соли, метилдиэтанолamin, пиперазин, связанный амин, механические примеси, фильтры.

ABSTRACT

The topic of the bachelor's thesis is The modernization of the system of the converted gas purification from carbon dioxide in the production of ammonia by the example of Togliattiazot PJSC.

The object of the study is the ammonia unit AM-76 of the corporation Togliattiazot PJSC.

The aim of the work is to offer ways to modernize the converted gas purification from carbon dioxide.

This project presents the research and identifies the problems in the field of the converted gas purification from carbon dioxide in the ammonia unit AM-76 at Togliattiazot. The literature review presents various cleaning methods and concludes that they are effective. The technological part describes in detail the physicochemical parameters of the cleaning process with a methyldiethanolamine solution, the properties of raw materials, products and intermediates, the technological scheme and problems encountered in production when using carbon filters. Also, the material and heat balance of the absorber is calculated.

To solve the problem of impurities formation in the solution of methyldiethanolamine, a method for introducing a mobile unit into the converted gas purification unit is proposed.

The bachelor's thesis consists of an explanatory note on 73 pages, the introduction, 19 tables, 3 figure, 7 diagrams, the list of 38 references, including 10 foreign sources, and the graphic part on 5 A1 sheets.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	9
1.1 Водная очистка АВС от диоксида углерода.....	10
1.2 Очистка с помощью ДЭПГ	12
1.3 Очистка с помощью пропиленкарбоната	12
1.4 Очистка газов от диоксида углерода водными растворами карбонатов щелочных металлов	14
1.5 Очистка газов от двуокиси углерода методом низкотемпературной абсорбции метанолом	15
1.6. Очистка газов от CO ₂ водными растворами аминов	16
1.7 Очистка газа растворами диизопропиламина	20
1.8 Метанирование.....	21
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	23
2.1 Очистка конвертированного газа от диоксида углерода	23
2.2 Характеристика сырья, продуктов и полупродуктов	24
2.3 Описание системы аминовой очистки газов	28
2.4 Проблемы применения угольных фильтров	33
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	35
3.1 Расчет материального баланса абсорбера очистки газа с МДЭА абсорбентом.....	35
3.2 Расчет теплового баланса абсорбера с МДЭА абсорбентом.....	48
4 СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ АМИНОВОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ	54
4.1 Отчет о проведении работы по определению степени загрязнения раствора МДЭА корпорации «Тольяттиазот».....	55
4.2 Очистка раствора МДЭА при помощи мобильной установки.....	58

4.3 Описание производственного процесса регенерации аминов мобильной установкой	61
4.4 Результаты анализов очистки фильтрами HSSX	62
4.5 Расчет системы очистки	62
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	67
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	69

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АВС – азотоводородная смесь;

ДЭА – диэтаноламин;

ДЭПГ – диметиловый эфир полиэтиленгликоля;

ИО – ионный обмен;

КИП – контрольно-измерительный прибор;

МДЭА – метилдиэтаноламин;

ММЭА – метилмоноэтаноламин;

МЭА – моноэтаноламин;

ПК – пропиленкарбонат;

ТСС – термостабильные смолы;

ХОВ – химически очищенная вода

ВВЕДЕНИЕ

Отрасль минеральных удобрений в России является системообразующей для российского химического комплекса. Отрасль включает производство всех видов агрохимического и полного ассортимента минеральных удобрений, в том числе односторонних азотных и калийных, сложных и комплексных удобрений. В настоящее время в России имеются мощности по производству около 23 млн. т. минеральных удобрений (в пересчете на 100 % питательных веществ) [1].

Большая часть минеральных удобрений производится из аммиака. Последний применяется также для получения других азотсодержащих соединений, например, азотной кислоты. ПАО «Тольяттиазот» является одним из самых крупных предприятий в России по производству аммиака, доля производства составляет 20 % на Российском рынке и 15 % на мировом [2].

Производство NH_3 представляет собой многостадийный процесс, в числе стадий которого находится очистка газов от примесей. В процессе очистки конвертированного газа от диоксида углерода применяется метилдиэтаноламин (МДЭА). Очистка газа с помощью МДЭА в настоящее время является многообещающим промышленным процессом. При адсорбции CO_2 образовывается $[\text{МДЭАН}]^+$. Между тем, побочные продукты, такие как SCN^- , HCOO^- , H_3CCOO^- , $\text{H}_3\text{CH}_2\text{CCOO}^-$, образуются в результате реакции между кислородом, H_2S и CO_2 . Затем эти побочные продукты и $[\text{МДЭАН}]^+$ образуют термостойкие соли (ТСС), которые не могут быть удалены путем регенерации при нагревании [3,4].

Накопление этих солей может привести к коррозии и загрязнению оборудования, и, в свою очередь, к сокращению его срока службы. Более того, пенообразование может привести к потерям МДЭА. Поэтому регенерация МДЭА обычно является промышленно необходимой. Традиционно метод ионного обмена (ИО) применялся для отделения ТСС от

реального раствора МДЭА. Однако стоимость метода ИО относительно высока. Частая регенерация обменной смолы может вызвать серьезное вторичное загрязнение из-за образования кислотных и щелочных сточных вод. Кроме того, десульфуризация и опреснение протекают в двух отдельных блоках, процедура очистки газа не последовательна. Чтобы решить эти проблемы, необходимо искать новый подход для удаления ТСС из водного раствора МДЭА [5,6].

Целью данной работы является проведение анализа и разработка метода модернизации процесса очистки конвертированного газа от диоксида углерода, для чего следует выполнить ряд задач:

- проанализировать литературные источники по теме;
- составить характеристику сырья и продуктов реакции на примере ПАО «Тольяттиазот»;
- изучить физико-химические основы процесса;
- произвести расчет материального и теплового балансов аппарата узла очистки;
- предложить способ модернизации и разработать технологическую схему узла очистки газа.

Решению этих задач посвящено содержание расчетно-пояснительной записки. Объектом данного исследования является производство аммиака. Предметом исследования - узел очистки газа от диоксида углерода. Исследование темы проводится аналитическим, сравнительным и расчетным методом.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Существует ряд методов удаления кислых газов из газовых потоков. Некоторыми из наиболее часто используемых методов являются химическая и физическая абсорбция, а также может применяться криогенное фракционирование. Этанолламины (МЭА, ДЭА, МДЭА и т. д.) и горячий раствор карбоната калия используются в процессах химической очистки, которые основаны на химических реакциях для удаления компонентов кислых газов.

Регенерация химических растворителей достигается применением тепла, тогда как физические абсорбенты часто могут быть очищены от примесей путем снижения давления без применения тепла. Физические абсорбенты, как правило, предпочтительнее химических, в тех случаях, когда концентрация кислых газов или других примесей очень высока. В отличие от химических абсорбентов физические абсорбенты не являются коррозионными и требуют только наличие конструкции из углеродистой стали.

В целом, на экономичность поглощения CO_2 сильно влияет парциальное давление CO_2 в подаваемом газе. При низких парциальных давлениях физическая очистка нецелесообразна, поскольку сжатие газа для физического поглощения является дорогостоящим. Однако, если газ доступен под высоким давлением, физические методы могут быть наиболее эффективным способом.

Концентрация тяжелых углеводородов в подаваемом газе также влияет на выбор абсорбента для обработки газа. Если концентрация тяжелых углеводородов высока, физические способы очистки могут быть не лучшими вариантами из-за более высокого совместного поглощения углеводородов. В отличие от природных газов, где совместное поглощение углеводородов может быть проблемой для физических абсорбентов, синтез-газы не содержат заметных количеств углеводородов. Это делает физические абсорбенты особенно пригодными для очистки синтез-газа.

Криогенное фракционирование заключается в снижении температуры газовой смеси до очень низких температур, при которых вредные примеси переходят в жидкое или твердое состояние и выделяются из газовой смеси. Данный способ имеет то преимущество, что CO_2 может быть удален при относительно высоком давлении, в отличие от других способов извлечения CO_2 . Это преимущество, однако, может быть компенсировано большими требованиями к охлаждению. Специальные материалы также необходимы для криогенной службы. Криогенные способы особенно эффективны в глубокой очистке газов, тогда как адсорбционные распространены при очистке конвертированного газа от оксидов углерода при небольшом содержании примесей [7].

1.1 Водная очистка АВС от диоксида углерода

Для синтеза аммиака необходимо как можно более тщательнее очистить конвертированный газ от кислород- и серосодержащих соединений, которые являются каталитическими ядами. Промышленные методы очистки весьма разнообразны. Обычно их подразделяют на три основные группы: 1) очистка при помощи жидких поглотителей (абсорбентов); 2) очистка с помощью твердых поглотителей (адсорбентов) или катализаторов (сухой метод); 3) очистка вымораживанием, т.е. перевод примесей в жидкое или твердое состояние.

Очистку газа от двуокиси углерода в промышленности обычно осуществляют первым методом – при помощи жидких поглотителей. В качестве абсорбентов применяют воду, растворы моноэтаноламина, горячий раствор поташа и другие методы.

Водная очистка основана на различной растворимости в воде отдельных компонентов, входящих в состав конвертированного газа. В воде двуокись углерода хорошо растворяется по сравнению с другими компонентами. Например, растворимость CO_2 в 85 и 78 раз больше растворимости водорода и азота, а растворимость сероводорода в 2,5 раза

больше растворимости двуокиси углерода. Следует отметить, что растворимость газов в воде возрастает с понижением температуры и повышением давления. При очистке газа от двуокиси углерода и сероводорода имеет большое значение выбор оптимального давления, так как с его ростом, хотя и увеличивается растворимость диоксида углерода и сероводорода, снижается расход воды и уменьшается размер оборудования, но при этом усложняется аппаратура.

При протекании водной очистки АВС движется в скруббер, орошаемый водой под давлением 1,6 МПа. Стекая по насадке скруббера, вода поглощает двуокись углерода и сероводород из газа, который движется снизу-вверх. Полной очистки от CO_2 достигнуть нельзя. Очищенный газ может содержать около 1,5-4,4 % углекислого газа.

Из скруббера отработанная вода под давлением 1,6 МПа поступает в турбину, соединенную с насосом и электродвигателем. Избыточное давление воды в турбине равно приблизительно 0,12-0,18 МПа. Таким образом, часть энергии, пошедшей на нагнетание воды в скруббер, используется для вращения самого насоса. Вода из турбины направляется в экспанзер (дегазатор). Там при уменьшении давления из воды выделяется экспанзерный газ, в состав которого входят CO_2 и H_2S .

От количества стадий дегазации количество диоксида углерода в экспанзерном газе составляет 80 % и более. При двухступенчатой экспанзии, когда отбор газа во второй ступени протекает под атмосферным давлением или в вакууме, содержание CO_2 достигает 97-98 % [7, 8].

Водная очистка имеет промышленное значение при очистке некоторых газов высокого давления, как правило, в основном для синтеза аммиака. Но этот способ вытесняется другими, более эффективными методами очистки, где используются растворители, обладающие более высокой поглотительной емкостью (например, моноэтаноламин и карбонат калия) [9].

1.2 Очистка с помощью ДЭПГ

ДЭПГ – это смесь диметилвых эфиров полиэтиленгликоля, используемая для физического поглощения H_2S , CO_2 и меркаптанов из газовых потоков. ДЭПГ может использоваться для селективного удаления H_2S , которое требует отпарки под вакуумом или ребойлера. Процесс может быть сконфигурирован так, чтобы обеспечить и объемное удаление CO_2 . Селективное удаление H_2S с глубоким удалением CO_2 обычно требует двухстадийного процесса с двумя абсорбционными и регенерационными колоннами. H_2S селективно удаляется в первой колонне с помощью обедненного растворителя, который был полностью очищен паром, а CO_2 удаляется во втором абсорбере. Абсорбент второй ступени можно регенерировать воздухом или азотом для глубокого удаления CO_2 . ДЭПГ также обезвоживает газ и удаляет HCN . По сравнению с другими абсорбентами ДЭПГ обладает более высокой вязкостью, что снижает скорость массопереноса и эффективность тарелок и повышает требования к упаковке или тарелкам, особенно при пониженных температурах. Поскольку иногда необходимо снизить температуру, чтобы увеличить растворимость кислого газа и снизить скорость циркуляции, это может быть недостатком. ДЭПГ не требует промывки водой для восстановления растворителя из-за очень низкого давления пара. Он подходит для работы при температуре до $175\text{ }^\circ\text{C}$. Минимальная рабочая температура обычно составляет $-18\text{ }^\circ\text{C}$.

1.3 Очистка с помощью пропиленкарбоната

Процесс, в котором используется пропиленкарбонат (ПК), применяется с конца 1950-х годов. ПК имеет преимущество перед другими абсорбентами, когда в смеси мало или нет H_2S , и важно удаление CO_2 . ПК имеет более низкую растворимость очищаемого газа: легкие углеводороды в природном газе и водород в синтез-газе. Эта более низкая растворимость приводит к снижению требований к сжатию рециркулирующего газа для газа, продуваемого из обогащенного абсорбента при промежуточных давлениях, и

к более низким потерям углеводородов в потоке отходящего газа CO_2 . Некоторые недавние улучшения в конструкции процесса с использованием абсорбента включают поглотитель промежуточного давления для удаления CO_2 .

Добавление этого поглотителя значительно уменьшает объем газа, подлежащего повторному сжатию, тем самым снижая эксплуатационные расходы и потери продукта. Охлаждение также увеличивает способность абсорбента удерживать кислый газ. Это приводит к снижению общей скорости циркуляции абсорбента и снижению стоимости установки. ПК может работать при более низких температурах, не становясь слишком вязким для хорошего массообмена. ПК не рекомендуется применять, если H_2S присутствует в концентрациях, превышающих следовые. Процесс обработки абсорбентом следует использовать для обработки исходных газов, содержащих низкие уровни H_2S , обычно менее 20 частей на миллион по объему.

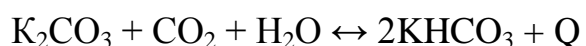
Пропиленкарбонат имеет более высокое давление паров, чем ДЭПГ, однако потери растворителя низкие. ПК не требует промывки водой для восстановления абсорбента из-за низкого давления пара. ПК не полностью растворим в воде. Кроме того, ПК реагирует медленно, но необратимо с водой и CO_2 при температуре около $90\text{ }^\circ\text{C}$, что делает его непригодным для контроля воды атмосферной перегонкой. Рабочая температура для ПК не должна превышать $-18\text{ }^\circ\text{C}$, а максимальная рабочая температура составляет $65\text{ }^\circ\text{C}$. Рассматриваемый физический абсорбент не является коррозионноопасным, относительно нетоксичен и требует только наличие аппаратуры из углеродистой стали, также, как и ДЭПГ.

ДЭПГ и ПК способны снизить содержание CO_2 в очищенном газе до 1,75 %. ДЭПГ также способен снизить содержание H_2S и COS до уровня менее 0,5 ч/млн. ПК лучше подходит для случаев, когда содержание H_2S в сырье составляет 50 ч/млн по объему или менее, или 200 ч/млн по объему, с использованием улучшенной конфигурации вакуумной десорбции. Часть

обработанного газа также может быть использована, если это экономически целесообразно [7].

1.4 Очистка газов от диоксида углерода водными растворами карбонатов щелочных металлов

Очистка конвертированного газа от двуокиси углерода может быть осуществлена различными методами: растворами амина или карбоната калия (поташа). Последняя протекает по следующей реакции:



Использование соды для этих целей нецелесообразно, так как растворимость карбонатов натрия в воде намного ниже, чем карбонатов калия.

Реакция взаимодействия диоксида углерода с карбонатом калия является обратимой, экзотермической, протекающей с уменьшением объема. Поэтому процесс абсорбции необходимо вести при пониженных температурах и повышенных давлениях, а процесс регенерации – при низких давлениях и высоких температурах.

Однако при низких температурах растворимость карбонатов калия в воде невелика, а скорость абсорбции незначительна. Для интенсификации процесса абсорбцию ведут горячими растворами поташа при температурах 65-100 °С и давлении около 3 МПа, а регенерацию абсорбента – при снижении давления до атмосферного и нагревании раствора до 100-120 °С. В качестве поглотительного раствора используют раствор поташа концентрацией 25-30 %, активированный диэтаноломином. Концентрация активатора в поглотительном растворе должна быть не менее 2 %. Для предотвращения коррозии оборудования в состав раствора вводят 0,5 % оксида ванадия (V_2O_5), который ингибирует коррозию. Процессы абсорбции и регенерации осуществляют в насадочных или тарельчатых колоннах. Остаточная концентрация углекислого газа в очищенном газе составляет 0,05-0,10 %.

Если сравнивать моноэтаноламиновую и карбонатную очистку, то предпочтение отдают первому методу, так как растворы этаноламина обеспечивают более высокую степень очистки и обладают более высокой абсорбционной емкостью, что позволяет уменьшить объем циркулирующего поглотительного раствора. Однако удельные затраты тепла на регенерацию поглотительного раствора при использовании моноэтаноламиновой очистки выше, чем при карбонатной.

Для снижения затрат тепла на регенерацию поглотительных растворов процесс очистки осуществляют по многопоточным схемам [10].

1.5 Очистка газов от двуокиси углерода методом низкотемпературной абсорбции метанолом

В интервале температур от -30 до -60 °С и под давлением 1,0-3,0 МПа метанол является эффективным абсорбентом не только двуокиси углерода, но и сероводорода, органических соединений серы и некоторых других примесей, присутствующих в газовой смеси.

Процесс очистки происходит следующим образом: газ под давлением 1,0-3,0 МПа поступает в теплообменники, где охлаждается обратными потоками очищенного газа и газов десорбции. В теплообменнике газ охлаждается до -3 °С и освобождается от примесей, конденсирующихся при этой температуре. Во втором теплообменнике температура газа снижается до минус 20 – минус 40 °С. Затем газ поступает в абсорбер, где промывается холодным метанолом.

При абсорбции газов метанолом выделяется теплота их растворения, составляющая 4050 кал/моль для CO_2 . В результате температура в верхней части абсорбера поддерживается путем аммиачного охлаждения.

Насыщенный газами метанол из абсорбера поступает в турбину агрегата турбина-насос-мотор, где при снижении давления рекуперируется часть энергии, затрачиваемой на подачу метанола в абсорбер. Из турбины метанол перекачивается в десорбер, где производится ступенчатое

понижение давления. В результате этого происходит охлаждение метанола и высвобождение из него растворенных газов, то есть регенерация абсорбента. В последней стадии десорбера поддерживается вакуум порядка 0,02 МПа. При этом температура метанола снижается до -75 °С.

Выделившиеся в десорбере газы, проходя теплообменники, нагреваются, охлаждая при этом свежий исходный газ, поступающий на очистку. Регенерированный метанол возвращается в цикл абсорбции [11].

1.6. Очистка газов от CO₂ водными растворами аминов

Очистка конвертированного газа от двуокиси углерода раствором амина используется в течение более 60 лет для удаления загрязняющих кислотных газов, обычно H₂S или CO₂, путем абсорбции (формула 1) [11].

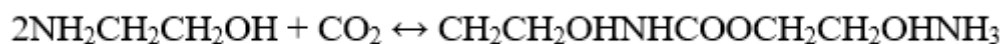


Очистка с помощью амина на агрегате АМ-76 протекает следующими основными способами:

1) Monoэтаноламиновая (МЭА) очистка на агрегате аммиака № 5А.

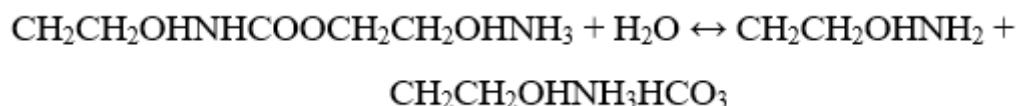
На первой стадии происходит образование карбамата моноэтаноламмония по схеме 1:

Схема 1.



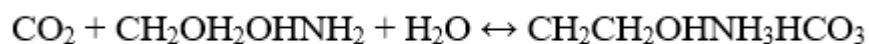
Карбамат подвергается гидролизу по сравнительно медленной реакции, при этом образуется бикарбонат и молекула свободного моноэтаноламина, которая повторно вступает в реакцию (схема 2) [12].

Схема 2.



Суммарная реакция имеет вид:

Схема 3.



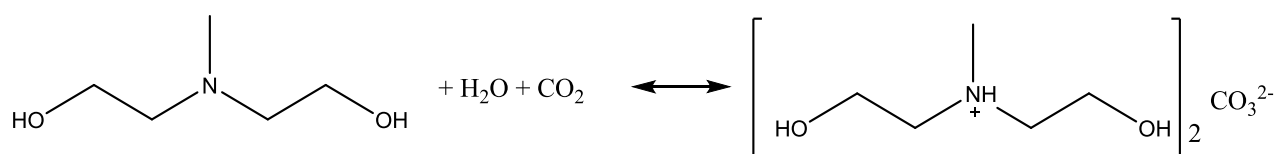
При поглощении диоксида углерода водным раствором МЭА выделяется 66 кДж/моль тепла. Поглотительная способность абсорбента возрастает с понижением температуры и повышением давления. При увеличении температуры и уменьшении давления равновесие реакции сдвигается влево. Подобно растворам аммиака, растворы этаноламинов разрушающе действуют на медь, цинк и их сплавы. Поэтому аппараты и трубы нельзя изготавливать из этих материалов. В кипящих водных растворах моноэтаноламина малоуглеродистые стали тоже подвергаются коррозии под действием CO_2 . Присутствие в растворах МЭА посторонних примесей увеличивает коррозию углеродистой стали. Данные факты требуют применения как можно более чистого МЭА и систематической очистки поглотительного раствора путем его перегонки при наличии щелочи [13].

В настоящее время процесс очистки с помощью моноэтаноламина устарел. Актуальной задачей стало создание нового абсорбента, характеризующегося меньшей термической деструкцией и коррозионной активностью раствора, а также требующего меньших энергозатрат для его декарбонизации. Одним из способов является замена МЭА на МДЭА (метилдиэтаноламин) [14].

2) Очистка метилдиэтаноломином (МДЭА) с активатором на агрегатах аммиака № 6А и 7А основана на следующих основных уравнениях:

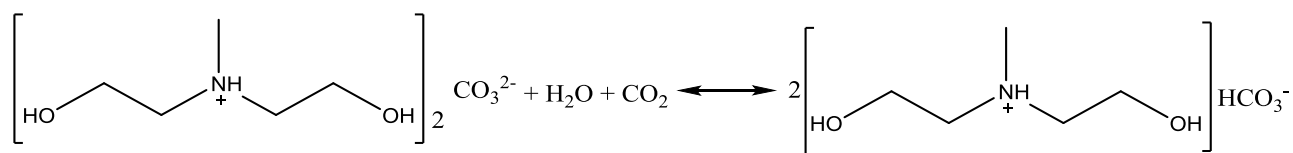
На первой стадии образуется главным образом карбонат метилдиэтаноламмония по схеме 4.

Схема 4.



Вторая стадия абсорбции протекает по схеме 5:

Схема 5.

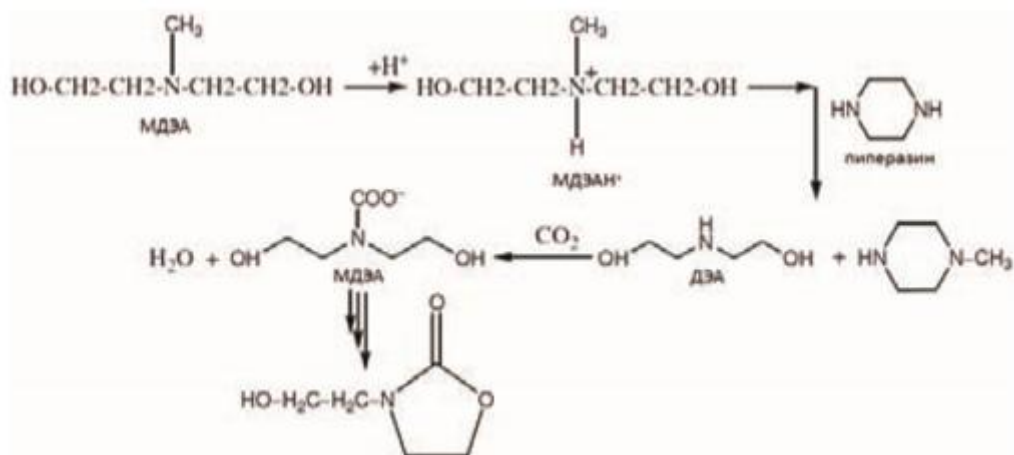


Данные реакции обратимы и при низких и умеренных температурах и повышенном давлении CO_2 в абсорбере реакции идут слева направо, то есть с поглощением диоксида углерода. Если уменьшить давление, то при увеличении температуры в регенераторах-рекуператорах реакции идут в обратном направлении с выделением CO_2 и выделением моноэтаноламина (метилдиэтианоламина) для абсорбции [12].

МДЭА обладает более высокой поглотительной способностью, чем МЭА. Метилдиэтианоламин получают путем взаимодействия оксида этилена и избытка, соответствующего алкиламина при повышенной температуре и давлении, в присутствии воды, применяемой в качестве катализатора и, в том числе, в качестве растворителя [15]. Растворы МДЭА легче регенерируются, скорость коррозии и деградации раствора меньше, чем у МЭА. С другой стороны, кинетика абсорбции CO_2 не обеспечивает требуемую степень очистки синтез-газа. Данный минус возмещают путем добавки различных активаторов, таких как первичные и вторичные алканоламины [16].

МДЭА является самым устойчивым к термической деструкции среди всех алканоламинов. У МДЭА нет атома водорода, присоединенного к азоту, благодаря чему он не способен непосредственно взаимодействовать с углекислым газом с выделением карбамата. Реакция с углекислотой может протекать лишь при растворении CO_2 в воде с образованием бикарбоната. После чего последний взаимодействует с амином. МДЭА способен вступать в реакцию с сероводородом по механизму передачи протона от первичного и вторичного аминов. Механизм разрушения, спровоцированный углекислотой, был изучен Клосманном (схема 6) [16,18].

Схема 6.



Молекула МДЭА деградирует на ТСС, диэтаноламин (ДЭА), метилмоноэтаноламин (ММЭА) и бицин. Бис-(гидроксиэтил)глицин (бицин) является продуктом деградации, образуемым при наличии ДЭА и нестабильных промежуточных соединений. Его относят к классу коррозионных веществ. ММЭА является простым амином, он получается в результате разрушения МДЭА, так как ММЭА – это вторичный амин, способный реагировать с диоксидом углерода, что ухудшает абсорбционную емкость раствора. ДЭА является простым вторичным амином, образующимся из МДЭА и взаимодействующим с углекислотой. Данный факт аналогично способствует снижению абсорбционной емкости раствора [19].

Заданные параметры процесса и высокоинтенсивная конструкция абсорбера позволяют обеспечить высокую степень карбонизации раствора МДЭА. Важным аспектом является протекание процесса абсорбции при минимальном избытке орошения раствора метилдиэтанолamina. Увеличение степени карбонизации метилдиэтанолamina дает возможность уменьшить потребление тепла на регенерацию и снизить циркуляцию раствора в системе.

Очистка проводится раствором метилдиэтанолamina с пиперазином с массовой долей 36-50 % и 4-6 % соответственно, по двухпоточной схеме с регенерацией раствора в регенераторах-рекуператорах. АВС с давлением не более 3 МПа и температурой не более 50 °С подается в абсорбер, орошаемый раствором метилдиэтанолamina с температурой не более 50 °С. Сначала газ

очищается в нижней части абсорбера, где содержание CO_2 становится не более 10 %, после чего газ поступает в верхнюю часть, где очищается до остаточной объемной доли CO_2 не больше 0,03 %. Абсорбционная очистка – это циклический процесс, основополагающими характеристиками которого являются количество циркулирующего растворителя, линейная скорость газа, и соотношение жидкость : газ, расход энергии на регенерацию и циркуляцию газа [12].

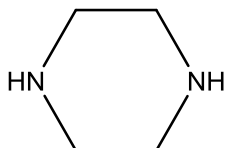


Рисунок 1. Формула пиперазина

Коррозия в установках для очистки алканолaminaми является проблемой для операторов установок и темой для интенсивного изучения [11].

Термостабильные соли амина (ТСС) также участвуют в возникновении коррозии в установках для очистки газа. Кислоты в основном поступают из потока технологического газа, но также могут быть получены путем окисления аминов и других реакций в растворе амина. ТСС также влияют на общую эффективность раствора амина, уменьшая количество протонированного амина. Только протонированный амин будет эффективно поглощать кислые газы. Когда в растворе накапливаются ТСС, необходимо предпринять действия по их устранению [18].

1.7 Очистка газа растворами диизопропиламина

Растворы диизопропиламина (ДИПА) в настоящее время применяются как в водных растворах (до 40 %), так и в смеси с сульфоланом. Сопоставление с растворимостью CO_2 в водных растворах моноэтаноламина такой же концентрации показывает, что растворимость CO_2 в растворах ДИПА в условиях абсорбции близка к растворимости CO_2 в моноэтанолаmine. Так, при 30°C и давлении CO_2 , равном $1,0138 \cdot 10^5$ Па и

$5,07 \cdot 10^5$ Па, растворимость CO_2 в 3,3 Н водном растворе ДИПА равна соответственно 50 и $60 \text{ м}^3/\text{м}^3$, а в 3,3 Н растворе МЭА – $51,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ и $61,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$.

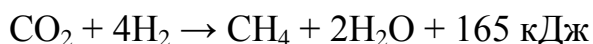
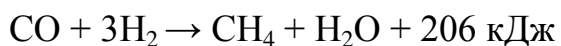
Однако, равновесное давление CO_2 при малых концентрациях и высоких температурах (т.е. в условиях регенерации) над раствором ДИПА существенно выше. Так, при концентрации 0,1 моль углекислого газа на 1 моль амина и 100°C давление CO_2 над раствором ДИПА и МЭА равно $1,33 \cdot 10^4$ Па и $6,66 \cdot 10^2$ Па. Это дает возможность существенно облегчить условия регенерации ДИПА за счет снижения температуры кипения. Кроме того, уменьшаются флегмовые числа. В результате этого уменьшается расход тепла, поверхность теплообмена (благодаря снижению температуры регенерации), а также скорость побочных реакций. Температура кипения растворов ДИПА существенно ниже, чем растворов МЭА.

ДИПА-процесс применяется в основном при очистке газа под давлением от 490 кПа до 2,45 МПа, содержащего до 5,5 % CO_2 и от 0,5 до 15% сероводорода. Процесс ведут в тарельчатом абсорбере с 15-25 тарелками. Концентрация H_2S в очищенном газе от 0,0002 до 0,01 %. Расход тепла составляет $5,44 - 9,65 \text{ МДж}/\text{м}^3$ кислого газа.

Вследствие того, что парциальное давление углекислого газа над раствором ДИПА выше, чем над раствором МЭА, ДИПА регенерируется глубже и при более низкой температуре, чему МЭА. Также при ДИПА-процессе практически отсутствует коррозия аппаратуры, расходы на ремонт составляют 2-3 % первоначальной стоимости оборудования.

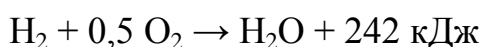
1.8 Метанирование

После очистки от углекислого газа АВС содержит от 0,2 до 0,5 % CO и до 300 млн. долей CO_2 . С целью очистки газа от примесей проводят метанирование, которое протекает по следующим реакциям:



Принципиальные преимущества метанирования состоят в следующем:

1. Для проведения процесса в сырье не требуется вводить дополнительные вещества; в газе, подвергаемом очистке, содержится значительный избыток водорода, что способствует полноте протекания реакции;
2. В подвергаемом очистке газе содержатся CH_4 и H_2O , следовательно, в процессе метанирования газ не загрязняется веществами, не содержащимися в нем до проведения этой стадии;
3. Метанирование позволяет одновременно очистить газ от примеси кислорода по реакции:



Реакция метанирования представляет собой обратную реакцию паровой конверсии метана, константа равновесия определяется уравнением 1 [21].

$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}} \quad (1)$$

Метанирование осуществляется на никелевых катализаторах (нанесенных на оксид алюминия) при 200 – 400 °С и объемной скорости 6000 – 10 000 ч⁻¹ [22].

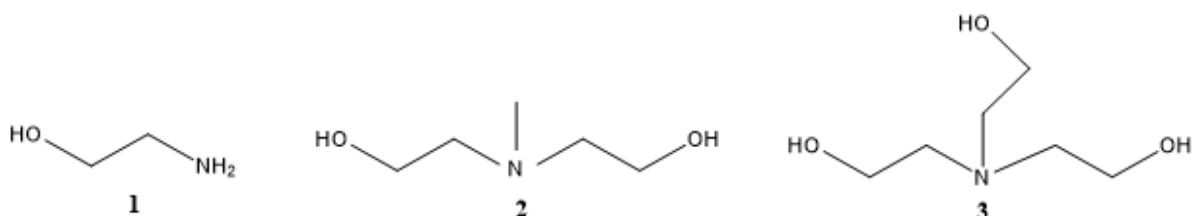
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Очистка конвертированного газа от диоксида углерода

На производстве ПАО «Тольяттиазот» имеется 7 агрегатов очистки конвертированного газа от диоксида углерода, четыре из которых – агрегаты «Chemico» и три – АМ-76 [2].

Для очистки газа от CO_2 используют растворы аминспиртов, обладающих щелочными свойствами и при взаимодействии с кислотами образующих соли. Чаще всего используют водные растворы моноэтаноламина **1** (МЭА), метилдиэтанолamina **2** (МДЭА) и триэтанолamina **3** (ТЭА) (схема 7).

Схема 7.



МЭА является наиболее сильным основанием по сравнению с его описанными выше гомологами. При абсорбции углекислого газа данными растворами происходит образование карбонатов и бикарбонатов. Параллельно может абсорбироваться и H_2S , образуя при этом сульфиды и бисульфиды [14].

На агрегате АМ-76 очистка проводится путем абсорбции CO_2 растворами этаноламинов (МЭА и МДЭА). В результате конвертированный газ очищается до остаточного содержания CO_2 не более 0,03 об. %. Затем насыщенный диоксидом углерода раствор абсорбента направляется на орошение абсорбера, а выделившаяся в результате десорбции фракция CO_2 выдается на переработку потребителям или выбрасывается в атмосферу.

На агрегатах «Chemico» конвертированный газ очищается до остаточного содержания диоксида углерода не более 0,5 % поташным

раствором по методу «Бенфилд». Насыщенный диоксидом углерода раствор поташа направляется на регенерацию. Регенерированный раствор поташа возвращается на орошение абсорбера, а выделенная фракция CO_2 сбрасывается в атмосферу или направляется потребителям.

Очищенный от CO_2 конвертированный газ далее направляется на метанирование [1].

2.2 Характеристика сырья, продуктов и полупродуктов

Исходные материалы и продукты, получаемые в производстве аммиака, относящиеся к токсичным веществам, могут вызывать отравления и профессиональные заболевания. Однако они возможны лишь в тех случаях, когда концентрация токсического вещества в воздухе превышает предельно-допустимую концентрацию (ПДК) [23].

Парогазовая смесь на входе в отделение очистки с помощью МДЭА имеет состав, указанный в таблице 1.

Таблица 1 - Состав парогазовой смеси

Вещество	Содержание в % об.
N_2	19,7 - 20,0
H_2	61,2 – 61,9
CO	0,46 – 0,51
CO_2	17,1 – 17,8
CH_4	0,26 – 0,3
Ar	0,22 – 0,27

Конвертированный газ после очистки от оксидов углерода в дальнейшем идет на стадию метанирования. В таблице 2 приведен состав АВС.

Таблица 2 - Состав парогазовой смеси

Вещество	Содержание в % об.
----------	--------------------

N ₂	23,0 - 24,3
H ₂	74,0 – 76,0
CO	Не более 10 млн. долей
CO ₂	Не более 5 млн. долей
CH ₄	1,4
Ar	0,3

В таблице 3 приведено допустимое содержание различных примесей в азотоводородной смеси (в об. %) [24].

Таблица 3 - Допустимое содержание примесей в азотоводородной смеси

Вещество	Допустимое количество (об. %)
Окись углерода	0,001 - 0,002
Двуокись углерода	0,005
Кислород	0,001 - 0,002
Метан	0,2 - 0,5

В производстве аммиака используют и получают в основном газообразные или легкоиспаряющиеся вещества. Водород, двуокись углерода и азот принадлежат к классу удушающих газов.

Содержащийся в АВС водород – при нормальных условиях газ без цвета и запаха. Он легко воспламеняется в воздухе и кислороде, горит бледным голубоватым пламенем, плохо растворяется в воде. Смесь водорода с кислородом способна взрываться при содержании в ней от 4,1 до 96 % (об.) водорода, а смесь с воздухом – при содержании водорода от 4 до 75 % (об.). Температура самовоспламенения – 510 °С, температура кипения – 252,8 °С. Молекулярная масса 2,016 г/моль, плотность – 0,0899 кг/м³, растворимость в воде незначительная. Токсического действия на организм человека водород не оказывает и лишь при больших концентрациях может вызывать удушье вследствие уменьшения концентрации кислорода в воздухе.

Азот (N_2) – бесцветный газ, без запаха, мало растворим в воде. Молекулярная масса составляет 17,03 г/моль. Жидкий азот кипит при температуре $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при температуре $-210\text{ }^{\circ}\text{C}$ затвердевает, образуя снегообразную массу. Аналогично водороду азот не токсичен, но при высоком содержании в воздухе способен вызывать удушье.

Метан (CH_4) – бесцветный газ, без запаха и вкуса. Молекулярная масса – 16,04 г/моль, плотность – $0,72\text{ кг/м}^3$ при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 760 мм рт.ст. Температура кипения составляет $-161,58\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура плавления $-182,49\text{ }^{\circ}\text{C}$. В воде не растворим. Метан не ядовит, однако, при высоких концентрациях оказывает наркотическое действие и может вызывать удушье. В процессе его переработки образуются попутные газы, которыми являются окись и двуокись углерода, входящие в состав АВС.

Моноокись углерода (CO) (угарный газ) – горючий бесцветный газ, без запаха. Молекулярная масса – 28,01 г/моль, плотность по воздуху – 0,967, температура кипения – $191,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура плавления – $205\text{ }^{\circ}\text{C}$, слабо растворим в воде, почти не поглощается активным углем. Угарный газ образует с гемоглобином крови стойкое соединение – карбоксигемоглобин, который не способен поддерживать кислородный обмен в тканях, вследствие чего происходит кислородное голодание. CO постепенно удаляется из организма с выдыхаемым воздухом.

Двуокись углерода (CO_2) (углекислый газ) – газ без цвета и запаха, тяжелее воздуха, не горюч, не взрывоопасен, не ядовит. При $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 3,6 МПа газ сгущается в бесцветную жидкость, а при сильном охлаждении застывает в снегоподобную массу белого цвета. При температуре $56,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 0,52 МПа двуокись углерода находится во всех трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Двуокись углерода хорошо растворяется в воде. При нормальных условиях в 1 объеме воды растворяется 1,84 объема CO_2 . С повышением давления растворимость двуокиси углерода в воде пропорционально увеличивается.

Кислород (O₂) – бесцветный газ, не горит, но активно поддерживает горение. С горючими газами, парами горючих жидкостей и пылью способен образовывать взрывоопасные смеси в широком интервале концентраций.

Моноэтаноламин (МЭА) – прозрачная, бесцветная, маслянистая, несколько вязкая жидкость, содержание МЭА должно быть не менее 98,0 %. Плотность 1016,1 кг/м³, температура плавления 10,5 °С, температура кипения 171 °С, плотность пара по воздуху 2,1, температура вспышки – 120 °С, температура самовоспламенения 450 °С. Моноэтаноламин токсичен, действует на центральную нервную систему [23, 25].

Метилдиэтанолламин (МДЭА) – прозрачная жидкость без механических включений с аминным запахом. Содержание МДЭА в растворе – 80-85 % (вес.) удельный вес – (1,035 ± 0,040). Молекулярный вес – 119,2, Основные свойства МДЭА приведены в таблице 4 [12, 26-28].

Таблица 4 – Физические свойства МДЭА

Показатели	Значение
Плотность, при температуре 20 °С, г/см ³	1,03
Температура кипения, °С	231
Температура замерзания, °С	-2,1
Давление насыщенных паров при 20 °С, Па	1,3
Теплота реакции с СО ₂ , кДж/кг	1340
Удельная теплоемкость раствора при 80 °С, кДж/(кг К)	1,71
Предпочтительное содержание аминов в применяемом растворе, %	30-50
Поглотительная емкость раствора, м ³ /м ³	60
Растворяемость в воде при 20 °С, % мас	Полная

В растворе МДЭА присутствует такое важное вещество как пиперазин, играющий роль активатора. Он представляет собой бесцветные твердые гигроскопичные кристаллы с типичным запахом аминов, является легко

растворимым сильным основанием, дающим хорошо кристаллизующиеся соли. $T_{пл} = 104\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 145\text{ }^{\circ}\text{C}$ [29].

2.3 Описание системы аминовой очистки газов

Очистка конвертированного газа от диоксида углерода осуществляется с помощью раствора метилдиэтанолamina концентрацией 40-50 % по схеме с отдельными потоками (двухпоточная) раствора в регенераторах-рекуператорах.

Конвертированный газ проходит сепаратор-влагоотделитель и под давлением не более 2,8 МПа и температурой не выше 50 °С смесь поступает в абсорбер 1. Абсорбер при этом орошается раствором МДЭА, нагретым до температуры 46-60 °С.

Поглощение углекислого газа протекает в вертикальном цилиндрическом аппарате (абсорбер 1) на насадке из ситчатых тарелок с высокими барботажными слоями жидкости. В соответствии с принятой двухпоточной схемой абсорбер разделен на две секции: нижнюю и верхнюю. Первоначально конвертированный газ, с содержанием примерно 19 % углекислого газа, проходит в нижнюю часть аппарата, после чего движется в верхнюю, где происходит удаление CO_2 содержания, не превышающего 0,03 %.

Затем из верхней секции очищенный газ проходит колпачковые тарелки, орошаемые флегмой, сепарирующее устройство и брызгоотделитель, применяемый для сокращения уноса раствора с газом. Очищенная АВС далее поступает на метанирование.

Верхняя секция абсорбера предусмотрена для тонкой очистки газа. Она орошается глубоко регенерированным раствором II потока. Из нее раствор поступает в нижнюю, где соединяется с грубо регенерированным раствором МДЭА, который подходит на орошение абсорбера. МДЭА поступает из регенератора с первым потоком. Нижняя часть абсорбера

предусмотрена для грубой очистки. Потребление раствора МДЭА устанавливается автоматически.

Насыщенный раствор выходит из нижней части абсорбера с содержанием углекислого газа 98-104 г/л и при температуре 47-65 °С разделяется на два потока и также поступает на регенерацию.

Регенерация протекает в 2-х одновременно функционирующих регенераторах-рекуператорах 2а и 2б, соединенных уравнительными коллекторами по парогазовой смеси и раствору, с распределением по 50 % насыщенного раствора на каждый.

Чтобы насыщенный раствор равномерно распределился в регенераторах-рекуператорах, предусмотрены симметричные трубопроводы. Равномерное распределение насыщенного раствора поддерживается благодаря дроссельным шайбам, расположенным перед электрозадвижками. Электрозадвижками и диафрагмами осуществляется регулирование насыщенного раствора, а ручными задвижками и диафрагмами управляется регенерированный раствор.

Регенераторы-рекуператоры 2 а,б, аналогично абсорберу, тоже сепарированы на две секции: верхнюю и нижнюю. В верхней секции (тарелки № 10-31) на ситчатых тарелках № 12-30 находятся U-образные теплообменные элементы, происходит десорбция насыщенного МДЭА раствора за счет тепла парогазовой смеси, поступающей из нижней секции аппарата. Здесь протекает передача тепла от горячего регенерированного раствора МДЭА насыщенному раствору. В данной части регенератора-рекуператора углекислый газ десорбируется из насыщенного раствора до содержания 32-56 г/л (агрегат 7А) за счет парогазовой смеси, поступающей из нижней секции аппарата и тепла регенерированного раствора обоих потоков, которое подается через встроенные теплообменники. После этого раствор в регенераторах-рекуператорах делится на два примерно одинаковых потока.

Первый поток – грубо регенерированный с температурой 90-100 °С и содержанием CO₂ не более 47 г/л (агрегат 7А) выходит из верхней части регенератора-рекуператора, поступает в межтрубное пространство теплообменников, где отдает свое тепло насыщенному раствору. Он объединяется от двух аппаратов в коллекторе. Насосом 11 раствор перекачивается через встроенные элементы регенераторов-рекуператоров по тарелкам снизу-вверх и охлаждается до температуры 60-90 °С.

Грубо регенерированный раствор I потока насосом через воздушный холодильник 7 и водяной теплообменник 7а с доохлаждением до 35-42 °С за счет оборотной воды, поступающей с ВОЦ-2 (агрегат 7А), подается на орошение нижней части абсорбера. Сначала регенерированный раствор поступает в емкость 17, откуда насосом 9а подается на орошение нижней части абсорбера. Уровень в емкости контролируется автоматически.

Второй поток двигается в нижнюю часть (тарелки 1-9) сквозь переливные устройства регенератора-рекуператора 2 а,б для более глубокой регенерации. Окончательное удаление углекислого газа достигается при кипячении раствора в выносных газовых кипятильниках 3 а,б и паровом кипятильнике 4 до содержания газа 8-12 г/л.

Глубоко регенерированный второй поток выводится с температурой 110-125 °С из нижней секции регенераторов-рекуператоров, объединяется в коллекторе от двух аппаратов и насосом 10 прокачивается через встроенные теплообменные элементы регенераторов-рекуператоров 2 а,б, где аналогично первому потоку охлаждается до 60-90 °С.

Дальнейшее снижение температуры регенерированного раствора II потока протекает в воздушном холодильнике 6 с доохлаждением до 35-42 °С в теплообменниках 6а за счет оборотной воды, подаваемой с ВОЦ-2 (агрегат 7А).

После чего регенерированный раствор подается в емкость 13, откуда он поступает на орошение верхней секции абсорбера с помощью насоса 8а. Уровень в емкости поддерживается автоматически. Температурный режим,

давление, уровень и сопротивление регенераторов-рекуператоров контролируется в ЦПУ с постоянной регистрацией.

Для поддержания баланса влаги в системе очистки автоматически регулируется постоянная подпитка конденсатом с коррекцией по уровню в регенераторах рекуператорах. Также предусмотрено автоматическое включение резервных насосов при неисправности рабочих.

Требуемое на регенерацию тепло подается раствору с горячей конвертированной парогазовой смесью, которая идет из агрегата конверсии с температурой не больше 180 °С в газовые кипятильники 3 а,б.

Недостающее количество тепла поступает через паровой кипятильник 4, в который поступает пар с давлением не больше 0,7 МПа после увлажнения с температурой 170-180 °С.

Парогазовая смесь после газовых кипятильников 3 а,б поступает через сепаратор 5 для отделения конденсата от газа и затем идет в теплоиспользующую абсорбционно-холодильную установку с температурой не ниже 140 °С.

В сепараторе 5 поддерживается постоянный уровень специально предназначенным для этого регулятором уровня. Газовый конденсат после сепаратора движется в коллектор газового конденсата.

На агрегате 7А конденсат после парового кипятильника 4 проходит сквозь отделитель парового конденсата 12 и направляется в расширительный бак пара вторичного вскипания 18. Образовавшийся пар давлением не выше 0,1 МПа подается на деаэрактор, а конденсат с температурой не выше 120 °С подается в подогреватель питательной воды, после чего на установку приготовления питательной воды. Отвод конденсата из отделителей 12 и бака вторичного вскипания 18 поддерживается автоматически регуляторами уровня.

Газы десорбции выводятся из каждого регенератора-рекуператора двумя потоками: «чистой» и «грязной» фракцией. «Чистая фракция», которая составляет до 85 % от общего количества CO₂ выводится из регенератора-

рекуператора ниже точки ввода насыщенного раствора с тарелки № 29 проходит через выносной сепаратор 23, где отделяются брызги МДЭА, охлаждается до температуры не выше 45 °С и к потребителю или поступает на выхлоп в атмосферу.

«Грязная» фракция – оставшаяся часть CO_2 с содержанием горючих не более 5 % проходит в верхней части регенератора-рекуператора колпачковые тарелки, орошаемые флегмой, встроенный сепаратор и выводится из регенератора-рекуператора. Затем температура «грязной фракции» снижается до температуры, не превышающей 45 °С и выбрасывается в атмосферу.

Контроль за процессом отдувки ведется по сопротивлению двух верхних тарелок в регенераторах-рекуператорах. Количество горючих в «чистой» фракции CO_2 контролируется автоматическими газоанализаторами.

На агрегате аммиака 7А для очистки рабочего раствора МДЭА от примесей (продуктов разложения, окисления, осмоления и неорганических примесей), вызывающих коррозию и эрозию аппаратуры, установлены 6 фильтров – 4 механических и 2 угольных (21, 22). Два механических фильтра, установленные перед угольными, устраняют частицы размером больше 10 мкм. Еще два механических фильтра, установленных после угольных, предусмотрены для удаления механических примесей размером более 5 мкм. Для очистки от продуктов разложения раствор МДЭА из емкости 17 поступает на всас насоса, после чего движется в один из механических фильтров для очистки от механических примесей. Перепад давления на механических фильтрах должен быть не выше 0,5 кгс/см², он измеряется перепадаметрами. Затем раствор отправляется на угольные фильтры, предусмотренные для удаления продуктов разложения, с расходом не более 50 м³/час. Перепад на угольных фильтрах не должен быть выше 1,5 кгс/см². Очищенный от продуктов разложения раствор после угольных фильтров поступает на механические, в которых происходит удаление угольной пыли. Перепад на фильтрах измеряется перепадаметрами и должен быть не выше 0,5 кгс/см². Раствор МДЭА, пройдя очистку от механических

примесей и продуктов разложения, поступает под зеркало жидкости в емкость 17. В процессе очистки раствора МДЭА следует контролировать перепады на механических фильтрах, отключая их для чистки. При чистке фильтров включаются резервные. После отработки угольной насадки по результатам аналитического контроля, угольный фильтр отключают на перегрузку.

Все емкости с МДЭА-раствором находятся под буферным азотом с давлением не более $0,05 \text{ кгс/см}^2$, поступающим из сети азота (99,98 % об.) после регулятора. Буферный азот предохраняет раствор МДЭА от окисления при контакте с кислородом воздуха [12].

2.4 Проблемы применения угольных фильтров

Было проведено обследование работы системы очистки конвертированного газа от CO_2 агрегата аммиака № 7.

Во время обследования выявлены следующие отклонения от норм технологического регламента:

- 1) Сопротивление регенераторов составляет $1,18/1,25 \text{ кгс/см}^2$;
- 2) Расход на регенерацию глубоко регенерированного раствора МДЭА составляет $750 \text{ м}^3/\text{час}$;
- 3) Расход на орошение абсорбера раствора МДЭА 1-го и 2-го потоков составляет $625/627 \text{ м}^3/\text{час}$.

Мольное соотношение глубоко регенерированного потока выше нормы, что может быть связано с высокой нагрузкой по природному газу, высоким расходом потока и уменьшением времени контакта газ-жидкость.

Увеличение гидравлического сопротивления регенератора связано с рядом причин: увеличение нагрузок по газу и жидкости выше норм технологического регламента, внутренние механические повреждения аппарата, изменение вспенивания раствора. Время оседания пены по грубо регенерированному и глубокорегенерированному потокам увеличилось в сравнении с насыщенным раствором.

По результатам анализов содержание пиперазина в растворе МДЭА ниже нормы технологического регламента. Снижение концентрации метилдиэтанолamina ниже 36 % и пиперазина ниже 4 % приводит к увеличению коррозионной активности, а также к увеличению скорости деградации раствора. Уменьшение концентрации активатора приводит к снижению емкости раствора, и как следствие, к увеличению объема циркуляции в системе.

В растворе метилдиэтанолamina находится значительное количество коррозионно-активных веществ (смолы, муравьиной кислоты), которые способствуют увеличению вспениваемости раствора и ускорению процесса деградации.

Фильтрация через угольный фильтр со свежей загрузкой активированного угля позволяет снизить концентрацию коррозионно-активных веществ (смолы и муравьиной кислоты), а также соединений железа.

Из всего вышесказанного можно сделать следующие выводы:

- 1) При использовании угольных фильтров снижается концентрация пиперазина в системе ниже нормы технологического регламента;
- 2) В растворе МДЭА содержится высокое количество коррозионно-активных веществ;
- 3) Угольные фильтры не сорбируют загрязняющие вещества.

В связи с вышеуказанными причинами угольные фильтры были отключены и на сегодняшний день они не функционируют.

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Расчет материального баланса абсорбера

Исходные данные для расчета принимаем в соответствии с регламентом агрегата №7 ПАО «Тольяттиазот».

Объем конвертированного газа – 276500 м³/ч;

Состав газа в % об.: Н₂ – 60,98; N₂ – 20,55; CO₂ – 17,66; CO – 0,22; CH₄ – 0,2; Ar – 0,35.

Концентрация раствора МДЭА – 42 % масс.

Количество диоксида углерода в очищенном газе – 0,005 % (об.)

Схема материальных потоков процесса представлена на рис. 2.

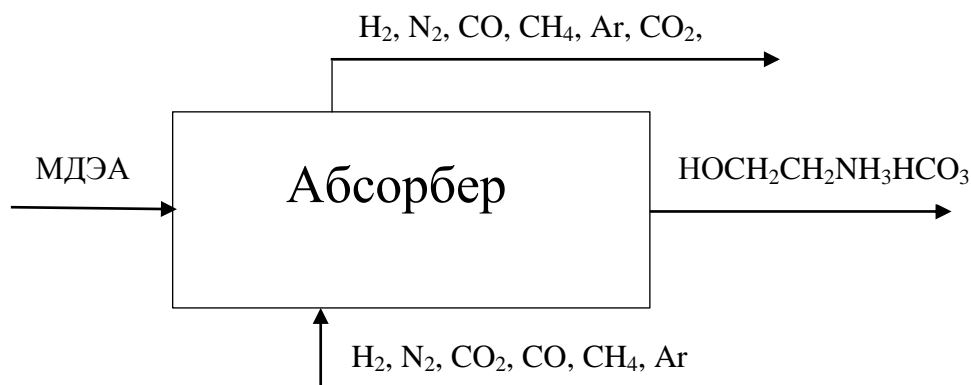


Рисунок 2. – Материальные потоки абсорбера очистки газа

Объемный расход компонентов газа вычисляется по формуле

$$V_i = V \cdot Q, \quad (3.1.1)$$

где V – содержание компонента конвертированного газа, % об.;

Q - часовая производительность по сухому газу, м³/ч.

$$V_{H_2} = \frac{276500 \cdot 60,97}{100} = 168609,7 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$V_{N_2} = \frac{276500 \cdot 20,55}{100} = 56820,75 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$V_{CO_2} = \frac{276500 \cdot 17,66}{100} = 48829,90 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$V_{CO} = \frac{276500 \cdot 0,22}{100} = 608,30 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$V_{Ar} = \frac{276500 \cdot 0,35}{100} = 967,75 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$V_{CH_4} = \frac{276500 \cdot 0,25}{100} = 691,25 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Содержание водяных паров на входе в абсорбер.

При 45°С давление насыщенного водяного пара составляет 0,01МПа [1]

Объемная доля водяного пара на входе в абсорбер составляет:

$$2,6 \text{ МПа} \quad - \quad 100\%$$

$$0,01 \text{ МПа} \quad - \quad x \%$$

$$x = 0,385 \% \text{ об.}$$

Тогда объемный расход водяного пара на входе в абсорбер составляет:
276521,65 м³ сухого газа составляет (100 – 0,385) %

$$v_{H_2O}^{\circ} \text{ м}^3 \text{ водяного пара} \quad - \quad 0,385 \%$$

$$v_{H_2O(n)}^{\circ} = 1068,75 \text{ м}^3$$

Массовый расход компонентов конвертированного газа вычисляют по формуле

$$m_i = \frac{V_i \cdot M}{V_m}, \quad (3.1.2)$$

где V_i - объем газа, м³;

M – молярная масса газа, кг/ кмоль;

V_m – молярный объем идеального газа при н.у., м³/ кмоль.

$$m_{H_2} = \frac{168609,7 \cdot 2}{22,4} = 15054,44 \text{ кг/ч};$$

$$m_{N_2} = \frac{56820,75 \cdot 28}{22,4} = 71025,94 \text{ кг/ч};$$

$$m_{CO_2} = \frac{48829,90 \cdot 44}{22,4} = 95915,88 \text{ кг/ч};$$

$$m_{CO} = \frac{608,30 \cdot 28}{22,4} = 760,37 \text{ кг/ч};$$

$$m_{Ar} = \frac{967,75 \cdot 40}{22,4} = 1728,12 \text{ кг/ч};$$

$$m_{CH_4} = \frac{691,25 \cdot 16}{22,4} = 493,75 \text{ кг/ч.}$$

Расход и состав газового потока, поступающего в абсорбер, в расчете на часовую производительность по сухому газу представлен в таблице 5.

Объемный расход CO_2 , содержащегося в конвертированном газе после очистки. Обозначим за x – объемный расход CO_2 , содержащегося в конвертированном газе после очистки. Тогда объемный расход поглотившегося CO_2 равен:

$$(V_{CO_2} - x) = (48829,90 - x)$$

Таблица 5 - Расход и состав газового потока на входе в абсорбер

Компонент	Масса, кг/ч	Объем, м ³ /ч	в пересчете на сухой газ, об.%	об.%
CO ₂	95915,88	48829,90	17,59	17,48
H ₂	15054,44	168609,70	61,16	61,15
N ₂	71025,94	56820,75	20,46	20,2
Ar	1728,12	967,75	0,34	0,34
CO	760,37	608,30	0,21	0,21
CH ₄	493,75	691,25	0,24	0,24
H ₂ O _(п)	855	1068,75	-	0,38
Всего	185833,50	277590,40	100	100

С учетом остаточного содержания CO_2 в конвертированном очищенном газе (0,5 об.% от общего объема сухого газа, выходящего из абсорбера)

$$V_{\text{сух}} - V'_{CO_2} - x \cdot 0,005 = x$$

$$[276521,65 - 48829,90 + x] \cdot 0,005 = x$$

$$227691,75 + x \cdot 0,005 = x$$

$$V_{CO_2} = x = 1144,18 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{CO_2} = \frac{1144,18 \cdot 44}{22,4} = 2247,50 \text{ кг/ч};$$

Объемный расход сухого газа на выходе из абсорбера по уравнению:

$$V_{\text{сух}} = V_{CO_2} + V_{H_2} + V_{N_2} + V_{CH_4} + V_{CO} + V_{Ar}, \quad (3.1.3)$$

$$V_{\text{сух}} = 1144,18 + 168609,70 + 56820,75 + 691,25 + 608,30 + 967,75$$

$$= 228841,93 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Состав конвертированного газа, выходящего из абсорбера, в расчете на часовую производительность по сухому газу представлен в таблице 6.

Таблица 6 - Расход и состав газового потока на выходе из абсорбера

Компонент	Масса, кг/ч	Объем, м ³ /ч	в пересчете на сухой газ, об. %	об.%
CO ₂	2247,50	1144,18	0,49	0,49
H ₂	15054,44	168609,70	73,83	73,46
N ₂	71025,94	56820,75	24,71	24,62
Ar	1728,12	967,75	0,41	0,41
CO	760,37	608,30	0,26	0,26
CH ₄	493,75	691,25	0,3	0,3
Всего	92165,12	229910,68	100	100

Объемный расход CO₂, поглотившегося раствором МДЭА в верхней и нижней секциях абсорбера, определим по формуле:

$$V_{CO_2}^{\text{погл}} = V_{CO_2} - V_{CO_2}^0, \quad (3.1.4)$$

$$V_{CO_2}^{\text{погл}} = 48829,90 - 1144,18 = 47685,72 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Количество CO₂, поглотившегося раствором МДЭА в обеих секциях абсорбера, находим по формуле:

$$n_{CO_2}^{погл} = \frac{V_{CO_2}^{погл}}{V_m}, \quad (3.1.5)$$

$$n_{CO_2}^{погл} = \frac{47685,72}{22,4} = 2128,82 \text{ кмоль/ч}$$

Массовый расход CO_2 , поглотившегося раствором МДЭА в обеих секциях абсорбера:

$$m_{CO_2}^{погл} = \frac{47685,72 \cdot 44}{22,4} = 93668,38 \text{ кг/ч}$$

Объемный расход оставшегося CO_2 в конвертированном газе после прохождения нижней секции абсорбера:

Принять за x – объемный расход CO_2 , содержащегося в конвертированном газе после прохождения нижней секции абсорбера, Тогда объемный расход поглотившего CO_2 равен $(V_{CO_2}^0 - x)$, т.е. $(48829,90 - x)$. С учетом содержания CO_2 в конвертированном газе после прохождения нижней секции абсорбера (1% от общего объема сухого газа, выходящего из абсорбера) составим уравнение:

$$V_{сух} - V_{CO_2}^0 - x \cdot 0,01 = x$$

$$[276521,65 - 48829,90 + x] \cdot 0,01 = x$$

$$x = V_{CO_2}^{об} = 2299,92 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{CO_2}^{об} = \frac{2299,92 \cdot 44}{22,4} = 4517,69 \text{ кг/ч}$$

Объемный расход поглощенного CO_2 в нижней секции абсорбера:

$$V_{погл. н.} = V_{CO_2}^0 - V_{CO_2}^{об}, \quad (3.1.6)$$

$$V_{CO_2}^{погл. н.} = 47685,72 - 2299,92 = 45385,80 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Количество поглощенного CO_2 в нижней секции абсорбера:

$$n_{CO_2}^{погл. н.} = \frac{V_{CO_2}^{погл. н.}}{V_m} \quad (3.1.7)$$

$$n_{CO_2}^{погл. н.} = \frac{45385,80}{22,4} = 2026,15 \text{ кмоль/ч}$$

Массовый расход поглощенного CO_2 в нижней секции абсорбера:

$$m_{CO_2}^{\text{погл.н.}} = \frac{45385,80 \cdot 44}{22,4} = 89150,67 \text{ кг/ч}$$

Количество поглощенного CO_2 в верхней секции абсорбера:

$$V_{CO_2}^{\text{погл.в.}} = V_{CO_2}^{0в} - V_{CO_2}, \quad (3.1.8)$$

$$V_{CO_2}^{\text{погл.в.}} = 2299,92 - 1144,18 = 1155,74 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Количество поглощенного CO_2 в верхней секции абсорбера:

$$n_{CO_2}^{\text{погл.в.}} = \frac{1155,74}{22,4} = 51,6 \text{ кмоль/ч}$$

Массовый расход поглощенного CO_2 в верхней секции абсорбера:

$$m_{CO_2}^{\text{погл.в.}} = \frac{1155,74 \cdot 44}{22,4} = 2270,2 \text{ кг/ч}$$

Количество 100% метилдиэтанолamina, необходимое для поглощения 2026,15 кмоль/ч CO_2 .



На поглощение 1 кмоль CO_2 необходимо затратить 1 кмоль метилдиэтанолamina $n_{CO_2}^{\text{погл.}} = n_{\text{МДЭА}} = 2026,15 \text{ кмоль/ч}$. Тогда массовый расход чистого МДЭА:

$$m_{\text{МДЭА}}^{\text{чис}} = n_{\text{МДЭА}} \cdot M_{\text{МДЭА}} = 2026,15 \text{ кмоль/ч} \cdot 119 \text{ кг/кмоль} = 241111,85 \text{ кг/ч}$$

Конвертированный газ очищается по двухпоточной схеме с регенерацией раствора в двух регенераторах. Найдем массовый расход МДЭА, находящегося в избытке:

$$m_{\text{МДЭА}}^{\text{изб}} = m_{\text{МДЭА}}^{\text{н}} - m_{\text{МДЭА}}^{\text{нас}}, \quad (3.1.10)$$

где $m_{\text{МДЭА}}^{\text{н}}$ – массовый расход МДЭА, поступающего в регенератор после абсорбера;

$m_{\text{МДЭА}}^{\text{нас}}$ – массовый расход МДЭА, насыщенного CO_2 .

$$m_{\text{МДЭА}}^{\text{изб}} = 509504,47 - 241111,85 = 268392,62 \text{ кг/ч}$$

В результате грубой регенерации концентрация CO_2 в растворе снизится с 80 г/дм^3 до 20 г/дм^3 . Тогда в первом (грубо регенерированном) потоке содержится CO_2 :

Составим уравнение, обозначив за X объемный расход чистого МДЭА в дм^3

$$\frac{93668380 \frac{\text{г}}{\text{ч}} \text{CO}_2}{X \frac{\text{дм}^3}{\text{ч}} \cdot \frac{100}{40}} = 80 \text{ г/дм}^3$$

$$V_{\text{МДЭА}} = X = 468341,9 \frac{\text{дм}^3}{\text{ч}} \text{ или } 468,34 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$\rho_{\text{МДЭА}} = 1313,28 - 0,7318 \cdot (273 + 35) = 1087,89 \text{ кг/м}^3 [13]$$

$$m_{\text{МДЭА}}^{\text{к}} = V \cdot \rho = 468,34 \text{ м}^3/\text{ч} \cdot 1087,89 \text{ кг/м}^3 = 509504,47 \text{ кг/ч}$$

что соответствует степени карбонизации:

$$\alpha = \frac{93668,38 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \text{CO}_2}{44 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} \text{CO}_2} \div \frac{509504,47 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \text{МДЭА}}{119 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} \text{МДЭА}} = 0,497$$

Далее раствор в каждом регенераторе делится на 2 приблизительно равных потока. Первый поток – грубо регенерированный – подается на орошение нижней секции абсорбера. Второй поток поступает в нижнюю секцию регенератора для более глубокой регенерации (до содержания CO_2 3 г/дм^3) и подается на орошение верхней секции абсорбера.

Массовый расход МДЭА, поступающий в регенератор после абсорбера:

$$m_{\text{МДЭА}}^{\text{к}} = 509504,47 \text{ кг/ч}$$

Из него насыщено диоксидом углерода $m_{\text{МДЭА}}^{\text{нас}} = 268392,62 \text{ кг/ч}$ МДЭА, а избыток составит:

$$m_{\text{МДЭА}}^{\text{изб}} = 509504,47 - 268392,62 = 241111,85 \text{ кг/ч}$$

В результате грубой регенерации концентрация CO_2 в растворе снизится с 80 г/дм^3 до 20 г/дм^3 . Тогда в грубо регенерированном потоке содержится CO_2 :

$$\begin{array}{l} 93668,38 \text{ кг/ч CO}_2 \quad \square \quad 80 \text{ г/дм}^3 \\ m_{\text{CO}_2}^{\text{ост. I}} \quad \square \quad 20 \text{ г/дм}^3 \\ m_{\text{CO}_2}^{\text{ост. I}} = 23417,1 \text{ кг/ч} \end{array}$$

что соответствует степени карбонизации:

$$93668,38 \text{ кг/ч CO}_2 \square 0,497 \text{ моль CO}_2/\text{моль МДЭА}$$

$$23417,1 \text{ кг/ч CO}_2 \quad \square \quad \alpha$$

$$\alpha = 0,124 \text{ моль CO}_2 / \text{моль МДЭА}$$

Значит, отдается $m_{\text{CO}_2}^{\text{отд}} = 93668,38 - 23417,1 = 70251,28 \text{ кг/ч}$

$$V_{\text{CO}_2}^{\text{отд}} = \frac{70251,28 \cdot 22,4}{44} = 35764,29 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

Массовый расход МДЭА и CO_2 после грубой регенерации составит по формуле:

$$m^{\text{гр}} = m_{\text{МДЭА}}^{\text{н}} + m_{\text{CO}_2}^{\text{ост}} \quad (3.1.11)$$

$$m^{\text{гр}} = 509504,47 + 23417,1 = 532921,57 \text{ кг/ч}$$

Массовый расход разделяется на два приблизительно равных потока.

$$m^{\text{I}} = m^{\text{II}} = \frac{532921,57}{2} = 266460,785 \text{ кг/ч}$$

Количество CO_2 , распределившегося по потокам:

$$m_{\text{CO}_2}^{\text{I}} = m_{\text{CO}_2}^{\text{II}} = \frac{23417,1}{2} = 11708,55 \text{ кг/ч}$$

Количество МДЭА, распределившееся по потокам:

$$m_{\text{МДЭА}}^{\text{I}} = m_{\text{МДЭА}}^{\text{II}} = \frac{509504,47}{2} = 254752,24 \text{ кг/ч}$$

$$V_{\text{МДЭА}}^{\text{I}} = \frac{m_{\text{МДЭА}}}{\rho_{\text{МДЭА}}^{50}} = \frac{254752,24}{1087,89} = 234,1 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

После глубокой регенерации степень карбонизации снижается с 20 до 3 г/дм³. Тогда в (глубоко регенерированном) потоке содержится CO_2 :

$$11708,55 \text{ кг/ч CO}_2 \quad \square \quad 20 \text{ г/дм}^3$$

$$m_{\text{CO}_2}^{\text{ост. II}} \text{ кг/ч} \quad \square \quad 3 \text{ г/дм}^3$$

$$m_{\text{CO}_2}^{\text{ост. II}} = 1759,28 \text{ кг/ч}$$

что соответствует степени карбонизации:

$$11708,55 \text{ кг/ч CO}_2 \quad \square \quad 0,124 \text{ моль CO}_2 / \text{моль МДЭА}$$

$$1759,28 \text{ кг/ч} \quad \square \quad \alpha \text{ моль CO}_2 / \text{моль МДЭА}$$

$$\alpha = 0,019 \text{ моль CO}_2 / \text{моль МДЭА}$$

Значит, отдается $m_{\text{CO}_2}^{\text{отд. II}} = 11708,55 - 1759,28 = 9949,27 \text{ кг/ч}$

$$V_{CO_2}^{отд. II} = \frac{9949,27 \cdot 22,4}{44} = 5065,08 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Расчет верхней секции абсорбера

Количество чистого МДЭА, необходимого для поглощения 51,6 кмоль/ч CO_2 .

Из уравнения следует, что на поглощение 1 кмоль/ч CO_2 необходимо затратить 1 кмоль/ч МДЭА, то есть $n^{погл}(CO_2) = n_{МДЭА} = 51,6$ кмоль/ч. Тогда масса чистого МДЭА:

$$m^{чис}_{МДЭА} = n_{МДЭА} \cdot M_{МДЭА} = 51,6 \text{ кмоль/ч} \cdot 119 \text{ кг/кмоль} = 6140,4 \text{ кг/ч}$$

Глубоко регенерированный раствор, пройдя верхнюю секцию абсорбера насыщается CO_2 до 80 г/дм³ МДЭА.

Составим уравнение, обозначив за X объем чистого МДЭА в дм³/ч:

$$\frac{6140400 \frac{\text{г}}{\text{ч}} CO_2}{X \frac{\text{дм}^3}{\text{ч}} \cdot \frac{100}{40}} = 80 \text{ г/дм}^3$$

$$V_{МДЭА} = x = 30702 \text{ дм}^3/\text{ч} \text{ или } 30,7 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Массовый расход чистого МДЭА:

$$m_{МДЭА}^k = V \cdot \rho = 30,7 \text{ м}^3/\text{ч} \cdot 1087,89 \frac{\text{кг}^3}{\text{м}} = 33398,22 \text{ кг/ч}$$

$\rho_{МДЭА} = 1087,89 \text{ кг/м}^3$ - плотность безводного МДЭА при температуре 50⁰С [26]

что соответствует степени карбонизации:

$$\alpha = \frac{6140,4 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} CO_2}{44 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} CO_2} \div \frac{33398,22 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \text{ МДЭА}}{119 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} \text{ МДЭА}} = 0,497$$

Массовый расход безводной части раствора определяется по формуле:

$$m^{безв} = m_{МДЭА} + m'_{комп} \quad (3.1.12)$$

$$m^{безв} = 254752,24 + 7237,03 = 261989,27 \text{ кг/ч}$$

Массовый расход раствора

$$261989,27 \text{ кг/ч МДЭА} - 42\%$$

$$m'_{р-ра} \text{ кг/ч} - 100\%$$

$$m'_{р-ра} = 623783,97 \text{ кг/ч}$$

Массовый расход воды в этом растворе:

$$m_{H_2O} = m'_{p-ра} - m_{мдэа} = 623783,97 - 261989,27 = 361794,7 \text{ кг/ч}$$

$$V_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{361794,7}{987,5} = 366,37 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$\rho_{H_2O} = 987,5 \text{ кг/м}^3$ – плотность воды при 35°C [27].

Прореагировавшее количество МДЭА, переходящее из верхней секции абсорбера в нижнюю секцию абсорбера, составляет:

$$m''_{мдэа} = m_{мдэа} - m^{чис}_{мдэа} = 254752,24 - 6140,4 = 248611,84 \text{ кг/ч}$$

Массовый расход воды, затраченной на образование $(ОНСН_2СН_2)_2NHСН_3НСО_3$ в результате абсорбции:

$$44 \text{ кг/ч } CO_2 \quad - \quad 18 \text{ кг } H_2O$$

$$2270,2 \text{ кг/ч } CO_2 \quad - \quad m^{затр}_{H_2O} \text{ кг } H_2O$$

$$m^{затр}_{H_2O} = 928,7 \text{ кг/ч } H_2O$$

Массовый расход не прореагировавшей воды:

$$m^{непр}_{H_2O} = m_{H_2O} - m^{затр}_{H_2O} \quad (3.1.13)$$

$$m^{непр}_{H_2O} = 361794,7 - 928,7 = 360866 \text{ кг/ч}$$

Массовый расход образовавшегося $(ОНСН_2СН_2)_2NHСН_3НСО_3$ в результате абсорбции:

$$m'_{(ОНСН_2СН_2)_2NHСН_3НСО_3} = m^{чис}_{МДЭА} + m^{погл}_{CO_2} + m^{затр}_{H_2O} \quad (3.1.14)$$

$$m'_{(ОНСН_2СН_2)_2NHСН_3НСО_3} = 6140,4 + 2270,2 + 928,7 = 9339,3 \text{ кг/ч}$$

Объемный расход $(ОНСН_2СН_2)_2NHСН_3НСО_3$ обозначается за x (м^3)

$$\rho^{95^\circ C} = 1043,35 \text{ кг/м}^3 \text{ [19]}$$

$$n_{CO_2} = 39,98 \text{ кмоль/ч}$$

$$M_{CO_2} = 44 \text{ кг/кмоль}$$

$$\rho_\alpha = 1043,35 + \frac{39,98 \cdot 44}{x}$$

$$1043,35 + \frac{39,98 \cdot 44}{x} \cdot x = 9339,3$$

$$V'_{прим} = 7,26 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Расчет нижней секции абсорбера

Массовый расход МДЭА, поступающий в нижнюю секцию абсорбера:

$$m_{\text{МДЭА}}^{\text{см}} = m_{\text{МДЭА}} + m_{\text{МДЭА}}'' \quad (3.1.15)$$

$$m_{\text{МДЭА}}^{\text{см}} = 254752,24 + 241111,85 = 495864,09 \text{ кг/ч}$$

Количество чистого МДЭА, необходимого для поглощения 2026.15 кмоль CO_2 . Из уравнения следует, что на поглощение 1 кмоль CO_2 необходимо затратить 1 кмоль МДЭА, то есть $n_{\text{CO}_2}^{\text{погл}} = n_{\text{МДЭА}} = 2026,15 \text{ кмоль/ч}$. Тогда массовый расход чистого МДЭА:

$$m_{\text{МДЭА}}^{\text{чис}} = 2026,15 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}} \cdot 119 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 241111,85 \text{ кг/ч}$$

Груборегенерированный раствор, пройдя нижнюю секцию абсорбера насыщается CO_2 до 80 г/дм^3 МДЭА. Тогда необходимый массовый расход МДЭА:

Составим уравнение, обозначив за X объемный расход чистого МДЭА в дм^3

$$\frac{89150670 \frac{\text{г}}{\text{ч}} \text{CO}_2}{X \frac{\text{дм}^3}{\text{ч}} \cdot \frac{100}{40}} = 80 \text{ г/дм}^3$$

$$V_{\text{МДЭА}} = x = 445753,35 \text{ дм}^3/\text{ч} \text{ или } 445,75 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Массовый расход чистого МДЭА:

$$m_{\text{МДЭА}}^{\text{к}} = V \cdot \rho = 445,75 \text{ м}^3/\text{ч} \cdot 1087,89 \text{ кг/м}^3 = 484926,96 \text{ кг/ч}$$

где $\rho_{\text{МДЭА}} = 1087,89 \text{ кг/м}^3$ - плотность безводного МДЭА при температуре 35°C что соответствует степени карбонизации:

$$\alpha = \frac{89150,67 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \text{CO}_2}{44 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} \text{CO}_2} \div \frac{484926,96 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \text{МДЭА}}{119 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} \text{МДЭА}} = 0,497$$

Найдем количество не прореагировавшего МДЭА

$$m_{\text{МДЭА}}^{\text{непр}} = m_{\text{МДЭА}}^{\text{см}} - m_{\text{МДЭА}}^{\text{чист}} \quad (3.1.16)$$

$$m_{\text{МДЭА}}^{\text{непр}} = 495864,09 - 291439,28 = 204424,81 \text{ кг/ч}$$

$$\rho_{\text{МДЭА}}^{68^\circ\text{C}} = 1313,28 - 0,7318 \cdot 273 + 68 = 1043,98 \text{ кг/м}^3$$

$$V_{\text{непр}} = \frac{m_{\text{МДЭА}}}{\rho_{\text{МДЭА}}} = \frac{204424,81}{1043,98} = 195,8 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Массовый расход безводной части раствора:

$$m^{\text{безв}} = m_{\text{МДЭА}} + m'_{\text{комп}} \quad (3.1.17)$$

$$m^{\text{безв}} = 254752,24 + 48164,71 = 302916,95 \text{ кг/ч}$$

Массовый расход раствора:

$$302916,95 \text{ кг/ч МДЭА} - 42\%$$

$$m_{\text{р-ра}}, \text{кг/ч} - 100\%$$

$$m_{\text{р-ра}} = 721230,84 \text{ кг/ч}$$

Массовый расход воды в этом растворе:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m'_{\text{р-ра}} - m_{\text{МДЭА}} = 721230 - 302916,95 = 418313,05 \text{ кг/ч}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{418313,05}{987,5} = 423,6 \text{ м}^3/\text{ч}$$

где $\rho = 987,5 \text{ кг/м}^3$ – плотность воды при 50°C [14].

Массовый расход воды, затраченной на образование $(\text{ОНСН}_2\text{СН}_2)_2\text{НСН}_3\text{НСО}_3$ в результате абсорбции:

$$44 \text{ кг CO}_2 - 18 \text{ кг H}_2\text{O}$$

$$89150,67 \text{ кг/ч CO}_2 - m^{\text{затр}}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ кг H}_2\text{O}$$

$$m^{\text{затр}}_{\text{H}_2\text{O}} = 36470,72 \text{ кг/ч H}_2\text{O}$$

Массовый расход не прореагировавшей воды:

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{непр}} = 418313,05 - 36470,72 = 381842,33 \text{ кг/ч}$$

Массовый расход образовавшегося $(\text{ОНСН}_2\text{СН}_2)_2\text{НСН}_3\text{НСО}_3$ в результате абсорбции:

$$m'_{(\text{ОНСН}_2\text{СН}_2)_2\text{НСН}_3\text{НСО}_3} = 291439,28 + 89150,67 + 36470,72 = 417060,67 \text{ кг/ч}$$

Объемный расход $(\text{ОНСН}_2\text{СН}_2)_2\text{НСН}_3\text{НСО}_3$ примем за $x \text{ (м}^3\text{)}$

$$\rho^{68^\circ\text{C}} = 1043,35 \text{ кг/м}^3 \text{ [27]}$$

$$n_{\text{CO}_2} = 2026,15 \text{ кмоль/ч}$$

$$M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ кг/кмоль}$$

$$\rho_\alpha = 1043,35 + \frac{2026,15 \cdot 44}{x}$$

$$1043,35 + \frac{2026,15 \cdot 44}{x} \cdot x = 417060,67 \text{ кг/ч}$$

$$V'_{\text{прим}} = 314,28 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Общий массовый расход и объемный образовавшегося $(\text{ОНСН}_2\text{СН}_2)_2\text{ННСН}_3\text{НСО}_3$ в результате абсорбции:

$$m^{\text{общ}}_{(\text{ОНСН}_2\text{СН}_2)_2\text{ННСН}_3\text{НСО}_3 = 9339,3 + 417060,67 = 426399,97 \text{ кг/ч}$$

$$V^{\text{общ}}_{(\text{ОНСН}_2\text{СН}_2)_2\text{ННСН}_3\text{НСО}_3 = 7,26 + 314,28 = 321,54 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Общий массовый расход и объемный не прореагировавшей воды, выходящей из абсорбера:

$$m^{\text{непр}}_{\text{H}_2\text{O}} = 360866 + 381842,33 = 742708,33 \text{ кг/ч}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{742708,33}{974,75} = 761,94 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Материальный баланс абсорбера МДЭА очистки на часовую производительность по сухому газу представлен в таблице 7.

В ходе расчета материального баланса был определен состав всех входящих и выходящих из абсорбера потоков.

Таблица 7 - Материальный баланс абсорбера МДЭА очистки.

Статьи прихода	кг/ч	%, масс	Статьи расхода	кг/ч	%, масс
Неочищенный газ			Очищенный газ		
CO ₂	95915,88	6,50	CO ₂	2247,50	0,15
H ₂	15054,44	1,02	H ₂	15054,44	1,02
N ₂	71025,44	4,81	N ₂	71025,44	4,81
Ar	1728,12	0,12	Ar	1728,12	0,12
CO	760,37	0,05	CO	760,37	0,05
CH ₄	493,75	0,03	CH ₄	493,75	0,03
H ₂ O	855	0,06			
МДЭА					
ВЕРХ			насыщенный МДЭА		
МДЭА	254752,24	17,26	МДЭА	426399,97	28,9
вода	361794,7	24,54	не	215027,31	14,56

			прореагировавший МДЭА		
НИЗ			не прореагировавшая Н ₂ О	742708,33	50,36
МДЭА	254752,24	17,26			
вода	418313,05	28,35			
Итого:	1475445.73	100	Итого:	1475445.73	100

3.2 Расчет теплового баланса абсорбера

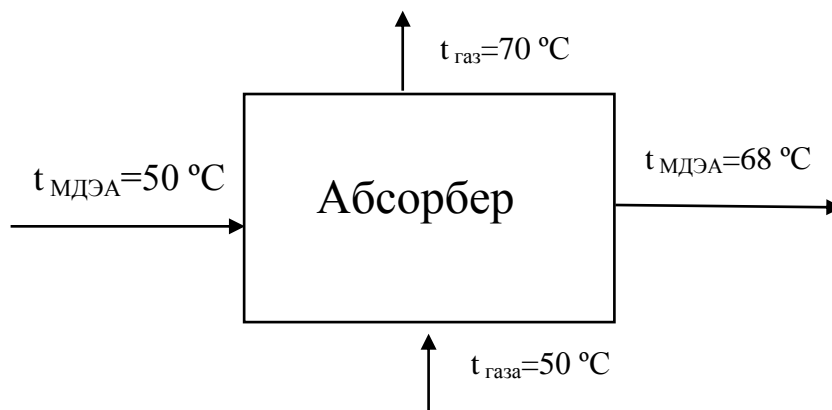


Рисунок 3 – Схема тепловых потоков абсорбера очистки газа

Условие теплового баланса в общем виде:

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}} \quad (3.2.1)$$

Уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = Q_6 + Q_7 + Q_8, \quad (3.2.2)$$

где Q_1 – физическое тепло конвертированного газа, поступающего в абсорбер;

Q_2 - физическое тепло 42% -го раствора МДЭА, поступающего в верхнюю секцию абсорбера;

Q_3 - физическое тепло 42% -го раствора МДЭА, поступающего в нижнюю секцию абсорбера;

Q_4 – тепло, выделяющееся при абсорбции в верхней секции абсорбера;

Q_5 - тепло, выделяющееся при абсорбции в нижней секции абсорбера;

Q_6 - физическое тепло конвертированного газа, покидающего абсорбер;

Q_7 - физическое тепло насыщенного раствора МДЭА, выходящего из абсорбера;

Q_8 - потери тепла в окружающую среду.

1. Расчёт Q_1 – физического тепла конвертированного газа, поступающего в абсорбер.

Физическое тепло газового потока рассчитывается по формуле:

$$Q = V_{\text{кг}} \cdot C_{\text{кг}} \cdot t_{\text{кг}}, \quad (3.2.3)$$

где $V_{\text{кг}}$ – объемный расход конвертированного газа, $\text{м}^3/\text{ч}$;

t – температура газа на входе в абсорбер, $^{\circ}\text{C}$;

$C_{\text{кг}}$ - удельная теплоемкость компонентов конвертированного газа

Находим удельную теплоемкость компонентов конвертированного газа при температуре 50°C .

Для перевода средней мольной теплоемкости в объемную необходимо среднюю мольную теплоемкость разделить на мольный объем $22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$. Результаты представлены в таблице 8.

Таблица 8 - Средняя теплоемкость компонентов конвертированного газа

Компонент	Теплоемкость	
	кДж/кмоль·К	кДж/м ³ ·К
CO ₂	37,9124	1,6925
H ₂	28,8131	1,2863
N ₂	29,1952	1,3034
Ar	20,78	0,9277
CH ₄	35,6612	1,5920
H ₂ O _(п)	33,6152	1,5007

Теплоемкость газовой смеси рассчитывается по правилу аддитивности. По данным таблиц 5 и 8.

$$C = 0,1748 \cdot 1,6925 + 0,6115 \cdot 1,2863 + 0,202 \cdot 1,3034 + 0,0034 \cdot 0,9277 + 0,0024 \cdot 1,5920 + 0,0038 \cdot 1,5007 = 1,3583 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{K})$$

$$Q_1 = (277590,40 \cdot 1,3583 \cdot 50) / 3,6 = 5236,8 \text{ кВт}$$

2. Расчет Q_2 – физического тепла раствора МДЭА, поступающего в верхнюю секцию абсорбера, по формуле:

$$Q = m_{\text{МДЭА}} \cdot C_{\text{МДЭА}} \cdot t_{\text{МДЭА}}, \quad (3.2.4)$$

$$m = 623783,97 \text{ кг/ч}; t = 50^\circ\text{C};$$

Данные для определения средней удельной теплоемкости представлены в таблице 9 [13].

Таблица 9 - Средняя удельная теплоемкость при $t = 50^\circ\text{C}$ и концентрации этаноламина 50%

С ЭА, мас. %	С, кДж/(кг·К)
25	3,8435
39	3,6198
50	3,4440

При интерполяции получаем:

$$C = 3,6198 + \frac{3,4440 - 3,6198}{50 - 39} \cdot 50 - 42 = 3,7476 \text{ кДж/(кг·К)}$$

$$Q_2 = (575467,1 \cdot 3,7476 \cdot 50) / 3,6 = 31775,7 \text{ кВт}$$

3. Расчет Q_3 – физического тепла раствора МДЭА, поступающего в нижнюю секцию абсорбера.

Расчет ведем по формуле (3.2.4)

$$m = 72122,99 \text{ кг}; t = 50^\circ\text{C};$$

$$Q_3 = (72122,99 \cdot 3,7476 \cdot 50) / 3,6 = 37540 \text{ кВт}$$

4. Расчет Q_4 – тепла, выделяющегося при абсорбции в верхней секции абсорбера:

Тепло, выделяющееся при абсорбции, рассчитывают по формуле:

$$Q_4 = M \cdot \Delta H \quad (3.2.5)$$

где M – количество поглощенного газа, кмоль/ч;

ΔH – дифференциальная теплота растворения 1 кмоль газа, кДж/кмоль.

$$M = 77,01 \text{ кмоль} [15]$$

Интегральная теплота растворения CO_2 в 42%-ном водном растворе МДЭА рассчитывается по формуле [6]:

$$\Delta H = 81684 \cdot e^{-1.376 \cdot \alpha^2} \quad (3.2.6)$$

где $\alpha = (\alpha_{\text{нач}} + \alpha_{\text{кон}})/2$ – средняя степень карбонизации.

при $\alpha_{\text{нач}} = 0,019$ кмоль CO_2 /кмоль МДЭА и $\alpha_{\text{кон}} = 0,497$ кмоль CO_2 /кмоль МДЭА; $\alpha = 0,258$;

$$\Delta H = 81684 \cdot e^{-1,376 \cdot 0,258^2} = 74534,80 \text{ кДж/кмоль}$$

$$Q_4 = (77,01 \cdot 74534,80)/3,6 = 1594,4 \text{ кВт}$$

5. Расчет Q_5 – тепла, выделяющегося при абсорбции в нижней секции абсорбера

при $\alpha_{\text{нач}} = 0,124$ кмоль CO_2 /кмоль МДЭА и $\alpha_{\text{кон}} = 0,497$ кмоль CO_2 /кмоль МДЭА

$\alpha = 0,3105$; $\Delta H = 53282,62$ кДж/кмоль.

$$Q_5 = (2026,15 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}} \cdot 71535,77)/3,6 = 40261,7 \text{ кВт}$$

Общий приход тепла:

$$Q_{\text{прих}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 \quad (3.2.7)$$

$$Q_{\text{прих}} = 5236,8 + 31775,7 + 37540 + 1594,4 + 40261,7 = 116408,6 \text{ кВт}$$

Расход тепла

7. Расчет Q_6 – физического тепла конвертированного газа, покидающего абсорбер.

$t_{\text{вых}}$ примем равной за 70°C

$$V = 229910,68 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Теплоемкость газовой смеси рассчитывается по правилу аддитивности, по данным таблиц 6 и 7.

$$C = 0,0049 \cdot 1,6925 + 0,7346 \cdot 1,2863 + 0,2419 \cdot 1,3034 + 0,0041 \cdot 0,9277 + 0,0026 \cdot 1,5920 + 0,003 \cdot 1,5007 = 1,280 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{K)}$$

$$Q_6 = (229910,68 \cdot 1,280 \cdot 70)/3,6 = 5722,2 \text{ кВт}$$

8. Расчет Q_8 – потерь тепла в окружающую среду.

Согласно исходным данным, потери тепла в окружающую среду составляют не более 5 % от прихода тепла. Тогда

$$Q_8 = 0,025 \cdot Q_{\text{прих}} = (0,048 \cdot 116408,6) / 3,6 = 1551,2 \text{ кВт}$$

9. Расчет Q_7 – физического тепло насыщенного раствора МДЭА, выходящего из абсорбера

$$m = 1438682,25 \text{ кг/ч}; t_{\text{вых}} = 68^\circ\text{C};$$

Данные для определения средней удельной теплоемкости представлены в таблице 10 [15].

Таблица 10 - Средняя удельная теплоемкость при $t = 68^\circ\text{C}$ и концентрации этаноламина 42%

$t, ^\circ\text{C}$	$C, \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$
60	4,0012
80	4,0274

Интерполирую: $C = 4,0012 + \frac{4,0274 - 4,0012}{80 - 60} \cdot 80 - 68 = 4,016 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$

$$Q_7 = (1438682,25 \cdot 4,016 \cdot 68) / 3,6 = 109135,2 \text{ кВт}$$

10. Общий расход тепла

$$Q_{\text{расх}} = Q_6 + Q_7 + Q_8 \text{ МДж} \quad (3.2.8)$$

$$Q_{\text{расх}} = 231,97 \cdot t_{\text{вых}} + 276057,93 + 7434,69 = 283492,62 + 231,97 \cdot t_{\text{вых}} \text{ МДж}$$

11. Общий расход тепла

$$Q_{\text{расх}} = 13895 + 283492,62 = 297387,62 \text{ МДж}$$

Все данные теплового баланса абсорбера представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Тепловой баланс абсорбера очистки газа

Приход тепла		Расход тепла	
Статья	кВт	Статья	кВт
Физическое тепло конвертированного газа, поступающего в абсорбер	5236,8	Физическое тепло конвертированного газа, покидающего абсорбер	5722,2
Физическое тепло	31775,7	физическое тепло	109135,2

раствора метилдиэтанолamina, поступающего в верхнюю секцию абсорбера		насыщенного раствора МДЭА, выходящего из абсорбера	
Физическое тепло раствора метилдиэтанолamina, поступающего в нижнюю секцию абсорбера	37540	Потери тепла в окружающую среду.	1551,2
Тепло, выделяющееся при абсорбции в верхней секции абсорбера	1594,4		
Тепло, выделяющееся при абсорбции в нижней секции абсорбера;	40261,7		
Всего	116408,6	Всего	116408,6

4 СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ АМИНОВОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Термическая деструкция растворов аминов является одной из серьезных проблем при эксплуатации установок очистки конвертированного газа. Помимо коррозии, ТСС способствуют обильному пенообразованию и уносу раствора, а также образованию отложений в теплообменном оборудовании.

МДЭА может вступать в реакцию окислительной деградации, в ходе которой происходит образование аминокислот, в том числе и бицина. Бицин является продуктом реакции между O_2 и амином. Данная аминокислота может образовываться даже при небольшом наличии кислорода. Это значит, что при увеличении температуры по истечении некоторого времени МЭА превращается в другие аминокислоты, включая бицин, а также формиаты (соли и эфиры муравьиной кислоты), ацетаты (соли и эфиры уксусной кислоты), ДЭА и ТЭА.

Существует не один способ регенерации растворов МДЭА. Все эти способы имеют свои плюсы и минусы. Например, вакуумная дистилляция: данный метод обладает существенными недостатками, а именно - потерей амина до 20-30 мас. %, отсутствием устранения бицина из смеси, а также вакуумная дистилляция не подходит для возобновления МДЭА.

Электродиализ характеризуется высокой энергоемкостью. Данный способ не подходит для очищения растворов от совокупности таких загрязнителей как ТСС, механические примеси и CO_2 . Этот фактор способствует уменьшению эксплуатации установок для электролиза в широких масштабах в промышленности [32].

Более эффективным с энергетической и технологической сторон является способ очистки аминовых растворов ионообменными смолами. Они позволяют удалить ТСС. Суть снижения содержания термостабильных смол заключается в ионном обмене между катионитом (смолой) и растворами

алканоламина. В процессе обмена молекулы МДЭА остаются на ионообменной смоле, а анионы переходят в соответствующие кислоты.

В результате такой очистки раствор МДЭА приобретает светло-соломенный цвет с отсутствием видимых механических примесей (исходный раствор метилдиэтаноламин имел темно-зеленый цвет и механические включения). Результаты анализа до и после очистки приведены в таблице 13 [33].

Таблица 12 - Содержание термостабильных солей в растворе до и после очистки

Показатель	До очистки	После очистки
Содержание термостабильных солей в растворе, % от амина	3,8	0,3

4.1 Отчет о проведении работы по определению степени загрязнения раствора МДЭА корпорации «Тольяттиазот»

Результаты анализа отбора проб на агрегате аммиака показали, что система очистки АВС имеет следующие отклонения от нормы, указанные в таблице 13:

Таблица 13 - Отклонения от нормы системы очистки АВС

Компонент	Норма	Отклонение от нормы
ТСС	Не выше 0,3 %	Превышение в 3,5 раза
Связанный амин	-	11,31 %
Ацетаты	500 ppm	4848 ppm
Хлориды	80 ppm	167 ppm
Аминокислоты	-	0,395%
Бицин	-	0,055 %
Железо	не более 5 ppm	43 ppm

Механические примеси	22 мг/л	50 мг/л
Формиаты	500 ppm	511 ppm

Превышение количества термостойких солей негативно влияет на очистку от диоксида углерода, поскольку происходит блокировка ими амина. Данный фактор является основным фактором, снижающим эффективность работы системы, затрудняющим циркуляцию амина, а также он способствует большей эксплуатации газа, снижению коэффициента полезного действия установки. ТСС также способствуют образованию сульфида железа, ухудшают фильтрацию, что способствует обильному пенообразованию и приводит к частым сбоям оборудования и повышенному содержанию углекислого газа.

Связанный амин в смеси является вредным компонентом, поскольку он не подходит для удаления углекислого газа и не принимает участия в процессе поглощения кислых компонентов.

Наличие в смеси хлоридов неприемлемо, поскольку они являются крайне коррозионно-активными соединениями.

В аминной системе агрегата также были обнаружены аминокислоты и бицин. Бицин сильный хелат, который провоцирует ослабление образования защитного слоя FeS. Без данного пассивационного слоя углеродистая сталь окисляется с повышенной скоростью под действием CO₂. Таким образом, содержание бицина в аминной системе необходимо поддерживать на низком уровне.

Наличие железа и механических примесей в количестве указывает на начавшийся процесс коррозии.

Содержание формиатов и ацетатов, а также низкомолекулярных кислоты также способствуют образованию коррозии. Они являются балластными примесями, на которые при регенерации расходуются вода, газ и электроэнергия.

В связи с данными анализами можно сделать вывод о том, что наиболее вредными и негативными факторами в процессе очистки АВС от углекислого газа являются:

- 1) Содержание большого количества анионов ТСС;
- 2) Наличие большого количества продуктов распада аминокислот;
- 3) Коррозионная активность некоторых примесей;
- 4) Обильное пенообразование;
- 5) Нарушение пассивационного слоя оборудования;
- 6) Наличие механических примесей;
- 7) Высокая потеря раствора амина, которая происходит из-за наличия в нем термостойких солей.

Для стабильной работы установок и поддержания баланса в системе предъявляются требования к растворам аминов: он должен иметь бесцветный или слегка соломенный цвет, быть чистым и прозрачным; не иметь слоя углеводородов на поверхности; не иметь взвешенных или осажденных примесей; иметь слабый аммиачный запах. Оценочно можно судить о качестве аминов по их цвету, так как цвет является индикатором проблемы и дает ключ к пониманию состояния раствора [29].

Таблица 14 - Оценка раствора амина

Цвет амина	Возможные проблемы
Прозрачный, светло-соломенный	Проблемы отсутствуют
Цвет чая (или темнее)	Идет образование отложений или термическая деструкция раствора
Бледно- или темно-зеленый	Присутствуют субмикронные частицы FeS, идет коррозия оборудования
Черный кофе	Значительная коррозия оборудования, требуются немедленные действия
Кофе с молоком	Идет значительная коррозия и эмульсия углеводородов

Турецкий кофе	Черный с осадком – критическая ситуация
---------------	---

4.2 Очистка раствора МДЭА при помощи мобильной установки

В данной бакалаврской работе предлагается путь модернизации системы очистки конвертированного газа от углекислого газа путем применения мобильной установки.

В качестве мобильной установки применяется фильтр HSSX [34]. В него входят три колонны, внутри которых на катушках намотано алюмоборосиликатное стекло в виде ткани. Производительность каждой колонны составляет 28 м³/час. Ткань регенерируется водой при температуре 50-85 °С. Данный фильтр в 19 раз эффективнее обычных. Ткань не ядовита и подлежит захоронению после окончания срока эксплуатации. Мобильная установка работает в автоматическом режиме. Установка выполняется и поставляется в виде смонтированного блока на платформенной основе, она может располагаться на открытой площадке.

Фильтр данного типа обладает рядом преимуществ по сравнению с обычными угольными. Он работает по принципу притяжения частиц как большого, так и самого малого размера. Другие фильтры, как правило, работают по принципу блокировки и не могут задержать субмикронные частицы, которые являются одной из причин вспенивания растворов. Технология применения фильтров HSSX на сегодняшний день является самой современной, и она обладает следующими полезными качествами:

- 1) Высокая емкость по загрязнению;
- 2) Высокая прочность и устойчивость к резким перепадам давления;
- 3) Стабильность (отсутствие пропусков через фильтр в течение всего срока службы);
- 4) Равномерная забивка, высокий рабочий ресурс;

- 5) Абсолютная фильтрация: эффективность очистки 100 %. Удерживает частицы различных размеров, в том числе субмикронных;
- 6) Удобство и простота в обслуживании;
- 7) Не требует дополнительного оборудования, не нужны фильтры грубой и предварительной очистки;
- 8) Фильтр HSSX не имеет ПАВ в своем составе, в отличие от других фильтров. ПАВ могут вымываться в раствор амина, вызывая тем самым вспенивание и образование ТСС;
- 9) Более дешевые фильтры на самом деле обходятся значительно дороже, поскольку они требуют частой замены патронов, характеризуются увеличением трудозатрат на их замену и увеличением издержек на утилизацию.

Некоторые свойства фильтра указаны в таблицах 15, 16, 17 [35, 36, 37].

Таблица 15 - Компоненты фильтра

Компонент	Концентрация
Алюмоборосиликатное стекло	97-100 %
Щелочь	< 1%
Связующий кремний	< 1%
Связующий полиэтилен	< 1%

Таблица 16 - Обработка и условия хранения

Общие условия	Стабилен при температуре от -70 до + 60 °С
Материалы, контакта с которыми следует избегать	нет
Опасные продукты разложения	Переплеты волокна могут разложиться в огне
Опасная полимеризация	Не будет происходить
Полимерные переплеты сохраняют свою гибкость	При температуре не ниже -70 °С

Эффекты от нагревания	Полиэтиленовые переплеты плавятся при температуре около 127 ⁰ С, заметная усадка переплетов начинается при 600 С, составляет примерно 3%, нейлоновые переплеты плавятся при 60° С. Стекланные включения размягчаются при температуре выше 550 ° С
-----------------------	--

Таблица 17 - Данные об опасности для здоровья

Наиболее подвержены воздействию	Органы дыхания, кожные покровы, глаза
Возможный вред здоровью	<p>Стекловолокно может быть механическим раздражителем при длительном воздействии.</p> <p>Вдыхание пыли и волокон может вызвать краткосрочное раздражение рта, носа, и горла. Контакт кожных покровов с пылью и волокнами может стать причиной зуда и вызвать краткосрочное раздражение.</p> <p>Контакт глаз с пылью и волокнами может вызвать краткосрочное механическое раздражение. Хронические нарушения здоровья при длительном воздействии: нет никаких известных опасностей для здоровья, связанных с долгосрочным использованием или контактом с этим продуктом</p>

4.3 Описание производственного процесса регенерации аминов мобильной установкой

Установка размещается на рабочей площадке корпорации «Гольяттиазот» на производстве аммиака агрегат № 7. Сборка и установка мобильной установки осуществляется по следующим потокам:

- Раствор грубо регенерированного амина из емкости *17* на мобильную установку;
- Поток очищенного амина с мобильной установки в абсорбер *1*, агрегата аммиака № 7;
- ХОВ к мобильной установке;
- Воздух КИП и А к мобильной установке;
- Дренажная линия с мобильной установки в систему промышленной канализации;
- Линия подачи щелочи на мобильную установку.

Грубо регенерированный раствор МДЭА после регенерации подается в емкость *17*. После раствор делится на два потока. Один поток, содержащий 12 % раствора, подается на мобильную установку, где протекает очистка, а другая часть раствора МДЭА идет на абсорбцию. После фильтрования чистый грубо регенерированный раствор объединяется с основным потоком и подается в абсорбер.

Процедура очистки раствора МДЭА на мобильной установке состоит из пяти этапов:

- 1) Удаление ТСС из потока амина (подача раствора МДЭА);
- 2) Возврат остаточного количества аминов в емкость *17*, абсорбер *1*.
- 3) Заполнение системы ХОВ;
- 4) Регенерация смолы HSSX (подача 46 % щелочи NaOH и химочищенной воды);
- 5) Обратная промывка (удаление регенерационного раствора). Повторение цикла.

Использованный регенерат (NaOH) и промывочная вода, участвовавшие в очистке раствора МДЭА, отправляются на переработку вместе со сточными водами.

4.4 Результаты анализов очистки фильтрами HSSX

В процессе проведения очистки раствора МДЭА было достигнуто снижение содержания ТСС на 74,3 %, связанного амина на 72 %, хлоридов на 70 %. Данные об очистке представлены в таблице 18.

Таблица 18 - Данные об очистке раствора амина

Содержание	Ед. изм.	До очистки	После очистки	Процент снижения, %
ТСС	%	1,87	0,48	74,3
Связанный амин	%	3,03	0,85	72,0
Хлориды	ppm	213	63	70,0

Через мобильную установку прошло 779,85 м³ раствора МДЭА, откуда было удалено 7371,88 кг примесей [38].

4.5 Расчет системы очистки

1. Найдем общий объемный расход груборегенерированного раствора МДЭА, поступающего в абсорбер:

$$V^I = V_{\text{МДЭА}}^I + V_{\text{H}_2\text{O}}^I$$

$$V^I = 234,1 + 423,6 = 657,7 \text{ м}^3/\text{ч}$$

2. Найдем общий объемный расход груборегенерированного раствора МДЭА, поступающего в абсорбер:

$$V^{II} = V_{\text{МДЭА}}^{II} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{II}$$

$$V^{II} = 234,1 + 423,6 = 657,7 \text{ м}^3/\text{ч}$$

3. Найдем общий объемный расход раствора МДЭА, поступающего в абсорбер:

$$V_{\text{Общ}} = 657,7 + 657,7 = 1315,4 \text{ м}^3/\text{ч}$$

4. Определим количество примесей, которые содержатся в растворе МДЭА.

По результатам анализа таблицы 19 определяем количество примесей

Таблица 19 - Количество примесей в растворе

Дата	Смола, г/л
17.01.2019	20.4
24.01.2019	24.6
1.02.2019	27.6

1. Найдем количество примесей, которые присутствует в растворе на 17.01.2019

$$20,4 \text{ г/л} - 1 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$x \text{ г/л} - 1315,4 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$x = 26834,16 \text{ кг}$$

2. Найдем количество примесей, которые присутствует в растворе на 24.01.2019

$$24,4 \text{ г/л} - 1 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$y \text{ г/л} - 1315,4 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$y = 32095,76 \text{ кг}$$

3. Найдем количество примесей, которые присутствует в растворе на 1.02.2019

$$27,6 \text{ г/л} - 1 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$z \text{ г/л} - 1315,4 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$z = 36305,04 \text{ кг}$$

Из расчетов мы видим увеличение количества примесей в растворе.

ТСС образуются в ходе термической деструкции аминов и взаимодействии с летучими газами кислотного характера.

4. Найдем количество примесей, которое образуется в час

$$m_{\text{прим}} = \frac{36305,04 - 26834,16}{24 \cdot 14} = 28 \text{ кг/ч}$$

5. Примем, что в системе будет поддерживаться оптимальный температурный режим и раствор не будет перегреваться в аппаратах, тогда количество ТСС будет в системе постоянным.

Пусть на фильтрование будет идти 12 % груборегенерированного раствора.

6. Найдем, сколько фильтров потребуется на фильтрование 12% груборегенерированного раствора МДЭА, зная, что производительность одного фильтра составляет 28 м³/ч

$$657,7 \text{ м}^3/\text{ч} - 100\%$$

$$X \text{ м}^3/\text{ч} - 12\%$$

$$X=78,9 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$n = 78,9:28 \approx 3$$

На фильтрование понадобится 3 фильтра.

7. Определим количество примесей в потоке, который идет на фильтрование

$$657,7 \text{ м}^3/\text{ч} - 18152 \text{ кг}$$

$$78,9 \text{ м}^3/\text{ч} - d \text{ кг}$$

$$d=2179,9 \text{ кг}$$

8. Найдем количество циклов, за которое грубо регенерированный раствор очистится до допустимого содержания ТСС, зная, что при очистке раствора достигается снижение содержания термостабильных смол на 70 %.

$$1) (2179,9 \cdot 30): 100 = 653,97 \text{ кг/ч}$$

$$2179,9 + 653,97 = 2833,87 \text{ кг/ч}$$

$$2) (2833,87 \cdot 30): 100 = 850,16 \text{ кг/ч}$$

$$2179,9 + 850,16 = 3030,06 \text{ кг/ч}$$

$$3) (3030,06 \cdot 30): 100 = 909,01 \text{ кг/ч}$$

$$2179,9 + 909,01 = 3088,92 \text{ кг/ч}$$

$$4) (3088,92 \cdot 30): 100 = 926,67 \text{ кг/ч}$$

$$2179,9 + 926,67 = 3106,58 \text{ кг/ч}$$

$$5) (3106,58 \cdot 30): 100 = 931,97 \text{ кг/ч}$$

$$2179,9 + 931,97 = 3111,87 \text{ кг/ч}$$

- 6) $(3111,87 \cdot 30): 100 = 933,56$ кг/ч
 $2179,9 + 933,56 = 3113,46$ кг/ч
- 7) $(3113,46 \cdot 30): 100 = 934,03$ кг/ч
 $2179,9 + 934,03 = 3088,92$ кг/ч
- 8) $(3088,92 \cdot 30): 100 = 926,67$ кг/ч
 $2179,9 + 926,67 = 3106,57$ кг/ч
- 9) $(3106,57 \cdot 30): 100 = 931,97$ кг/ч
 $2179,9 + 931,97 = 3111,87$ кг/ч
- 10) $(3111,87 \cdot 30): 100 = 933,56$ кг/ч
 $2179,9 + 933,56 = 3113,46$ кг/ч
- 11) $(3113,46 \cdot 30): 100 = 934,03$ кг/ч
 $2179,9 + 934,03 = 3113,94$ кг/ч
- 12) $(3113,94 \cdot 30): 100 = 934,18$ кг/ч
 $2179,9 + 934,18 = 3114,08$ кг/ч
- 13) $(3114,08 \cdot 30): 100 = 934,22$ кг/ч
 $2179,9 + 934,22 = 3114,12$ кг/ч
- 14) $(3114,12 \cdot 30): 100 = 933,23$ кг/ч
 $2179,9 + 933,23 = 3114,14$ кг/ч
- 15) $(3114,14 \cdot 30): 100 = 934,24$ кг/ч
 $2179,9 + 934,24 = 3114,14$ кг/ч
- 16) $(3114,14 \cdot 30): 100 = 934,24$ кг/ч
- 17) $(934,24 \cdot 30): 100 = 280,27$ кг/ч
- 18) $(280,27 \cdot 30): 100 = 84,08$ кг/ч
- 19) $84,08 \cdot 30 : 100 = 25,22$ кг/ч
- 20) $(25,22 \cdot 30): 100 = 7,56$ кг/ч
- 21) $(7,56 \cdot 30): 100 = 2,27$ кг/ч
- 22) $(2,27 \cdot 30): 100 = 0,68$ кг/ч
- 23) $(0,68 \cdot 30): 100 = 0,22$ кг/ч

Допустимое содержание ТСС в растворе МДЭА 0,03%

1315,4 м³/ч – 100 %

V м³/ч – 0,03 %

$V = 0.4$ м³/ч

Фильтр требует промывки раствором NaOH (46%) и химочищенной водой через каждые 10-15 циклов.

Через фильтр прошло 1262,4м³/ч раствора МДЭА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время ПАО «Тольяттиазот» столкнулся с рядом проблем в системе очистки конвертированного газа от CO_2 , а именно: образование термостойких солей, пенообразование, снижение концентрации пиперазина, образование коррозии, связанного амина, наличие механической примесей в растворе МДЭА. Все это приводит к высоким энерго- и ресурсозатратам, снижению эффективности производства и частым сбоям оборудования.

Анализ литературных источников позволил сделать вывод о том, что в настоящее время наилучшим способом удаления из АВС углекислого газа является метод аминовой очистки, в частности, раствором МДЭА. Среди растворов аминов именно моноэтаноламин нашел большое применение из-за сильных основных свойств, в то время как диэтаноламин и триэтаноламин в меньшей степени проявляют это свойство. Сравнение моноэтаноламиновой и карбонатной очистки показывает, что предпочтение следует отдать первому методу, так как растворы МДЭА обеспечивают более высокую степень очистки и обладают более высокой абсорбционной емкостью, что позволяет уменьшить объем циркулирующего поглотительного раствора.

В данной работе был рассмотрен процесс очистки конвертированного от углекислого газа на агрегате аммиака № 7 предприятия ПАО «Тольяттиазот» раствором МДЭА. Однако, данный способ имеет и свои существенные недостатки, связанные с регенерацией раствора МДЭА, в связи с чем был предложен путь модернизации, основанный на внедрении современных фильтров HSSX, в состав которых входит алюмоборосиликатное стекло. Данные фильтры способствуют значительному снижению содержания ТСС, способны удалять связанный амин и хлориды, являющиеся основной причиной коррозии.

Применение стационарной установки позволит постоянно поддерживать МДЭА в чистом состоянии. Не будет необходимости в применении активированного угля, антивспенивающих реагентов,

ингибиторов коррозии, сократятся затраты на регенерацию амина будет увеличен срок службы основного технологического оборудования, продлится межремонтный пробег установок.

Таким образом, поставленные цели и задачи работы достигнуты.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. ИТС 2-2015 Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот. — Москва: Бюро НДТ, 2015. — 890с.
2. Обзор рынка аммиака в СНГ [Электронный ресурс] /. — Электрон. журн. — Москва: 2017. — Режим доступа: www.infomine.ru, свободный. — Электрон. версия печ. публикации.
3. Hong Meng. Removal of heat stable salts from aqueous solutions of N-methyldiethanolamine using a specially designed three-compartment configuration electro dialyzer / Hong Meng [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2008. - № 322. – P. 436-440.
4. Huttenhuis P.J.G. Gas solubility of H₂S and CO₂ in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine / P. J. G. Huttenhuis [et al.] // J. Pet. Sci. Eng. -2007. - № 55. – P. 122–134.
5. Li C. X. Representation of CO₂ and H₂S solubility in aqueous MDEA solutions using an electrolyte equation of state / C.X. Li, W. Fürst // Chem. Eng. Sci. – 2000. - № 55. – P. 2975–2988.
6. Mandal B.P. Selective absorption of H₂S from gas streams containing H₂S and CO₂ into aqueous solutions of Nmethyldiethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol / B.P. Mandal, A.K. Biswas, S.S. Bandyopadhyay // Sep. Purif. Technol. -2004. - № 35. – P. 191–202.
7. Burr B. A comparison of physical solvents for acid gas removal / B. Burr, L. Lyddon // 87th Annual Gas Processors. – 2008. – P. 1-14.
8. Фурмер, И.Э. Общая химическая технология. Учеб. пособие для проф.-техн. учеб. заведений /И.Э. Фурмер, В.Н. Зайцев. — Москва: Высш. школа, 1974. — 264с.
9. Мельников, Б.П. Производство мочевины /Б.П. Мельников, И.А. Кудрявцева. — Москва: Химия, 1965. — 168с.
10. Коуль, А.Л. Очистка газа /А.Л. Коуль, Ф.С. Ризенфельд; под ред. И. И. Абрамсона, пер. с англ. инж. И. И. Абрамсона, и инж. Л. М. Черняка. —

Москва: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1968. — 394с.

11. Воробьев, Н. И. Технология связанного азота и азотных удобрений : тексты лекций по одноименному курсу для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных удобрений, солей и щелочей» очной и заочной форм обучения / Н. И. Воробьев. – Минск : БГТУ, 2011. – 216 с.

12. Андреев, Ф.А. Технология связанного азота /Ф.А. Андреев, С.И. Карагин, Л.И. Козлов, В.Ф. Приставка. — изд. 2-е перераб. — Москва: Химия, 1974. — 464с.

13. Stray J.D. Control of Corrosion and Fouling in Amine Sweetening Systems, presented at the NACE Canada Region Western Conference Calgary, Alberta February. – 1990. – P. 20-22.

14. Постоянный технологический регламент № АМ-76-3Р производства аммиака мощностью 450 тыс.тонн в год на отечественном и частично импортном оборудовании. Агрегаты аммиака АМ-76 № 5А, 6А, 7А. — Тольятти: ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ТОЛЬЯТТИАЗОТ», 2007. — 766с.

15. Очистка технологических газов / Под. ред. Семеновой Т.А. и Лейтеса И.Л. Изд-е 2-е, пер. М., Химия, 1977. – 457с.

16. Щукин Н.Ю., Матросов Н.П. и др. Новые абсорбенты в очистке от CO₂ // Химическая промышленность, 2005, № 9, стр. 32-52.

17. Лейтес И.Л. Модернизация отделения абсорбционной очистки агрегата АМ-70 ОАО «Невинномысский Азот» с заменой МЭА-раствора абсорбентом на основе МДЭА отечественного производства / И. Л. Лейтес и В. Н. Громотков // Химическая промышленность. - 2002. - №1. – С. 24 - 47.

18. Патент РФ № 2201282. Регенеративный способ раскисления газа, содержащего CO₂, а так же жидкие углеводороды, с помощью жидкого абсорбента на основе активированного метилдиэтанолamina / Ж. – Л.

Пейтави, С. Капдевилль, Э. Лакамуар ; патентообладатель Елф Эксплорасьон Продюксьон. – заявл. 20.04.1999; опубл. 27.03.2003. – 16 с.

19. Петров И. В. Совершенствование технологии аминовой сероочистки газов / И. В. Петров [и др.] // Нефтегазовое Дело. – 2013. – Т. 11. - № 4. – С. – 145 – 149.

20. Islam M. S. Degradation studies of amines and alkanolamines during sour gas treatment process / M. S. Islam [et al.] // International Journal of the Physical Sciences. - 2011. - Vol. 6(25). - P. 5877-5890.

21. Critchfield, J.E. Evidence of MDEA degradation in tail gas treating plants / J. E. Critchfield, and J. L. Jenkins / Petroleum Technology Quarterly. - 1999. - P. 87-95.

22. Liu H. J. Neutralization Technology to Reduce Corrosion from Heat Stable Amine Salts / H.J. Liu and J.W. Dean // Gas Treating Products and Services. – 1995. – P. 1-13.

23. Письмен, М. К. Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности / М. К. Письмен. — Москва: Химия, 1976. — 208 с.

24. Мухленов, И.П. Общая химическая технология: Учеб. для химико-техн. спец. вузов. В 2-х т. Т. 2. Важнейшие химические производства /И.П. Мухленов, А.Я. Авербух, Д.А. Кузнецов, и др; под. ред. И. П. Мухленова. — 4-е изд., перераб. и доп. — Москва: Высш. шк, 1984. — 263с.

25. Ведерников, М. И. Техника безопасности при производстве, хранении и транспортировке аммиака / М.И. Ведерников. — Москва: Химия, 1978. — 128с.

26. Атрощенко, В. И. Курс технологии связанного азота / В. И. Атрощенко, А. М. Алексеев, А. П. Засорин, и др; под. ред. чл.-корр. АН УССР Атрощенко В. И. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва: Химия, 1968. — 384с.

27. ТУ 2423-159-00203335-2004. Моноэтаноламин. Технические условия; 24.02.2005 № 2423-159-00203335-2004.

28. Мишин, В. М. Переработка природного газа и конденсата: Учебник для системы непрерывного фирменного профессионального обучения рабочих в

обществах и организациях ОАО "Газпром" / В. М. Мишин. — Москва: Издательский центр "Академия", 1999. — 448с.

29. Лаврентьев, И.А. Анализ применения новых сорбентов в процессах абсорбционной очистки технических и природных газов от сероводорода и углекислого газа [Электронный ресурс] / И.А. Лаврентьев. — Электрон. текстовые дан. — Режим доступа: <http://sintez-oka.com/>, свободный. — Доклад на семинаре в ОАО "Гипрогазоочистка" 21-23 мая 2001 года.

30. ТУ "ТУ 2423-001-43009543-2000 Метилдиэтаноламин модифицированный" от 22 августа 2001 № 2423-001-43009543-2000

31. Химическая энциклопедия в пяти томах. Том 3 / под ред. гл. ред. Кнунянц И. Л., зам. гл. ред. Зефиоров Н. С., Кулов Н. Н. — Москва: Научное издательство "Большая Российская Энциклопедия", 1992. - 641 с.

32. Краткий справочник физико-химических величин. — Л.: Химия, 1983. — 158с.

33. Современные технологии производства аммиака. — Интернет ресурс: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=4204.

34. Islam M. S. Degradation studies of amines and alkanolamines during sour gas treatment process / M. S. Islam [et al.]// International Journal of the Physical Sciences. -2011. - Vol. 6(25). - P. 5877 - 5890.

35. Петров И. В. Совершенствование технологии аминовой сероочистки газов / И. В. Петров [и др.] // Нефтегазовое дело. — 2013. - № 4. — С. 145 – 149.

36. Пат. 2270714 Российская Федерация, МПК В01D 39/16. Фильтрующий материал, фильтр для очистки газов от аэрозолей и способ получения фильтрующего материала [Текст] / Филатов Ю. Н., Будыка А. К., Ломазова Л. А.; заявитель и патентообладатель А. К. Будыка. - № 2004126774/15; заявл. 07.09.2004; опубл. 27.02.2006 Бюл. № 6. — С. 6.

37. Пат. 2200615 Российская Федерация, МПК В01D39/16, В01D46/54. Аэрозольный фильтр и фильтрующий материал [Текст] / Кузин В.В., Мартынов П.Н., Ягодкин И.В., [и др]; заявитель и патентообладатель Государственное унитарное предприятие Государственный научный центр

Российской Федерации Физико-энергетический институт им. акад. А.И.Лейпунского. - № 2004126774/15; заявл. 13.03.2013; опубл. 20.03.2003 Бюл. № 7. – С. 9.

38. Пат. 2417116 Российская Федерация, МПК В01D46/52. Аэрозольный фильтр [Текст] / Андреев Э. И., Путилин Ю. А., Трубников О. А., [и др]; заявитель и патентообладатель ОАО «ЭНПО «Неорганика», ООО «Теплоком». - № 2009148926/05; заявл. 28.12.2009; опубл. 27.04.2011 Бюл. № 12. – С. 7.