

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

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

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

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему Оптимизация узла синтеза карбамида с целью сокращения потерь
диоксида углерода

Студент

Д.И. Овсянникова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.Н. Шевченко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультанты

В.В. Петрова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

О.А. Головач

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой к.п.н., доцент М.В. Кравцова

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

(личная подпись)

« » 2019г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнила: Овсянникова Д.И.

Тема работы: Оптимизация узла синтеза карбамида с целью сокращения потерь диоксида углерода.

Научный руководитель: Шевченко Ю. Н.

Бакалаврская работа изложена на 45 листах, включает 5 таблиц, 8 рисунков и список из 41 используемого источника.

Цель бакалаврской работы: увеличение объема готового карбамида с меньшими энергозатратами на его производство за счет снижения потерь CO_2 .

Объектом темы исследования является узел синтеза карбамида на предприятии ПАО «Тольяттиазот».

Бакалаврская работа состоит из введения, трех разделов, заключения и списка используемых источников. Во введении сформулированы цель и задачи исследования, обоснована актуальность выбранной темы.

В начале работы рассмотрены физико-химические свойства и обширное применение готового продукта, что отражает важность увеличения производительности. Во второй части выбрана и проанализирована схема существующего метода получения мочевины. В третьей части выявлены факторы, влияющие на технологический процесс получения карбамида, предложены технологии для оптимизации узла синтеза, такие как:

1. установка выжигания горючих газов под низким давлением использованием тепла компримирования;
2. компрессорно-насосная установка ожижения CO_2 охлажденным жидким аммиаком и дальнейшая подача CO_2 в агрегат синтеза карбамида;
3. модернизация реактора синтеза с помощью внедрения комплекта внутренних устройств, а так же рассчитан материальный баланс до и после внедрения комплекта внутренних устройств.

В заключении отражены основные выводы о проделанной работе.

ABSTRACT

The title of the graduation work is the «Optimization of knot of synthesis of a carbamide for the purpose of reduction of losses of carbon dioxide»

The aim of the work is to increase in volume of a ready carbamide with smaller energy consumption at its production due to decrease in losses of CO₂.

The object of the graduation work is the knot of synthesis of a carbamide on PJSC TogliattiAzot.

The graduation work consists of an explanatory note on 45 pages, an introduction, 3 parts, including 8 figures, 5 tables, the list of 41 references including 5 foreign sources.

The first part of the project physical and chemical properties and extensive application of a ready-made product are considered that reflects importance of increase in productivity. In the second part the scheme of the existing method of receiving urea is chosen and analysed. In the third part the factors influencing technological process of receiving a carbamide are revealed, technologies for optimization of knot of synthesis, such as are offered:

1. installation of burning out of combustible gases under low pressure use of heat of compression;
2. compressor and pump installation of liquefaction of CO₂ the cooled liquid ammonia and further giving of CO₂ in the unit of synthesis of a carbamide;
3. modernization of the reactor of synthesis by means of introduction of a set of internal devices.

And material balance before introduction of a set of internal devices is also calculated.

The main conclusions about the done work are reflected in the conclusion.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 Строение, свойства и применение карбамида.....	6
1.1 Физико-химические свойства карбамида.....	6
1.2 Применение карбамида.....	7
2 Анализ технологии получения карбамида на примере ПАО «Тольяттиазот».....	10
3 Оптимизация технологии получения карбамида.....	17
3.1. Предложение по очистке диоксида углерода от горючих примесей.....	17
3.2 Повышение эффективности подачи диоксида углерода с помощью компрессорно-насосной установки.....	19
3.3 Модернизация колонны синтеза с помощью внедрения комплекта внутренних устройств.....	24
3.3.1 Расчет материального баланса колонны синтеза до внедрения комплекта внутренних устройств.....	28
3.3.2 Расчет материального баланса колонны синтеза после внедрения комплекта внутренних устройств.....	34
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	39
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	41

ВВЕДЕНИЕ

В структуре потребления азотных удобрений доля карбамида продолжает возрастать. Это связано с высокими потребительскими свойствами его как удобрения, а так же с недостатками аммиачных удобрений и аммиачной селитры.

С увеличением спроса на мочевины и ее обширным применением в различных сферах возрастает потребность во внедрении новых оптимизаций в существующие технологические схемы для повышения объема готового продукта и снижения удельных энергетических затрат. **Этим обусловлена актуальность выбранной темы.**

Увеличение производительности карбамида требует подачу дополнительных количеств диоксида углерода и аммиака.

Проблема данной темы исследования: отсутствие эффективного метода подачи исходного CO_2 с наименьшими потерями в реактор синтеза карбамида.

Цель бакалаврской работы: увеличение объема готового карбамида с меньшими энергозатратами на его производство за счет снижения потерь CO_2 .

является разработка установки, в которой возможно эффективное сочетание процессов получения жидкого CO_2 с увеличением его количества для дальнейшей подачи в реактор синтеза.

Для достижения поставленной цели, следует выполнить следующие задачи:

1. Выявить основные факторы, влияющие на технологический процесс при производстве мочевины.
2. Внедрить установку, в которой возможно эффективное сочетание процессов получения жидкого CO_2 с увеличением его количества, в существующий узел синтеза.

1 Строение, свойства и применение карбамида

1.1 Физико-химические свойства карбамида

Технический карбамид – белые или желтоватые кристаллы, имеющие форму иглообразных ромбических призм [1,2,15,16].

Карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (мочевина) является самым концентрированным твердым азотным удобрением.

Выпускается карбамид двух марок: «А» – для промышленности и «Б» – для сельского хозяйства.

Характеризуется высокой химической активностью. Вступает во взаимодействие с кислотами, образуя соли.

С некоторыми солями $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ образует комплексные соединения.

В реакции со спиртами образуются уретаны, а при конденсации с формальдегидом - карбамидо-альдегидные смолы [1,2,15,16].

При взаимодействии гипса с водным раствором карбамида образуется соединения $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Карбамид легко растворяется в жидком аммиаке, образуя соединение $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_3$, содержащее 71,9% карбамида и 21,1% аммиака и существующее только в растворах. С повышением температуры растворимость карбамида в аммиаке значительно возрастает.

Гораздо труднее $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ растворяется в спиртах, так же малорастворим в эфире и абсолютно не растворим в хлороформе.

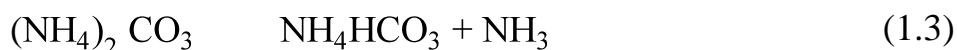
При выпаривании растворов карбамида 2-3% продукта теряется.

Если нагревать раствор карбамида при атмосферном давлении до температуры выше 80°C , карбамид гидролизуеться в аммонийную соль карбаминовой кислоты или карбамат аммония в формуле 1.1:



Растворяясь в воде, карбамат аммония частично образует карбонат аммония, который диссоциирует затем в бикарбонат аммония, распадающийся далее на CO_2 , NH_3 и H_2O .

Процесс отображен в формулах 1.2, 1.3, 1.4:



Выпаривание раствора карбамида для переработки его в гранулированный продукт протекает при высоких температурах, что также вызывает значительное разложение карбамида и образование биурета [1,2,13,15,16].

Карбамид насыпью хранят на закрытых и хорошо проветриваемых складах, защищающих продукт от попадания атмосферных осадков. Контейнеры с удобрением можно хранить на открытых площадках. Карбамид перевозится в металлических контейнерах и насыпью в крытых вагонах для перевозки минеральных удобрений. Он может перевозиться всеми видами транспорта, при нормальных условиях он негорюч и взрывобезопасен.

1.2 Применение карбамида

Карбамид марки «А» нашел широкое применение в промышленности. Он эффективно используется для изготовления клея, смолы, пластмассы, лекарственных препаратов и косметических средств.

Карбамид марки «Б» широко применяется в сельском хозяйстве как удобрение [1,3,12]. Он отличается самым высоким содержанием азота по сравнению с другими удобрениями, благодаря чему эта добавка успешно применяется на любых типах почв, для всех видов сельскохозяйственных культур. Это отображено на рисунке 1. Кроме того, карбамид используется для внекорневой подкормки растений, не вызывая ожогов листьев растений. Карбамид также используется в животноводстве. Его применяют в качестве эффективной кормовой добавки.



Рисунок 1 – Содержание азота в азотсодержащих удобрениях

Однако использование карбамида как удобрения имеет и ряд недостатков. Достоинства и недостатки данного удобрения отображены в таблице 1.

Таблица 1 – Достоинства и недостатки карбамида как удобрения

Достоинства	Недостатки
Более быстрый рост растения	При превышении содержания карбамида растения могут погибнуть, так же урожай будет скудным.
Более крепкие листья	
Большее количество побегов	
Удобство в пользовании и хранении	
Негативное воздействие на вредителей	

На рисунке 2 отображено полное применение карбамида в различных сферах.

Промышленность и транспорт

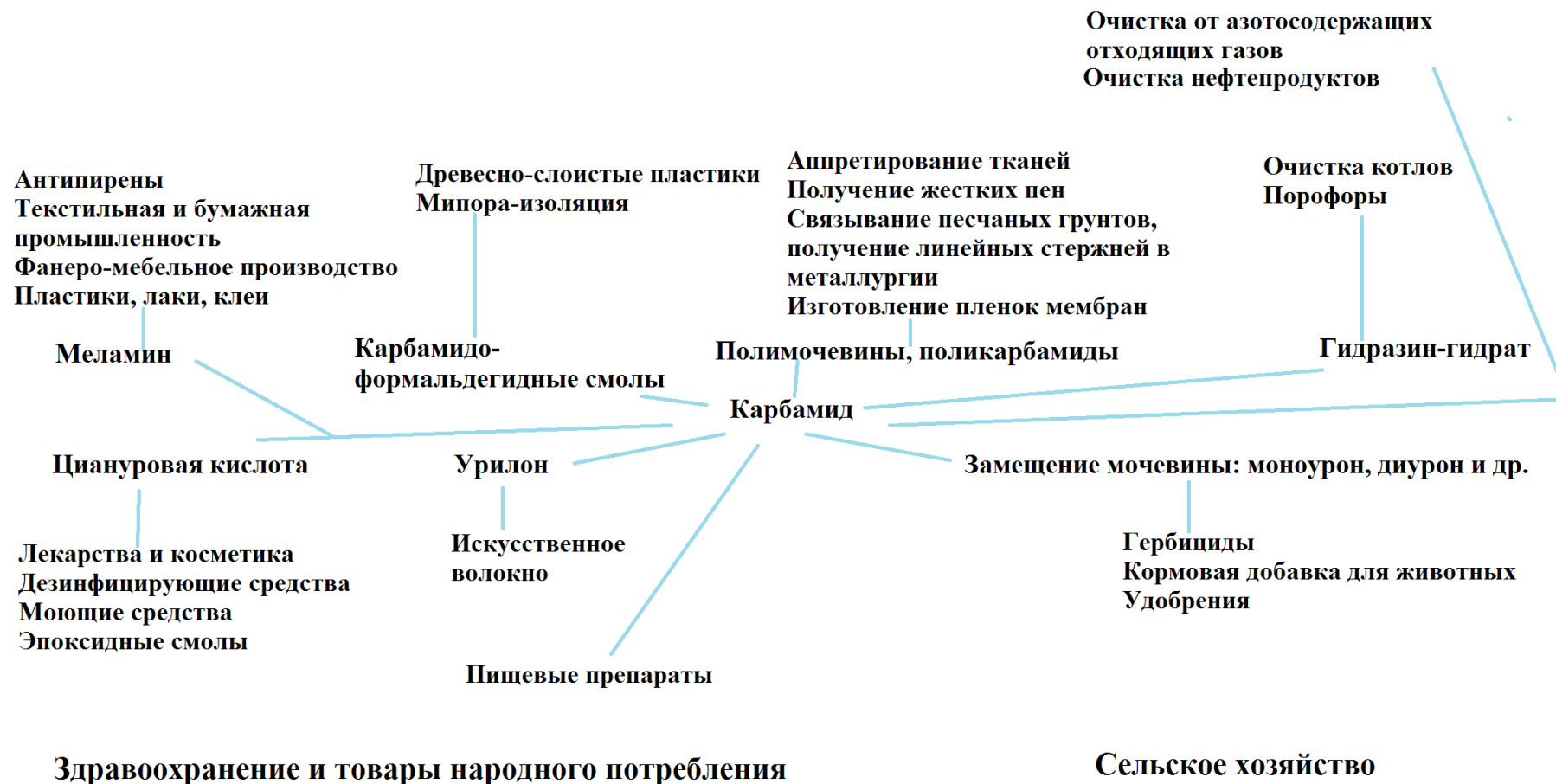


Рисунок 2 – Области применения карбамида и продуктов на его основе

2 Анализ технологии получения карбамида на примере ПАО «Тольяттиазот»

Основой для создания внушительного производства карбамида явился способ синтеза этого продукта из аммиака и двуокиси углерода, возможность осуществления которого была впервые показана 100 лет назад русским химиком А. И. Базаровым [4].

В СССР первые работы, посвященные проблемам производства карбамида, были опубликованы Г.А. Яковкиным в 1928 году. Позднее Б.А. Болотов с сотрудниками провели обширные исследования условий синтеза и дистилляции плава синтеза карбамида.

По данным этих работ в 1935 году была выпущена первая опытная установка мощностью 240 кг/сутки на Чернореченском химическом заводе. В конце тридцатых годов мощность установки была доведена до 1 т/сутки, а на Новомосковском химическом комбинате была выпущена установка вдвое большей мощности. В ходе этих работ был создан промышленный способ получения карбамида с замкнутым циклом. При этом непревращенный аммиак перерабатывался в водный раствор углеаммонийных солей или аммиачную селитру [4].

Начиная с 1950 года, в стране был поставлен вопрос о необходимости многократного увеличения выработки карбамида. Необходимо было развернуть научно-исследовательские, проектно-конструкторские и опытные работы в направлении создания схемы с полным рециклом аммиака и диоксида углерода.

В 1954 году в Дзержинском филиале ГИАП была создана научно-исследовательская лаборатория. В ней были разработаны и проведены испытания установки двухступенчатой дистилляции плава карбамида с дальнейшим выпариванием раствора карбамида до 92% в выпарном аппарате, а затем проведено выпаривание в одну ступень с получением 98% раствора в выпарном аппарате конструкции д/ф ГИАП. Это послужило

основой для создания агрегатов с частичным рециклом аммиака и полным жидкостным рециклом фирмы Stamicarbon. Были смонтированы установки высокого давления [4].

По данной технологии успешно работают два агрегата на ПАО «Тольяттиазот» и до сегодняшнего дня.

Помимо фирмы Stamicarbon в настоящее время в мире эксплуатируются агрегаты, поставленные еще тремя фирмами-лицензиарами (Snamprogetti, Tecnimont, TEC). Технологии этих агрегатов отличаются друг от друга.

Главное различие в установках получения карбамида - различие в использовании непрореагирующих газов дистилляции, таких как NH_3 и CO_2 . Можно выделить разомкнутые, полужамкнутые и замкнутые схемы процесса.

Разомкнутые схемы являются самыми примитивными, малозатратными схемами для производств с небольшой мощностью. Не превращённые в мочевины аммиак и двуокись углерода после их извлечения из плава карбамида в процессе дистилляции не возвращаются на вторичное использование их для синтеза мочевины, они направляются как отходы производства и на переработку в различные вещества.

Название полужамкнутых схем говорит за себя. Часть непрореагирующего аммиака возвращается в реактор. Эта технология дает возможность разрабатывать более совершенные схемы с полным возвратом аммиака и двуокиси углерода в производственную схему.

Благодаря данной методике на протяжении многих лет достаточное количество мочевины успешно производит ПАО «Тольяттиазот» в цехе №8 «Производство карбамида». Опираясь на их технологическую схему, рассмотрим более подробно технологический процесс получения мочевины с газожидкостным замкнутым рециклом (рисунок 3).

Производство карбамида осуществляется на установках 11 (агрегат № 1) и 14 (агрегат № 2).

Ключевые стадии процесса:

- 1) компримирование газообразной двуокиси углерода с подачей в колонну синтеза;
- 2) подача жидкого аммиака в реактор;
- 3) синтез карбамида и дистилляция высокого давления;
- 4) дистилляция среднего давления;
- 5) дистилляция низкого давления;
- 6) двухступенчатая вакуум-выпарка;
- 7) гранулирование карбамида;
- 8) захлаживание гранул в аппарате «кипящего слоя»;
- 9) очистка сточной воды;
- 10) складирование карбамида насыпью и отгрузка;
- 11) фасовка карбамида в мягкие контейнеры.

С нагнетания четвертой ступени компрессора диоксид углерода подается в реактор R-1 с давлением 14-17 МПа (140-170 кгс/см²) и температурой до 135°C.

Компрессор представляет собой центробежную двухкорпусную четырехступенчатую машину с повышающим редуктором для корпуса высокого давления и приводом от паровой турбины.

Жидкий аммиак из изотермического хранилища насосами с давлением 16-24 МПа (160-240 кгс/см²) и температурой от -20°C до -34°C подается в эжектор карбамата, где служит рабочим потоком для подачи карбамата из сепаратора в реактор.

Предварительно свежий аммиак смешивается с возвратным в сборнике V-1.

СО₂ от компрессора и смесь карбамата аммония с NH₃ от эжектора вливается в нижний отдел реактора R-1.

Реактор – аппарат цилиндрической формы, футерованный внутри молибденистой нержавеющей сталью и оснащенный 14 ситчатыми тарелками для размешивания реакционной смеси. Расположен вертикально.

При давлении 14-16,7 МПа (140-167 кгс/см²) и температуре 180-189°С и продолжительностью нахождения реагирующей смеси в соответствии с нагрузкой по СО₂ на агрегат (45 минут - 1 час) происходит образование карбамата аммония с последующей его дегидратацией и образованием карбамида [1,15,16].

Оптимальное мольное отношение:

$\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = (3,2 - 3,6) : 1 : (0,5 - 0,7)$, степень конверсии СО₂ в карбамид приблизительно 60%.

В верхнюю часть отпарной колонны Е-1 попадают продукты, содержащие мочевины, карбамат аммония, NH₃ в избытке и H₂O, с температурой 180-189°С, где при температуре 185-210°С происходит разложение карбамата аммония, отгонка СО₂, аммиака и воды [1,15,16].

Плав карбамида при этом содержит 25% NH₃, не больше 7% СО₂ и 43% карбамида.

Отпарная колонна – вертикальный кожухотрубный теплообменник пленочного типа. По трубному пространству футерован титаном, имеет кольцевой распределитель плава и патрубки, которые расположены тангенциально боковым отверстиям для создания равномерной пленки плава на поверхности трубы.

Из нижней части отпарной колоны дистилляции высокого давления Е-1 плав карбамида попадает в колонну дистилляции среднего давления Е-2. Давление при этом составляет 14-18 кгс/см², а температура = 155-165°С. При дальнейших стадиях дистилляции плав карбамида подвергается разложению на NH₃, карбамат аммония, H₂O и СО₂ [1,15,16].

Содержание NH₃ на данном этапе не больше 7,5%, СО₂ не больше 2% и 60% карбамида.

Далее плав карбамида поступает в колонну дистилляции низкого давления Е-3, проходя через конденсатор.

Газы из верхней части колонны дистилляции Е-2 с температурой 138-150°С направляются в межтрубное пространство конденсатора Е-7.

Конденсатор – кожухотрубный теплообменник, в трубки которого подается охлаждающая вода. В межтрубном пространстве конденсатора при температуре 70-90°C происходит частичная абсорбция в растворе УАС и конденсация газов дистилляции [1,15,16]. Конденсатор расположен вертикально.

Из конденсатора E-7 газожидкостная смесь направляется в промывную колонну C-1. Промывная колонна состоит из барботера, предназначенного для распределения газожидкостной смеси и пяти тарелок, четыре из которых – колпачковые и одна распределительная. Барботер расположен в нижней части, а тарелки в верхней. Аппарат располагается вертикально.

Промывная колонна предназначена для абсорбции CO_2 из газожидкостной смеси с образованием углеаммонийных солей. Температура процесса = 63-78°C [1,15,16].

Из нижней части промывной колонны C-1 газообразный NH_3 с остатками CO_2 с инертными газами направляется вверх от барботера через колпачковые тарелки в сборник V-1. В нем происходит окончательная отмывка аммиака от двуокиси углерода аммиачной водой. При давлении 1,4-1,8 МПа (14,0-18,0 кгс/см²) возвратный жидкий аммиак смешивается со свежим, поступающим со склада, а газообразный с инертными газами направляется в межтрубное пространство теплообменника E-10 [1,15,16].

Остатки газообразного аммиака с инертными газами поступают в нижнюю часть скруббера среднего давления C-3, который представляет собой колонну, оборудованную в верхней части тремя ситчатыми тарелками и имеющую в средней части теплообменник пленочного типа. При восхождении газа по трубкам, а затем через тарелки при температуре 30-80°C происходит абсорбция аммиака конденсатом [1,15,16].

Выходящий из колонны дистилляции E-2 плав карбамида дросселируется до давления 0,2-0,4 МПа (2-4 кгс/см²) и вводится в верхнюю часть дистилляции E-3 при температуре 138-145°C.

Плав карбамида при этом содержит 25% NH_3 , не больше 7% CO_2 и 43% карбамида.

Раствор карбамида из колонны дистилляции низкого давления E-3 поступает в сепаратор 1 MV-6. Здесь при абсолютном давлении 0,3-0,5 ата и температуре 122-138°C происходит разделение жидкой и газовой смеси.

Выходящий плав из сепаратора 1 поступает в сепаратор 2 MV-7, где при абсолютном давлении 0,03-0,05 ата из него выделяется соковый пар.

После первой ступени сепарации содержание карбамида = 95%, после второй ступени = 99%.

Карбамид из сепаратора второй ступени с температурой 134-140°C поступает в грануляционную башню. В ней за счет вращения плав равномерно разбрызгивается по всей области грануляционной башни, а далее капли плава, падая в восходящем потоке воздуха, кристаллизуется в форме гранул размером 1-4 мм [1,15,16].

Гранулы карбамида охлаждаются и падают на ленты транспортеров, а далее на склад готовой продукции.

В летних условиях предусмотрена установка охлаждения гранул карбамида в кипящем слое (аэроохладителе) и очистка отходящих газов [1,15,16].

Газовая фаза, содержащая непрореагировавший аммиак и CO_2 , воду и инертные газы направляется в нижнюю часть отпарной колонны, где двигаясь снизу вверх, покрывают оксидной пленкой внутреннюю часть аппарата, тем самым предохраняя ее от коррозии [1,15,16].

Таким образом, карбамид получается путем синтеза из газообразной двуокиси углерода с последующей трехступенчатой дистилляцией плава (с полным рециклом непрореагировавших NH_3 и CO_2) и двухступенчатой вакуум выпаркой раствора карбамида. Гранулирование карбамида осуществляется в грануляционной башне в потоке восходящего воздуха. Окончательное остывание гранул до температуры отгрузки происходит в аппарате «кипящего слоя» или аэроохладителе.

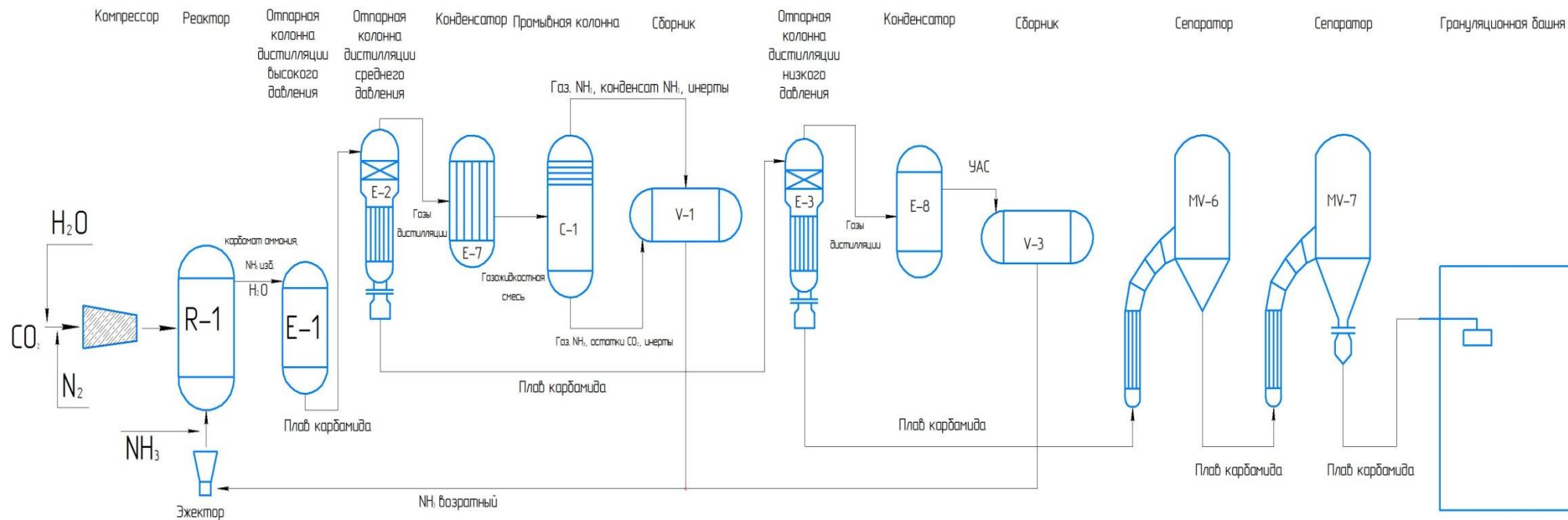


Рисунок 3 – Технологическая схема узла синтеза карбамида с газожидкостным замкнутым рециклом

3 Оптимизация технологии получения карбамида

Проанализировав технологический процесс узла синтеза карбамида на ПАО «Тольяттиазот», можно сделать вывод, что на его работу могут влиять такие факторы как:

1. Качество и концентрация исходного сырья.
2. Способ подачи CO_2 .
3. Степень превращения карбамата аммония в карбамид.
4. Температура, давление и конструкция реактора.
5. Стабильность и надежность работы оборудования.
6. Расход энергии.

3.1 Предложение по очистке диоксида углерода от горючих примесей

Характер и содержание примесей в диоксиде углерода зависят от способов его получения в производстве аммиака. Диоксид углерода отделяют от синтез-газа путем адсорбции водными растворами органических или неорганических оснований. Выделенный таким образом CO_2 содержит примеси компонентов синтез-газа (N_2 , H_2 , CO , CH_4 , O_2), а также сернистых соединений из углеводородного сырья [5].

Инертные газы снижают степень превращения сырья в карбамид. Практически нерастворимые в жидкой фазе, они способствуют увеличению относительного объёма газовой фазы и перераспределению жидкой и газовой фазами, снижению его избытка в жидкой фазе и, как следствие уменьшению равновесной степени превращения [5].

Также следует отметить, что с увеличением содержания газовых примесей увеличивается расход электроэнергии на сжатие CO_2 .

Наличие в исходном сырье горючих примесей, особенно водорода, может привести к образованию взрывоопасных примесей с кислородом, который добавляют для пассивации хромоникельмолибденовых сталей [5].

Как правило, очистку диоксида углерода от горючих газов проводят путем их выжигания на катализаторе в присутствии кислорода [5].

Процесс очистки диоксида углерода от горючих примесей осуществляют на палладиевом или рутениево-палладиевом катализаторе в присутствии кислорода по следующим реакциям:



Температура процесса очистки зависит от состава горючих примесей в исходном газе. Минимальная температура инициирования каталитического окисления углерода и водорода = 120°C.

Самым оптимальным вариантом очистки является межступенчатое размещение узла выжигания горючих газов под низким давлением 2-4 атм с использованием тепла компримирования, схема которого рассматривается далее.

Согласно рисунку 4 диоксид углерода с содержанием горючих газов 2,5% смешивается с техническим кислородом и подается на всасывание в углекислотный компрессор. После прохождения первой ступени компрессора газ с температурой 145-150°C и давлением 2,5-3 кгс/см² поступает в контактный аппарат, где на катализаторе происходит окисление горючих примесей до их остаточного содержания. Выходящий из контактного аппарата газ охлаждают в дополнительном межступенчатом холодильнике до 130°C и далее направляют в существующий межступенчатый холодильник, где газ охлаждают до 40-45°C. Затем газ пропускают через сепараторы для отделения влаги и подают на вторую ступень компрессора [5].

Преимуществами данной установки являются:

1. Отсутствие необходимости подачи пара для предварительного подогрева газа до температуры начала реакции.
2. Меньшие габариты оборудования и диаметры трубопроводов.
3. Расширенный выбор катализатора без риска его разрушения.

Таким образом, содержание горючих примесей в исходном диоксиде углерода уменьшается с 2,5% до 0,005%, что позволяет получить более качественный карбамид.

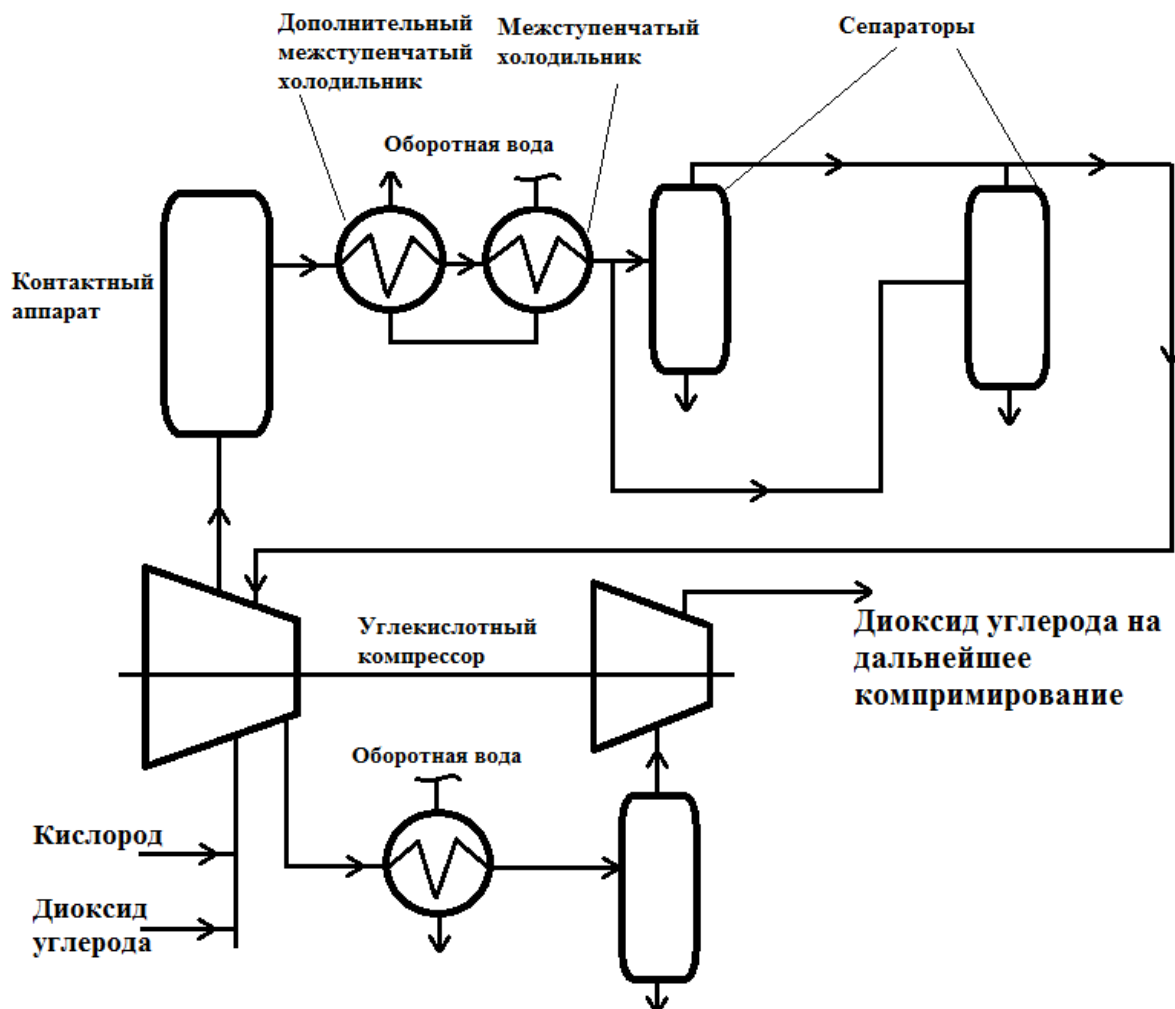


Рисунок 4 – Принципиальная схема межступенчатого размещения узла выжигания горючих газов

3.2 Повышение эффективности подачи диоксида углерода с помощью компрессорно-насосной установки

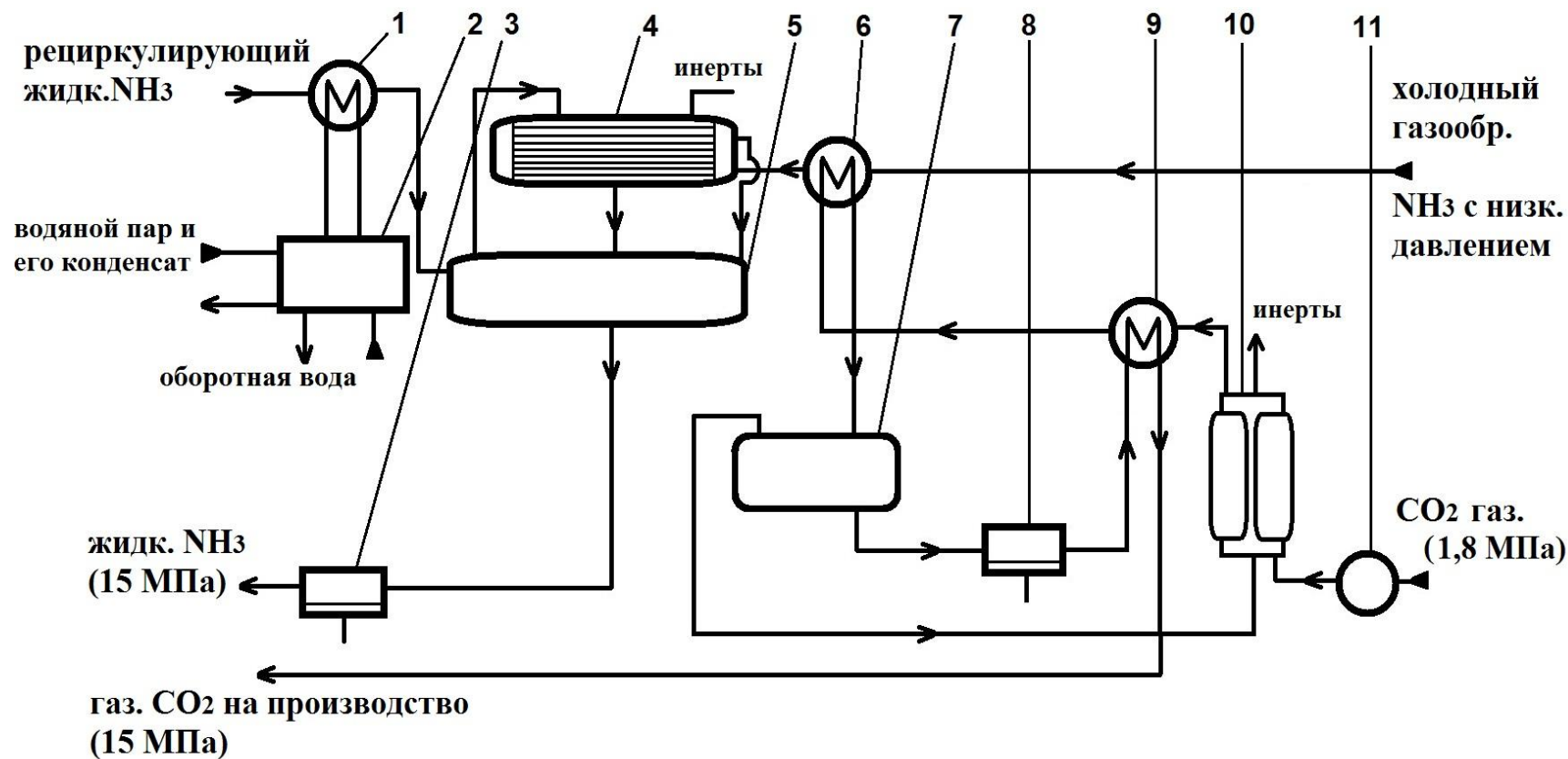
Для традиционного многоступенчатого компримирования газообразного CO_2 до давления 15 МПа не всегда есть необходимые резервы продукта и данный метод целесообразнее заменить на сжатие CO_2 до промежуточного давления с последующим ожижением и сжатием в насосе до конечного давления.

Это достижимо, если для ожижения диоксида углерода использовать холод жидкого аммиака, поступающего на производство карбамида, с давлением 1,8 МПа из изотермического хранилища.

Предлагаемое техническое устройство относится к оборудованию производств аммиака и карбамида, а конкретно к установкам компримирования диоксида углерода до давления 15 МПа [7].

Установка компримирования диоксида углерода, включающая углекислотный компрессор, блок осушки, рекуперативный теплообменник и сепаратор низкотемпературного жидкого диоксида углерода, отличающаяся тем, что перевод компримированного газообразного диоксида углерода в жидкое состояние достигается за счет съема и рекуперации тепла в рекуперативном теплообменнике, охлаждаемом бромистолитиевой холодильной машиной, с дальнейшим разделением жидкого и газообразного диоксида углерода в сепараторе и сжатием сжиженного диоксида углерода до давления 15 МПа в плунжерном низкотемпературном насосе [7].

Принципиальная схема предлагаемой установки ожижения CO_2 охлажденным жидким аммиаком представлена на рисунке 5.



1 – водяной теплообменник; 2 – абсорбционная бромистолитиевая холодильная машина; 3 – плунжерный аммиачный насос; 4 – теплообменник-конденсатор паров аммиака; 5 – сборник жидкого аммиака; 6 – конденсатор (ожижитель) газообразного диоксида углерода; 7 – сборник жидкого диоксида углерода; 8 – плунжерный насос жидкого CO_2 ; 9 – регенеративный теплообменник CO_2 ; 10 – блок осушки CO_2 ; 11 – углекислотный компрессор низкого давления

Рисунок 5 – Установка ожижения диоксида углерода и подачи его на синтез карбамида

В схеме установки (рисунок 5) газообразный диоксид углерода сжимается в компрессоре 11 до давления 1,8 МПа, осушается в блоке осушки 10 и охлаждается в рекуперативном теплообменнике 9. Затем он ожижается и переохлаждается относительно своей равновесной температуры в конденсаторе 6 за счёт холода жидкого аммиака, поступающего в конденсатор аммиака 4. После этого он подаётся в сборник 7. Из него небольшое количество паров CO_2 и неконденсирующихся газов направляются на регенерацию и охлаждение блока осушки 11, а затем сбрасываются в атмосферу. Жидкий CO_2 , отводимый из сборника 7, сжимается в низкотемпературном плунжерном насосе 8 до давления 15 МПа, затем газифицируется в рекуперативном теплообменнике 9 за счёт подвода тепла от компримированного в компрессоре 1 газообразного CO_2 и далее подаётся на производство карбамида [6,7].

Жидкий переохлаждённый аммиак с температурой минус 33°C при давлении 1,8 МПа нагревается в конденсаторе CO_2 6 до температуры минус 15°C и поступает в теплообменник 4. Жидкий тёплый аммиак (рециркулирующий поток) с температурой $45,6^\circ\text{C}$ при давлении 1,8 МПа направляется в водяной теплообменник 1 абсорбционной бромистолитиевой холодильной машины 2 после охлаждения и частичной конденсации в агрегате воздушного охлаждения (на рисунке не показан). Затем он подаётся в сборник жидкого аммиака 5. Абсорбционная бромистолитиевая холодильная машина, потребляя водяной пар низкого потенциала с давлением 0,35-0,6 МПа, вырабатывает холодную воду с температурой $5-7^\circ\text{C}$, которой и охлаждает теплообменник 1. Потребление пара составляет около 1 т/ч [6,7].

В сборнике 5 происходит смешение рециркулирующего потока жидкого аммиака со свежей порцией холодного жидкого аммиака, который нагревается в теплообменнике 4 до температуры 24°C , а также с конденсатом паров аммиака, выходящим из конденсатора 4 с температурой 5°C . В

результате смешения потоков аммиака температура жидкого аммиака в сборнике 5 становится $= 27,85^{\circ}\text{C}$ [6,7].

Несконденсировавшиеся примеси (инертны) отводятся из теплообменника 4 на свечу после предварительной очистки их от остаточных паров аммиака (на схеме не показано).

Из сборника 5 жидкий аммиак при температуре $27,85^{\circ}\text{C}$ и давлении 1,8 МПа направляется на сжатие в плунжерный аммиачный насос высокого давления 3, который сжимает его до давления 15 МПа и подаёт на синтез карбамида [6,7].

Таким образом, изменения, вносимые в технологическую схему подачи жидкого аммиака на синтез карбамида, состоят в комплектации её двумя теплообменными аппаратами на потоке рециркулирующего жидкого аммиака (водяного теплообменника 1) и на потоке холодного жидкого аммиака (конденсатора CO_2 6). Гидравлическое сопротивление указанных аппаратов компенсируется плунжерным аммиачным насосом 3 [6,7].

Из таблицы 2 видно, что удельные энергозатраты на сжатие газообразного CO_2 до давления 15 МПа составляют $0,133 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ (вне зависимости от типа компрессора, поршневого или центробежного). При сжатии CO_2 до указанных давлений и осуществления последующих процессов его охлаждения и компримирования в насосе удельные энергозатраты будут ниже. При этом, чем меньше давление нагнетания газообразного CO_2 , тем больше экономия электроэнергии. Этот выигрыш обусловлен отсутствием затрат на ожижение CO_2 , при температуре ниже температуры окружающей среды и в качестве источника холода, как отмечалось ранее, можно использовать поток сжатого до 1,8 МПа холодного жидкого аммиака, который после еще одного сжатия в насосе до 15 МПа также подается на производство карбамида [6].

Таблица 2 – Удельные энергозатраты на сжатие газообразного и жидкого CO₂ до давления 15 МПа

Давление CO ₂ , МПа	Температура конденсации CO ₂ , °С	Суммарная удельная работа сжатия CO ₂ , кВт·ч/кг	Экономия удельных энергозатрат при компримировании CO ₂ в компрессорно-насосной установке, %
1,5	-28	0,088	34,36
1,8	-23	0,093	30,00
3,0	-5	0,108	19,35
4,0	5	0,115	13,58
6,0	22	0,125	6,45
7,0	28	0,128	4,20
15	-	0,133	0

Преимуществами данной установки являются:

Увеличение производительности агрегата на 13,5 т/ч или на 108 тысяч тонн в год. Так как химические производства не состоят из одной технологической линии, а имеют две или более, то эффект от внедрения может быть существенно выше.

Конденсация CO₂ осуществляется за счет полезного использования охлажденного жидкого аммиака, т.е. без дополнительных энергозатрат на производство холода. Таким образом, удельные энергозатраты сокращаются на 30% (таблица 2).

Более экономичный способ сжатия CO₂ по сравнению с многоступенчатым компримированием.

3.3 Модернизация колонны синтеза с помощью внедрения комплекта внутренних устройств

Установка комплекта внутренних устройств в реактор – наиболее эффективный и быстрый способ реконструкции агрегатов карбамида для создания оптимальной структуры движения реакционной смеси. Сроки установки занимают от трех до шести месяцев (в зависимости от комплектации), монтаж осуществляется, как правильно, в течении одной

недели. Минимальное увеличение производительности агрегата от установки КВУ = 10%, а максимальное = 20% (при условии подачи необходимого сырья в узел синтеза)

Окупаемость КВУ составляет от трех до шести месяцев.

В соответствии с концепцией разделения реактора на три рабочие зоны с различной гидродинамической обстановкой (рисунок 6) для каждой зоны разработаны соответствующие внутренние устройства [4].

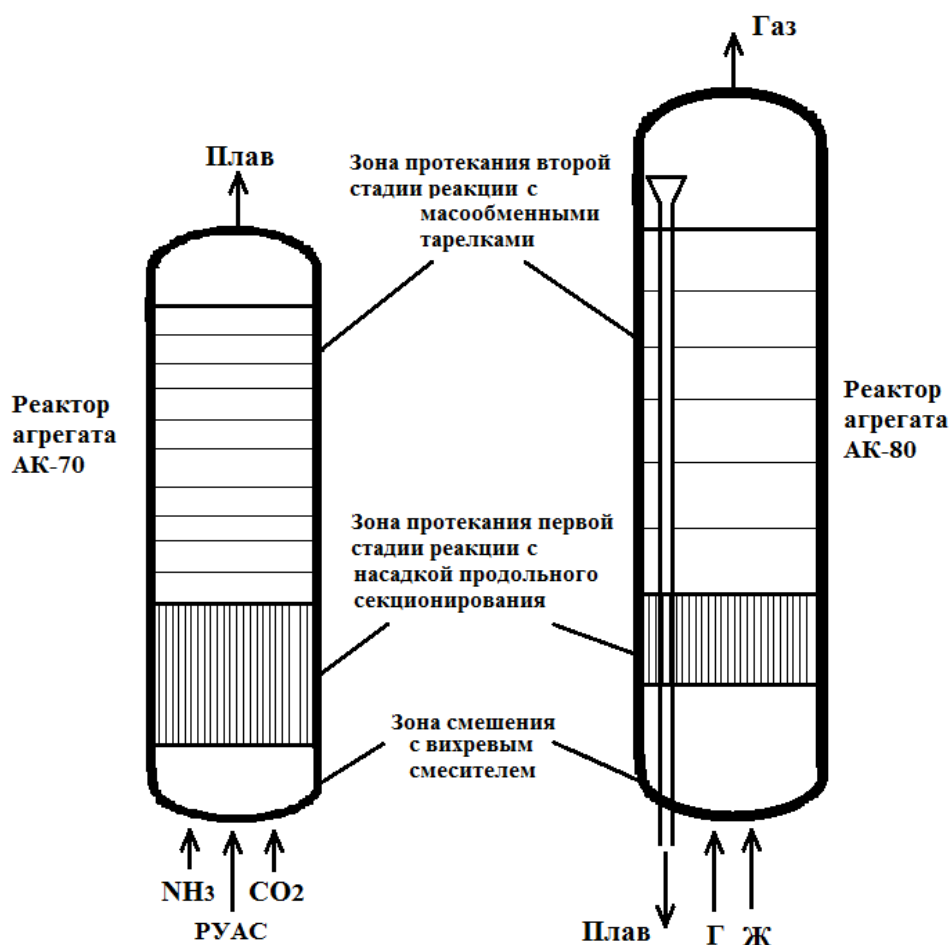


Рисунок 6 – Рабочие зоны реактора синтеза карбамида

В зоне смешивания происходит первоначальное диспергирование газа и образование газожидкостной смеси. Это зона включает существующий узел ввода реагентов (штуцера) и смеситель. Назначение смесителя состоит в том, чтобы организовать на входном участке реактора эффективный контакт фаз в режиме, по возможности близком к идеальному смешиванию, без образования застойных зон и обеспечить интенсивное диспергирование газа

для создания однородной мелкопузырьковой структуры газожидкостного потока и развитой межфазной поверхности [4].

Для обеспечения эффективного перемешивания сырья на входе в реактор разработан высокоэффективный вихревой смеситель. Вихревой смеситель работает по принципу ступенчатой вихревой камеры с тангенциальным вводом реагентов и крепится к штуцерам ввода реагентов в реактор. Особенности данной конструкции являются, во-первых, большой угол раскрытия выходной струи, во-вторых, интенсивное диспергирование газа за счет использования эффекта потери гидродинамической устойчивости закрученной газожидкостной струи, в-третьих, отсутствие эрозионного износа смесителя вследствие локализации газа у оси закрученной струи [4].

Зона протекания первой стадии реакции синтеза карбамида служит для максимального связывания исходных реагентов в карбамат аммония. Эта зона оснащается специально разработанной насадкой продольного секционирования, которая обеспечивает практически полное связывание сырья в карбамат аммония. Высокая скорость и полнота связывания газообразного сырья в жидкофазный карбамат аммония обеспечивают приближение общего гидродинамического режима в реакторе к оптимальному [4].

Насадка разборная и состоит из секций, которые размещают на общей опорной раме, подвешенной на кронштейнах. Каждая секция состоит из вертикальных контактных устройств, выполненных из труб. Газожидкостная смесь через входные отверстия поступает в подъемные элементы, где газовая и жидкая фазы контактируют в узких каналах в условиях восходящего прямотока. Далее газожидкостный поток выходит из контактных устройств под опорной решеткой и поступает в зону протекания второй стадии реакции. Данная зона служит для дегидратации карбамата аммония с образованием карбамида. Для максимально эффективного использования объема реактора синтеза эта зона оборудуется массообменными тарелками [4].

Тарелки препятствуют продольному перемешиванию реакционной смеси по высоте колонны, а также способствуют дополнительному диспергированию реакционной смеси через отверстия в полотне тарелки. Каждая тарелка состоит из сегментов, которые в случае необходимости могут демонтироваться отдельно друг от друга [4].

Вихревой смеситель и элементы секционирования второй и третьей зон реактора образуют комплект внутренних устройств (рисунок 7).

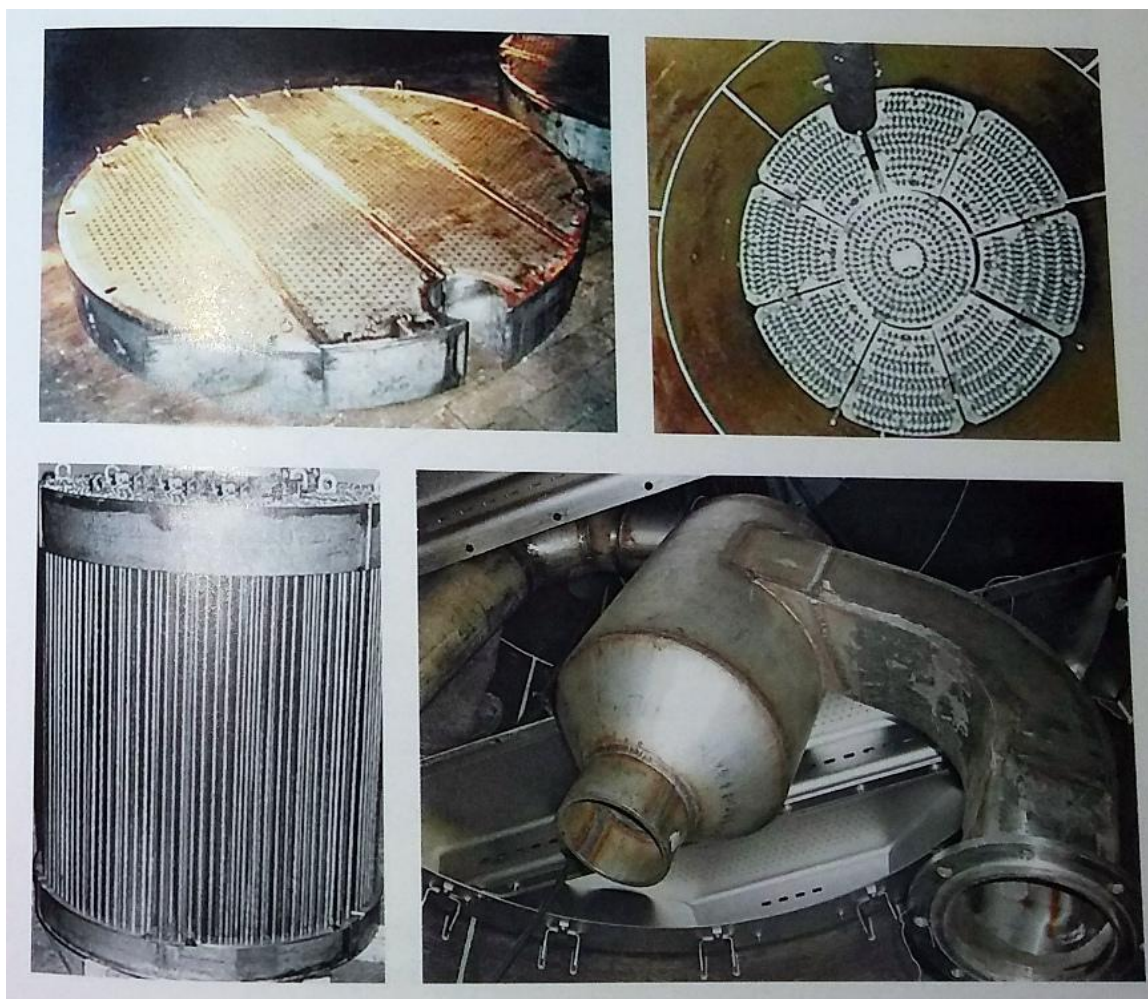


Рисунок 7 – Элементы КВУ

В предлагаемой технологической схеме (рисунок 3) эксплуатируется реактор колонного типа, футерованный внутри молибденистой нержавеющей сталью. Расположен вертикально. При давлении 14-16,7 МПа (140-167 кгс/см²) и температуре 180-189°C и продолжительностью нахождения реагирующей смеси в соответствии с нагрузкой по СО₂ на агрегат (45 минут -

1 час) происходит образование карбамата аммония с последующей его дегидратацией и образованием карбамида.

Оптимальное мольное отношение:

$\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = (3,2 - 3,6) : 1 : (0,5 - 0,7)$, степень конверсии CO_2 в карбамид приблизительно 60%.

Реактор имеет объем = $163,8 \text{ м}^3$, диаметр = 2305 мм, высоту = 38500 мм.

Снабжая данный реактор насадочным материалом, 14 ситчатыми П-образными тарелками для размешивания реакционной смеси и вихревым смесителем в нижней части колонны можно увеличить степень конверсии превращения карбамата аммония в карбамид до 64%, тем самым увеличив производительность с 1320 т/сутки до 1650 т/сутки.

3.3.1 Расчет материального баланса колонны синтеза до внедрения комплекта внутренних устройств

Блок-схема получения карбамида отображена на рисунке 8.

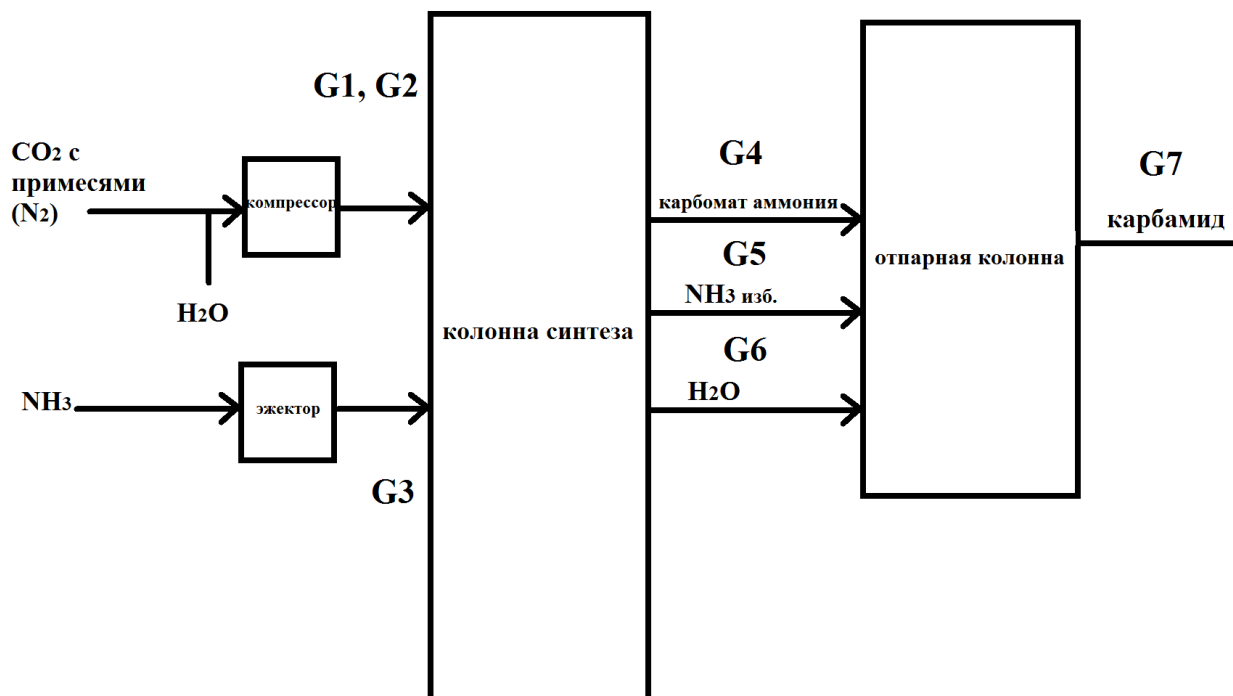


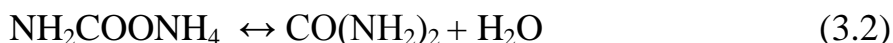
Рисунок 8 – Блок - схема получения карбамида

При синтезе карбамида последовательно протекают две обратимых реакции, отображенные в формулах:

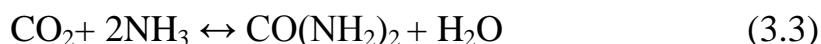
Образование карбамата аммония:



Последующая дегидратация карбамата аммония до карбамида:



Стехиометрический расход аммиака и углекислого газа на 1000 кг карбамида определяется по суммарной реакции А.И. Базарова в формуле:



Для расчета материального баланса в таблице 3 приведены молярные массы основных веществ, участвующих в реакциях.

Таблица 3 – Значения молекулярных масс основных веществ, участвующих в реакции

Вещество	Формула	Молярная масса, кг/кмоль
Аммиак	NH_3	17
Карбамид	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60
Углекислый газ	CO_2	44
Вода	H_2O	18
Карбамат аммония	$\text{NH}_2\text{COONH}_4$	78

Расчет материального баланса:

1) Теоретический расход аммиака вычисляется по формуле:

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{n \cdot M_{\text{NH}_3} \cdot m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}{M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}, \quad (3.4)$$

где m_{NH_3} – масса аммиака, кг;

n – стехеометрический коэффициент;

$M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$ – молярная масса карбамида, кг/кмоль;

$m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$ – масса карбамида, кг.

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{2 \cdot 17 \cdot 1000}{60} = 566,7 \text{ кг.}$$

2) Теоретический расход углекислого газа определяется по формуле:

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{CO}_2} \cdot m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}{M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}, \quad (3.5)$$

где m_{CO_2} – масса углекислого газа, кг;

M_{CO_2} – молярная масса диоксида углерода, кг/кмоль

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{44 \cdot 1000}{60} = 733,3 \text{ кг.}$$

3) С учетом 7 % потерь мочевины при дистилляции и упаривании плава должно образоваться 1070 кг карбамида для получения 1000 кг готового продукта.

На образование этого количества карбамида расходуется следующее количество реагентов по формулам 3.6 и 3.7:

$$m'_{\text{NH}_3} = \frac{2 \cdot 17 \cdot 1070}{60} = 606,34 \text{ кг,}$$

$$m'_{\text{CO}_2} = \frac{44 \cdot 1070}{60} = 784,7 \text{ кг.}$$

где m'_{NH_3} – масса аммиака с учетом упаривания, кг;

m'_{CO_2} – масса углекислого газа с учетом упаривания, кг.

4) С учетом степени превращения образующегося карбамата аммония в мочевины и заданного избытка аммиака практический приход реагентов вычисляется по формулам:

$$m''_{\text{NH}_3} = \frac{m'_{\text{NH}_3} \cdot n \cdot 1,2 \cdot 100}{x}, \quad (3.8)$$

$$m''_{\text{CO}_2} = \frac{m'_{\text{CO}_2} \cdot n \cdot 100}{x}, \quad (3.9)$$

где m''_{NH_3} – практический приход аммиака;

m''_{CO_2} – практический приход углекислого газа;

1,2 – коэффициент, учитывающий избыток аммиака;

x – степень превращения карбамата аммония в мочевины, %.

$$m''_{\text{NH}_3} = \frac{606,34 \cdot 2 \cdot 1,2 \cdot 100}{58} = 2509 \text{ кг},$$

$$m''_{\text{CO}_2} = \frac{784,7 \cdot 1 \cdot 100}{58} = 1352,9 \text{ кг}.$$

5) Количество инертных газов (100% азот), поступающих в колонну синтеза с двуокисью углерода вычисляется по формуле:

$$m_{\text{N}_2} = \frac{m''_{\text{CO}_2} \cdot 4}{96}, \quad (3.10)$$

где m_{N_2} – масса азота, кг.

4 и 96 – содержание CO_2 и N_2 в газе, служащем источником углекислого газа, %.

$$m_{\text{N}_2} = \frac{1352,9 \cdot 4}{96} = 56,4 \text{ кг}.$$

6) Рассчитаем количество карбамата аммония по формуле:

$$m_{\text{NH}_2\text{COONH}_4} = \frac{M_{\text{NH}_2\text{COONH}_4} \cdot m''_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}}, \quad (3.11)$$

где $m_{\text{NH}_2\text{COONH}_4}$ – масса карбамата аммония, кг;

$M_{\text{NH}_2\text{COONH}_4}$ – молярная масса карбамата аммония, кг/кмоль.

$$m_{\text{NH}_2\text{COONH}_4} = \frac{78 \cdot 1352,9}{44} = 2388,3 \text{ кг}.$$

7) Рассчитаем количество карбамида, образованного из карбамата аммония по формуле:

$$m_{\text{CO(NH}_2)_2} = m_{\text{NH}_2\text{COONH}_4} \cdot \frac{M_{\text{CO(NH}_2)_2}}{M_{\text{NH}_2\text{COONH}_4}} \cdot \frac{x}{100}, \quad (3.12)$$

где $m_{\text{CO(NH}_2)_2}$ – масса карбамида, образованного из карбамата аммония, кг;

$M_{\text{CO(NH}_2)_2}$ – молярная масса карбамида, кг/кмоль.

$$m_{\text{CO(NH}_2)_2} = 2388,3 \cdot \frac{60}{78} \cdot \frac{58}{100} = 1065,54 \text{ кг.}$$

8) Количество выделившейся воды при превращении карбамата аммония в карбамид вычисляется по формуле:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{CO(NH}_2)_2}}{M_{\text{NH}_2\text{COONH}_4}} \cdot \frac{x}{100}, \quad (3.13)$$

где $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – масса воды, кг;

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ – молярная масса воды, кг/кмоль.

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{18 \cdot 2388,3}{78} \cdot \frac{58}{100} = 319,7 \text{ кг.}$$

9) При степени превращения карбамата аммония в мочевины 58%, количество разложившегося карбамата находится по формуле:

$$m'_{\text{NH}_2\text{COONH}_4} = m_{\text{NH}_2\text{COONH}_4} \cdot \frac{100 - x}{100}, \quad (3.14)$$

где $m'_{\text{NH}_2\text{COONH}_4}$ – масса карбамата аммония с учетом превращения в карбамид, кг.

$$m'_{\text{NH}_2\text{COONH}_4} = 2388,3 \cdot \frac{100 - 58}{100} = 1003,1 \text{ кг.}$$

10) Определим количество аммиака, уходящего с продуктом реакции на образовании карбамата аммония по формуле:

$$m'''_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_2\text{COONH}_4} \cdot M_{\text{NH}_3} \cdot n}{M_{\text{NH}_2\text{COONH}_4}}, \quad (3.15)$$

где m'''_{NH_3} – масса аммиака, уходящего на образование карбамата аммония, кг;

$$m'''_{\text{NH}_3} = \frac{2388,3 \cdot 17 \cdot 2}{78} = 1041,1 \text{ кг.}$$

11) Рассчитаем количество не прореагировавшего аммиака по формуле:

$$m_{\text{NH}_3}(\text{изб}) = m''_{\text{NH}_3} - m'''_{\text{NH}_3}, \quad (3.16)$$

где $m_{\text{NH}_3}(\text{изб})$ – масса не прореагировавшего аммиака, кг.

$$m_{\text{NH}_3}(\text{изб}) = 2509 - 1041,1 = 1467,9 \text{ кг.}$$

12) Расчет материального баланса производится по формуле:

$$G1 + G2 + G3 = G4 + G5 + G6 + G7, \quad (3.17)$$

где $G1, G2, G3$ – массы веществ, поступающих в узел синтеза, кг;

$G4, G5, G6, G7$ – массы продуктов синтеза карбамида, кг.

$$2509 + 1352,9 + 56,4 = 1065,54 + 1003,1 + 319,7 + 1467,9.$$

Полученные значения внесем в таблицу 4.

Таблица 4 – Материальный баланс колонны синтеза карбамида на 1 т готового продукта

Приход			Расход		
Исходное сырье	кг	%	Продукты	кг	%
NH_3	2509	35	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1065,54	28
CO_2	1352,9	64	$\text{NH}_2\text{COONH}_4$	1003,1	26
N_2	56,4	1	H_2O	319,7	8
			$\text{NH}_3(\text{изб})$	1467,9	38
Всего	3918,3	100		3856,24	100

Отклонение в материальном балансе синтеза карбамида = 1,58% и не превышает нормы.

3.3.2 Расчет материального баланса колонны синтеза после внедрения комплекта внутренних устройств

Расчет выполнен на основании блок-схемы (рисунок 8) и реакций (формулы 3.1, 3.2, 3.3), а также в таблице 2 приведены молярные массы основных веществ, участвующих в реакциях.

1) Теоретический расход аммиака вычисляется по формуле:

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{n \cdot M_{\text{NH}_3} \cdot m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}{M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}, \quad (3.4)$$

где m_{NH_3} – масса аммиака, кг;

n – стехеометрический коэффициент;

$M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$ – молярная масса карбамида, кг/кмоль;

$m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$ – масса карбамида, кг.

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{2 \cdot 17 \cdot 1000}{60} = 566,7 \text{ кг.}$$

2) Теоретический расход углекислого газа определяется по формуле:

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{CO}_2} \cdot m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}{M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}, \quad (3.5)$$

где m_{CO_2} – масса углекислого газа, кг;

M_{CO_2} – молярная масса диоксида углерода, кг/кмоль

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{44 \cdot 1000}{60} = 733,3 \text{ кг.}$$

3) С учетом 7 % потерь мочевины при дистилляции и упаривании плава должно образоваться 1070 кг карбамида для получения 1000 кг готового продукта.

На образование этого количества карбамида расходуется следующее количество реагентов по формулам 3.6 и 3.7:

$$m'_{\text{NH}_3} = \frac{2 \cdot 17 \cdot 1070}{60} = 606,34 \text{ кг},$$

$$m'_{\text{CO}_2} = \frac{44 \cdot 1070}{60} = 784,7 \text{ кг}.$$

где m'_{NH_3} – масса аммиака с учетом упаривания, кг;

m'_{CO_2} – масса углекислого газа с учетом упаривания, кг.

4) С учетом степени превращения образующегося карбамата аммония в мочевины и заданного избытка аммиака практический приход реагентов вычисляется по формулам:

$$m''_{\text{NH}_3} = \frac{m'_{\text{NH}_3} \cdot n \cdot 1,2 \cdot 100}{x}, \quad (3.8)$$

$$m''_{\text{CO}_2} = \frac{m'_{\text{CO}_2} \cdot n \cdot 100}{x}, \quad (3.9)$$

где m''_{NH_3} – практический приход аммиака;

m''_{CO_2} – практический приход углекислого газа;

1,2 – коэффициент, учитывающий избыток аммиака;

x – степень превращения карбамата аммония в мочевины, %.

$$m''_{\text{NH}_3} = \frac{606,34 \cdot 2 \cdot 1,2 \cdot 100}{64} = 2273,8 \text{ кг},$$

$$m''_{\text{CO}_2} = \frac{784,7 \cdot 1 \cdot 100}{64} = 1226 \text{ кг}.$$

5) Количество инертных газов (100% азот), поступающих в колонну синтеза с двуокисью углерода вычисляется по формуле:

$$m_{N_2} = \frac{m''_{CO_2} \cdot 4}{96}, \quad (3.10)$$

где m_{N_2} – масса азота, кг.

4 и 96 – содержание CO_2 и N_2 в газе, служащем источником углекислого газа, %.

$$m_{N_2} = \frac{1352,9 \cdot 4}{96} = 56,4 \text{ кг.}$$

6) Рассчитаем количество карбамата аммония по формуле:

$$m_{NH_2COONH_4} = \frac{M_{NH_2COONH_4} \cdot m''_{CO_2}}{M_{CO_2}}, \quad (3.11)$$

где $m_{NH_2COONH_4}$ – масса карбамата аммония, кг;

$M_{NH_2COONH_4}$ – молярная масса карбамата аммония, кг/кмоль.

$$m_{NH_2COONH_4} = \frac{78 \cdot 1226}{44} = 2173,5 \text{ кг.}$$

7) Рассчитаем количество карбамида, образованного из карбамата аммония по формуле:

$$m_{CO(NH_2)_2} = m_{NH_2COONH_4} \cdot \frac{M_{CO(NH_2)_2}}{M_{NH_2COONH_4}} \cdot \frac{x}{100}, \quad (3.12)$$

где $m_{CO(NH_2)_2}$ – масса карбамида, образованного из карбамата аммония, кг;

$M_{CO(NH_2)_2}$ – молярная масса карбамида, кг/кмоль.

$$m_{CO(NH_2)_2} = 2173,5 \cdot \frac{60}{78} \cdot \frac{64}{100} = 1070 \text{ кг.}$$

8) Количество выделившейся воды при превращении карбамата аммония в карбамид вычисляется по формуле:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}{M_{\text{NH}_2\text{COONH}_4}} \cdot \frac{x}{100}, \quad (3.13)$$

где $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – масса воды, кг;

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ – молярная масса воды, кг/кмоль.

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{18 \cdot 2173,5}{78} \cdot \frac{64}{100} = 321 \text{ кг.}$$

9) При степени превращения карбамата аммония в мочевины 64%, количество разложившегося карбамата находится по формуле:

$$m'_{\text{NH}_2\text{COONH}_4} = m_{\text{NH}_2\text{COONH}_4} \cdot \frac{100 - x}{100}, \quad (3.14)$$

где $m'_{\text{NH}_2\text{COONH}_4}$ – масса карбамата аммония с учетом превращения в карбамид, кг.

$$m'_{\text{NH}_2\text{COONH}_4} = 2173,5 \cdot \frac{100 - 64}{100} = 782,46 \text{ кг.}$$

10) Определим количество аммиака, уходящего с продуктом реакции на образовании карбамата аммония по формуле:

$$m'''_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_2\text{COONH}_4} \cdot M_{\text{NH}_3} \cdot n}{M_{\text{NH}_2\text{COONH}_4}}, \quad (3.15)$$

где m'''_{NH_3} – масса аммиака, уходящего на образование карбамата аммония, кг;

$$m'''_{\text{NH}_3} = \frac{2173,5 \cdot 17 \cdot 2}{78} = 947,4 \text{ кг.}$$

11) Рассчитаем количество не прореагировавшего аммиака по формуле:

$$m_{\text{NH}_3(\text{изб})} = m''_{\text{NH}_3} - m'''_{\text{NH}_3}, \quad (3.16)$$

где $m_{\text{NH}_3(\text{изб})}$ – масса не прореагировавшего аммиака, кг.

$$m_{\text{NH}_3(\text{изб})} = 2509 - 947,4 = 1561,6 \text{ кг.}$$

12) Расчет материального баланса производится по формуле:

$$G_1 + G_2 + G_3 = G_4 + G_5 + G_6 + G_7, \quad (3.17)$$

где G1, G2, G3 – массы веществ, поступающих в узел синтеза, кг;

G4, G5, G6, G7 – массы продуктов синтеза карбамида, кг.

$$2509+1352,9+56,4 = 1065,54+1003,1+319,7+1467,9.$$

Полученные значения внесем в таблицу 5.

Таблица 5 – Материальный баланс колонны синтеза карбамида на 1 т готового продукта после внедрения комплекта внутренних устройств

Приход			Расход		
Исходное сырье	кг	%	Продукты	кг	%
NH ₃	2273,8	35	CO(NH ₂) ₂	1070	28
CO ₂	1226	64	NH ₂ COONH ₄	782,46	26
N ₂	56,4	1	H ₂ O	321	8
			NH ₃ (изб)	1561,6	38
Всего	3556,2	100		3735,06	100

Таким образом, на основании рассчитанных материальных балансов до внедрения комплекта внутренних устройств и после внедрения комплекта внутренних устройств в реактор синтеза карбамида (таблица 4 и таблица 5) можно сделать вывод, что объем готового продукта увеличится с 1065,54 кг до 1070 кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы можно сделать следующие заключения:

1. Для оптимизации узла синтеза карбамида нужно учитывать такие факторы как:

- а) Качество и концентрация исходного сырья.
- б) Способ подачи CO_2 .
- в) Степень превращения карбамата аммония в карбамид.
- г) Температура, давление и конструкция реактора.

2. Предложен метод очистки исходного CO_2 от горючих примесей с помощью размещения межступенчатого узла выжигания горючих газов под низким давлением с использованием тепла компримирования. Благодаря данному методу можно уменьшить содержание горючих примесей с 2,5% до 0,005%.

3. Предложена технологическая схема установки компримирования диоксида углерода, отличающаяся тем, что перевод компримированного газообразного CO_2 в жидкое состояние достигается за счет съема и рекуперации тепла в рекуперативном теплообменнике, охлаждаемом бромистолитиевой холодильной машиной, с дальнейшим разделением жидкого и газообразного CO_2 в сепараторе и сжатием сжиженного CO_2 до давления 15 МПа в плунжерном низкотемпературном насосе. Преимущество данной установки заключается в увеличении производительности агрегата на 13,5 т/ч и снижении удельных энергозатрат производства на 30%.

4. Предложена модернизация колонны синтеза карбамида, путем внедрения комплекта внутренних устройств. За счет этого степень конверсии карбамата аммония в карбамид увеличивается до 64%. На этом основании составлен материальный баланс, по результатам которого количество карбамида на 1 т готового продукта увеличивается с 1065,54 кг до 1070 кг.

Таким образом, предлагаемые технологические решения позволяют увеличить объем производимой продукции и снизить энергозатраты на ее получение для узла синтеза карбамида на ПАО «Тольяттиазот».

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Постоянный технологический регламент производства карбамида цеха №8. – Тольятти, 2012. – 402 с.
2. ГОСТ 2081-92 Карбамид. Технические условия. Издание официальное. – Введ. 1993–01–01. –М. : Изд-во стандартов, 1993. – 4-5 с.
3. ГОСТ 30181-94 Удобрения минеральные. Методы определения азота. – Введ. 1994–01–07. –М. : Изд-во стандартов, 1994. – 28 с.
4. Сергеев, Ю.А., Кузнецов, Н.М., Чирков, А.В. Карбамид: свойства, производство, применение: Монография / Ю.А. Сергеев, Н.М. Кузнецов, А.В. Чирков. – Нижний Новгород: Кравц, 2015. – 544 с.
5. Сергеев, Ю.А., Андержанов, Р.В. Требования к качеству диоксида углерода для получения карбамида / Ю.А. Сергеев, Р.В. Андержанов // Технические газы. – 2013. – № 2. – С. 49-53.
6. Лавренченко, Г.К., Копытин, А.В., Афанасьев, С. В., Рощенко, О.С. Повышение эффективности подачи диоксида углерода на синтез карбамида / Г.К. Лавренченко, А.В. Копытин, С.В. Афанасьев, О.С. Рощенко// Технические газы. – 2011. – № 2. – С. 27-31.
7. Пат. 90544 Российская Федерация, МПКF 25 J 1/00. Установка компримирования диоксида углерода / В.Н. Махлай, С.В. Афанасьев, Г.К. Лавренченко, А.В. Копытин и др. ; заявитель Афанасьев С.В. – № 2009116217/22; заявл. 28.04.2009 ; опубл. 10.01.10, Бюр. № 1. – 4 с.
8. Баранова, Н.И. Идентификация параметров, влияющих на процесс синтеза карбамида / Н.И. Баранова, С.Г. Сажин // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 2. – С. 61– 64.
9. Вассерман, А.А. Уменьшение мощности привода компрессора для сжатия углерода при производстве карбамида / А.А. Вассерман, А.Г. Слынько // Технические газы. – 2017. – № 2. – С. 61– 63.

10. Вольчин, И.А. Исследование поглощения диоксида серы в растворе карбамида / И.А. Вольчин, С.В. Мезин, Л.Н. Руденко, А.А. Ясинецкий // Энергетик. – 2015. – № 6. – С. 24 – 26.
11. Гаевский, Д.В. Модернизация системы контроля состояния футеровки колонны синтеза в производстве карбамида / Д.В. Гаевский // Первый шаг в науку. – 2017. – № 2 (26) С.16 – 18.
12. Кувшинников, И.М. Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их улучшения / И.М. Кувшинников. – М. : Химия, 1987. – 256 с.
13. Куликов, М. А. Исследование процесса образования биуреата в плавах карбамида / М.А. Куликов // Международный научно-исследовательский журнал. – 2016. – № 8 (50). – С. 62– 64.
14. Лавченко, Г.К. Совершенствование производства аммиака, диоксида углерода и карбамида /Г.К. Лавченко // Технические газы. – 2017. – № 3. – С. 12 – 16.
15. Храмов, В.С., Комягин, А.В. [Электронный ресурс] // Безопасность технологического процесса при производстве карбамида на ПАО «Тольяттиазот» – URL : <https://dspace.tltsu.ru/> (дата обращения: 15.04.2019).
16. Архарова, Н.С., Зотов, В.Ю. [Электронный ресурс] // Модернизация реактора синтеза карбамида ОАО «КуйбышевАзот» – URL : <https://dspace.tltsu.ru/> (дата обращения: 20.04.2019).
17. Аликин, Е.В., Зотов, В.Ю. [Электронный ресурс] // Модернизация колонны дистилляции высокого давления в производстве карбамида – URL : <https://dspace.tltsu.ru/> (дата обращения: 17.04.2019).
18. Строительство агрегата карбамида с использованием существующего резервного оборудования [Электронный ресурс]. – 2017. – URL : <http://chemtech.ru/> (дата обращения: 03.06.2019).
19. Баранова, Н.И. Анализ технологического процесса производства карбамида как объекта управления [Электронный ресурс]. – 2013. – URL : <http://science-education.ru/> (дата обращения: 07.05.2019).

20. Максимович, Н.Г. Экологические процессы в геосистеме после аварийного технологического сброса карбамида / Н.Г. Максимович, Е.А. Ворончихина, В.И. Каменщикова // Географический вестник. – 2018. – № 1. – С.114 – 127.
21. Панова, Н.М. Современные направления в биотехнологии функциональных добавок с карбамидом / Современные достижения в биотехнологии. – 2015. – № 4. – С.36 – 37.
22. Панин, А.В. Устранение газовых выбросов производства карбамида путем их утилизации в технологическом процессе / Промышленный сервис. – 2015. – № 2. – С.6–10.
23. Петров, В.И. Анализ технологических схем производства карбамида / В.И. Петров, Р.Р. Мадьяров, Р.Р. Хайруллин, И.М. Аюпов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 8. – С.106.
24. Селянинов, М.Н. Повышение производительности и эффективности карбамидных агрегатов на Одесском припортовом заводе // Технические газы. – 2017. – Т. 17. – № 3. – С. 58–65.
25. Сергеев, Ю.А. Энерго- и ресурсосберегающие технологии и оборудование в производстве карбамида / Ю.А. Сергеев, Р.В. Андержанов, А.А. Воробьев // Российский химический журнал. – 2018. – № 4. – С. 28 – 33.
26. Anderzhanov, R.V, Patel, G . High Speed Drum Granulation for Straight and Compound Fertil // Report of FAI Annual Seminar, 20 December, 2012. – Agra, India, 2012.
27. Брайнс, Я.М. Введение в теорию и расчеты химических и нефтехимических реакторов / Я.М. Брайнс – М. : Химия, 1976. - 231с.
28. Броунштейн, Б.И. Гидродинамика, массо- и теплообмен в колонных аппаратах / Б.И. Броунштейн, В.В. Щеголев. - Ленинград: Химия, 1988. - 336 с.
29. Корсаков-Богатков, С.М. Химические реакторы как объекты математического моделирования / С. М. Корсаков-Богатков. - Москва : Химия, 1967. - 223 с.

30. Плановский, А.Н. Процессы и аппараты химической технологии : учеб. для техникумов / А.Н. Плановский, В.М. Рамм, С.З. Каган. - Изд. 4-е, стер. - М. : Химия, 1967. - 847 с.
31. Плановский, А.Н. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для техникумов / А.Н. Плановский, В.М. Рамм, С.З. Каган. - Изд. 5-е, стер. - М. : Химия, 1968. - 847 с.
32. Позин, М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Ч.1 / М. Е. Позин; при участии Л. З. Арсеньевой [и др.]. - 4-е изд., перераб. и доп. - Ленинград: Химия, 1974. - 792 с.
33. Иванов, А.А. Безопасность жизнедеятельности: Учебник для студентов высших учебных заведений / С.А. Полиевский, А.А. Иванов, Е.А. Сурин; Под ред. С. А. Полиевского. – М. : ее Академия, 2013. - 368 с.
34. Кореньков, Д.А. Удобрения, их свойства и способы использования / Под редакцией Д.А Коренькова. – М. : Колос, 1982.– 415 с.
35. Петров, Б.А., Селиверстов, Н.Ф. Минеральное питание растений. Справочное пособие для студентов и огородников. – Екатеринбург, 1998. – 79 с.
36. Тупикин, Е.И. Химия в сельском хозяйстве: учеб. пособие для ссузов. – М. : Дрофа, 2009. – 175 с.
37. Азотсодержащие кормовые добавки. [Электронный ресурс]. – 2014. – URL : <http://worldgonesour.ru/> (дата обращения: 19.05.2019)
38. Artyukov, A.E. Application software products for calculation trajectories of granules movement in vortex granulator / A.E. Artyukov // Modern information technologies and IT education. – 2016. – Vol. 15, №5. P. 159.
39. Akhmedov, V.M. Estimation of phenotypic presentations of bacterial genes, controlling the efficiency of nitrogen-fixing symbiosis with plants / V. M. Akhmedov // Azerbaijani Chemical Magazine. – 2016. – Vol. 11, №3. P. 9.

40. Chaney, A.L., Marbach, E.P. Modified Reagents for Determination of Urea and Ammonia // *Clinical Chemistry* / A.L. Chaney, E.P. Marbach . – 1962. – Vol. 8, №2. P. 3.

41. Fawcett, J.K., Scott, J.E. A rapid and precise method for the determination of urea// *Journal of Clinical Pathology* / J. K. Fawcett, J. E. Scott. – 2018. – Vol. 13, №2. P. 3.