

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

Институт Химии и Инженерной Экологии  
Кафедра « Химия, химические процессы и технологии»

Направление подготовки 240100.62 “Химическая технология ”  
профиль «Химическая технология органических веществ»

## БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему

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

Студент \_\_\_\_\_ Н.И.Вечканов \_\_\_\_\_

Руководитель \_\_\_\_\_ В.С.Писарева \_\_\_\_\_

Консультанты:  
мастер смены ОАО «Тольяттиазот» \_\_\_\_\_ В.Н.Бедняков \_\_\_\_\_

**Допустить к защите:** \_\_\_\_\_

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

«15» \_\_ июня \_\_ 2016 г.

Тольятти 2016 г.

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой

\_\_\_\_\_ Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

«\_26\_»\_февраля\_\_\_\_\_2016\_г.

### ЗАДАНИЕ

на выполнение Бакалаврской работы

Студенту Вечканову Никите Игоревичу.

1. Тема: Модернизация системы очистки конвертированного газа от диоксида углерода при производстве аммиака на примере ОАО «Тольяттиазот».
2. Срок предоставления законченной готовой работы: 27 июня 2016 г.
3. Исходные данные к проекту (работе):
4. Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке вопросов): Теоретическая часть – литературный обзор; физико-химические основы процесса; сырье, полупродукты и готовая продукция. Технологическая часть: описание технологической схемы; расчет материального и теплового балансов; модернизация процесса. Заключительная часть: аналитический контроль.
- 5 Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):
  - 5.1. Операционная технологическая схема производства аммиака.
  - 5.2. Операционная блок-схема узла очистки конвертированного газа от диоксида углерода.
  - 5.3. Схема узла очистки конвертированного газа от диоксида углерода.
  - 5.4. Материальные потоки абсорбера очистки газа.

5.5. Схема тепловых потоков в абсорбере очистки газа.

6. Консультанты      мастер смены ОАО «Тольяттиазот»      Бедняков  
В.Н.

7. Дата выдачи задания на выполнение Бакалаврской работы –  
26.02.2016г.

Руководитель \_\_\_\_\_ Писарева В.С.

Задание принял к исполнению \_\_\_\_\_ Вечканов Н.И.

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ  
 Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»  
 УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой

Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

«15» июня 2016 г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН**  
**выпускной квалификационной работы**

Студента: Вечканова Никита Игоревича

по теме: Модернизация системы очистки конвертированного газа от диоксида углерода при производстве аммиака на примере ОАО «Тольяттиазот».

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	26.02.2016	26.02.2016	выполнил	
Теоретическая часть	26.02.-03.03.2016	03.03.2016	выполнил	
Технологическая часть	03.03-30.03.2016	30.03.2016	выполнил	
Расчетная часть	30.03.-15.04.2016	15.04.2016	выполнил	
Выполнение чертежей:	15.04-30.04.2016	30.04.2016	выполнил	
Выполнение плакатов	30.04-15.05.2016	15.05.2016	выполнил	
Заключение	15.05.-15.06.2016	15.06.2016	выполнил	
Предварительная защита	15.06-18.06.2016	18.06.2016	выполнил	
Оформление работы	18.06-26.06.2016	26.06.2016	выполнил	

Руководитель выпускной квалификационной работы

(подпись)

В.С.Писарева (И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

Н.И.Вечканов

ВВЕДЕНИЕ .....	6
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	8
1.1. Основные способы получения аммиака .....	8
1.2. Основные способы очистки конвертированного газа от диоксида углерода .....	9
1.3. Анализ патентной информации по способам очистки .....	11
2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	15
2.1. Характеристика применяемого сырья, полупродуктов и готовой продукции .....	15
2.2. Физико-химические основы процесса очистки газа .....	17
2.3. Описание технологической схемы отделения очистки агрегата АМ-76 на предприятии ОАО «Тольяттиазот».....	19
2.3.1. Установка очистки газа от диоксида углерода .....	19
2.3.2. Метанирование .....	25
2.3.2. Установка разгонки газового конденсата .....	28
2.3.4. Сравнительная характеристика агрегата по производству аммиака АМ-76 и «Кемико» .....	31
3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	33
3.1. Материальный баланс абсорбера очистки газа с МДЭА абсорбентом .....	33
3.2. Тепловой баланс абсорбера с МДЭА абсорбентом.....	37
4. АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ И ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ (МОДЕРНИЗАЦИИ) ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ КОНВЕРТИРОВАННОГО ГАЗА ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА.....	42
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	49
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	50
ПРИЛОЖЕНИЯ .....	52
А. Первый поток .....	53
Б. Второй поток .....	54
Г. Очистка газовая .....	56
Д. Очистка газа от диоксида углерода.....	57
Е. Аналитический контроль технологических параметров.....	58
Ж. Зависимость степени очистки газа от температуры исходного газа и температуры .....	59
раствора МДЭА с ПЗ.....	59
3. Система охлаждения конвертированного газа .....	60

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из ведущих отраслей промышленности является азотная. Такая ситуация во многом обусловлена потребностью в продуктах земледелия у населения. Именно минеральные удобрения (в первую очередь азотные) способствуют решению проблемы интенсификации сельского хозяйства.

Аммиак - один из важнейших продуктов химической отрасли, предназначен во многом для получения удобрений (мочевина, аммиачная селитра, сложные удобрения), азотной кислоты и азотсодержащих соединений.

Первое место по объему производства в химической промышленности занимает аммиак. ОАО «Тольяттиазот» — одно из крупнейших химических предприятий в России и единственный в мире завод, способный производить до 3 миллионов тонн аммиака ежегодно. Существенная доля аммиака экспортируется предприятием по аммиаку проводу «Тольятти-Одесса». При этом, доля ОАО «Тольяттиазот» на российском рынке составляет 20%, на мировом — 15%[1]. Следует отметить, что производимый аммиак является конечным результатом не одного агрегата. ОАО «Тольяттиазот» имеет 7 агрегатов по производству аммиака: 4 агрегата «Кемико», остальные 3 – АМ-76 [2].

Процесс производства аммиака – это сложный процесс, включающий в себя несколько этапов. Одним из процессов является очистка газов, что предполагает удаление из газов вредных примесей. А это, в свою очередь, делает очищенный газ пригодным для использования и транспортировки.

В связи с этим, можно говорить об актуальности рассматриваемого вопроса выпускной квалификационной работы, целью которой является анализ процесса очистки конвертированного газа от диоксида углерода для

получения способов модернизации системы очистки на предприятии ОАО «Тольяттиазот».

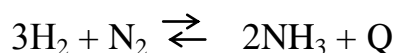
Для решения актуальной задачи по исследованию и совершенствованию(модернизации) процесса очистки конвертированного газа от диоксида углерода предусмотрено выполнение следующих задач:

1. Анализ технической литературы рассматриваемого вопроса на примере ОАО «Тольяттиазот».
2. Анализ работы установки очистки конвертированного газа от диоксида углерода.
3. Расчет материального и теплового балансов.
4. Описание схемы аналитического контроля с целью выявления путей модернизации (совершенствования) системы очистки на агрегате по производству аммиака АМ-76.

## 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 1.1. Основные способы получения аммиака

Получение аммиака [3] в промышленности основано на синтезе азота и водорода. Химизм процесса представлен следующей реакцией:



Реакция является обратимой, экзотермической, каталитической. Так как реакция является экзотермической, то понижение температуры приводит к смещению равновесия в сторону образования аммиака, при этом наблюдается снижение скорости химической реакции [4]. В связи с этим, синтез проводится при температуре 450°-500° С при участии катализатора. При этом для противодействия влияния повышенной температуры (которая смещает равновесие в сторону исходных веществ) используется давление от 15 до 100 МПа. Зачастую применяют так называемое среднее давление 25-30 МПа.

Таким образом, сдвиг равновесия вправо обусловлен повышением давления и понижением температуры [5].

Производство аммиака в промышленности представлено семью стадиями: сероочистка природного газа; риформинг природного газа; получение технологического газа; конверсия оксида углерода водяным паром; очистка конвертированного газа от двуокиси углерода; метанирование оксидов углерода; синтез аммиака [6].

Существенным образом на скорость реакции влияют вредные примеси – сероводород, вода, диоксид углерода. Указанные примеси снижают активность катализатора, поэтому процесс очистки – неотъемлемая часть технологического процесса.



## 1.2. Основные способы очистки конвертированного газа от диоксида углерода

Способы очистки классифицируются на физические, например, с использованием процессов конденсации и растворения, и физико-химические с использованием эффектов адсорбции или десорбции, в том числе хемосорбции [7]. Наиболее широкое применение нашли хемосорбционные методы очистки [8], в которых в качестве абсорбентов используются:

- различные органические соединения, такие как спирты, амиды, полиэферы и другие, которые применяются преимущественно при высоких парциальных давлениях диоксида углерода в разделяемых газовых смесях;

- водные растворы щелочных карбонатов, в частности с активирующими добавками в виде аминов, боратов, аминокислот и других, также используемых при необходимости удаления больших количеств диоксида углерода при его высоком парциальном давлении;

- водные растворы этаноламинов – моноэтаноламин (МЭА), диметаноламин (ДЭА), метилдиэтаноламин (МДЭА), активированный метилдиэтаноламин (аМДЭА).

В ОАО «Тольяттиазот» на агрегате АМ-76 используют раствор метилдиэтаноламина, который имеет щелочные свойства и при взаимодействии с кислотами образует соли; на агрегате «Кемико» используется поташный раствор по методу «Бенфильд».

Операционную блок-схема узла очистки газа от диоксида углерода с использованием метилдиэтаноламина представлена на рисунке 1:

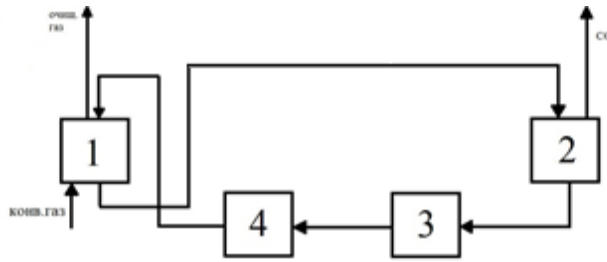


Рисунок 1. Операционная блок-схема узла очистки конвертированного газа от диоксида углерода:

где 1 – выделение диоксида углерода из конвертированного газа; 2 – регенерация раствора МДЭА; 3 – охлаждение раствора МДЭА; 4 – насосы раствора МДЭА;

Выделение диоксида углерода из конвертированного газа происходит в насадочном абсорбере: сначала газ очищается до содержания диоксида углерода не более 10 мас.% в нижней части абсорбера, орошаемой раствором МДЭА. Затем в верхней части абсорбера происходит доочистка газа до содержания диоксида углерода в газе не более 0,03%. Верхняя часть абсорбера орошается раствором МДЭА. Насыщенный раствор собирается в нижней части абсорбера [9].

Регенерация раствора МДЭА происходит в регенераторе – колонном аппарате, разделенном на две секции, заполненном насадкой. В верхней секции происходит регенерация насыщенного раствора до содержания диоксида углерода не более 50 г/л за счет тепла парогазовой смеси, которая поступает из нижней части регенератора, затем раствор разделяется на два потока. Первым потоком является груборегенерированный раствор, который поступает в нижнюю часть абсорбера (ПРИЛОЖЕНИЕ А). В свою очередь, в нижнюю часть регенератора для тонкой и тщательной регенерации поступает второй поток (ПРИЛОЖЕНИЕ Б). После регенератора оба потока охлаждаются в холодильниках, тонкорегенерированный раствор фильтруется и каждый поток подается в свою часть абсорбера.

### 1.3. Анализ патентной информации по способам очистки

Анализ патентной информации по рассматриваемому вопросу позволил выявить, что в настоящее время отсутствуют технические решения, позволяющие с небольшими издержками и высоким качеством очищать от диоксида углерода газовые смеси с низким парциальным давлением  $\text{CO}_2$ .

Известен способ удаления кислотных газов, таких как сероводород и/или двуокись углерода, из газообразной смеси [10], включающий абсорбцию кислотных газов водным раствором диметилэаноламина (МДЭА) концентрации 40-70% при температуре в абсорбере  $50-70^\circ \text{C}$  и давлении газовой смеси, проходящей через абсорбер 7 МПа. Отработанный водный раствор подвергают регенерации путем нагрева до  $120^\circ \text{C}$  при давлении 0,12 МПа в регенерационной колонне. Давление раствора на выходе из абсорбера перед подачей в регенерационную колонну снижают с 7,0 до 0,12 МПа при помощи специального клапана, а после регенерации снова повышают с 0,12 до 7,0 МПа специальным насосом. Первичный подогрев раствора для его регенерации осуществляется в вынесенном теплообменнике за счет тепла раствора, выходящего из регенератора, а подогрев раствора до окончательной температуры регенерации  $120^\circ \text{C}$  осуществляется в вынесенном нагревателе (кипятильнике). Данный способ удачно сочетает в себе капиталоемкость и текущие издержки.

Среди недостатков способа следует отметить:

- высокое избыточное давление газовой смеси при абсорбции;
- необходимость периодического сбрасывания и повышения давления раствора. При больших потоках раствора затраты электроэнергии на его сжатие и перекачку неоправданно велики, а при сбросе давления

значительная часть потенциальной энергии сжатого раствора рассеивается вхолостую;

- неэффективный теплообмен в вынесенных теплообменниках при рекуперации тепла регенерированного раствора и подогрева раствора в кипятильнике, приводящий к излишним потерям тепла.

В описании способа не приведено данных по удельным энергозатратам на очистку газовой смеси, но практика показывает, что они могут составлять не менее 3,5 МДж/кг  $\text{CO}_2$ .

Вариантом предыдущего способа является технология удаления двуокси углерода и/или сероводорода из газообразных смесей [11], включающая их абсорбцию водным раствором диметилэтанолamina и регенерацию отработанного раствора диметилэтанолamina десорбцией, при этом водный раствор диметилэтанолamina используют с концентрацией 35-55 мас.% в смеси с промотором. Отличительной особенностью данного процесса является рабочее давление, при котором происходит процесс абсорбции, примерно 7 МПа.

Использование активаторов эффективно лишь для небольших объемов очищаемого газа и, соответственно, малых расходов абсорбирующей жидкости.

Также известен способ удаления диоксида углерода из газов [12], включающий абсорбцию  $\text{CO}_2$  водным раствором метилдиэтанолэтанолamina (МДЭА) концентрации 20-70% при температуре 40-100° С и давлении в абсорбере 1-11 МПа с последующей регенерацией поглотительной жидкости при пониженном до 0,05-0,10 МПа давлении и температуре 120° С. Сброс давления для регенерации в данном способе осуществляется при помощи эжектора или инжектора, в который одновременно подается пар, восполняющий потери воды в цикле раствора и повышающий глубину его регенерации. Кроме этого, процесс регенерации производится в две стадии, на первой из которых насыщенный раствор нагревается за счет использования тепла

регенерированного раствора, а на второй - за счет самостоятельного нагрева в вынесенном нагревателе.

В данном способе частично преодолеваются недостатки способа по вышеописанному патенту РФ № 2087181, в частности, в эжекторе осуществляется более эффективный теплообмен и утилизируется часть энергии сжатия раствора, но сохраняются высокое избыточное давление процесса и необходимость его дальнейшего сбрасывания и повышения, а также неэффективный подогрев до окончательной температуры регенерации 120° С в вынесенном контуре. В описании способа также отсутствуют данные по энергоемкости процесса, но по предварительной оценке они должны составлять не менее 3,0 МДж/кг CO<sub>2</sub>.

Наиболее близким по совокупности существенных признаков заявляемому способу является хемосорбционный процесс очистки газов от диоксида углерода водным раствором МЭА - моноэтаноламина. Способ включает абсорбцию находящейся под давлением до 3 МПа газовой смеси водным раствором моноэтаноламина концентрации 17-20% на контактных устройствах абсорбера при температуре 35-50° С, последующую регенерацию насыщенного раствора в регенераторе-рекуператоре путем разделения потока раствора на ряд каскадов, в которых температуру последовательно повышают по направлению движения раствора до 120-125° С при давлении 0,67-0,235 МПа, и возврат регенерированного раствора этаноламина в абсорбер. Основным отличительным признаком данного способа является совмещение процессов начальной регенерации раствора с рекуперацией тепла полностью нагретого регенерированного раствора, которое используется для подогрева раствора в начальной стадии регенерации. Этот прием позволяет снизить энергозатраты на подогрев раствора, увеличивает движущую силу регенерации и уменьшает текущие эксплуатационные издержки. Данный способ обеспечивает очистку 220000 нм<sup>3</sup>/час синтез-газа, находящегося под давлением 2,5 МПа (2500 кПа) с парциальным давлением диоксида углерода 0,425 МПа (450 кПа), от

начального содержания диоксида углерода 17% до остаточного содержания 0,004% с удельными энергетическими затратами 2,30 МДж/кг  $\text{CO}_2$ . В способе применена двухпоточная схема движения регенерируемого абсорбента, при которой груборегенерированная и тонкорегенерированная части потока отбираются и подаются в разных зонах технологических агрегатов.

К недостаткам способа следует отнести необходимость поддержания относительно высокого избыточного давления очищаемой газовой смеси и сложность схемы реализации. И хотя способ может быть использован при пониженном давлении абсорбции, близком к атмосферному (например, 250-350 кПа), удельные энергозатраты на очистку при этом могут составить 5,8-6,7 МДж/кг диоксида углерода. В этом случае рост энергозатрат обусловлен снижением парциального давления диоксида углерода, что приводит к снижению поглотительной способности абсорбента и заметному увеличению объема циркулируемого раствора. По этой причине данный способ имеет ограниченное применение [13].

Следует отметить, что очистка газа водным раствором метилдиэтанолamina на предприятии ОАО «Тольяттиазот» применяется с 2007 года, до этого применялся раствор МЭА, сравнительный анализ которых приведен в ПРИЛОЖЕНИИ В.

## 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Характеристика применяемого сырья, полупродуктов и готовой продукции

Конвертированная парогазовая смесь на входе в отделение МДЭА-очистки имеет следующий состав (в % об.):

$N_2$ - 20,17 %	$CO_2$ - 17,06 %
$H_2$ - 61,85 %	$CH_4$ - 0,28 %
$CO$ - 0,32 %	$Ar$ - 0,32 %

Вследствие наличия водорода данная смесь горит и образует взрывоопасные смеси с воздухом. Предел взрываемости 4,0-75% (по водороду). В связи с наличием окиси углерода смесь оказывает токсическое действие на организм человека. Конечным продуктом после метанатора является азотоводородная смесь следующего состава (% об.):

$N_2$ - 24,32 %	$CO_2$ - 50 ppm
$H_2$ - 74,56 %	$CH_4$ - 0,34 %
$CO$ - 0,39 %	$Ar$ - 0,385 %

Состав рабочей смеси следующий: вода - 55 %, пиперазин (активатор) - 5%, метилдиэтаноламин (основное вещество) - 35-40%; рабочая смесь - третий класс опасности.

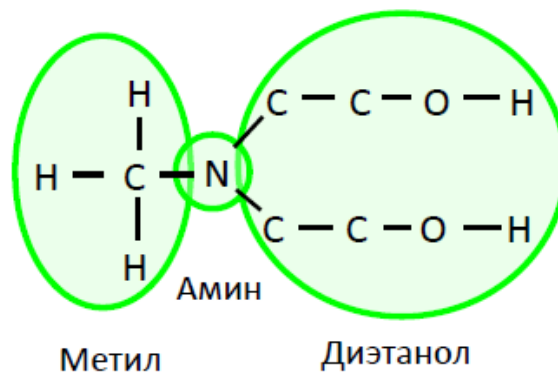
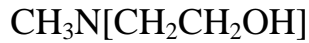


Рисунок 2. Метилдиэтаноламин

Метилдиэтаноламин – это третичный амин, в котором все три атома водорода замещены, отсутствует химически активный водород [14]:



Представляет собой бесцветную вязкую жидкость с температурой кипения 152-162°C при давлении 760 мм.рт.ст. При атмосферном давлении и температуре выше 126°C МДЭА разлагается.

МДЭА смешивается с водой в любых соотношениях. Чистый раствор МДЭА горит, температура вспышки паров 71°C. Попадание раствора на горячую волокнистую изоляцию понижает температуру самовозгорания, что может привести к самовоспламенению. Раствор МДЭА оказывает коррозионное действие на цветные металлы (медь, олово, бронзу, латунь, свинец). Раствор МДЭА токсичен и действует раздражающе на кожу человека, пары раствора амина токсичны [15]. Допустимая концентрация МДЭА-5мг/м<sup>3</sup> [16], [17].

Катализатор метанирования никелевый, на алюминиевой основе. Отработанный катализатор оказывает токсическое действие на организм человека вследствие наличия карбонит никеля - Ni(CO)<sub>4</sub>. Допустимая концентрация Ni(CO)<sub>4</sub> в воздухе 0,0005 мг/м<sup>3</sup>.

Углекислый газ-CO<sub>2</sub>. Физиологически инертный газ, в больших концентрациях оказывает удушающее действие, не горюч, не взрывоопасен.

Конденсат газовый. Содержание аммиака в газовом конденсате:

- а) до разгонки - не выше 1000 мг/л;
- б) после разгонки не больше 1 мг/л, органических соединений не больше 5 мг/л в пересчете на метанол.

Активный уголь марки СКТ-3. Твердое вещество гранулированное насыпная плотность 550г/дм<sup>3</sup>. Угольная пыль оказывает токсическое действие на организм человека, вызывая антракоз при вдыхании. Допустимая концентрация активного угля в воздухе-3,5 мг/м<sup>3</sup>. Угольная пыль, осевшая из воздуха-пожароопасна, температура самовоспламенения 405°C.



Турбинное масло ТП-22 [18]. Турбинное масло используется для циркуляционной смазки подшипников насосов и турбин.

Характеристика масла:

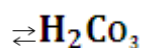
- кинематическая вязкость при 50°С - 20-23 ост.
- кислотность мг КОН/г не более 0,05;
- содержание воды - отсутствует;
- зольность, % - не более 0,005;
- содержание механических примесей - отсутствует;
- температура вспышки - не ниже 186°С;
- температура застывания - не выше минус 15°С.

Антивспениватель ПМС-200 полиметил силиконовая жидкость. Плотность 1г/см<sup>3</sup>, молочно-белая жидкость стойкая к расслаиванию. Температура замерзания-0°С, температура кипения 300°С.

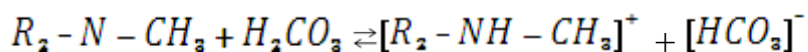
Пиперазин - активатор раствора МДЭА. Химическая формула - C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. представляет собой бесцветные кристаллы с аминным запахом. Хорошо растворяется в воде.

## 2.2. Физико-химические основы процесса очистки газа

Процесс очистки МДЭА раствором основывается на следующих реакциях:

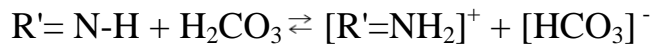


Основной объем диоксида углерода из конвертированного газа извлекается раствором МДЭА раствором.



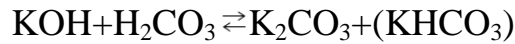
где R – группа **HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>**

Чтобы отделить диоксид углерода от конвертированного газа в раствор абсорбента вводится пиперазин:



где  $R'$  – группа  $HN(CH_2CH_2)_2$

Чтобы стабилизировать абсорбент вводится гидроксид калия (KOH):



Учитывая низкие и умеренные температуры (35-60°) и повышенное парциальное давление диоксида углерода в абсорбере следует отметить, что реакции происходят с поглощением диоксида углерода, т.е. идут слева направо. При уменьшении давления и при увеличении температуры до 105° в регенераторах реакции идут в обратном направлении с выделением и высвобождением свободных аминов (N- метилдиэтаноламин и пиперазин).

Заданные параметры процесса и конструкция абсорбера обеспечивают высокую степень карбонизации раствора МДЭА, которая является близкой равновесному содержанию диоксида углерода при парциальном давлении диоксида углерода и температуре внизу абсорбера. Необходимое условие – осуществление абсорбции при минимуме избытка орошения раствором, с контролем по показаниям автоматических анализаторов на содержание диоксида углерода в газе в средней и верхней частях абсорбера.

С нарастанием степени карбонизации раствора МДЭА сокращается расход тепла на регенерацию, а также уменьшается циркуляция раствора в системе.

Основными характеристиками процесса абсорбции считаются: количество циркулирующего растворителя, линейная скорость газа, соотношение жидкость-газ, расход энергии на регенерацию и циркуляцию газа. Важнейшими показателями процесса очистки газа от диоксида углерода в крупных агрегатах производства аммиака являются также габариты и масса основных аппаратов и теплообменного оборудования, надежность их работы и безусловно достигаемая степень очистки газа,

поскольку используемые аппараты являются самыми громоздкими в аммиачном производстве.

Термохимическая устойчивость растворителя должна быть достаточно высокой, чтобы к минимуму свести даже весьма медленные побочные реакции, так как они влияют на срок службы абсорбента и могут оказывать коррозионное действие. Коррозионная активность должна быть минимальной.

### 2.3. Описание технологической схемы отделения очистки агрегата АМ-76 на предприятии ОАО «Тольяттиазот»

#### 2.3.1. Установка очистки газа от диоксида углерода

Процесс очистки наглядно можно представить следующей схемой [19]:

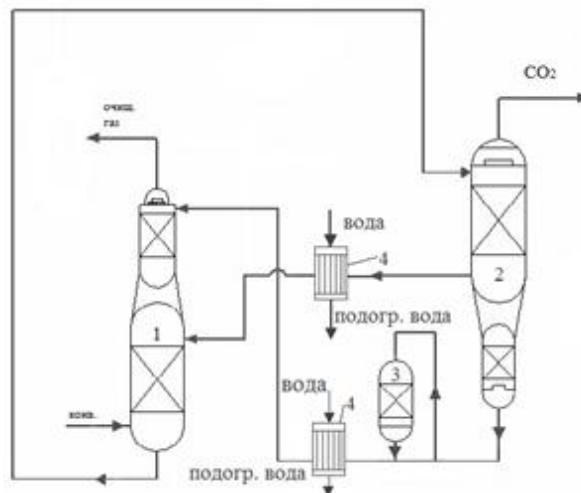


Рисунок 3. Схема узла очистки конвертированного газа от диоксида углерода:

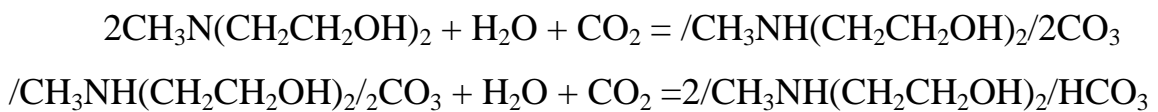
1 – абсорбер; 2– регенератор; 3 – фильтр; 4 – холодильник.

При этом весь процесс очистки является многозадачным процессом, имеющем сложную технологическую схему (ПРИЛОЖЕНИЕ Г).

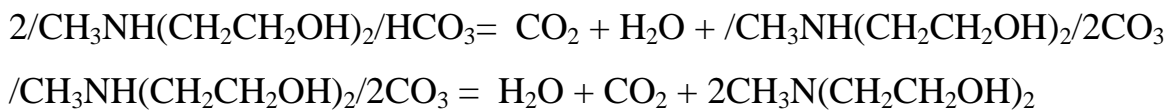
Очистка конвертированного газа от диоксида углерода осуществляется 40-45% раствором МДЭА с отдельными потоками

(двухпоточная схема – ПРИЛОЖЕНИЕ А, ПРИЛОЖЕНИЕ Б). Конвертированный газ под давлением не более 28 атм. и с температурой не выше 50°C подается в абсорбер, который орошается 45-50% МДЭА раствором с температурой 46-60°C.

Абсорбция диоксида углерода происходит в вертикальном цилиндрическом аппарате на ситчатых тарелках с высокими барботажными слоями жидкости. В соответствии с принятой схемой, состоящей из двух потоков, абсорбер разделен на две секции: нижнюю и верхнюю. В процессе абсорбции протекают следующие реакции:



Температура процесса абсорбции находится в пределах 47-65°C. При повышении температуры насыщенного раствора происходит выделение двуокси углерода из раствора МДЭА, на чем основан процесс регенерации.



Конвертированный газ, содержащий около 18% диоксида углерода, проходит вначале нижнюю секцию абсорбера, а затем верхнюю и очищается до остаточного содержания не выше 0,03% об. диоксида углерода. В верхней части абсорбера освобожденный от углекислоты конвертированный газ проходит колпачковые тарелки, орошаемые флегмой, сепарирующее устройство и встроенный брызгоотделитель для сокращения уноса раствора МДЭА с газом. Конвертированный газ, очищенный от диоксида углерода, направляется на метанирование. Содержание диоксида углерода в конвертированном газе контролируется после нижней и верхней секции абсорбера газоанализаторами. Повышение содержания диоксида углерода в конвертированном газе более 10% после нижней секции и более 0,035% после верхней секции отображается на щите в ЦПУ. Верхняя секция абсорбера орошается

глубоко регенерированным раствором 2-го потока. Здесь раствор насыщается углекислотой от 0,01-0,025 МоСО<sub>2</sub>/Мо МДЭА до 0,1-0,25 МоСО<sub>2</sub>/Мо МДЭА и поступает в нижнюю секцию, где смешивается с груборегенерированным раствором МДЭА, идущим из регенератора первым потоком. Расходование МДЭА раствора, поступающего на орошение абсорбера, регулируется автоматически. Постоянный уровень в абсорбере поддерживается автоматически клапанами.

Насыщенный раствор выходит из нижней секции абсорбера со степенью насыщения диоксида углерода 0,35-0,45 МоСО<sub>2</sub>/МоМДЭА с температурой 47-65°С и происходит процесс регенерации, который производится в 2-х параллельно работающих регенераторах-рекуператорах, связанных уравнительными коллекторами по парогазовой смеси и раствору, с распределением по 50% насыщенного раствора на каждый. Равномерность распределения потоков насыщенного раствора на регенераторы достигается за счет установленных дроссельных шайб с внутренним диаметром 120 мм перед электрозадвижками. Количество раствора, поступающего на каждый аппарат, контролируется расходомерами и регулируется электрозадвижками в ЦПУ. Регенератор-рекуператор разделен на две секции. В U-образные теплообменных элементах, расположенных на ситчатых тарелках верхней секции, происходит передача тепла от горячего регенерированного МДЭА-раствора насыщенному раствору. В данной секции происходит десорбция всего количества насыщенного раствора, поступающего в регенератор, до содержания 32-56 г/л диоксида углерода за счет тепла парогазовой смеси, поступающей из нижней секции аппарата и тепла регенерированного раствора обоих потоков, передаваемого через встроенные теплообменники. Затем раствор в каждом регенераторе-рекуператоре делится на два приблизительно равных потока. Первый поток – груборегенерированный, имеющий температуру от 90 до 110°С выводится из верхней секции регенераторов - рекуператоров объединяется от двух аппаратов в

коллекторе и насосом перекачивается через встроенные теплообменные элементы регенераторов-рекуператоров по тарелкам снизу вверх, где охлаждается до температуры 60 – 90°C. После раствор 1 потока с температурой 60 – 90°C направляется в воздушный холодильник. Дальнейшее доохлаждение регенерированного раствора части 1 потока до температуры 46-60°C предусмотрено в теплообменниках, за счет речной воды, поступающей с ХВО. Затем регенерированный раствор направляется в емкость, после чего подлежит подаче на орошение нижней секции абсорбера с помощью насоса. Регулировка уровня в емкости осуществляется автоматически.

Второй поток через переливные устройства внутри регенератора рекуператора поступает в нижнюю секцию для более глубокой регенерации. Окончательная десорбция диоксида углерода из раствора происходит в выносных газовых кипятильниках и паровом кипятильнике до содержания диоксида углерода 8 - 12 г/л. Второй поток - глубокорегенерированный выводится с температурой 110 – 125°C из нижней секции регенераторов-рекуператоров, объединяется от двух аппаратов в коллекторе и насосом, прокачивается через встроенные теплообменные элементы регенераторов-рекуператоров, где охлаждается до 60-90°C, дальнейшее охлаждение регенерированного раствора 2-го потока происходит в воздушном холодильнике с доохлаждением до 46-60°C в теплообменниках за счет речной воды, подаваемой в межтрубное пространство теплообменника с ХВО. Далее регенерированный раствор поступает в емкость, откуда насосом подается на орошение верхней секции абсорбера. Уровень в емкости регулируется автоматически. Уровень и сопротивление регенераторов-рекуператоров, температурный режим, давление контролируются в ЦПУ с постоянной регистрацией. Для поддержания баланса влаги в системе очистки автоматически регулируется постоянная подпитка конденсатом с коррекцией по уровню в регенераторах-рекуператорах.

Тепло, необходимое для процесса регенерации, сообщается раствору горячей конвертируемой парогазовой смесью, поступающей из отделения конверсии с температурой не более 178°C в газовые кипятильники. Данная температура достигается за счет впрыска газового конденсата насосами в узел охлаждения. Предусмотрена перемычка от линии питательной воды высокого давления в узел. Недостающее количество тепла передается раствору через паровой кипятильник, в которые поступает пар не более 7 атм. с температурой 170 – 178°C. Постоянный расход пара на регенерацию поддерживается автоматически. Конденсат после парового кипятильника проходит через отделитель парового конденсата и поступает в расширительный бак пара вторичного вскипания. Образовавшийся здесь пар Р не больше 1 атм направляется в деаэратор, а конденсат с температурой не выше 120°C подается в подогреватель питательной воды, а затем на установку приготовления питательной воды. Отвод конденсата из отделителей в бак вторичного вскипания осуществляется автоматически регуляторами уровня. Благодаря съемным элементам в конструкции верхней части регенераторов-рекуператоров схема очистки предусматривает работу по двум вариантам: а) с отдувкой горючих газов из насыщенного раствора в регенераторах-рекуператорах для получения двуокси углерода с содержанием горючих до 0,02% об. – «чистая фракция»; б) без отдувки горючих.

По варианту «а» диоксид углерода выводится из каждого регенератора-рекуператора двумя потоками: «чистая» и «грязная» фракции. «Чистая» фракция, доля которой составляет до 85% от общего количества диоксида углерода, подлежит выводу из регенератора-рекуператора ниже точки ввода насыщенного раствора с тарелки с температурой 60 – 75°C и давлением 0,4 - 0,5 атм, проходит выносной сепаратор для отделения от брызг МДЭА охлаждается до температуры не более 45°C в воздушном холодильнике- конденсаторе, отделяется от конденсата (флегмы) в сборнике флегмы и поступает на выхлоп в

атмосферу или к потребителю. Раствор МДЭА, отделившийся в сепараторе сливается в емкость по линии дренирования. «Грязная» фракция - оставшаяся часть диоксида углерода, с содержанием горючих до 5% об., проходит в верхней части регенератора-рекуператора колпачковые тарелки, орошаемые флегмой, встроенный сепаратор и выводится с температурой около 60 – 75°С и давлением 0,4-0,5 атм. из регенератора-рекуператора. Затем «грязная» фракция охлаждается до 45°С в воздушном холодильнике-конденсаторе, проходит сепаратор для отделения конденсата (флегмы) и подлежит выбросу в атмосферу. Количество «грязной» фракции регулируется автоматически. По варианту «б» диоксид углерода с содержанием горючих до 2% об. выводится одним потоком из верхней части регенераторов-рекуператоров с температурой 60 – 75°С и P=0,4 - 0,5 атм. охлаждается до температуры не выше 45°С в воздушном холодильнике-конденсаторе, проходит сборник флегмы для отделения конденсата (флегмы) и поступает на выхлоп в атмосферу или потребителю. Флегма из сепаратора поступает на всас насосов и возвращается в схему для поддержания водного баланса. Часть флегмы насосом подается на колпачковые тарелки в верхнюю часть регенераторов-рекуператоров и сепаратора для улавливания паров МДЭА из диоксида углерода, а также на уплотнение сальников насосов. Уплотняющая жидкость с насосов поступает в дренажную емкость и погружным насосом возвращается в систему для поддержания водного баланса. При работе насосов в первоначальный период и циркуляция раствора в зимний период при «снятии» газа с очистки предусмотрена перемычка с нагнетания насосов на всас насосов (возврат «протечек» в сепаратор для исключения разбавления раствора питательной водой). При понижении уровня в дренажной емкости до минимума происходит автоматическая остановка насосов. Другая часть флегмы подается поршневым насосом на верх абсорбера, на колпачковые тарелки для улавливания раствора МДЭА из очищенного конвертированного газа. На выдаче флегмы из сборника

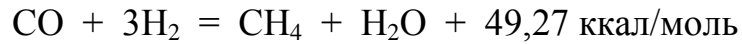


установлен регулятор уровня. Для осуществления очистки рабочего МДЭА-раствора от продуктов окисления, осмоления, разложения и неорганических примесей, вызывающих коррозию и эрозию аппаратуры, установлены шесть фильтров - два угольных, четыре механических. Два механических фильтра, расположенных перед угольными фильтрами, предназначены для улавливания частиц более 10 микрон. Два механических фильтра после угольных фильтров улавливают частицы более 5 микрон. Для очистки от продуктов разложения раствор МДЭА поступает на всас насоса, далее в один из механических фильтров, где проходит очистку от механических примесей. Перепад на механических фильтрах не может быть более  $0,5 \text{ кгс/см}^2$ , измеряется перепадаметрами. Далее раствор поступает на угольные фильтры, где очищается от продуктов разложения с расходом на каждый фильтр не более  $50 \text{ м}^3/\text{час}$ . Очищенный от продуктов разложения раствор после угольных фильтров очищается от угольной пыли. Перепад на фильтрах должен быть не более  $0,5 \text{ кгс/см}^2$ . Раствор МДЭА, пройдя очистку от механических примесей и продуктов разложения, поступает под зеркало жидкости в емкость. В ходе очистки раствора МДЭА необходимо следить за перепадами на механических фильтрах, отключая их для чистки. Во время чистки фильтров включать в работу резервный. 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  $0,05 \text{ кгс/см}^2$  изб., поступающим из сети азота (99,98% об.) после регулятора. Буферный азот способствует предохранению раствора МДЭА от окисления при контакте с кислородом воздуха.

### 2.3.2. Метанирование

После очистки конвертированный газ содержит 0,65% об. окиси углерода и до 300 млн. долей двуокиси углерода, являющихся ядами для катализатора синтеза аммиака. Очистка газа от окиси и двуокиси углерода осуществляется каталитическим гидрированием их до метана при объемной скорости 4340 час<sup>-1</sup> на никелевых катализаторах. В результате происходит тонкая очистка газа по реакциям:



остаточное содержание примесей:

CO не выше 10 млн. долей

CO<sub>2</sub> не выше 5 млн. долей

Реакция протекает с большим выделением тепла и осуществляется в метанаторе. Чтобы запустить реакцию, необходимо подогреть газ до температуры 280- 320°С, поэтому перед входом в метанатор, очищенный от диоксида углерода, на стадии МДЭА-очистки конвертируемый газ проходит последовательно два теплообменника, где нагревается до температуры начала реакции метанирования. Конвертированный газ в первом теплообменнике нагревается до температуры от 40°С не выше 100°С теплом парогазовой смеси, идущей с абсорбционно-холодильной установки, во втором теплообменнике, расположенном на установке конверсии CO, газ подогревается до температуры 280 – 320°С парогазовой смесью, идущей после котла-утилизатора и поступает в метанатор. Температура газа перед метанатором поддерживается автоматически клапаном регулятором, установленным на байпасе холодного газа мимо теплообменника. При нормальной работе, когда в газе, идущем на метанирование, содержание окиси и двуокиси углерода не более 0,65% об. CO и 300 млн. долей CO<sub>2</sub>, температура в зоне реакции составляет 320 - 350°С, поскольку при превращении 0,7% CO в метан температура повышается на 50°С. Увеличение температуры в зоне реакции метанатора составляет 74°С на 1% конвертируемой окиси углерода и 60°С на 1%

конвертируемой двуокиси углерода. Замеры температуры в метанаторе производят в верхнем, среднем и нижнем слоях катализатора с выносом показаний в ЦПУ на регистрирующий прибор с сигнализацией максимальной температуры.

Учитывая высокоэзотермический характер реакции метанирования, предусмотрена защита метанатора от повышения температуры сверх допустимой на линии подачи газа в метанатор. При отсечении газа на метанатор срабатывает блокировка на остановку компрессора азотоводородной смеси. Сброс газа при этом происходит на факел через клапан, поддерживающий давление в системе. Повышение давления более 27,5 атм. сигнализируется в ЦПУ. Из ЦПУ предусмотрена возможность дистанционного управления заслонкой и электрической задвижкой на входе газа в метанатор. Положение заслонки и электрической задвижки сигнализируется.

Очищенная смесь азота и водорода с температурой не более 380°C поступает в межтрубное пространство подогревателя питательной воды высокого давления, где подлежит охлаждению до температуры 120 – 130°C, и затем проходит межтрубное пространство подогревателя недеаэрированной питательной воды низкого давления, охлаждаясь до температуры 55 – 65°C. Окончательное охлаждение азотоводородной смеси до температуры 41 – 45°C и конденсация образовавшихся водяных паров, происходит в аппарате воздушного охлаждения, оснащенный автоматическим устройством поддерживающим постоянную температуру газа на выходе из аппарата. Для снижения температуры охлаждающего воздуха в летнее время, в аппарате воздушного охлаждения предусмотрен впрыск воды. Замер температуры газа после аппарата воздушного охлаждения вынесен на регистрирующий прибор в ЦПУ с сигнализацией минимального значения 40°C.

После отделения газового конденсата во влагоотделителе, газ направляется на всас первой ступени центробежного компрессора

азотоводородной смеси. Очищенный на стадии метанирования газ автоматически анализируется приборами с сигнализацией в ЦПУ при достижении максимального значения CO и CO<sub>2</sub>. Перед компрессором давление газа поддерживается автоматически регулятором давления на сбросе газа в линию факела после влагоотделителя. Повышение давления более 26,5 атм. отражается в ЦПУ.

Газовый конденсат из влагоотделителя через автоматический регулятор уровня подается на установку разгонки газового конденсата в аппарат. Максимальный и минимальный уровни во влагоотделителе сигнализируются в ЦПУ. При достижении сверхмаксимального уровня происходит блокировка на отключение азотоводородного компрессора. Газ через клапан сбрасывается на факел.

Тепло реакции метанирования используется в аппарате для подогрева деаэрированной питательной воды от температуры 102-104°С до 280 - 300°С. Питательная вода подается в трубное пространство подогревателя из деаэрации насосами под давлением н/б 140 атм. и после подогрева направляется в паросборник для получения пара давлением 102 - 109 атм. Количество питательной воды, подаваемой в подогреватель, регулируется дистанционно из ЦПУ клапаном. Показания температуры деаэрированной питательной воды, выходящей из подогревателя, вынесены на ЦПУ на регистрирующий прибор с сигнализацией максимальной температуры. За счет теплообмена с газом в трубном пространстве аппарата подогревается недеаэрированная питательная вода от температуры 50°С до 80 – 85°С, поступающая с установки приготовления питательной воды и направляется на деаэрацию.

### 2.3.2. Установка разгонки газового конденсата

Газовый конденсат, выделившийся из конвертированного газа во влагоотделителях и сепараторах (МДЭА-очистки, метанирования, АХУ, азотоводородного компрессора) содержит растворенный аммиак (до 1000 мг/л), углекислоту и некоторое количество органических соединений, собирается в коллектор газового конденсата, сепараторы компрессора имеют самостоятельный коллектор.

Основное количество газового конденсата, за исключением подаваемого на впрыск перед кипяtilьниками МДЭА-раствора поступает в среднюю часть колонны. Поток из идет с температурой 115 - 125°C. Потоки поступают с температурой 35 – 40°C верхнюю часть колонны.

Газовый конденсат после поступает в отпарную колонну совместно с флегмой от насосов.

В отпарной колонне при температуре в нижней части не выше 140°C и давлении 1,5 - 1,8 атм. из газового конденсата удаляется аммиак, углекислота, органические соединения. Отгонка осуществляется путем испарения газового конденсата в колонне с применением в качестве теплоносителя пара давлением не выше 3,5 атм. и температурой 270 - 293°C, который подается в выносной кипяtilьник отпарной колонны. Для более глубокой разгонки газового конденсата смонтирована линия подачи острого пара 3,5 атм. в барботер, установленный в нижней части отпарной колонны. Отбор пара 3,5 атм. осуществляется с линии подачи острого пара 3,5 атм. в кипяtilьник.

Паровой конденсат после кипяtilьника направляется через влагоотделитель с регулятором уровня на установку деаэрации. Подача пара в кипяtilьник регулируется с помощью автоматического регулятора расхода. Газовый конденсат, пройдя насадку отпарной колонны, поступает на глухую тарелку, установленную в нижней части колонны, а затем через отводящий штуцер направляется в выносной горизонтальный кипяtilьник, в котором нагревается до 140°C и возвращается в колонну вследствие естественной циркуляции под глухую тарелку. Выделившиеся

пары из газового конденсата с давлением не более 1,8 атм. поднимаются вверх, а очищенный конденсат, содержащий не больше 1 мг/л аммиака и органические соединения до 5 мг/л, охлаждается до температуры 50 – 60°С в подогревателе питательной воды. После подогревателя газовый конденсат проходит водяной холодильник и с температурой не больше 40°С направляется летом на увлажнение воздуха перед воздушными вентиляторами агрегата, зимой на подпитку системы обогрева и в линию подачи турбинного конденсата на рубашки. В период наладки технологического режима газовый конденсат может сбрасываться в канализацию химически грязных стоков. В период отключения подогревателя питательной воды или водяного холодильника в ремонт предусмотрена линия сброса газового конденсата в бак отработанного газового конденсата.

Выходящая из верха колонны парогазовая смесь с температурой не выше 135°С поступает в генераторы-ректификаторы, теплоиспользующей абсорбционно-холодильной станции на минус 12°С, откуда смесь отпарного газа ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , следы органических соединений) и конденсата (флегмы) поступает в сепаратор. Из сепаратора отпарной газ поступает на сжигание в подогреватель природного газа или сбрасывается на местную свечу, а конденсат (флегма) через клапан насосом возвращается на орошение в верхнюю часть отпарной колонны в качестве флегмы.

Давление в отпарной колонне регулируется автоматически клапаном со сбросом на местную свечу, когда не работает. При работе АХУ давление в отпарной колонне регулируется автоматически клапанами.

Уровень флегмы в сепараторе поддерживается автоматически регулятором. Уровень в отпарной колонне поддерживается автоматически с помощью регулятора на линии выдачи очищенного газового конденсата в химически грязную канализацию из подогревателя на нагнетании насоса.

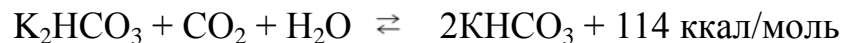
В пусковой период предусмотрен сброс газового конденсата в емкость промывных вод после отпарной колонны, через бак отработанного газового конденсата и гидрозотвор после его дегазации и разбавления свежей водой (оборотной) до температуры не более 40оС. В период пуска сброс отпарного газа производится на местную свечу отпарной колонны через клапан с дистанционным управлением из ЦПУ.

#### 2.3.4. Сравнительная характеристика агрегата по производству аммиака АМ-76 и «Кемико»

Как уже отмечалось ранее на предприятии ОАО «Тольяттиазот» присутствуют два различных проекта по производству аммиака. Обозначим некоторые отличительные моменты в отношении очистки газа от диоксида углерода на агрегате «Кемико».

Принцип очистки основан на поглощении диоксида углерода горячим поташным раствором по методу «Бенфильд», состоящим из карбоната калия ( $K_2CO_3$ ), содержащим диэталамин (ДЭА – активатор) и пятиокись ванадия ( $V_2O_5$  – ингибитор). Технологическая схема представлена в ПРИЛОЖЕНИИ Д.

Процесс очистки конвертированного газа от  $CO_2$  в абсорбере описывается следующим уравнением:



Абсорбция  $CO_2$  раствором карбоната калия зависит от парциального давления  $CO_2$  соотношения карбоната и бикарбоната и их общей концентрации в растворе, давления и температуры.

Сравнивая методы очистки крупнотонажных агрегатов следует принимать во внимание степень надежности процесса и оборудования. Методом очистки с помощью поташа расход электроэнергии выше и степень очистки газа ниже, что влечет за собой десятикратное увеличение расходования водорода на процесс метанирования, ведущее к потере

продукции (около 7 т/сут). При этом не исключены дополнительные потери азота, водорода и аммиака в цикле синтеза за счет увеличения продувки, что соответствует потере примерно 7 т дополнительно аммиака в сутки. Таким образом, потери из-за неполного удаления диоксида углерода составляют около 1,1% мощности установки.



### 3.РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1.Материальный баланс абсорбера очистки газа с МДЭА абсорбентом

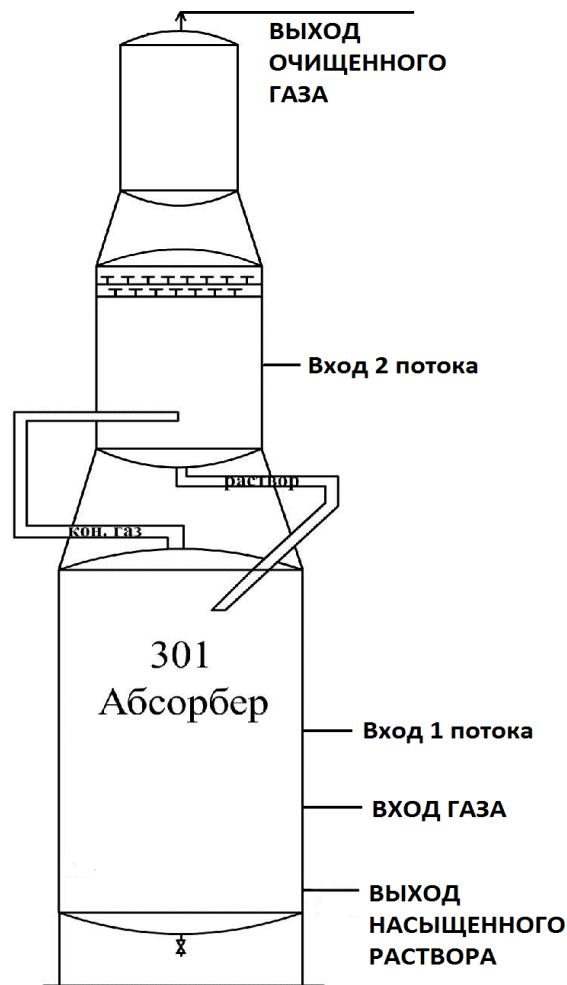


Рисунок 4. Материальные потоки абсорбера очистки газа

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

Объем (количество) конвертированного газа – 276560 м<sup>3</sup>/ч

Состав газа, в % об.:

– 61,85; **N<sub>2</sub>** – 20,17; **CO<sub>2</sub>** – 17,06; **CH<sub>4</sub>** – 0,28; CO – 0,32; Ar – 0,32

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

Концентрация МДЭА раствора – 40 %.

Температура газа: при входе в абсорбер – 50 °С

при выходе из абсорбера – 70 °С

Температура МДЭА раствора: при входе в абсорбер – 50 °С

при выходе из абсорбера – 68 °С

Определим количество и состав поступающего конвертированного газа:

$$V_i = \frac{V \cdot n_i}{100}, \quad m_i = \frac{V_i \cdot M_i}{22,4}$$

где  $V$  – объем расхода газовой смеси, м<sup>3</sup>/ч;

$V_i$  – объем расхода компонента газовой смеси, м<sup>3</sup>/ч;

$m_i$  – расход по массе компонента газовой смеси, м<sup>3</sup>/ч;

$n_i$  – концентрация компонента газовой смеси, % об.;

$M_i$  – масса (молярная) компонента газовой смеси, кг/кмоль.

$$V_{H_2} = \frac{276560 \times 61.85}{100} = 171052,36 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{H_2} = \frac{171052.36 \times 2}{22.4} = 15272,53 \text{ кг/ч}$$

$$V_{N_2} = \frac{276560 \times 20.17}{100} = 55782,15 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{N_2} = \frac{55782.15 \times 28}{22.4} = 69727,69 \text{ кг/ч}$$

$$V_{CO_2} = \frac{276560 \times 17.06}{100} = 47181,14 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{CO_2} = \frac{47181.14 \times 44}{22.4} = 92677,24 \text{ кг/ч}$$

$$V_{CH_4} = \frac{276560 \times 0.28}{100} = 774,37 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{CH_4} = \frac{774.37 \times 16}{22.4} = 553,12 \text{ кг/ч}$$

$$V_{CO} = \frac{276560 \times 0.32}{100} = 884,99 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{CO} = \frac{884,99 \times 28}{22.4} = 1106,24 \text{ кг/ч}$$

$$V_{Ar} = \frac{276560 \times 0.32}{100} = 884,99 \text{ кг/ч}$$

$$m_{Ar} = \frac{884,99 \times 40}{22.4} = 1580,34 \text{ кг/ч}$$

Обобщим полученные результаты в следующей таблице:

Таблица 3.1.

Состав технологического газа

Статья		Приход		Статья		Расход	
Неочищенный газ	м <sup>3</sup> /ч	% об.	Кг/ч	Очищенный газ	м <sup>3</sup> /ч	% об.	Кг/ч
H <sub>2</sub>	171052,36	61,85	15272,53	H <sub>2</sub>	171052,36	74,56	15212,53
N <sub>2</sub>	55782,15	20,17	69727,69	N <sub>2</sub>	55782,15	24,32	69727,69
CO	884,99	0,32	1106,24	CO	884,99	0,39	1106,24
CO <sub>2</sub>	47181,14	17,06	92677,24	CO <sub>2</sub>	11,47	0,005	22,53
CH <sub>4</sub>	774,37	0,28	553,12	CH <sub>4</sub>	774,37	0,34	553,12
Ar	884,99	0,32	1580,34	Ar	884,99	0,385	1580,34
газ перед очисткой	276560	100	180917,16	очищенный газ	229390,33	100	88262,45

Составим баланс по диоксиду углерода, при этом содержание диоксида углерода в очищенном газе - 0,005 %:

$$229378,86 - 99,995$$

$$x - 0,005$$

$$x = \frac{229378,86 \times 0,005}{99,995}$$

$$= 11,47$$

$$47181,14 - 11,47 = 47169,67$$

$$m_{CO_2} = \frac{47169,67 \times 44}{22.4} = 92654,71 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Количество диоксида углерода в уходящем конвертированном газе  
 $92677,24 - 92654,71 = 22,53$  кг/ч

Определим расход МДЭА раствора для поглощения  $47169,67$  м<sup>3</sup>/ч диоксида углерода.

Способность раствора к поглощению, выражаемая отношением моль диоксида углерода на моль амина (степень карбонизации).

Обозначим степень карбонизации МДЭА:

на выходе –  $0,5$  кмоль  $\text{CO}_2$ /кмоль МДЭА

на входе –  $0,1$  кмоль  $\text{CO}_2$ /кмоль МДЭА,

в результате средняя степень карбонизации составит:

$0,5 - 0,1 = 0,4$  кмоль  $\text{CO}_2$ /кмоль МДЭА

Определим количество МДЭА для поглощения

$47169,67$  м<sup>3</sup>/ч диоксида углерода:

$0,4$  кмоль  $\text{CO}_2$  —————  $1$  кмоль МДЭА

$92654,71$

$44$  кмоль  $\text{CO}_2$  —————  $x$  кмоль МДЭА

Мольная масса МДЭА –  $119$  кг/кмоль, тогда масса  $100\%$  МДЭА раствора составит:

$m_{\text{МДЭА}(100\%)} = 119 \times 5264,47 = 626471,93$  кг/ч

Количество  $40\%$  МДЭА раствора:

$m_{\text{МДЭА}(40\%)} = \frac{626471,93 \times 100}{40} = 1566179,83$  кг/ч

Количество насыщенного МДЭА раствора составит:

$92654,71 + 1566179,83 = 1658834,54 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$

Обобщим произведенные расчеты в следующей сводной таблице:

Таблица 3.2.

## Сводная таблица материального баланса абсорбера

Приход			Расход		
Наименование	кг/ч	%, масс.	Наименование	кг/ч	%, масс.
Неочищенный газ	180917,16		Очищенный газ,	88262,45	
H <sub>2</sub>	15272,53	8,44	H <sub>2</sub>	15272,53	17,3
N <sub>2</sub>	69727,69	38,54	N <sub>2</sub>	69727,69	79,00
CO <sub>2</sub>	92677,24	51,23	CO <sub>2</sub>	22,53	0,03
CH <sub>4</sub>	553,12	0,31	CH <sub>4</sub>	553,12	0,63
CO	1106,24	0,61	CO	1106,24	1,25
Ar	1580,34	0,87	Ar	1580,34	1,79
Итого	180917,16	100,0	Итого	88262,45	100,0
МДЭА раствор	1566179,83		МДЭА раствор	1658834,54	
Итого	1747096,99	100,0	Итого	1747096,99	100,0

## 3.2. Тепловой баланс абсорбера с МДЭА абсорбентом

Исходные данные:

Температура:

- поступающего газа – 50 °С;

- МДЭА раствора – 50 °С.

Температура:

- газа на выходе – 70 °С;
- МДЭА раствора – 68 °С

Количество конвертированного газа и МДЭА раствора, в соответствии с таблицей 2, составляют 180917,16 кг/ч и 1566179,83 кг/ч.

Количество тепла, которое подводится в абсорбер для поглощения диоксида углерода МДЭА раствором, определяется уравнением теплового баланса абсорбера:

$$+Q_{\text{пот.}}$$

где левая часть уравнения соответствует приходу тепла:

$Q_{\text{к.г.}}$  – тепло приносимое конвертированным газом, кВт;

$Q_{\text{МДЭА}}$  – тепло, приносимое раствором МДЭА, кВт;

$Q_{\text{р}}$  – тепло, затрачиваемое на растворение диоксида в растворе МДЭА, кВт.

Правая часть уравнения соответствует расходу тепла:

$Q'_{\text{к.г.}}$  – тепло, уносимое очищенным конвертированным газом, кВт;

– тепло, уносимое раствором МДЭА, кВт;

$Q_{\text{пот.}}$  – тепловые потери, кВт.

Вносимое конвертированным газом тепло определяется по формуле:

$$Q_{\text{к.г.}} = m_{\text{к.г.}} \times c_{\text{к.г.}} \times t_{\text{н(к.г.)}}$$

где  $m_{\text{к.г.}}$  – масса конвертированного газа, кг/с;

$c_{\text{к.г.}}$  – удельная теплоемкость конвертированного газа, кДж/(кг·К);

$t_{\text{н(к.г.)}}$  – температура конвертированного газа на входе в абсорбер, °С.

Для газовых смесей удельная теплоемкость рассчитывается по формуле

$$c_{\text{к.г.}} = \frac{c_{\text{H}_2} m_{\text{H}_2} + c_{\text{N}_2} m_{\text{N}_2} + c_{\text{CO}_2} m_{\text{CO}_2} + c_{\text{CH}_4} m_{\text{CH}_4} + c_{\text{CO}} m_{\text{CO}} + c_{\text{Ar}} m_{\text{Ar}}}{G_{\text{к.г.}}}$$

Находим удельную теплоемкость компонентов конвертированного газа при температуре 50 °С:

$$C_{H_2} = 14.33 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}};$$

$$C_{CO_2} = 0.865 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}};$$

$$C_{CO} = 1.043 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}};$$

$$C_{N_2} = 1.041 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}};$$

$$C_{CH_4} = 2.31 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}};$$

$$C_{Ar} = 0.725 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}};$$

$$Q_{\text{к.г.}} = \left( \frac{180917,16}{3600} \right) \times 2,074 \times 50 = 5211,42 \text{ кВт}$$

Приносимое раствором МДЭА тепло рассчитывается по формуле:

$$Q_{\text{МДЭА}} = m_{\text{МДЭА}} \times c_{\text{МДЭА}} \times t_{\text{н}}(\text{МДЭА})$$

где  $m_{\text{МДЭА}}$  – 1566179,33 кг/ч – количество раствора МДЭА, поступающего на абсорбцию;

$c_{\text{МДЭА}}$  – 3,717 кДж/(кг·К) – удельная теплоемкость раствора МДЭА при начальной температуре  $t_{\text{н}}(\text{МДЭА}) = 50^\circ\text{C}$ .

$$Q_{\text{МДЭА}} = \left( \frac{1566179,33}{3600} \right) \times 3,717 \times 50 = 80854,03 \text{ кВт}$$

Выделяющееся при абсорбции диоксида углерода раствором МДЭА тепло рассчитывается по формуле:

$$Q_p = m_{CO_2} \times q,$$

где

$m_{CO_2} = 92654,71 \frac{\text{Кг}}{\text{ч}}$  – количество поглощенного диоксида углерода ;

$q = 1516,78 \frac{\text{кДж}}{\text{Кг}} CO_2$  – теплота растворения диоксида углерода

$$Q_p = m_{CO_2} \times 1516,78 = 39038 \text{ кВт}$$

Общий приход тепла:

$$Q_{\text{прих}} = 5211,42 + 80854,03 + 39038 = 125103,45 \text{ кВт}$$

Вычислим расход тепла.

Тепло, уносимое очищенным конвертированным газом:

$$Q'_{\text{к.г}} = m'_{\text{к.г}} \cdot c'_{\text{к.г}} \cdot t_{\text{к.г}}$$

где  $m'_{\text{к.г}} = 88262,45 \text{ кг/ч}$  – масса конвертированного газа, уходящего из абсорбера, в соответствии с таблицей 2 материального баланса абсорбера;

$c'_{\text{к.г}}$  – удельная теплоемкость уходящего конвертированного газа при температуре газа на выходе из абсорбера  $t_{\text{к.г}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ .

Находим удельную теплоемкость компонентов конвертированного газа находим при температуре  $70^\circ\text{C}$ :

$$C_{H_2} = 14,38 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}\cdot\text{К}};$$

$$C_{CO_2} = 0,885 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}\cdot\text{К}};$$

$$C_{CO} = 1,044 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}\cdot\text{К}};$$

$$C_{N_2} = 1,041 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}\cdot\text{К}};$$

$$C_{CH_4} = 2,36 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}\cdot\text{К}};$$

$$C_{Ar} = 0,725 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}\cdot\text{К}};$$



$$Q'_{к.г} = \left( \frac{88262,45}{3600} \right) \times 3,352 \times 70 = 5752,75 \text{ кВт}$$

Тепло, уносимое насыщенным МДЭА раствором

$$Q'_{МДЭА} = m'_{МДЭА} \cdot c'_{МДЭА} \cdot t_k(МДЭА)$$

где  $m'_{МДЭА}$  – 1658834,54 кг/ч – количество насыщенного МДЭА раствора, в соответствии таблицы 2 материального баланса абсорбера;

$c'_{МДЭА} = 3,734 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$  – удельная теплоемкость раствора МДЭА при конечной температуре  $t_n(МДЭА) = 68 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$$Q'_{МДЭА} = 1658834,54 \times 3,734 \times 68 = 116999,44 \text{ кВт}$$

Определим расход тепла (общий):

$$Q_{расх} = 5752,75 + 116999,44 + Q_{пот} = 122752,19 + Q_{пот}$$

Из уравнения теплового баланса  $Q_{прих} = Q_{расх}$  находим потери тепла:

$$Q_{пот} = Q_{прих} - Q_{расх} = 125103,45 - 122752,19 = 2351,26 \text{ кВт}$$

что составляет от подводимого тепла

$$\frac{2351,26}{125103,45} \times 100\% = 1,88\% \approx 2\%$$

и не превышает 5%

Обобщим произведенные расчеты в следующей таблице:

Таблица 3.3.

Сводная таблица теплового баланса

Приход тепла		Расход тепла	
Статья	кВт	Статья	кВт
Тепло, приносимое конвертированным газом	5211,42	Тепло, уносимое конвертированным газом	5752,75
	80854,03	Тепло, уносимое насыщенным	116999,44

Тепло, поступающее с раствором МДЭА	39038	раствором МДЭА	
Теплота абсорбции		Потери тепла	2351,26
Всего	125103,45	Всего	125103,45

#### 4. АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ И ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ (МОДЕРНИЗАЦИИ) ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ КОНВЕРТИРОВАННОГО ГАЗА ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

На начало 2016 года лабораторией аммиака и метанола было проведено обследование работы системы очистки конвертированного газа от двуокиси углерода агрегата аммиака №7. Нагрузка по газу 50 тыс. нм<sup>3</sup>/час, выработка аммиака 72 т/час. Содержание двуокиси углерода в очищенном конвертированном газе 20,5 ppm, при норме не более 300 ppm. Содержание водорода – 0,006% в «чистой фракции» двуокиси углерода. (ПРИЛОЖЕНИЕ Е, Таблицы 4.1,4.2).

Таблица 4.1.

##### Результаты газового анализа

Состав, % об.	до абсорбера	после абсорбера
Ar	0,32	0,385
N <sub>2</sub>	20,17	24,32
CH <sub>4</sub>	0,28	0,34
CO	0,32	0,39
CO <sub>2</sub>	17,06	50 ppm
H <sub>2</sub>	61,85	74,56

Таблица 4.2.

##### Результаты анализа раствора МДЭА

Показатели	Ап. 312	Норма	Ап. 314	Норма	Ап. 315	Норма
Плотность, г/см	1,108		1,075		1,044	

рН	9,04		9,57		10,94	
Вспенивание, см/сек	9/56		10/85		7/50	
Пиперазин, %	-		-		2,35	4-6
мМДЭА, %	-		-		36,09	36-40
СО <sub>2</sub> , %	8,25		3,7		0,60	
Мольное соотношение	-		-		0,04	0,015-0,025
Железо, мг/л	2,66	100	2,49	100	2,32	
Хлориды, мг/л	66,8		74,6	250	58,6	
НСООН, мг/л	1162		913	250	498	
Смола, г/л	12,34		13,6		12,8	2
Механическиепримеси, г/л	0,01		0,008		0,013	

Во время обследования выявлены следующие отклонения от норм технологического регламента[20]:

- температура конвертированного газа на входе в абсорбер - раствора 60 °С;
- температура раствора МДЭА 2-го потока после регенераторов — 127 °С;
- сопротивление регенераторов -1,32 и 1,42 кгс/см,
- расход на регенерацию раствора МДЭА 1-го потока - 729 м<sup>3</sup>/час, 2-го потока - 765 м<sup>3</sup>/час;
- расход на орошение абсорбера раствора МДЭА 1 -го и 2-го потоков -621 и 617 м<sup>3</sup>/час.

Завышенная температура конвертированного газа на входе в абсорбер приводит к снижению абсорбции диоксида углерода раствором амина. Мольное соотношение глубокорегенерированного потока выше нормы, что возможно связано с высокой нагрузкой по природному газу, высоким расходом потока, уменьшению времени контакта газ-жидкость.

Увеличение гидравлического сопротивления регенераторов связано с рядом причин, таких как увеличение нагрузок по газу и жидкости выше норм технологического регламента, внутренние механические повреждения аппарата, изменение вспенивания раствора. Увеличение

концентрации антивспенивателя в растворе изменяет поверхностное натяжение и увеличивает вспенивание раствора [21].

По результатам анализов содержание пиперазина в растворе МДЭА ниже нормы технологического регламента. Согласно отчета ОАО «ГИАП» снижение концентрации МДЭА 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, следовательно, к увеличению объема циркуляции в системе.

В растворе МДЭА находится значительное количество коррозионно-активных веществ: смолы, муравьиной кислоты, термостойких солей, что приводит к увеличению вспениваемости раствора и ускорению процесса деградации.

Хроматографический анализ глубокорегенерированного раствора мМДЭА. показал наличие щавелевой кислоты - 4,950 мг/дм<sup>3</sup>. Щавелевая кислота является продуктом деструкции амина и катализатором процесса деградации, увеличивает коррозионную активность раствора. Муравьиная кислота, щавелевая кислота и их соли являются балластными примесями, на которые при регенерации шина расходуются вода, газ, электроэнергия. По данным отчета 2011 года фирмы ООО «Химические технологии» допустимое содержание формиатов в растворе МДЭА не более 500 ppm.

Анализ глубокорегенерированного раствора фирмой DOW в 2014 году показал высокий уровень содержания катионов никеля и железа, которые являются индикаторами коррозии.

Количество термостойких солей в глубокорегенерированном растворе мМДЭА составило 1,3%. Согласно данным отчета за 2011г.(очистка МДЭА мобильной установкой на агрегате № 6) фирмы ООО «Химические технологии» содержание термостойких солей (ТСС) не должно превышать 0,3%. ТСС повышают коррозию, ухудшают фильтрацию и способствуют уносу углеводородов. В совокупности оказывают усиливающие воздействие на

пенообразование, дестабилизируется режим аминной системы и снижается ее продуктивность. Каждый моль ТСС в растворе блокирует моль свободного амина, препятствуя очистке от углекислого газа, уменьшая эффективность работы всей системы, изменяя условия циркуляции (раствора амина, увеличивая использование газа, понижая производительность установки. Термостойкие соли являются ионическими субстанциями, влияние которых не возможно убрать с помощью угольных фильтров.

Фильтрация через угольный (со свежей загрузкой активированного угля), механический фильтры, позволяет снизить концентрацию коррозионно-активных веществ (смолы, муравьиной кислоты), соединения железа. В настоящее время угольные фильтры отключены (работали с 3.12.2015 по 18.01.2016).

Регенерация горячей водой (температура 80-90Т) активированного угля от загрязняющих веществ в лабораторных условиях позволила удалить только 1% смолы, что говорит о необходимости замены угля после его насыщения. Потери при прокаливании при 850°С (масса органических и неорганических веществ, улетучивающихся или разлагающихся с образованием летучих продуктов) отработанного активированного угля практически составила 100% ( свежего- 10%), что характеризует полное насыщение загрязняющими компонентами.

Таким образом, в растворе МДЭА содержится высокое количество ТСС, коррозионно-активных веществ.

С целью улучшения качества раствора МДЭА необходимо провести дополнительное обследование системы очистки с привлечением ГИАП, НИФХИ им. Л.Я.Карпова, фирмы DOW, запросить предложения и рекомендации фирм DOW, ООО «Химунитех» по его очистке.

При этом рекомендуется: технологический режим системы очистки поддерживать в соответствии требованиями регламента; ввод активатора осуществлять только при условии вспенивания раствора; согласно рекомендациям ГИАП необходимо поддерживать концентрацию пиперазина в растворе МДЭА не менее 4%; с целью остановки деградации раствора

включить в работу угольные фильтры со свежей загрузкой угля, количество свежих перезагрузок будет зависеть от качества раствора.

Несмотря на свойства метилдиэтаноламинового раствора, на сегодняшний день на рынке присутствует раствор марки UCARSOL[22], который является более высокотехнологичным продуктом, способным вытеснять диоксид углерода. Использование данного раствора приводит не только к снижению объема потребляемой энергии, но и позволяет уменьшить долю диоксида углерода в обрабатываемом газе, при этом показатель будет составлять менее 100 ppm. В связи с этим, одним из этапов модернизации системы очистки может служить внедрение раствора марки UCARSOL, однако, стоимость данного раствора значительно выше. Использование раствора марки UCARSOL позволяет добиться следующих результатов:

Таблица 4.3.

## Характеристика UCARSOL

Циркуляция, поток 1	450-460 м <sup>3</sup> /час
Циркуляция, поток 2	430-450 м <sup>3</sup> /час
Температура средней части колонны регенератора	109-116°С
Температура верха колонны регенератора	82-116°С
СО <sub>2</sub> в очищенном газе	18-27 ppm

Таблица 4.4.

## Технические характеристики аппарата воздушного охлаждения

Параметр	Характеристика
Температура рабочей среды, °С	- 40 ... 300
Количество труб	188
Число ходов по трубам	8
Число рядов труб в секции	8

Длина теплообменных труб, м	12
Количество теплообменных секций	6
Длина теплообменных труб, м	12
Поверхность теплообмена, м <sup>2</sup>	12480
Коэффициент оребрения	20
Диаметр колеса вентилятора, м	3,8
Давление рабочее, МПа	2,5
Мощность тихоходного электродвигателя, кВт	37
Масса, т	52300
Материальное исполнение	Сталь углеродистая, сталь нержавеющая

Основываясь на рассмотренных аналитических данных видно, что в абсорбер температура конвертированного газа поступает с нарушениями норм технологического режима. Превышение норм по температуре конвертированного газа приводит к таким негативным факторам как:

1) Ухудшение поглотительной способности МДЭА (Скорость и глубина абсорбции углекислого газа зависят от температуры, поэтому эффективность очистки будет зависеть от температур раствор амина и исходного газа. ПРИЛОЖЕНИЕ Ж отражает зависимость степени очистки от температур исходного газа).

2) Уменьшение производительности по аммиаку.

3) Осуществление нестабильной работы отделения очистки, как в самом абсорбере, так и в регенераторах.

4) Увеличение вероятности вспенивания.

Предложенная в работе модернизация включает в себя установку на узел воздушного охлаждения конвертированного газа систему орошения теплообменников газовым конденсатом, поступающим из узла разгонки (ПРИЛОЖЕНИЕЗ). Данный метод дополнительного охлаждения используется на аналогичных агрегатах производства аммиака. В летний период эффективность охлаждения от 1 вентилятора достигает показателей в 6-12 градусов без использования орошения. Подача орошения на 1 вентилятор увеличивает показатель охлаждения на 2-5 градуса.

Узел воздушного охлаждения конвертированного газа состоит из 3 секций по 3 вентилятора на каждой.

Материал на монтаж системы орошения:

- 1) Труба стальная диаметр 25 мм-135,8 п.м.
- 2) Вентиль d25мм-12шт
- 3) Форсунки в сборе -54 шт.

Экономические затраты на внедрение системы орошения не понадобятся, т.к. данные материалы имеются в цеху в избытке.

Модернизация узла охлаждения позволит не только избавиться от выше перечисленных проблем, но также извлечь экономическую выгоду.

Основываясь на практических данных, орошение одного вентилятора увеличивает температуру охлаждения на 2-5 градуса. Возьмем среднюю температуру 3,5 градуса.

Так, при подаче орошения на 7 вентиляторов температура упадет на  $3,5 \cdot 7 = 24,5$  градуса, что составляет эффект от работы 2 вентиляторов. Тогда 2 вентилятора остаются в резерве.

Рассчитаем экономическую выгоду:

Мощность 1 вентилятора 37 кВт.

Средняя стоимость кВт 3,15 руб.

Расчет проведем на 1 вентилятор с простоем на 5 месяцев (летний период):

$$37 \cdot 3,15 \cdot 24 = 2797,2 \text{ руб.сут}$$

$$2797,2 \cdot 153 = 427971,6 \text{ руб. за 5 месяцев (май-сентябрь).}$$

Таким образом, можно говорить о целесообразности применяемых методах модернизации системы очистки.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных источников показал разнообразие существующих способов очистки газа от диоксида углерода, методом очистки при котором достигается самая большая степень извлечения, является методы очистки МДЭА раствором. Кроме того, в работе предоставлен сравнительный анализ растворов МДЭА и МЭА.

В работе приведен анализ патентной информации по рассматриваемому вопросу.

Рассчитан материальный баланс абсорбера очистки конвертированного газа от диоксида углерода. Определены составы входящих и выходящих из абсорбера потоков. Состав газа на входе (об.%):  $H_2=61,85$ ;  $N_2=20,17$ ;  $CO_2=17,06$ ;  $Ar=0,32$ ;  $CO=0,32$   $CH_4=0,28$ . Состав газа на выходе (об.%):  $H_2=74,56$ ;  $N_2=24,32$ ;  $CO_2=0,005$ ;  $CO=0,39$ ;  $Ar=0,385$ ;  $CH_4=0,34$ . Рассчитан тепловой баланс абсорбера очистки конвертированного газа.

Работа содержит результаты аналитического контроля процесса, в котором указаны отклонения технологических параметров от нормативных значений, в частности это применимо к температуре конвертированного газа, а именно наблюдается превышение норм по температуре, а также приводит к увеличению расхода раствора абсорбера. Указанная проблема приводит к ухудшению поглотительной способности МДЭА, уменьшению производительности по аммиаку, увеличению вероятности вспенивания и как следствие осуществление нестабильной работы отделения очистки.

Предложена модернизация, включающая в себя установку на узел воздушного охлаждения конвертированного газа систему орошения теплообменников газовым конденсатом, поступающим из узла разгонки. Модернизация приводит не только технологическую выгоду, но и экономическую.

Таким образом, поставленная цель работы достигнута.

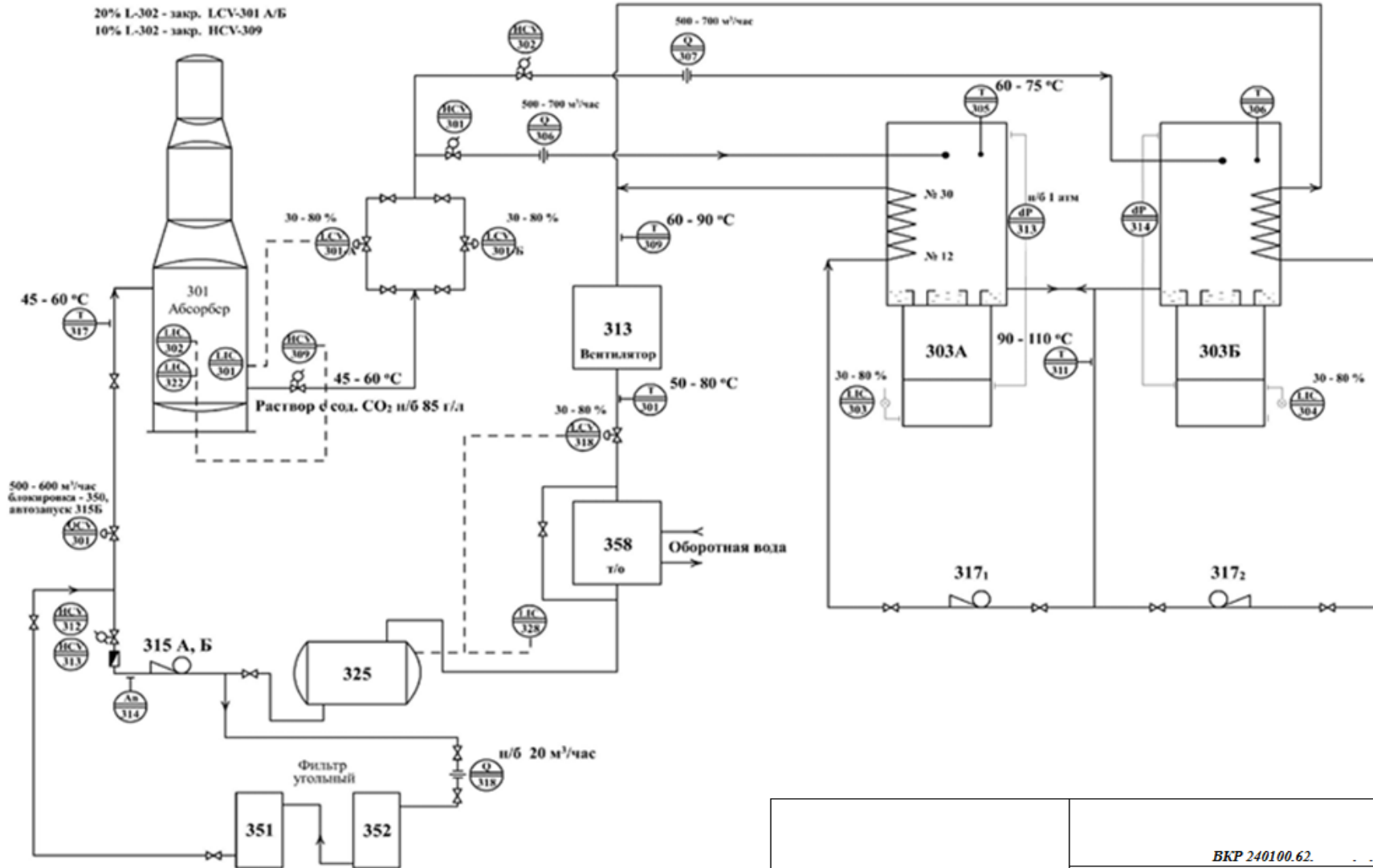
## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. <http://www.kommersant.ru/doc/2625878>.
2. INFOMINE Research Group. Обзор рынка аммиака в СНГ, февраль, 2013.- 263 с. [http://www.infomine.ru/files/catalog/86/file\\_86.pdf](http://www.infomine.ru/files/catalog/86/file_86.pdf).
3. ГОСТ 6221-90. Аммиак безводный сжиженный. Технические условия, 1991. – 20 с.
4. Соколов, Р.С. Химическая технология/Р.С.Соколов.- М.: Гуманит. изд. Центр «ВЛАДОС», 2000.– 368 с.
5. Леенсон, И.А. 100 вопросов и ответов по химии/И.А.Леенсон. – М.: АСТ – Астрель, 2002. – 348 с.
6. Производство аммиака / под ред. В.П.Семенова. - М.: Химия, 1985. – 368 с.
7. Чикина Н.Л.// Химическая промышленность, 2002, N12, С. 20-22.
8. Мельников, Е.Я. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака/Е.Я. Мельников.- М.: Химия 1986. – 512 с.
9. Харазов, В.Г. интегрированные системы управления технологическими процессами/В.Г.Харазов. – С.-Пб.: Профессия, 2009. – 590 с.
10. Патент №2087181 РФ. Способ удаления кислотных газов, таких как сероводород, двуокись углерода// Снампрогетти С.П. (ИТ), Эниричерке С.П. А (ИТ) и др.
11. Патент №2072886 РФ. Способ удаления двуокиси углерода и/или сероводорода из газообразных смесей//Снампрогетти С.П. (ИТ), Эниричерке С.П. А (ИТ) и др.

12. Патент №4551158США. Removal of CO<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub> S from gases//Eckhart Wagner, Klaus Volkamer.
13. Патент № 2252063 РФ. Способ очистки газовых смесей от диоксида углерода (варианты) и устройство для очистки газовых смесей от диоксида углерода (варианты)// Бадалян Г.П., Гридин И.Д., Гридин Р.И., Еремин В.И., Ерусланов А.В. (РФ).
14. Материалы семинара по газоочистке Компании DowGasTreating.
15. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности, 1977. – 6 с.
16. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны, 1989. – 49 с.
17. Постановление от 22 августа 2006 г. N 24 ОБ УТВЕРЖДЕНИИ ГН 2.2.5.2100-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».
18. ГОСТ 9972-74. Масла нефтяные турбинные с присадками. Технические условия, 1975. – 5 с.
19. Технологические регламенты действующих производств, должностные инструкции операторов.
20. Справочник инженера по контрольно-измерительным приборам и автоматике. Учебно-практическое пособие / под ред. А.В.Калиниченко. – М.: Инфро-Инженерия, 2008. – 571 с.
21. Сажин, С.Г. Приборы контроля состава и качества технологических сред/С.Г.Сажин. – С.-Пб.: изд-во «Лань», 2012. 431 с.
22. MDEA Process Selects H<sub>2</sub>S. Hydrocarbon Processing, 1981.

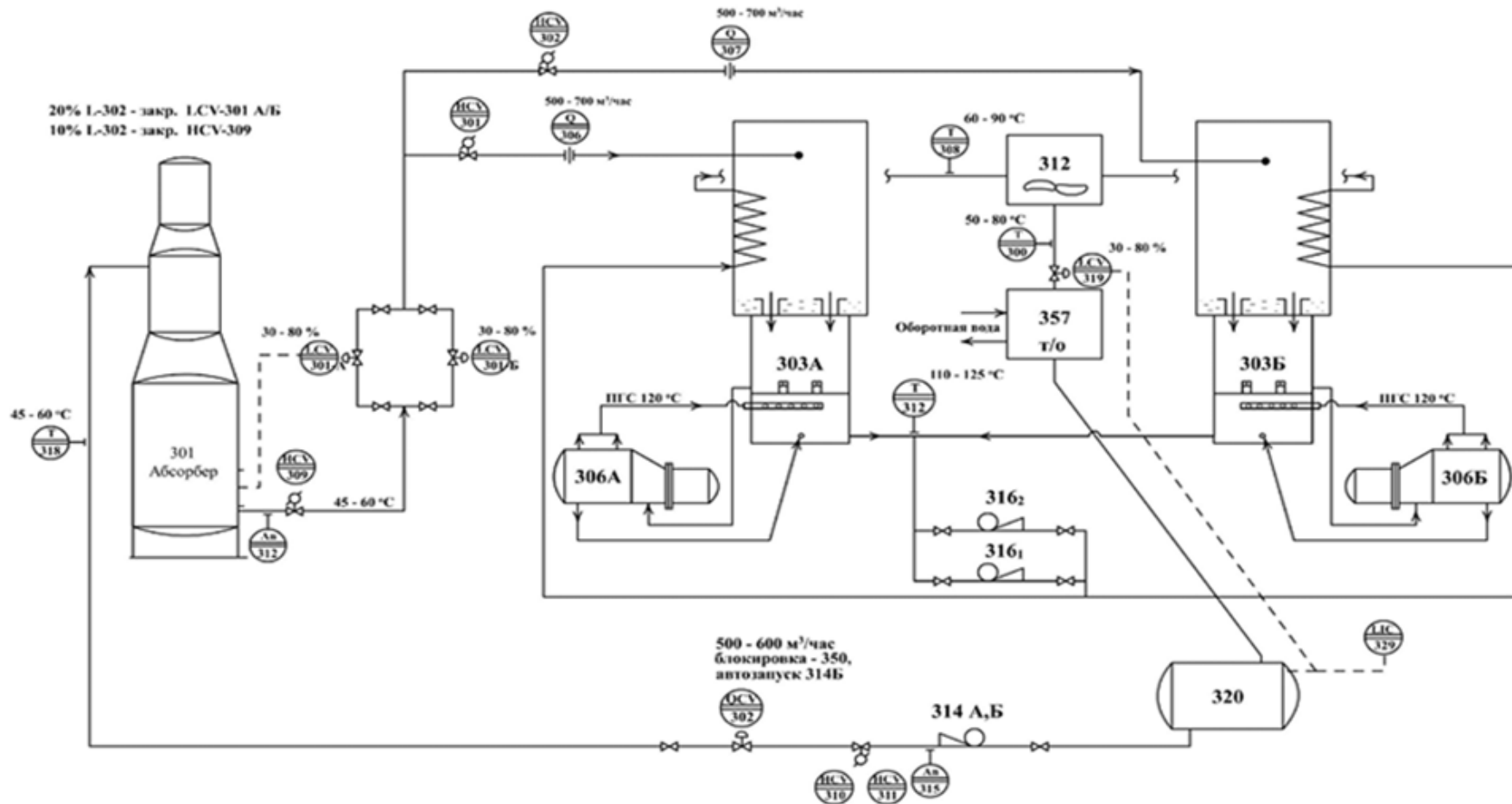
## ПРИЛОЖЕНИЯ

## А. Первый поток



ВКР 240100.62 . .16.XCB.00.00.000.ГЧ				
		Лит.	Масс	Маси
Ф.И.О.	Подп.	<b>Первый поток</b>		
Разраб. Вечканов Н.И.				
Провер. Писарева В.С.		Лист	Листов 1	
Утв. Остапенко Г.И.		XXIIT,5,XT6s-1131		

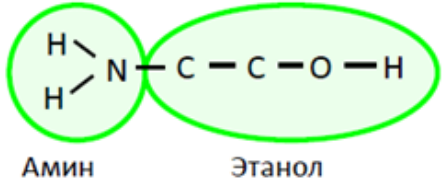
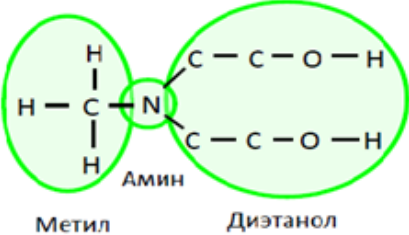
### Б. Второй поток



			ВКР 240100.62 . . 16.XCB.00.00.000.ГЧ		
Ф.И.О.		Подп.	<b>Второй поток</b>		
Разраб. Вечканов Н.И.					
Провер. Писарева В.С.					
Утв. Остапенко Г.И.					
			Лист	Масс	Маси
			Лист	Листов 1	
			XXПтГ,5,ХТ6з-1131		

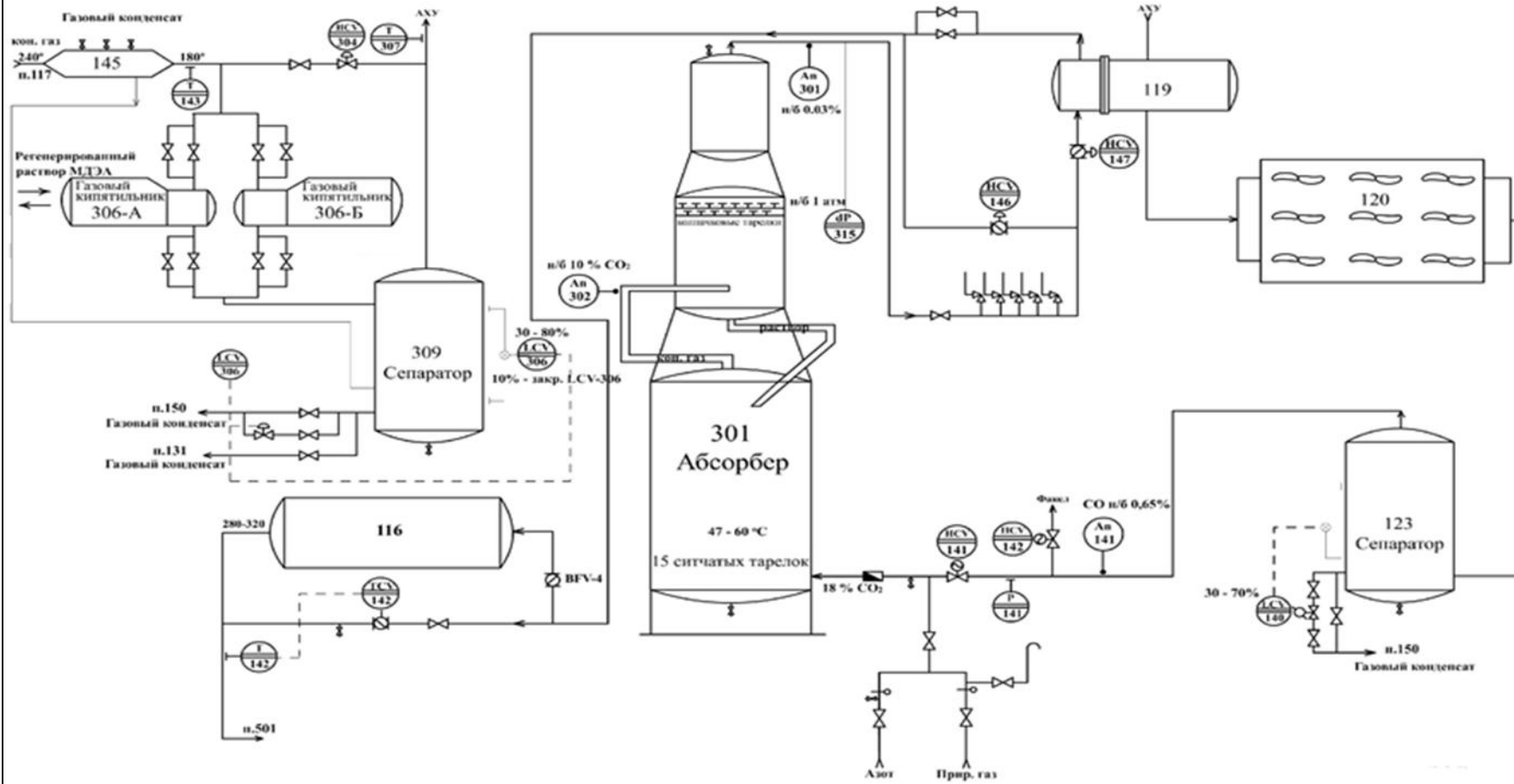
## В. Физико-химические свойства МЭА и МДЭА

(содержание основного вещества - 99% масс.)

Показатели	МЭА $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	МДЭА $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{CH}_3\text{N}$
Формула	 <p>Амин                  Этанол</p>	 <p>Метил                  Диэтанол</p>
Молекулярный вес	61,1	119,2
Плотность при температуре $T=20^\circ\text{C}$ , г/см <sup>3</sup>	1,015	1,018
Температура кипения при давлении 101,333 кПа, °C	170	247
Температура замерзания, °C	10,5	- 21
Давление паров при температуре $T=60^\circ\text{C}$ , Па	660	24
Динамическая вязкость при температуре $T=25^\circ\text{C}$ , 10 <sup>3</sup> Па с	19	80
Удельная теплоемкость при температуре $T=30^\circ\text{C}$ , кДж/(кг. °C)	2,72	2,32
Массовая доля амина в рабочем растворе, %	10-20	30-50
Коррозийность, мм	0,05	0,01
Теплота реакции, кДж/кг		
с $\text{H}_2\text{S}$	1511	1047
с $\text{CO}_2$	1919	1340

				ВКР 240100.62. . .16.ХТВ.00.00.000.ГЧ		
				Лит.	Масс	Масш
				Физико-химические свойства МЭА и МДЭА		
Разраб.	Бечканов Н.И.					
Провер.	Писарева В.С.					
Утв.	Остапенко Г.И.					
				Лист		Листов 1
				ХХПуг,5,ХТбз-1131		

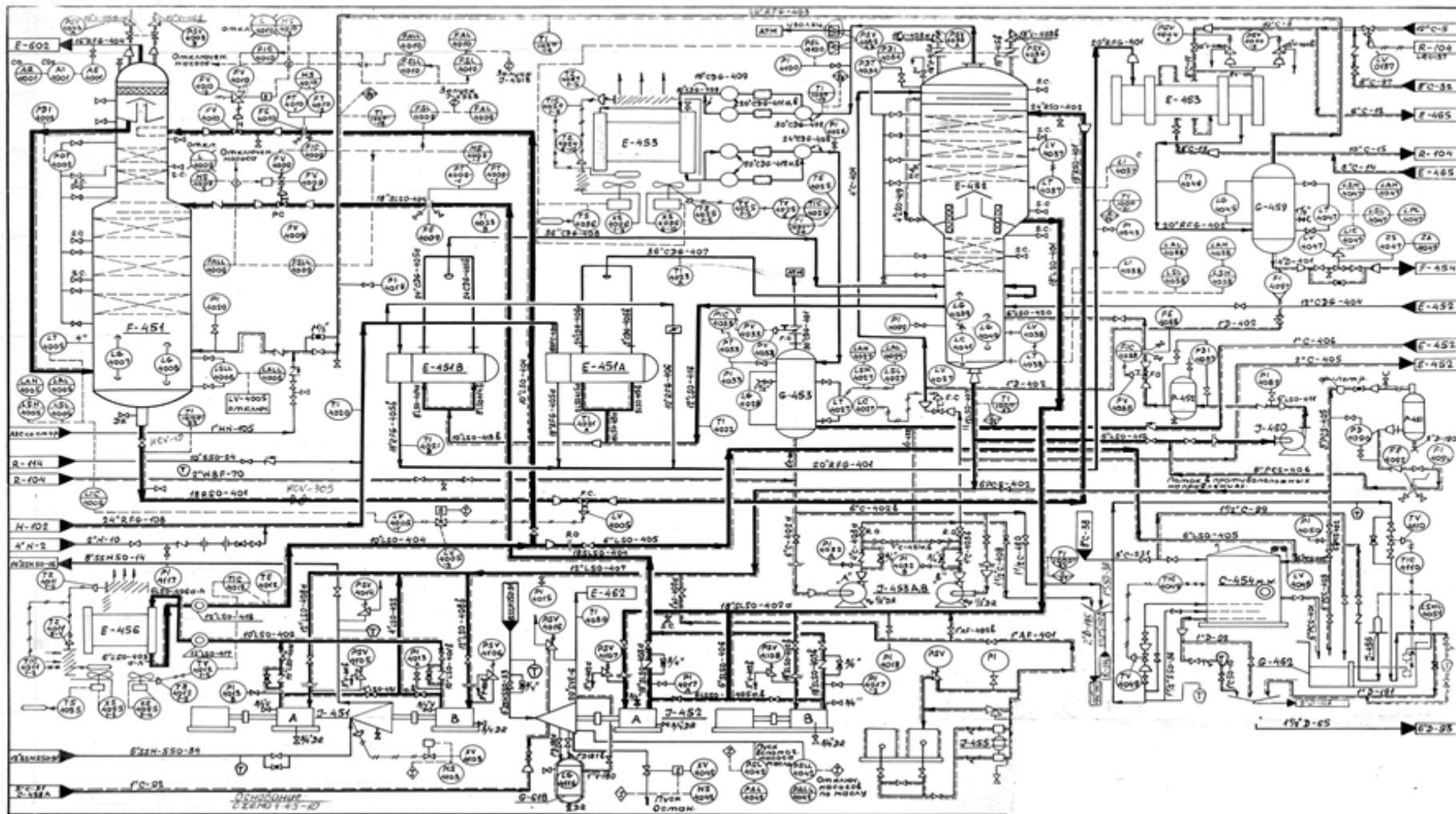
Г. Очистка газовая



				ВКР 240100.62. .16.XCB.00.00.000.ГЧ		
				<b>Очистка газовая</b>		
Ф.И.О.		Подп.		Лит.	Масс	Масш
Разраб. Вечканов Н.И.						
Провер. Писарева В.С.				Лист      Листов 1		
Утв. Остапенко Г.И.				XXIII,5,ХТ63-1131		



### Д. Очистка газа от диоксида углерода



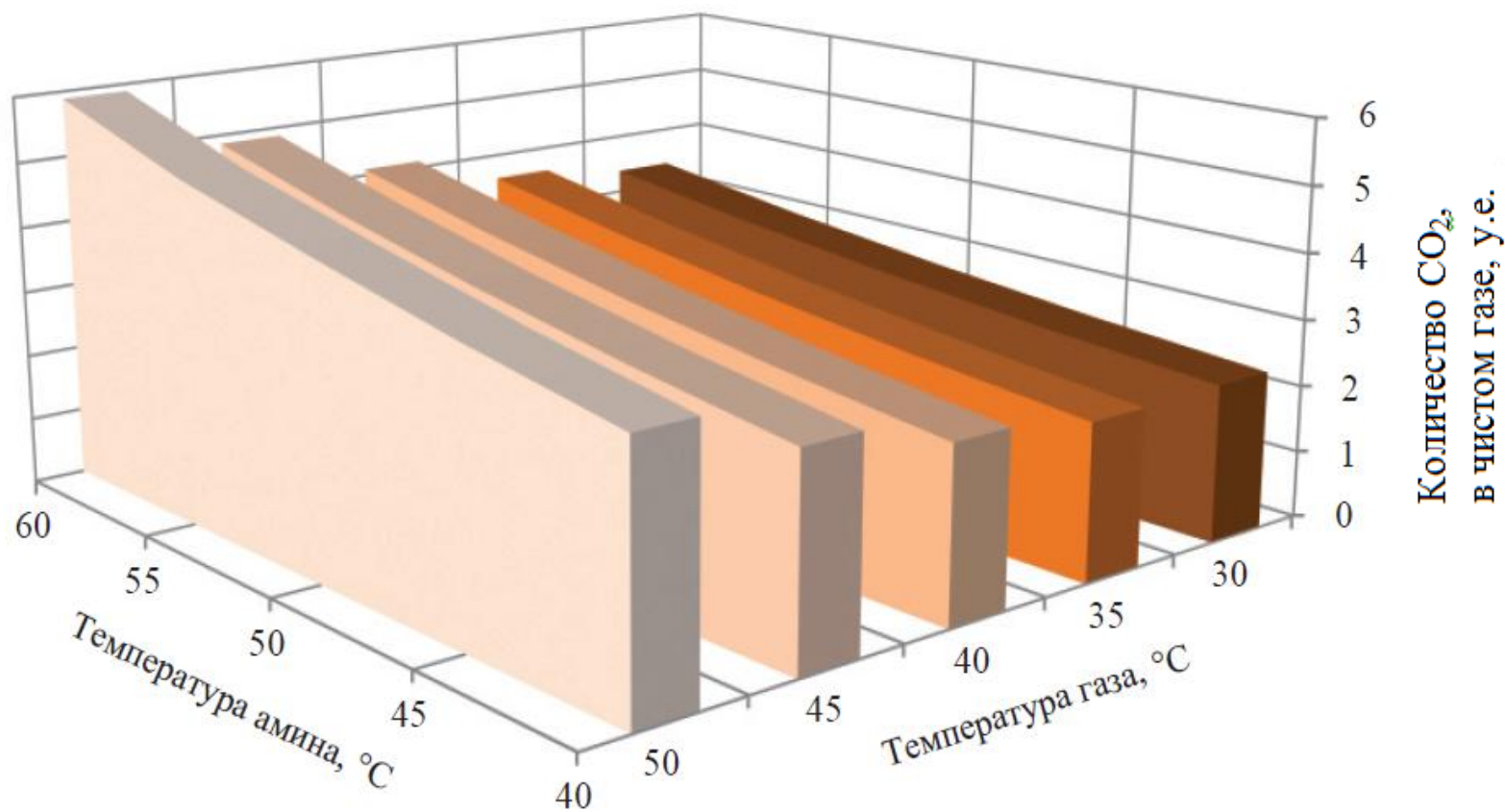
			ВКР 240100.62 . 16.XCB.00.00.000.ГЧ			
	Ф.И.О.	Подп.	<b>Очистка газа от диоксида углерода</b>	Лит.	Масс	Масш
Разраб.	Вечканов Н.И.					
Провер.	Писарева В.С.			Лист	Листов 1	
Утв.	Остапенко Г.И.					
				XXIIIT,5,XT6s-1131		

## Е. Аналитический контроль технологических параметров

Показатели	Результаты обследования	Нормы
Нагрузка по газу, тыс. нм <sup>3</sup> /час	50,1	
Расход мМДЭА на орошение абсорбера, м <sup>3</sup> /час	621/617	500-600
Расход мМДЭА на регенерацию, м <sup>3</sup> /час	729/765	500-700
Температура мМДЭА после воздушного холодильника, °С	62/60	не более 65
Температура мМДЭА после встроенных теплообменников, °С	78/78	60-90
Температура мМДЭА после регенераторов, °С	100/127	90-110/110-125
Температура конвертированного газа на входе в абсорбер, не более °С	60	50
Температура мМДЭА на входе в абсорбер, °С	50/49	46-60
Сопrotивление абсорбера, не более кгс/см <sup>2</sup>	0,96	1
Сопrotивление регенератора, не более кгс/см <sup>2</sup>	1,32/1,42	0,95
Уровень мМДЭА в абсорбере, %	60/52	30-80
Уровень мМДЭА в регенераторе, %	65/68	30-80
Концентрация СО <sub>2</sub> на выходе из абсорбера, не более ppm	46	300
Угольные фильтры	отключены	

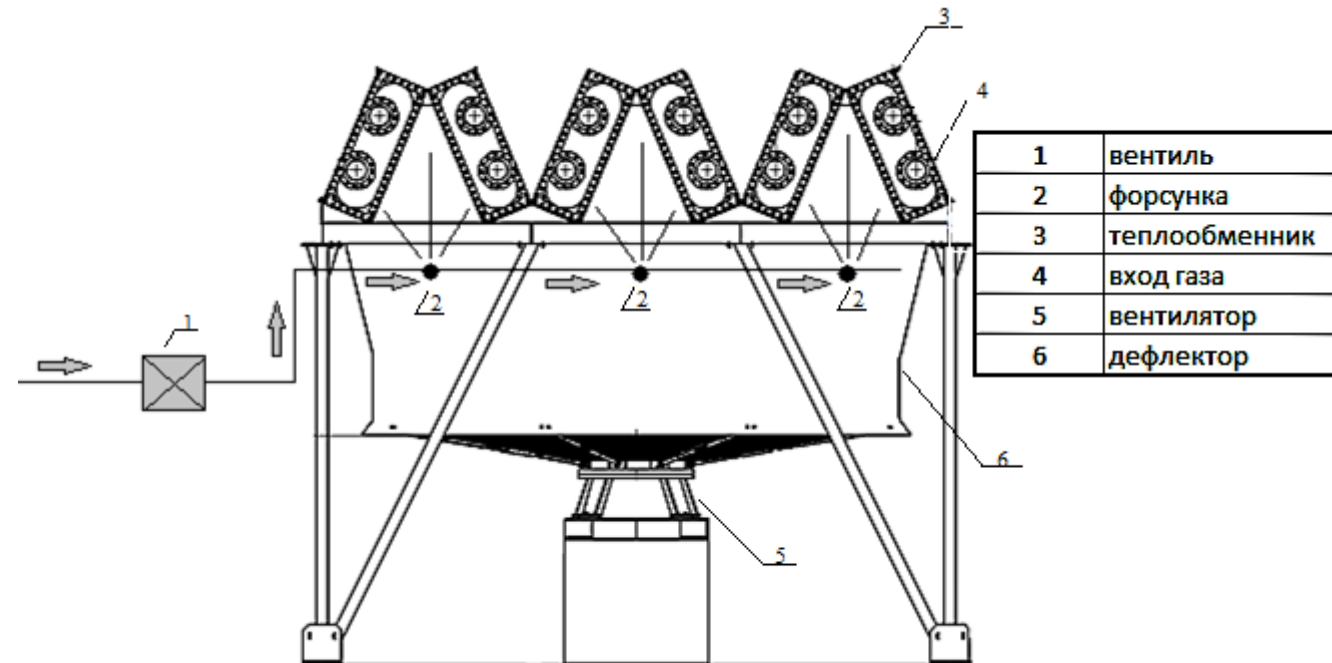
				ВКР 240100.62. .16.ХТВ.00.00.000.ГЧ					
Ф.И.О.		Подп.		Лит.		Масс		Масш	
Разраб. Вечканов Н.И.									
Провер. Писарева В.С.									
Утв. Остапенко Г.И.									
				Лит		Листов		1	
				XXIII Г, 5, ХТбз-1131					

Ж. Зависимость степени очистки газа от температуры исходного газа и температуры раствора МДЭА с ПЗ



			ВКР 240100.62. .16.XPB.00.00.000.ГЧ		
			<i>Зависимость степени очистки газа от температуры исходного газа и температуры раствора МДЭА с ПЗ</i>		
	Ф.И.О.	Подп.	Лист	Масс	Масш
Разраб.	Бечканов Н.И.				
Провер.	Писарева В.С.		Лист	Листов 1	
Утв.	Остапенко Г.И.		ХХПnГ,5,ХТ6з-1131		

## 3. Система охлаждения конвертированного газа



			ВКР 240100.62. . 16.XCB.00.00.000.ГЧ		
			<i>Система охлаждения конвертированного газа</i>		
			Лит.	Масс	Масш
			Лист		Листов 1
			ХХПнГ,5,ХТбз-1131		
	Ф.И.О.	Подп.			
Разраб.	Вечканов Н.И.				
Провер.	Писарева В.С.				
Утв.	Остапенко Г.И.				