

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Экобиотехнология

(направленность (профиль))

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)**

на тему Оптимизация технологии производства карбамида в ПАО «ТОАЗ»

Студент

Г.Г. Кузнецова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

к.т.н., доцент П.П. Капустин

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

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1 Литературный обзор в области использования (применения) технологий производства карбамида	7
1.1 Карбамид, структурная формула, применение в сельском хозяйстве и промышленности, анализ рынка карбамида	7
1.2 Теоретические основы процесса получения карбамида	16
1.3 Описание существующих технологий производства карбамида.....	22
1.4 Литературный обзор в области использования (применения) технологий производства карбамида	36
1.5 Описание принципиальной технологической схемы стадии синтеза карбамида в ПАО «ТОАЗ»	49
Глава 2 Оптимизация технологии производства карбамида в ПАО «ТОАЗ»	63
2.1 Предложения по оптимизации блока синтеза карбамида.....	63
2.2 Расчет материального баланса базового и проектного вариантов...	68
2.3 Расчет теплового баланса базового и проектного вариантов.....	80
2.4 Расчет технико-экономических показателей	96
2.5 Расчет выбросов в атмосферный воздух при внедрении проектного варианта.....	97
Заключение	102
Список используемой литературы	104

Введение

Актуальность и научная значимость настоящего исследования:

На сегодняшний день спрос на удобрения азотной группы, в частности, на карбамид является стабильным. Потребность в карбамиде на мировом рынке в последние годы резко возросла. Согласно некоторым экспертным данным, в том числе в распоряжении IFA, мировые мощности по производству карбамида в период в 2014 г. по 2019 г. повысились в среднем на 3 млн тонн в действующем веществе. Также позитивная динамика характерна для производства аммиачной селитры, хлорида калия и др. Таким образом, спрос на данную продукцию и далее будет повышаться.

Чтобы удовлетворить все потребности промышленной и сельскохозяйственной сферы, что вполне очевидно, необходимо уделять внимание развитию и совершенствованию производств.

Однако, современные установки синтеза карбамида с технологической точки зрения практически не имеют резервов по увеличению производительности, кроме увеличения масштабов самих установок. Поэтому даже небольшой прирост производительности на действующих производствах является актуальной задачей.

Без изменений условий и механизма проведения процесса имеется возможность повлиять на состав исходной смеси, в частности на состав поступающего углекислого газа за счёт снижения количества инертных. Инерты в составе углекислого газа предназначены для пассивации оборудования за счёт содержания кислорода, однако примесь азота в составе инертных снижает общую производительность установки.

Объект исследования: технологический процесс производства карбамида ПАО «ТОАЗ».

Предмет исследования: стадия синтеза карбамида.

Цель исследования: повышение технико-экономических показателей при производстве карбамида и снижение воздействия на окружающую среду за счет использования ресурсосберегающих технологий.

Гипотеза исследования:

Оптимизация технологического процесса синтеза карбамида за счет снижения количества азота, поступающего вместе с кислородом для пассивации оборудования, обеспечит повышение технико-экономических показателей при производстве карбамида и сокращение выбросов в окружающую среду за счёт общего снижения количества инертных, поступающих в технологический процесс, что позволит достигнуть цели исследования.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

- провести анализ существующих технологий производства и оборудования блока синтеза карбамида в области повышения объемов производства;
- оптимизировать технологию производства карбамида с учетом снижения негативного воздействия на окружающую среду;
- провести расчеты материального и энергетического балансов, расчет технико-экономических показателей.

Теоретико-методологическую основу исследования составили: научные труды отечественных и зарубежных ученых: Владимир Иванович Кучерявый «Синтез и применение карбамида», Давид Михайлович Горловский «Технология карбамида», монография Юрия Андреевича Сергеева «Карбамид: свойства, производство, применение».

Базовыми для настоящего исследования явились также: книга Томашова Н. Д., Черновой Г. П. «Пассивность и защита металлов от коррозии», Скорчеллетти В. В. «Теоретические основы коррозии металлов», Сергеев Ю.А. «Реконструкция агрегатов карбамида с целью увеличения производительности и снижения затрат».

Методы исследования: проведение анализа научных литературных источников, проведение сравнительных анализов существующих технологий, аналитические и расчетные методы.

Опытно-экспериментальная база исследования: опытно-экспериментальные и статистические данные для анализа и расчетов блока синтеза карбамида были представлены специалистами цеха 08К производства карбамида на ПАО «ТОАЗ».

Научная новизна исследования заключается в исследовании зависимости степени конверсии двуокиси углерода от содержания инертных примесей в исходном сырье в процессе синтеза карбамида.

Теоретическая значимость исследования заключается в определении оптимального состава инертных с исходными реагентами методом математического моделирования. Основным критерием моделирования является содержание кислорода как пассиватора нержавеющей стали от сернистых соединений.

Практическая значимость исследования заключается в повышении технико-экономических показателей процесса синтеза карбамида и сокращении выбросов загрязняющих веществ в окружающую среду.

Достоверность и обоснованность результатов исследования подтверждена расчетами материального и теплового балансов базового и проектного вариантов, расчетом технико-экономических показателей, расчетом выбросов в атмосферный воздух при внедрении проектного варианта.

Личное участие автора заключается в постановке целей, задач, обзора литературных источников по теме исследования, обосновании и представлении теоретической и практической значимости исследования:

- теоретическое исследование влияния кислорода на пассивацию технологического оборудования при синтезе карбамида;
- практическое исследование зависимости степени превращения диоксида углерода и, соответственно, увеличение

производительности установки синтеза карбамида от содержания инертных примесей в исходном сырье в процессе синтеза карбамида.

Обсуждение, обобщение и интерпретация полученных результатов исследования, подготовка научной публикации и тезисов докладов проводились совместно с научным руководителем.

Апробация и внедрение результатов работы освещалась на научной конференции «Инновации, Наука. Образование» в мае 2021 года по результатам, которой опубликована статья «Оптимизация технологии производства карбамида в ПАО «ТОАЗ» в научном журнале «Наука. Инновации. Образование» номер 34, а также подтверждена техническими показателями на предприятии (ПАО «ТОАЗ»).

На защиту выносятся:

- техническое решение технологии синтеза карбамида, обеспечивающее повышение технико-экономических показателей и снижение воздействия на окружающую среду.

Структура магистерской диссертации: Работа состоит из введения, 2 глав, заключения, содержит 17 рисунков, 16 таблиц, список использованной литературы (49 источников). Основной текст работы изложен на 108 страницах.

Глава 1 Литературный обзор в области использования (применения) технологий производства карбамида

1.1 Карбамид, структурная формула, применение в сельском хозяйстве и промышленности, анализ рынка карбамида

Карбамид (мочевина, диамид угольной кислоты) – это одно из наиболее ценных удобрений, входящих в азотную группу. В химической промышленности карбамид является крупнотоннажным продуктом. Внешний вид – кристаллы белого или прозрачного цвета. Одно из основных свойств – высокая растворимость в воде, аммиаке и прочих растворителях.

Химическая формула диамида угольной кислоты – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Брутто-формула (также называемая истинной) – $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$. Сведения об основных физических и химических свойствах карбамида сведены в наглядный табличный вид и представлены далее (таблица 1).

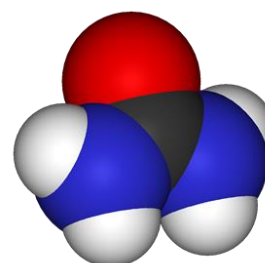
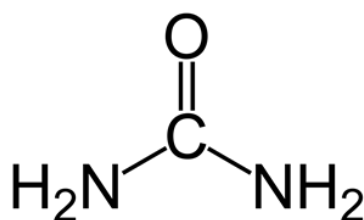


Рисунок 1 – Структурная формула карбамида

В таблице 1 отражены физико-химические свойства карбамида.

Таблица 1 – Физические и химические свойства диамида угольной кислоты

Параметр	Значение
Точка плавления, °С	133-134
Показатель преломления, n_D^{20}	1.484, 1.602
Плотность, n_4^{20} , г/см ³	1.3230
Форма кристалла	Тетрагональная, игольчатая или призма
Свободная энергия образования, при 25 °С, Дж/моль	-197.150
Теплота плавления, Дж/г	251
Теплота растворения в воде, Дж/г	243
Теплота кристаллизации, 70% водный раствор карбамида, Дж/г	460
Объемная плотность, г/см ³	0.74
Удельная теплоемкость, Дж/(кг*К)	
0 °С	1.439
50 °С	1.661
100 °С	1.887
150 °С	2.109

Весь производимый сегодня в нашей стране карбамид принято делить на марки А и Б (ГОСТ 2081-2010 Карбамид. Технические условия (издание с Изменением №1)). В нижеследующих таблицах представлены основные физические и химические показатели марок (таблица 2, таблица 3 соответственно для карбамида марки А и карбамида марки Б).

Таблица 2 – Физические и химические показатели карбамида марки А

Наименование показателя	Норма для сорта		Метод анализа
	Высший сорт	I-й сорт	
1 Массовая доля азота в пересчете на сухое вещество, %, не менее	46,3	46,2	По 7.4
2 Массовая доля биурета, %, не более	0,6	1,4	По 7.5
3 Массовая доля свободного аммиака, %, не более, для карбамида:			По 7.6
Кристаллический	0,01	0,01	
Гранулированный	0,02	0,03	
4 Массовая доля воды, %, не более:			
гигроскопической	0,3	0,3	По 7.7.1
общей	0,6	0,6	По 7.7.2

Таблица 3 – Физические и химические показатели карбамида марки Б

Наименование показателя	Норма для марки Б				Метод анализа
	для растениеводства			для розничной продажи	
	Высший сорт	I-й сорт	II-й сорт		
1 Внешний вид	Гранулы или кристаллы белого цвета или слегка окрашенные				По 7.3
2 Массовая доля азота в пересчете на сухое вещество, %, не менее	46,2	46,2	46,2	46,2	По 7.4
3 Массовая доля биурета, %, не более	1,4	1,4	1,4	1,5	По 7.5
4 Массовая доля воды, %, не более:					
гигроскопическая	0,3	0,3	0,3	0,3	По 7.7.1
общая	0,5	0,5	0,6	-	По 7.7.2

Продолжение таблицы 3

Наименование показателя	Норма для марки Б				Метод анализа
	для растениеводства			для розничной продажи	
	Высший сорт	I-й сорт	II-й сорт		
5 Рассыпчатость, %	100	100	100	-	По ГОСТ 21560.5
6 Гранулометрический состав, %: массовая доля гранул размером, мм:					По 7.8
от 1 до 4, не менее	94	94	94	-	
от 2 до 4, не менее	70	50	-	-	
менее 1, не более	3	5	5	-	
остаток на сите 6 мм	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	-	
7 Статическая прочность гранул, МПа (кг/см ²), не менее или	1,4 (14)	1,2 (12)	1,2 (12)	-	По 7.9
в пересчете на 1 гранулу, Н, (кгс), не менее	7 (0,7)	5 (0,5)	3 (0,3)	-	
Примечание - Норма по показателю 6 установлена при использовании сит с круглыми отверстиями					

Наиболее востребован карбамид в промышленных отраслях, а также в сельском хозяйстве. Распространенность диамид угольной кислоты получил по причине высокого содержания в составе азота (около 46%). При смешении с различными добавками карбамид может применяться в удобрениях, отличающихся по составу. Примеры: карбамид-фосфат аммония; карбамид-сульфат аммония и др. Отметим, что различные концентрированные растворы характеризуются высоким содержанием азота, при этом для них характерна

низкая температура образования кристаллов при переходе из газообразного или жидкого состояния в кристаллическое, что является позитивным с точки зрения транспортировки фактором. Также это свойство благоприятно с точки зрения процесса прямого распыления.

Карбамид может использоваться для кормления сельскохозяйственных животных. Впервые диамид угольной кислоты был использован для такой цели в период Первой мировой войны. Сегодня карбамид активно применяется множеством сельских хозяйств. Приведем примеры: цыплята, в рацион которых введена мочевины, растут быстрее остальных, при этом демонстрируют повышенные показатели здоровья и продуктивности. Использование же карбамида для введения в рацион жвачных сельскохозяйственных животных обеспечивает высокие показатели надоя, суточный привес молодых голов, а также повышает здоровье продуктивных пород.

Далее поговорим о нюансах использования карбамида в промышленных целях.

Говоря о ряде промышленных отраслей, стоит отметить, что в них применение карбамида для решения различных задач распространено не меньше, чем в сельском хозяйстве. Периодически возникают новые сферы его использования.

Соединения диамида угольной кислоты с формальдегидом применяются, к примеру, для производства лаков, клеев и полимеров. Последние используются при производстве мебели, фанеры, строительных материалов и даже спортивного инвентаря. Примеров масса.

Отметим также, что карбамид применяется для изготовления гранулированного противогололедного реагента под названием НКММ. Отличается реагент высокой плавящей способностью, он способен действовать в температурных условиях до минус 25°C. НКММ не представляет опасности для растений, может использоваться в качестве удобрения. Это один из лучших на сегодня противобледенителей,

применяемых на взлетных полосах аэродромов, автотрассах. Другие характеристики реагента – малая токсичность и относительная безвредность для окружающей среды.

Характеризуется также расширением рынок растворов карбамида для очистки отработавших газов дизельного транспорта. Также растворы диамида угольной кислоты применяются для очистки газов энергетических установок. Базис метода – реакции, протекающие при термическом разложении мочевины и некаталитическом восстановлении окислов азота посредством применения аммиака.

Распространено использование диамида угольной кислоты и в производстве карбамидоформальдегидных полимеров.

Также мочевина применяется в нефтяной и фармацевтической отраслях промышленности [44]. В первом случае целью использования является повышение качества нефтепродуктов, во втором – промышленное производство высококачественных зубных паст, различных косметических средств.

Областей, где востребован диамид угольной кислоты, постепенно становится все больше. В последнее время все чаще проводятся исследования и эксперименты, нацеленные на оценку перспектив и возможности применения мочевины в качестве топлива для энергетических установок.

Рисунок 2 отражает области практического применения карбамида и карбамидосодержащей продукции в различных сферах.



Рисунок 2 – Практическое применение карбамида в разных сферах

Объемы производства карбамида возрастают. Это можно объяснить в первую очередь ростом численности населения, что провоцирует повышенный спрос на продукцию сельских хозяйств.

Структура предложения и спроса на рынке удобрений в течение прошедших лет существенно изменилась. Яркий пример – динамика производства азотных удобрений: для производства карбамида во множестве стран были введены в эксплуатацию различные по мощностям предприятия. Характерной для современности является такая тенденция: все больше государств отдают предпочтение развитию национальных производств, отказываясь тем самым от закупок в зарубежных странах.

Согласно некоторым экспертным данным, в том числе в распоряжении IFA, мировые мощности по производству карбамида в период в 2014 г. по 2020 г. повысились в среднем на 3 млн тонн в действующем веществе. Также позитивная динамика характерна для производства аммиачной селитры, хлорида калия.

На рисунке 3 отражены данные по объемам производства азотных удобрений в мире.

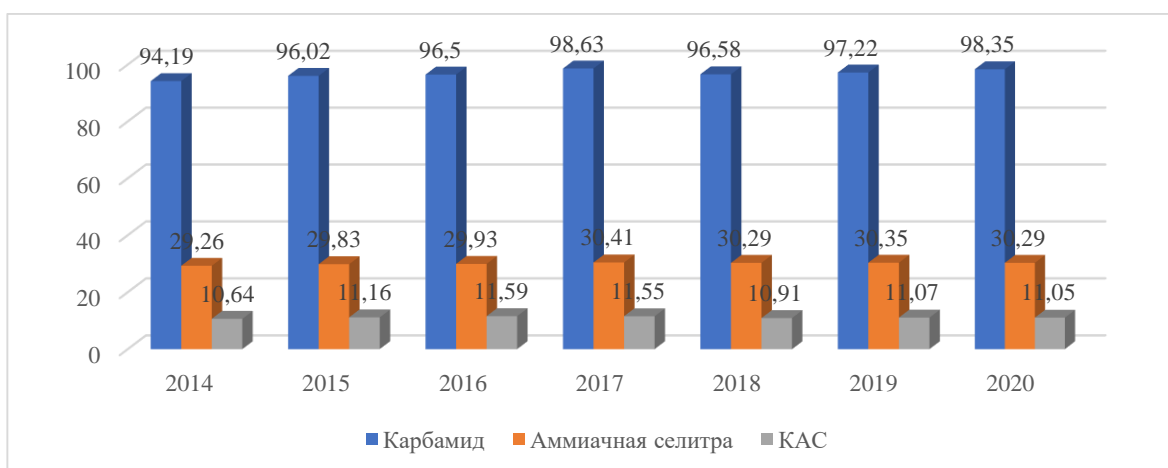


Рисунок 3 – Объемы производства азотных удобрений (млн. тонн/год)

В течение прошедших трех лет в нашей стране производство удобрений азотной группы характеризовалось подъемом. Сегодня Россия входит в тройку

лидирующих по торговле минеральными удобрениями государств. Благодаря планомерному вводу в эксплуатацию производств по изготовлению удобрений стране в 2018г. удалось занять место крупнейшего поставщика карбамида на международном рынке [12].

Один из наиболее крупных импортеров – Бразилия. Суммарный импорт по группе азотных удобрений здесь составляет около 10 млн тонн. Объемы закупок наращиваются государством. Среди других крупных импортеров стоит отметить Соединенные Штаты и Индию, а также ряд стран Европы. Однако для последних характерно стремление к снижению объемов импорта. К примеру, объем внешних поставок карбамида в Индию снизился на 8% до 5,5 млн тонн, в Соединенные Штаты – на 9%. В целом же, если верить прогнозам экспертов, в обозримом будущем динамика глобальной торговли удобрениями азотной группы будет характеризоваться как положительная.

Основные сбытовые партнеры удобрений отечественного производства – Бразилия, Соединенные Штаты и Китай. На Бразилию, к примеру, приходится почти четверть сбыта в натуральном выражении (по данным на конец 2018г.). Отечественные удобрения поставляются в почти 100 государств.

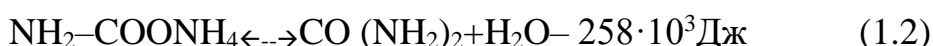
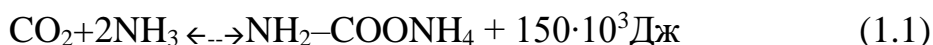
По итогам проделанной аналитической работы можно сделать вывод: сегодня спрос на удобрения азотной группы, в частности, на карбамид является стабильным. Согласно прогнозам экспертов, он будет повышаться. Чтобы удовлетворить все потребности промышленной и сельскохозяйственной сферы, что вполне очевидно, необходимо уделять внимание развитию и совершенствованию производств. Целесообразной мерой видится модернизация уже эксплуатируемых мощностей, также перспективным является внедрение новых технологий для минимизации издержек производственного характера.

1.2 Теоретические основы процесса получения карбамида

Производство карбамида осуществляется в несколько этапов. Они следующие (по порядку):

- синтез карбамида из аммиака и углекислого газа;
- выделение непревращенных компонентов из водного раствора, возврат их в рецикл или применение для прочих нужд (зависит от технологической схемы);
- получение готового карбамата аммония в реакторе (установке высокого давления) с последующим отщеплением молекул воды и образованием мочевины по приведенным далее реакциям.

Указанные реакции имеют следующий вид:



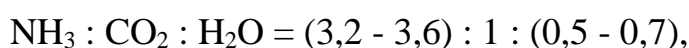
Первая реакция протекает интенсивно, сопровождается выделением теплоты. Вторая реакция эндотермическая, протекает при низкой скорости [3].

Жидкий аммиак и диоксид углерода вступают в реакцию по уравнению (1.1), образуется карбамат аммония и происходит выделение тепла. Равновесие в данном случае сдвинуто вправо, что обусловлено высоким давлением и переизбытком аммиака.

Теплота, выделяющаяся в процессе взаимодействия указанных веществ, применяется для образования диамида угольной кислоты по уравнению (1.2). Происходит, что уже было отмечено, поглощение теплоты.

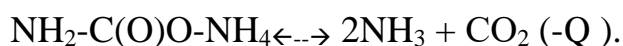
В целом процесс получения карбамида является экзотермическим [4].

Оптимальным мольным соотношением принято считать следующее:



Все стадии процесса превращения аммиака и углекислого газа в диамид угольной кислоты целесообразнее всего проводить в одинаковых условиях. Оптимальность их определяется глубиной и степенью протекания реакций. Многое зависит также от физического состояния реакционной массы.

Степень превращения углекислого газа в данном контексте составляет около 60%. Она зависит от температурного режима, режима давления, наличия инертных примесей в сырье, а также от соотношения реагирующих компонентов. Также есть зависимость от прочих факторов, к примеру, от длительности процесса. При условии одновременного протекания всех стадий синтеза, что важно отметить, теплота карбамата аммония будет компенсировать эффект поглощения теплоты при отщеплении молекул воды. Также это обеспечивает разогрев смеси до необходимой температуры. Аммиак и углекислый газ превращаются в карбамат аммония, отщепление воды от карбамата аммония является обратимой реакцией и обратной первой реакции, о которой шла речь выше:



Согласно принципу Ле Шателье, что важно учитывать, повышение температуры является катализатором реакции отщепления молекул воды от карбамата аммония. При этом возникает вероятность разложения последнего. При комнатной температуре карбамат аммония представляет собой твердое вещество белого цвета со специфическим запахом (аммиака). Температура плавления его составляет 152°C. Давление насыщения паров в данном случае – 83,3 атмосферы. Превращение карбамата в диамид угольной кислоты протекает в жидкой фазе. Отсюда ясно, что синтез карбамида требует обеспечения высокой температуры реакции и соответствующего режима давления.

Минимальная температура синтеза – 160-170°C. Если такое условие не выполняется, степень и скорость превращения карбамата в карбамид

становятся достаточно малыми. К примеру, при t^0 , равной 155°C , а также при стехиометрическом (нормальном, заданном) соотношении аммиака и углекислого газа для достижения степени превращения, равной 45%, в реакционной зоне выдерживать компоненты потребуется в течение шестидесяти минут. Повышение температуры до 200°C при всех прочих равных приведет к тому, что показатель достигнет 55%, выдерживать компоненты при этом нужно всего 10 минут. Повышение температуры до больших значений теоретически возможно, однако может приводить к неблагоприятным последствиям вплоть до выхода из строя оборудования. Также неблагоприятными повышенные температуры являются по причине того, что возникает вероятность образования циануровой кислоты и биурета. Оптимальный температурный режим – $185\text{-}190^{\circ}\text{C}$.

Режим давления для синтеза карбамида выбирается с учетом ряда принципов. Карбамид образуется из карбамата аммония в жидкой фазе, однако последний не является стойким. Если карбамат находится в условиях высоких температур, он легко распадается на аммиак и углекислый газ. В условиях атмосферного давления карбамат аммония полностью разлагается при $55\text{-}60^{\circ}\text{C}$. Выход из ситуации – повышение давления. Благодаря этому получается значительно увеличить температуру разложения [44]. Отсюда ясно, что для реализации синтеза карбамида при указанных ранее температурных режимах необходимо поддержание в реакторе давления, способствующего повышению стойкости карбамата к разложению. Оптимальным для реакции считается давление $180\text{-}200$ атмосфер, если температура равна 185°C .

Значимым в данном контексте фактором, что уже было отмечено, является соотношение исходных компонентов. При условии стехиометрического соотношения углекислого газа и аммиака равновесная степень превращения не превышает значения в 45-55%. При условии ведения процесса при избытке аммиака в 80-100% степень превращения может превысить 70%. Объясняется это следующим: переизбыток аммиака по мере растворения в плаве способствует связыванию воды, выделяющейся при

отщеплении ее молекул от уретана аммония. Благодаря этому равновесие реакции смещается в сторону более полного превращения (конверсии).

Отметить стоит и то, что синтез при переизбытке аммиака характеризуется дополнительным преимуществом. Потому как процесс протекает с выделением теплоты, необходимо его непрерывное ведение при стехиометрическом соотношении компонентов, также существенно обеспечение отвода тепла. В ином случае t° реакции образования карбамата аммония может превысить t° разложения. Отвод тепла из реактора, заполненного агрессивной средой [44], на практике является трудно решаемой задачей. Это может сказаться на сложности процесса. Именно посредством переизбытка аммиака можно решить задачу. Грамотно подобрав температурный режим и объем аммиака, можно без труда добиться того, что выделяющаяся теплота будет нагревать подаваемые вещества до заданной t° . Необходимость оснащения оборудования и аппаратов теплообменниками в таком случае отпадает.

Стоит отметить, что переизбыток аммиака не всегда целесообразен. Чем больше его введено на стадии синтеза, тем больше выделится из реакционной массы, что потребует возврата в цикл. Согласно некоторым расчетам, оправданным является уже указанный объем избытка (80-100%). Это способствует минимизации затрат энергии на единицу произведенной продукции.

Теперь коснемся закономерностей протекания процесса.

Реакция образования карбамата аммония в условиях атмосферного давления и обычной t° протекает достаточно медленно. Для ускорения не является достаточным только повышение температуры, потому как, что уже было отмечено, карбамат аммония неустойчив и может разлагаться на аммиак и двуокись углерода. К примеру, при 57-59 $^{\circ}$ C давление паров компонентов над уретаном аммония является равным атмосферному, при 175 $^{\circ}$ C оно достигает 1,77 атмосферы. Обеспечение температуры в 160-170 $^{\circ}$ C и давления в 1,8-2 атмосферы позволяет повысить скорость реакции [43].

Влияние температурного режима на степень конверсии карбамата аммония в карбамид представлена на рисунке 4.

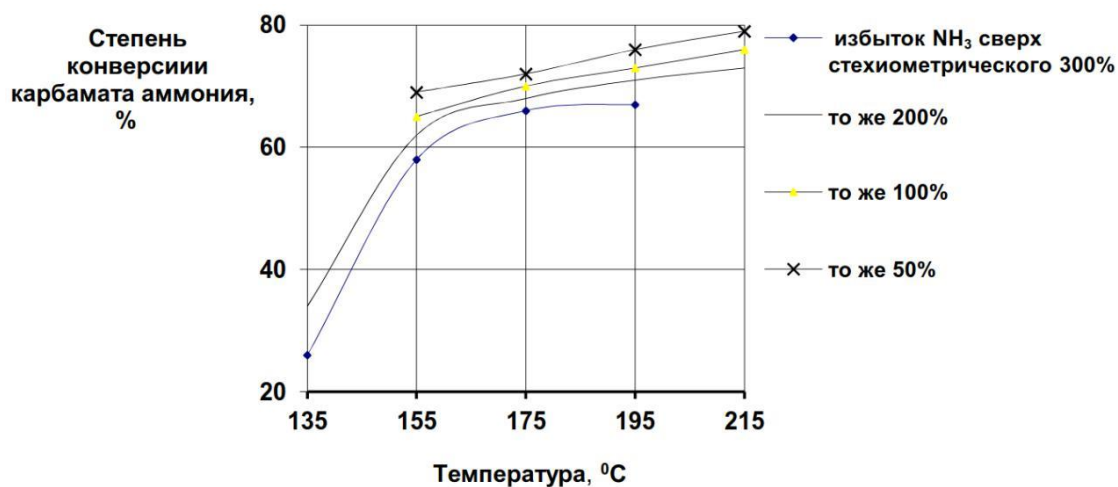


Рисунок 4 - Влияние температурного режима на степень превращения карбамата аммония в карбамид

Аммиак характеризуется способностью отщепления молекул воды, он связывает ее и обеспечивает удаление из реакционной сферы. Это приводит к смещению равновесия реакции в направление образования карбамида. Понятно при этом, что избыток аммиака в сравнении с нормальным его количеством повышает уровень выхода карбамида по углекислому газу. Выход по аммиаку уменьшается (рисунок 5).

По мере повышения давления в реакторе повышается также степень превращения карбамата аммония. Это обусловлено тем, что высокое давление препятствует разложению карбамата аммония.

Образование карбамида при нагревании твердого карбамата аммония протекает медленно. Потому как давление паров карбамида над ее растворами относительно мало, в газовой сфере она почти не образуется. Интенсификация реакции наблюдается в жидкой фазе [45].

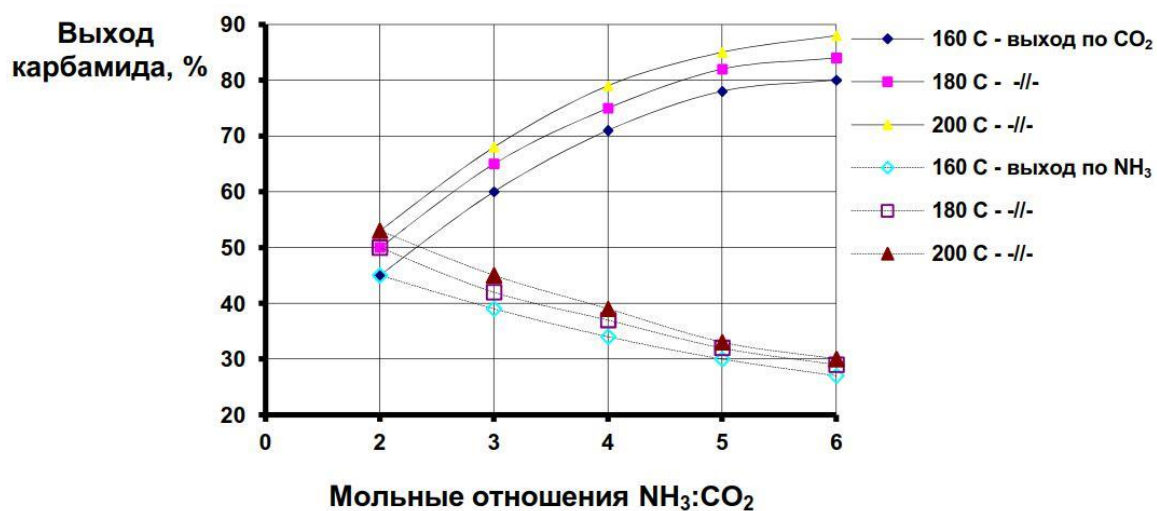


Рисунок 5 - Зависимость выхода карбамида от избытка аммиака в условиях различных температурных режимов

Совместное присутствие карбамата аммония и карбамида снижает t^0 плавления соединений. Сильнее всего влияет на температуру плавления аммиак. Диаграмма состояния системы указанных компонентов позволяет обнаружить, что их смесь в соотношении, получаемом в упомянутых условиях синтеза, может образовывать жидкую фазу. Последняя в данном случае будет находиться в равновесии с твердым уретаном при t^0 в 20°C и более.

При условии присутствия в реакционной смеси воды образование жидкой фазы также протекает в оптимальном режиме. При этом избыток ее может привести к прекращению образования карбамида.

Потому как для из образования карбамата аммония в карбамид необходима жидкая фаза, крайне важно учитывать степень заполнения аппарата высокого давления реагентами. Выход карбамида при всех прочих равных возрастает по мере повышения степени заполнения реактора, потому как чем меньше свободный объем последнего, тем меньше, что понятно, количество разложившегося карбамата аммония.

В карбамид превращается только часть поступающих компонентов. По данной причине в технологических схемах предусмотрено выделение и возвращение их в рецикл. Подобные схемы являются замкнутыми. Также

можно выделить другие – промежуточные схемы. Их принято называть полузамкнутыми.

Ранее были распространены открытые схемы. Потому как реакции синтеза протекают в условиях избытка аммиака, а также по причине того, что только 30-40% его перерабатывается в карбамид, не связанное в диамид угольной кислоты количество становится большим [46]. Это приводит к тому, что при переработке в аммиачную селитру на тонну карбамида получалось бы в среднем 6 тонн селитры. Выработка последней при этом из растворов в 60% была бы неэкономичной, к тому же, что важно отметить, возрастали бы объемы выбросов углекислого газа в атмосферу. По описанным причинам распространение получили замкнутые циклические схемы. Наиболее популярными являются схемы с полным рециклом.

Так, проанализировав и рассмотрев теоретические основы процесса получения карбамида, мы можем сделать следующий вывод: для обеспечения эффективности процесса необходимо соблюдать и обеспечивать оптимальные показатели температуры, давления и соотношения реагентов. Также учета требует продолжительность процесса, степень заполнения реактора и ряд прочих факторов, так или иначе влияющих на скорость и продуктивность получения карбамида.

1.3 Описание существующих технологий производства карбамида

Говоря о промышленных методах производства карбамида (также мочевины или диамида угольной кислоты), стоит отметить, что они отличаются друг от друга как параметрами синтеза (температурный режим, режим давления, соотношение исходных компонентов и др.), так и методами улавливания газов дистилляции плава, то есть смеси аммиака и диоксида углерода. Степень превращения последних в карбамид в общем случае не превышает 50% и 70% соответственно [10]. Современные предприятия, производящие карбамид, обычно используют замкнутые схемы: после

разделения отдельные продукты возвращаются на синтез карбамида. Приведенные в пример схемы совершенствуются преимущественно благодаря повышению мощности отдельных единиц оборудования, а также благодаря повышению степени полезного использования энергоресурсов.

Примечательным в данном контексте является достижение А. И. Базарова. Еще в XIX в. его усилиями была показана и обоснована возможность синтеза мочевины из аммиака и диоксида углерода. Сегодня предложенный химиком принцип является базисом промышленных технологий, используемых предприятиями, производящими данное ценное минеральное удобрение.

Чтобы достичь цель, стоящую перед настоящей работой, целесообразно провести анализ актуальных технологий производства карбамида, используемых передовыми предприятиями.

1.3.1 Технология ОАО «НИИК» URECON® 2006

Данная технология была создана и используется в основном на агрегатах типа «АК-70». Говоря обще, стоит отметить, что это усовершенствованная схема с полным жидкостным рециклом. Технология может применяться для реализации мероприятий по реконструкции оборудования, для строительства последнего по только что упомянутой схеме (рисунок 6).

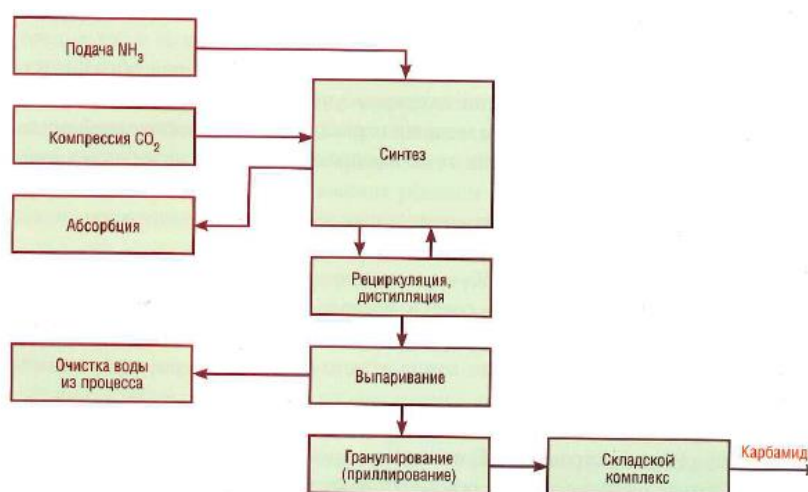


Рисунок 6 – Агрегат карбамида мощностью 500-800 тонн в сутки

Строительство и ввод в эксплуатацию малотоннажных агрегатов карбамида как связанные стадии являются целесообразными для реализации при условии, что на производстве есть избыток аммиака, требующий переработки в карбамид. Также целесообразным принято считать обособленное размещение таких агрегатов без привязки к режиму основного производства.

Плюс схемы, о которой идет речь – наличие одного аппарата высокого давления (реактора синтеза). Схема представлена на рисунке (рисунок 7).

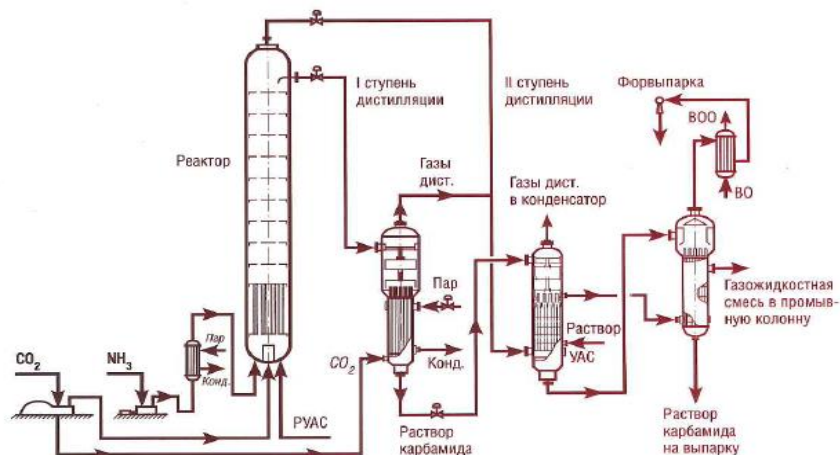


Рисунок 7 – Общая схема узлов синтеза и дистилляции по технологии ОАО «НИИК» URECON® 2006

Процесс синтеза протекает в следующих условиях: давление – 200 атмосфер; t° – 190-195°C. В колонну высокого давления устанавливается комплект внутренних устройств (КВУ). Это обеспечивает возможность максимизации конверсии сырья в интенсивных условиях. По мере протекания процесса образуются газы, обычно они начинают возникать в сепарационном узле аппарата высокого давления. После этого плав последовательно проходит дистилляцию сначала в условиях среднего, а затем в условиях низкого давления

На базе принципов технологии реализована реконструкция агрегатов на ЗАО «Куйбышевазот», ОАО «Акрон» и на других предприятиях. Посредством

реализации мероприятий по реконструкции можно добиться увеличения мощности агрегатов, снизить затраты энергии и обеспечить стабильность функционирования оборудования. К примеру, мощность последнего повышается после реконструкции по рассмотренной технологии на 250-300 тонн в сутки, экономия энергии может достигать четверти от базового значения потребления.

1.3.2 Процесс Стамикарбон

Разработка принадлежит организации «Stamicarbon». Ее специалистами в 1994 г. был заменен вертикальный конденсатор уретана (карбамата) с падающей пленкой на горизонтальный конденсатор затопленного типа (рисунок 8а). Замена осуществлялась на установке получения карбамида, эксплуатируемой «Karuaphuli Fertilizer Company» («CAFCO») в Народной Республике Бангладеш.

Впоследствии был разработан и отработан аппарат высокого давления затопленного типа (рисунок 8б). Его особенность – совмещение функций конденсации и синтеза. Такой аппарат – это горизонтальный сосуд. В него вмонтирован теплообменник трубчатого типа, который применяется для конденсации газов вакуумной дистилляции. Межтрубное пространство (объем, заключенный между кожухом, трубными решетками и наружной поверхностью труб) теплообменника обеспечивает достаточный для получения карбамида временной период. Запуск первой установки с аппаратом высокого давления затопленного типа приходится на 1998 г. Он был осуществлен в Нидерландах.

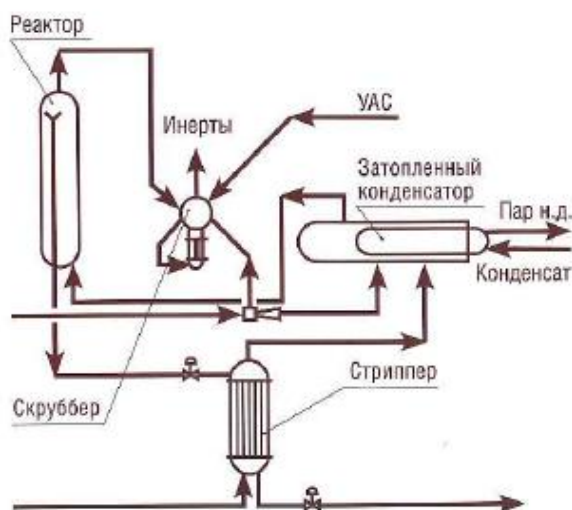


Рисунок 8а – Секция синтеза с затопленным конденсатором типа D

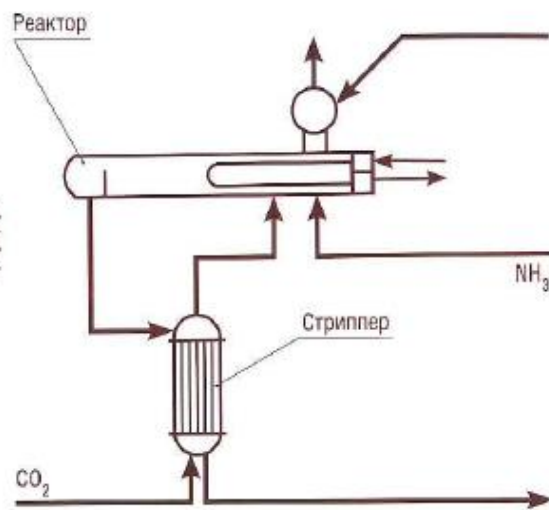


Рисунок 8б– Секция синтеза с аппаратом высокого давления типа E

Как конденсатор, так и аппарат (реактор), представленные на рисунках 8а и 8б, наряду с тарелками повышенной эффективности – составляющие другой, еще не упомянутой технологии (Urea 2000 plus™). Вопреки тому, что последняя предназначена преимущественно для реализации новых проектных решений, целесообразным видится ее использование для проведения мероприятий по реконструкции на действующих установках. Для этого агрегаты с полным жидкостным рециклом достаточно дооснастить затопленными конденсаторами и предусмотреть узлы получения пара, а также стрипперы-дистилляторы. Действующие аппараты высокого давления не заменяются. Колонны играют роль абсорберов. Конденсаторы аммиака не применяются, его рецикл как стадия технологического процесса исключена в рассмотренном случае.

1.3.3 Технология ОАО «НИИК» URECON® 2007

Технология создана для агрегатов карбамида со стрипперами-дистилляторами в токе углекислого газа (рисунок 9). Она предполагает задействование специальных узлов и устройств в отношении типовых моделей оборудования, может применяться для реализации мероприятий по

реконструкции последнего, для строительства агрегатов по схеме, включающей стрипперы-дистилляторы в токе углекислого газа. Мощность агрегатов, созданных по данной схеме, может составлять от 1 до 1,8 тыс. тонн в сутки [36]. Повышение удельной производительности достигается оснащением аппарата высокого давления КВУ. Посредством этого производительность узла синтеза повышается в 1,5 раза, степень конверсии и давления пара при этом сохраняется.

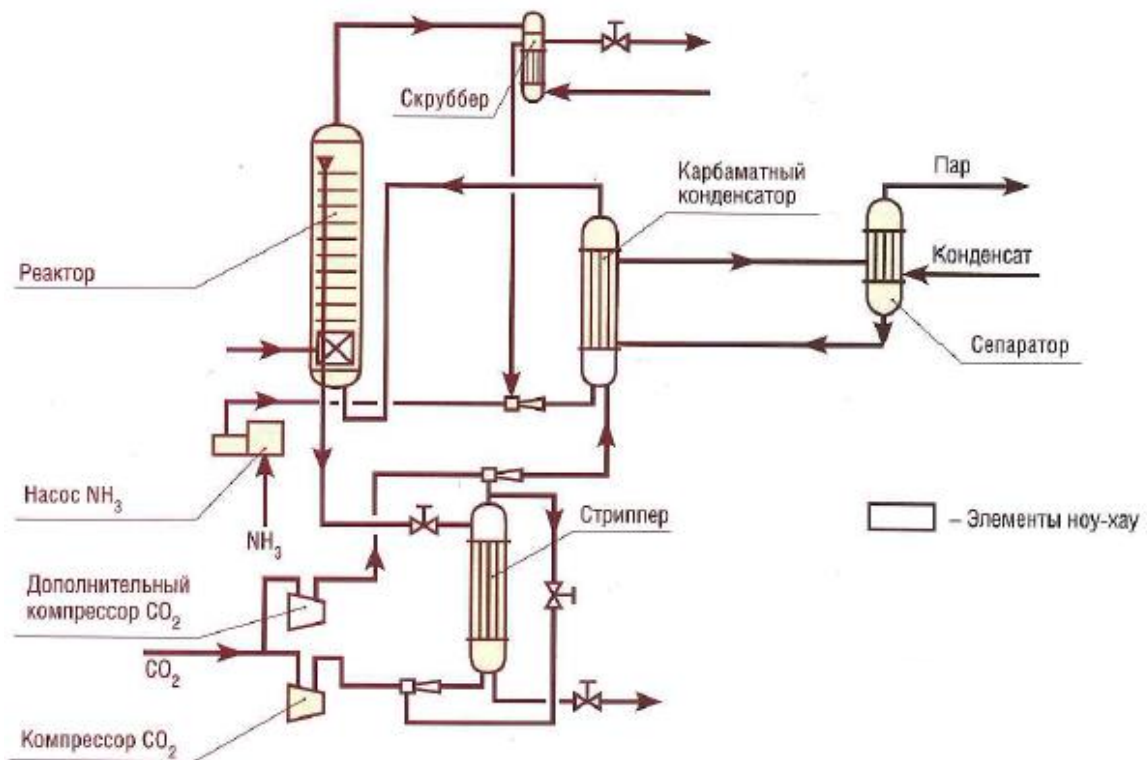


Рисунок 9– Схема узла синтеза по технологии ОАО «НИИК» URECON® 2007

Отличие рассматриваемой технологии от классических стриппинг-процессов сводится к применению затопленного карбаматного конденсатора высокого давления (рисунок 10). Отметим существенные минусы классических карбаматных конденсаторов с нисходящей пленкой. Это:

- слабый контакт газа и жидкости при неравном соотношении объемов (объемы газа обычно превышают по величине объемы жидкости);

- малый период пребывания фаз в оборудовании;
- вероятность интенсификации коррозионных процессов вследствие наличия «свободных» площадей поверхностей конструктивных элементов.

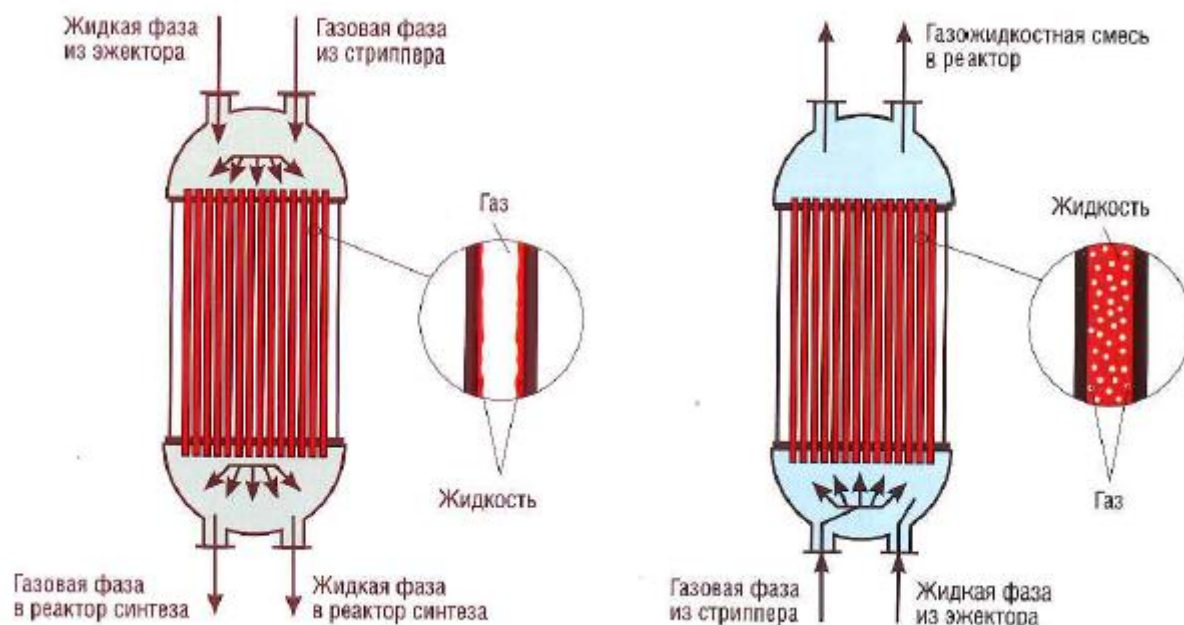


Рисунок 10 – Карбаматные конденсаторы пленочного и затопленного типа

Приведенные недостатки становятся причиной того, что в условиях высоких нагрузок снижается давление пара, также падает его температура. Перевод в затопленный режим, что понятно, позволяет решить эти проблемы. Пропускание газа или пара через слой жидкости является более эффективным, технологические параметры при этом возрастают благодаря увеличению усредненного количества тепла, полученного за определенный период времени с поверхности нагрева.

Изменение режима работы карбаматного конденсатора обеспечивается посредством повторной обвязки так, что «ввод» реагентов осуществляется впоследствии в нижнюю камеру, а реакционная смесь выходит из верхней; дополнительно в нижней камере устанавливается специальный смеситель.

Нижняя часть теплообменных труб оснащается газораспределительным узлом, что необходимо для стабилизации распределения сырья и обеспечения равномерности процесса.

1.3.4 Процесс Снампрожетти

В технологических процессах на агрегатах со стрипперами-дистилляторами часть карбамата аммония в плаве синтеза удаляется и возвращается в аппарат высокого давления до момента понижения величин технологических параметров. В рамках указанного процесса разложение карбамата осуществляется в стриппере-дистилляторе посредством нагревания плава и отвода газов. При этом посредством высокого мольного соотношения можно обеспечить достаточные объемы аммиака для повышения эффективности отгонки.

Дополнительные преимущества подхода:

- высокая конверсия углекислого газа в карбамат аммония;
- низкая коррозионная активность плава;
- низкая скорость образования биурета.

Газы из стриппера-дистиллятора подаются в конденсатор карбамата. Там тепло, получаемое в результате образования карбамата аммония, используется для генерации пара. Возврат карбамата из конденсатора в аппарат высокого давления осуществляется посредством эжектора, где жидкий аммиак является своего рода «двигателем». Перепады давления способствуют обеспечению энергией для движения карбамата аммония. Циркулирующий поток возвращается в аппарат высокого давления, эксплуатационные и капитальные издержки при этом являются минимальными [37].

Изначально, то есть в первое время использования процесса, осуществлялась подача в нижнюю часть дистилляторов газообразного аммиака, однако по причине его высокой растворимости в плаве впоследствии был сделан выбор в пользу отказа от такого подхода в пользу обогащения

аммиаком смеси на входе в аппараты синтеза. Процесс принято называть автостриппингом. По причине высокого мольного значения в плаве, что важно подчеркнуть, эффективность стриппера-дистиллятора не страдает, однако объемы аммиака в плаве снижаются. Вместе с тем последующая дистилляция существенно упрощается.

Говоря о процессе «Снампрожетти», стоит отметить, что заслуга первого применения центробежного компрессора для сжатия углекислого газа до технологических параметров синтеза принадлежит одноименной организации. Агрегаты, создаваемые по такой технологии, оснащены уже упомянутыми компрессорами. Приводы реализованы в виде паровых турбин. Их работа осуществляется благодаря подаче пара высокого давления.

Рассматриваемый процесс предполагает применение стрипперов-дистилляторов. Узлы синтеза и дистилляции при этом функционируют при одинаковых режимах давления (примерно 145-155 атмосфер). Плюс процесса – высокий уровень отгонки не вступивших в реакцию компонентов в узле синтеза. Дополнительное преимущество – утилизация тепла газов дистилляции в карбаматных конденсаторах, что способствует получению пара вторичного вскипания. Последний может применяться на последующих этапах производства карбамида, что снижает затраты энергии.

Установка КВУ в аппарат синтеза высокого давления агрегата карбамида №1 в г. Тольятти в 2007 г. привела к тому, что его производительность повысилась на 150 тонн в сутки.

У процесса есть некоторые недостатки. Самый существенный – низкая эффективность использования объема аппарата синтеза высокого давления. При указанном ранее давлении (примерно 145-155 атмосфер) для достижения оптимальной конверсии углекислого газа в карбамид необходим большой реакционный объем. По данной причине для агрегатов, производительность которых, к примеру, достигает 1,5 тыс. тонн в сутки, необходимо использование аппаратов высокого давления объемом в более чем 160

кубических метров. Это соответствует производительности в 400-500 кг/(м³·ч).

Отметить стоит и то, что для достижения оптимальной конверсии (60-65%) предполагается применение повышенного мольного соотношения по аммиаку (3,4-3,6). Содержание последнего в растворе, подвергающемся дистилляции, является высоким. Это приводит к необходимости задействования метода дистилляции в три ступени, а также колонны промывки для извлечения аммиака из газов и подачи его в сборник. Эксплуатация промывной колонны делает технологический процесс сложным, что обусловлено особенностями управления ею.

1.3.5 Технология фирмы Toyo Engineering Corporation (TEC)

Первая установка, где применялась усовершенствованная схема полного жидкостного рецикла, мощностью синтеза 155 тонн в сутки, была разработана для крупных технологических систем (рисунок 11). Сконструированная и произведенная «Mitsui Toatsu», она была поставлена «ТЕС» в г. Пермь в начале 80-х гг. XX в.

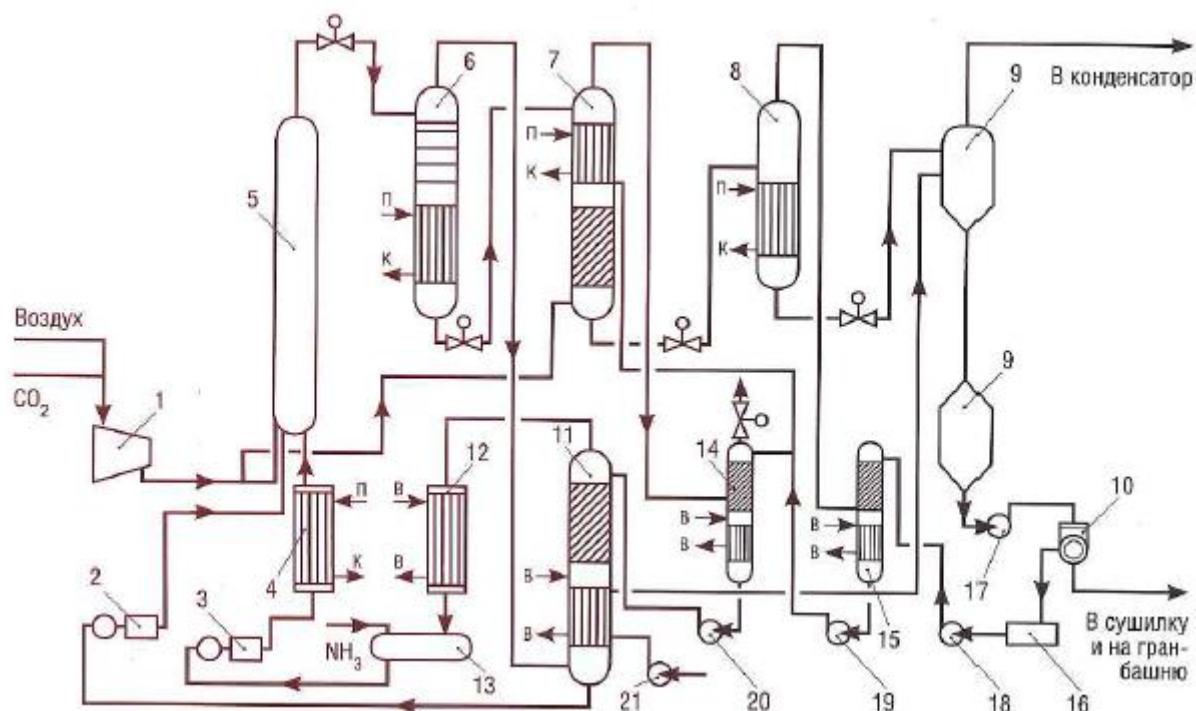


Рисунок 11 – Схема получения карбамида методом усовершенствованного полного жидкостного рецикла

На рисунке выше: 1 – турбинный компрессор; 2 – карбаматный насос; 3 – насос аммиака; 4 – подогревательный элемент; 5 – аппарат высокого давления; 6, 7 – разделители среднего и низкого давления соответственно; 8 – сепаратор; 9 – вакуумный кристаллизатор; 10 – центрифуга; 11 – абсорбер; 12 – конденсатор; 13 – емкость аммиака; 14 – абсорбер низкого давления; 15 – газовый конденсатор; 16 – емкость маточного раствора; 17-21 – центробежные насосы.

Пар под давлением подается на турбину. В результате активируется турбинный компрессор. После пар под давлением приблизительно 12,5-12,6 атмосфер задействуется в технологическом процессе. Углекислый газ, восстановленный карбамат аммония и жидкий аммиак, вступают в реакцию в аппарате высокого давления при $t^0 = 190-200^{\circ}\text{C}$. Давление достигает 222-242 атмосфер. Конверсия углекислого газа составляет 70-72%. Дистилляция в три ступени осуществляется сначала под давлением 14,5-19 атмосфер, 1,9-2,9 атмосфер, а затем при атмосферном давлении. Для повышения объемов выделения из аммиака и углекислого газа в разделителе низкого давления реализован технологический метод стриппер-дистилляции. В нижнюю часть указанного узла подается углекислый газ, объемы подаваемой на абсорбцию воды снижаются. Это благоприятно с точки зрения конверсии [17].

Плюс технологии – возможность получения продукта с низким содержанием побочных компонентов, вредных для растений.

Недостаток следующий: реализуется рецикл карбамида в аппарат синтеза высокого давления.

Еще один недостаток – высокий уровень энергетических затрат (на тонну продукта уходит 0,22 тонны условного топлива).

Отметим также процесс ACES[®] 21 (разработка «ТЕС»). Он обеспечивает сбережение энергоресурсов и капитальных затрат. Схема узла синтеза представлена на нижеследующем рисунке (рисунок 12).

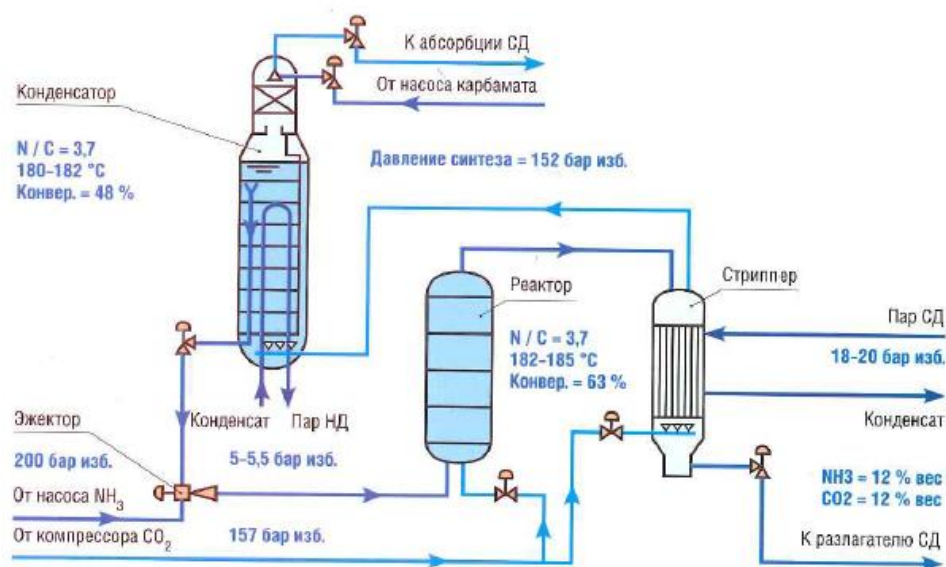


Рисунок 12 – Схема узла синтеза ACES® 21 (разработка «ТЕС»)

Аммиак в жидком виде подается посредством эжектора карбамата высокого давления в аппарат высокого давления (реактор). Давление подаваемой жидкости (197-198 атмосфер) – буквально «двигатель» передачи углеаммонийных солей из карбаматного конденсатора в аппарат высокого давления. Основной объем углекислого газа подается в стриппер-дистиллятор, остатки – в аппарат высокого давления. Эксплуатация последнего осуществляется при мольном отношении, равном 3,7, t° процесса составляет 182-185 $^{\circ}$ С, давление – 150 атмосфер. Превращение углекислого газа на выходе составляет около 63-64%. Впоследствии плав подается в стриппер-дистиллятор. Там аммиак отгоняется, карбамат аммония разлагается посредством стриппер-дистилляции углекислого газа и нагрева паром в условиях давления, равного приблизительно 17,7-19,7 атмосферы. После плав подвергается дистилляции в условиях среднего давления. Газы из стриппера-дистиллятора отводятся в затопленный вертикальный карбаматный конденсатор. Последний функционирует при мольном соотношении 2,8-3, t° процесса составляет 180-182 $^{\circ}$ С, давление – 148 атмосфер. Углекислый газ и аммиак конденсируют, образуется карбамат аммония. В верхней части

карбаматного конденсатора предусмотрен насадочный абсорбер. Его назначение – растворение объемов аммиака и углекислого газа, не подвергшихся конденсации. Слабо реагирующие газы впоследствии абсорбируются при среднем давлении [35].

Рассматриваемый процесс нацелен преимущественно на установку аппарата синтеза высокого давления на нулевой отметке. Это возможно благодаря использованию эжектора высокого давления для передачи аммиака и углеаммонийных солей в аппарат синтеза. На отметке в 30-35 мм находится верхняя часть карбаматного конденсатора. Последний является двухсекционным: одна секция предназначена для конденсации и оснащена U-образными пучками вертикальных труб, горизонтальных перегородок, другая – для абсорбции.

Теплота конденсации в карбаматном конденсаторе преобразуется в пар низкого давления. Он используется на этапах разложения в условиях низкого и среднего давлений, а также на этапе выпарки. Теплота образования карбамата аммония на этапе разложения в условиях среднего давления используется для выпарки.

При производстве оборудования обычно используется двухфазная нержавеющая сталь марки «DP 28 W».

Недостатки рассмотренного процесса следующие:

- дистилляция в три ступени;
- сложная схема управления, сложная конструкция оборудования, что обусловлено использованием тепла в технологической схеме производства карбамида.

1.3.6 Технология фирмы Текнимонт

Разработанная одноименной фирмой из Италии, технология «Tecnimont» использовалась еще во времена СССР для постройки трех агрегатов мощностями в 1,5 тыс. тонн в сутки. Один был построен в Горловке, второй – в Кемерово, третий – в Березниках (начало 80-х гг. XX в.).

Схема представлена на нижеследующем рисунке (рисунок 13).

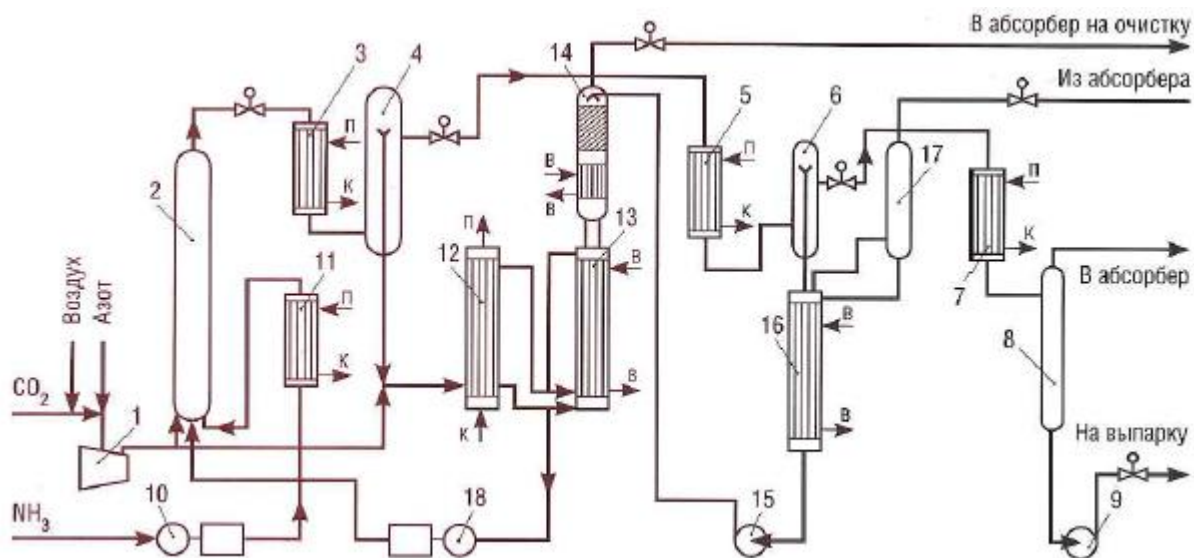


Рисунок 13 – Технологическая схема «Теснимонт»

На рисунке выше: 1 – турбинный компрессор; 2 – аппарат синтеза высокого давления; 3, 5, 7, 11 – подогреватели; 6, 8 – сепараторы; 9, 15 – центробежные насосы; 10 – аммиачный насос; 12, 13 – конденсаторы; 14 – абсорбер; 16 – конденсатор среднего давления; 17 – аппарат промывки; 18 – уретановый насос.

Углекислый газ центробежным компрессором с паровым приводом подвергается сжатию до момента достижения давления в 200-220 атмосфер. Далее осуществляется его подача в аппарат синтеза высокого давления, куда дополнительно вводится аммиак из хранилища с помощью насоса через подогреватель. Также в аппарат подается водный раствор карбамата аммония с помощью карбаматного насоса. При t^0 , равной 195-198°C, а также давлении в 200-200 атмосфер образуется карбамат аммония, а затем и непосредственно карбамид. Дистилляция плава осуществляется в три ступени.

Минус технологии – относительно низкий уровень конверсии углекислого газа в карбамид. Обусловлено это особенностями работы узла синтеза, а также тем, что вопреки заложенному в проект мольному

соотношению аммиака и углекислого газа в реакторе, равному 3,55-3,7, фактически синтез осуществляется при соотношении до 3,2. Страдает конверсия, снижаясь до 54-55% (против проектных 60-62%). Частично проблему можно решить посредством установки КВУ в аппарат синтеза, что позволит при указанном мольном соотношении добиться конверсии в приблизительно 58%. Также в результате установки КВУ можно снизить уровень расхода энергии [6].

Отметим также, что объем аппарата синтеза в рассматриваемом случае составляет 76-77 кубических метров при стабильной выработке 1,65 тыс. тонн в сутки. При кратковременной нагрузке выработка может достигать 1,72 тыс. тонн в сутки. Удельная производительность аппарата синтеза – 900-930 кг/(м³·ч). Это наилучший показатель по сравнению с прочими рассмотренными технологиями.

Расход энергоресурсов – 0,25-0,29 тонны условного топлива на производство тонны карбамида.

Таким образом, подводя итог рассмотрению и анализу технологий производства карбамида, можно отметить, что в России достаточно распространены зарубежные схемы. По уровню использования природного сырья все из них находятся приблизительно на одном уровне, при этом отличаются некоторыми технологическими особенностями, потреблением энергии и влиянием на окружающую среду, а также производительностью.

1.4 Литературный обзор в области использования (применения) технологий производства карбамида

При проведении исследования были изучены различные источники: научная литература, методические пособия, статьи в научных сборниках.

В монографии Юрия Андреевича Сергеева «Карбамид: свойства, производство, применение» [33] «представлены результаты исследований физико-химических свойств и теоретических основ синтеза, выделения и

получения товарных форм карбамида. Приводятся описания основных патентных технических решений. Особое внимание уделяется вопросам энергосбережения, экологии, применения новых материалов и технологий ремонта оборудования, современным автоматизированным системам управления» [30].

В статье «Пути повышения мощности действующих производств карбамид» авторов Кузнецовой О.А., Гусаровой Д.А. рассмотрены крупнейшие производители и потребители карбамида, кратко описаны наиболее распространенные способы производства карбамида, а также описываются способы модернизации существующих производств [14], [16].

Статья Барановой Н.И. «Анализ технологического процесса производства карбамида как объекта управления» посвящена детальному рассмотрению стадий синтеза и дистилляции в производстве карбамида. Проведен анализ качественного и количественного состава исходной смеси, а также влияние технологических параметров в процессе синтеза и дистилляции карбамида. В работе были обобщены способы поддержания технологических параметров на каждом этапе производства карбамида. Автор в статье аргументировал потребность поддержания оптимального мольного соотношения аммиака и двуокиси углерода в исходной смеси. Барановой Н.И. презентована математическая модель управления стадиями синтеза и дистилляции производства карбамида, которая предусматривает ключевые возмущающие факторы, предопределенные физико-химическими особенностями технологии производства.

В работе «произведено исследование влияния основных технологических параметров на ход процесса синтеза карбамида. Так при анализе влияния температуры отмечены два конкурирующих направления протекания синтеза карбамида с соответствующими реакционными соотношениями. Выявлено основное необходимое условие протекания синтеза – наличие воды, однако отмечается отрицательное влияние чрезмерного количества данного компонента. Отмечена зависимость

параметров технологического процесса от мольного соотношения компонентов (L , W), в связи с чем величины L , W принято считать параметрами, управляющими состоянием системы. Учитывая результаты проведенного исследования, предложено реализовать управление на основе математической модели с целью обеспечения оптимального сочетания параметров технологического процесса» [2].

Волкова А.В. при поддержке Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» и «Центра развития» провела работу по созданию выпуска журнала «Рынок минеральных удобрений», в котором отражено современное состояние дел в области производства и потребления всех видов производимых удобрений не только в России, но и зарубежных странах. Представлены обзоры состояния химической отрасли и рынка минеральных удобрений, а также прогнозы развития данной отрасли производства» [42].

С целью изучения существующих патентов в области производства карбамида было проведено исследование научной базы. Результаты представлены ниже в таблице 4.

Таблица 4 – Патентный поиск в области модернизации узла синтеза карбамида

Название патента	Номер патента	Авторы	Патентообладатель	Сущность изобретения
Колонна синтеза карбамида	2173212 B01J 10/00 10.09.2001	Зуев А.А. Воробьев В.С. Воробьев Ф.П. Андросов Д.И. Глашкин А.И. Ершов А.К.	Открытое акционерное общество "Минерально-химическая компания «ЕвроХим»	«Сущность изобретения заключается в том, что в колонне синтеза карбамида, содержащей вертикальный цилиндрический корпус, размещенную на внутренней поверхности футеровку из коррозионно-стойкого материала, массообразное устройство и штуцеры ввода и вывода реагентов, массообменное устройство выполнено в виде соединенных последовательно сопла, приемной и смешивающей камер, диффузора, установленных на штуцере ввода реагентов и заключенных в перфорированный кожух. Техническим результатом изобретения является повышение производительности

Продолжение таблицы 4

Название патента	Номер патента	Авторы	Патентообладатель	Сущность изобретения
				колонны синтеза карбамида, увеличение степени конверсии диоксида углерода»[25].
Способ модернизации in situ реактора синтеза мочевины	2136361 B01J 10/00 10.09.1999	Ромити Доминико, Стикки Паоло	Уреа Касале С.А.	«Модернизация in situ реактора для синтеза мочевины при высоком давлении и высокой температуре с параллельным движением в одном направлении газообразной и жидкой фаз. Способ заключается в установке по крайней мере на одну из ситчатых тарелок большого количества конструктивно независимых друг от друга колпачков, которые имеют большое количество расположенных в их верхней части отверстия образуют с тарелкой несколько боковых щелей. Изобретение дает возможность для предпочтительного раздельного протекания соответственно газообразное

Продолжение таблицы 4

Название патента	Номер патента	Авторы	Патентообладатель	Сущность изобретения
				жидкое и их последующего оптимального перемешивания друг с другом» [22], [27].
Способ модернизации установки для получения мочевины и установка для получения мочевины	2164912 C07C 273/00 10.04.2001	Джорджио Пагани	Уреа Касале С.А.	«Изобретение относится к усовершенствованию технологии получения мочевины из аммиака и диоксида углерода. Мочевину получают на установке, включающей два реактора синтеза, оборудование для десорбции, в котором производят частичное разложение карбамата реакционной смеси, поступающей из зоны синтеза первого и второго реакторов, а также частичное отделение паров свободного аммиака в смеси с парами воды примесями» [23], [48]
				«После частичной конденсации паров получает первый карбаматный раствор, возвращаемый в первый реактор синтеза.

Продолжение таблицы 4

Название патента	Номер патента	Авторы	Патентообладатель	Сущность изобретения
				Второй реактор синтеза располагают до оборудования для десорбции и соединяются с последним. В результате достигают упрощение технологии с повышением выхода конечного продукта» [23].
Способ синтеза карбамида и колонна для его осуществления	2300416 B01J 10/00 15.12.2004	Иванов Ю.А. Кожевников А.О.	Общество с ограниченной ответственностью «АГРОХИМРАЗВИТИЕ»	«Изобретение относится к синтезу карбамида из аммиака и диоксида углерода при повышенных температуре и давлении и аппаратурному оформлению проведения процесса в газожидкостной среде. Техническим результатом настоящего изобретения является снижение негативного влияния избытка воды, возвращаемого при жидкостном рецикле виде водного раствора УАС в начальную стадию реакции повышение

Продолжение таблицы 4

Название патента	Номер патента	Авторы	Патентообладатель	Сущность изобретения
				<p>«степени конверсии до 70 -75%. Известна колонна синтеза мочевины, содержащая вертикальный цилиндрический корпус, внутренняя поверхность которого футеровка коррозионностойким материалом.</p> <p>Недостатком данной колонны является недостаточная степень конверсии двуокиси углерода. Техническим результатом предлагаемого изобретения является повышение степени конверсии исходных реагентов выше на 70-71%, уменьшение поверхности активного контакта внутренней футеровки колонна синтеза с агрессивными исходными реагентами» [26].</p>

Продолжение таблицы 4

Название патента	Номер патента	Авторы	Патентообладатель	Сущность изобретения
Усовершенствованный способ синтеза мочевины	2468002 C07C 273/00 19.05.2008	Карлесси Лино , Джанацца Алессандро	Сайпем С.п.А.	<p>««Изобретение относится к усовершенствованному способу синтеза мочевины из аммиака и диоксида углерода при высоких давлении и температуре с образованием карбамата аммония в качестве промежуточного продукта. Способ включает секцию синтеза при высоком давлении, включающую, по меньшей мере, одну стадию разделения путем разложения-отгонки с аммиаком непрореагировавшего карбамата аммония, проводимую в вертикальном аппарате» [28].</p> <p>Указанная стадия также включает подачу в нижнюю часть указанной отпарной колонны потока диоксида углерода, нагретого до температуры в интервале от»</p>

Продолжение таблицы 4

Название патента	Номер патента	Авторы	Патентообладатель	Сущность изобретения
				130 до 230 , в количестве от 1 до 15 % мас, по отношению к общей массе подаваемого в процесс свежего диоксида углерода, содержащего пассивирующий агент. Также предложена установка для осуществления усовершенствованного способа синтеза мочевины. Изобретение позволяет оптимизировать процесс синтеза мочевины» [28].
Способ получения мочевины из аммиака и диоксида углерода	2394813 C07C 273/00 22.07.2005	Ромити Доминико, Стикки Паоло	Уреа Касале С.А.	«Изобретение относится к двухстадийному способу получения мочевины. На первой стадии из природного газа путем его конверсии получают аммиак и диоксид углерода. Водный раствор карбамата аммония, полученный путем обработки дыма, содержащего диоксид углерода и образующегося при сгорании»

Продолжение таблицы 4

Название патента	Номер патента	Авторы	Патентообладатель	Сущность изобретения
				<p>«дополнительного потока топлива, водным раствором, содержащим часть полученного аммиака, и полученный раствор подают на вторую стадию для получения из аммиака и диоксида углерода в реакторе синтеза мочевины раствора, содержащего мочевины и карбамат аммония, с последующим разложением карбамата аммония и выделением мочевины. Обеспечивает возможность полного использования на второй стадии всего полученного на первой стадии аммиака, а также простая и дешевая «рекуперация» диоксида углерода из дыма, образующегося в результате сгорания топлива» [27].</p>

Продолжение таблицы 4

Название патента	Номер патента	Авторы	Патентообладатель	Сущность изобретения
Способ синтеза мочевины из аммиака и диоксида углерода (варианты)	2172732 C07C273/04 B01J12/02	Карло Рескалли =	Снампрогетти С.п.А.	«Процесс ведут в реакционной зоне при высоком давлении и повышенной температуре. Из продуктов реакции выпаривают часть непрореагировавшего аммиака и диоксида углерода и затем рециркулируют эжектором в реактор. При этом зона выпаривания-разложения работает, по существу, при том же самом давлении, что и давление в реакторе. Последующие зоны, работающие в условиях среднего и/или низкого давления, служат для очистки мочевины и одновременного извлечения остаточного диоксида углерода и части остаточного аммиака, содержащегося в потоке» [24]. «Полученный при выпаривании карбамата водный раствор карбамата аммония

Продолжение таблицы 4

Название патента	Номер патента	Авторы	Патентообладатель	Сущность изобретения
				<p>«полностью или частично возвращают в зону выпаривания продуктов реакции. В виде варианта способа на первой стадии разложения-выпаривания отделяют газовую смесь, которую эжектируют на стадию конденсации и затем в реактор, а жидкую смесь направляют на следующие стадии разложения-разделения с получением концентрированной мочевины. При необходимости на стадии разложения-выпаривания применяют выпаривающий агент (диоксид углерода либо поток рециркулирующей газовой смеси из реактора). В результате способ дает возможность превращения диоксида углерода в мочевину более чем на 70%» [24].</p>

Проведенный патентный поиск, анализ теоретических материалов и источников научной литературы по теме научно-исследовательской работы систематизировал известные в настоящее время способы модернизации блока синтеза карбамида. На современном этапе проблема модернизации является актуальной, однако, существующие методы не всегда позволяют добиться наилучшего из возможных результатов.

1.5 Описание принципиальной технологической схемы стадии синтеза карбамида в ПАО «ТОАЗ»

Публичное акционерное общество «Тольяттиазот» – одно из крупнейших химических предприятий Российской Федерации. Завод выпускает минеральные удобрения: аммиак, карбамид, КФК и входит в тройку основных производителей аммиака в стране, являясь также одним из десяти мировых лидеров. Более четырех тысяч человек трудятся на производстве минеральных удобрений. ПАО «ТОАЗ» является единственным производством, где ежегодно выпускается более 3 миллионов тонн аммиака.

Завод экспортирует порядка 85% от общего объема продукции в более чем 120 стран мира.

В рамках модернизации производственных мощностей осуществляется ремонт и модернизация всех объектов инфраструктуры завода: семи агрегатов по производству аммиака и двух агрегатов карбамида. В 2018 году начато строительство агрегата карбамида №3, более экономичного и эффективного по сравнению с имеющимися агрегатами. Мощность нового агрегата по производству приллированного карбамида составит 2200 тонн в сутки. Проект разработан в сотрудничестве с компанией Казале (Лугано, Швейцария). Его строительство позволит ПАО «ТОАЗ» повысить количество аммиака, перерабатываемого в продукт с большей добавленной стоимостью. Установка проектировалась с учетом новых технологий в области

промышленной и экологической безопасности, что гарантирует значительное уменьшение уровня выбросов в атмосферу при обеспечении уровня очистки по карбамиду в 93%.

Поставку оборудования для первых двух агрегатов карбамида осуществляла фирма «Снампрожетти» (Италия).

- агрегат N 1 введен в эксплуатацию в декабре 1979 года.
- агрегат N 2 введен в эксплуатацию в сентябре 1980 года.

Мощность производства, заявленная по проекту - 960 тыс. тонн в год.

Количество часов работы в год - 335 суток.

В работе рассматривается узел синтеза и узел подготовки исходного сырья производства карбамида – Установки 11/14.

Производительность агрегатов карбамида 11/14 по карбамиду – по 1500 т/сутки.

Режим работы - непрерывный, круглосуточный - 335 дней в году (8040 часов).

Вырабатываемая продукция - карбамид марки Б в соответствии с ГОСТ2081-2010.

Сырье для производства карбамида- диоксид углерода и аммиак.

Агрегаты карбамида 11/14 спроектированы как два самостоятельных производства, управление производственными участками осуществляется из единого помещения контроля ЦПУ корпуса 508, используются системы управления и противоаварийной защиты и система аварийного электроснабжения.

На рисунке 14 представлена общая технологическая схема производства карбамида в ПАО «ТОАЗ».

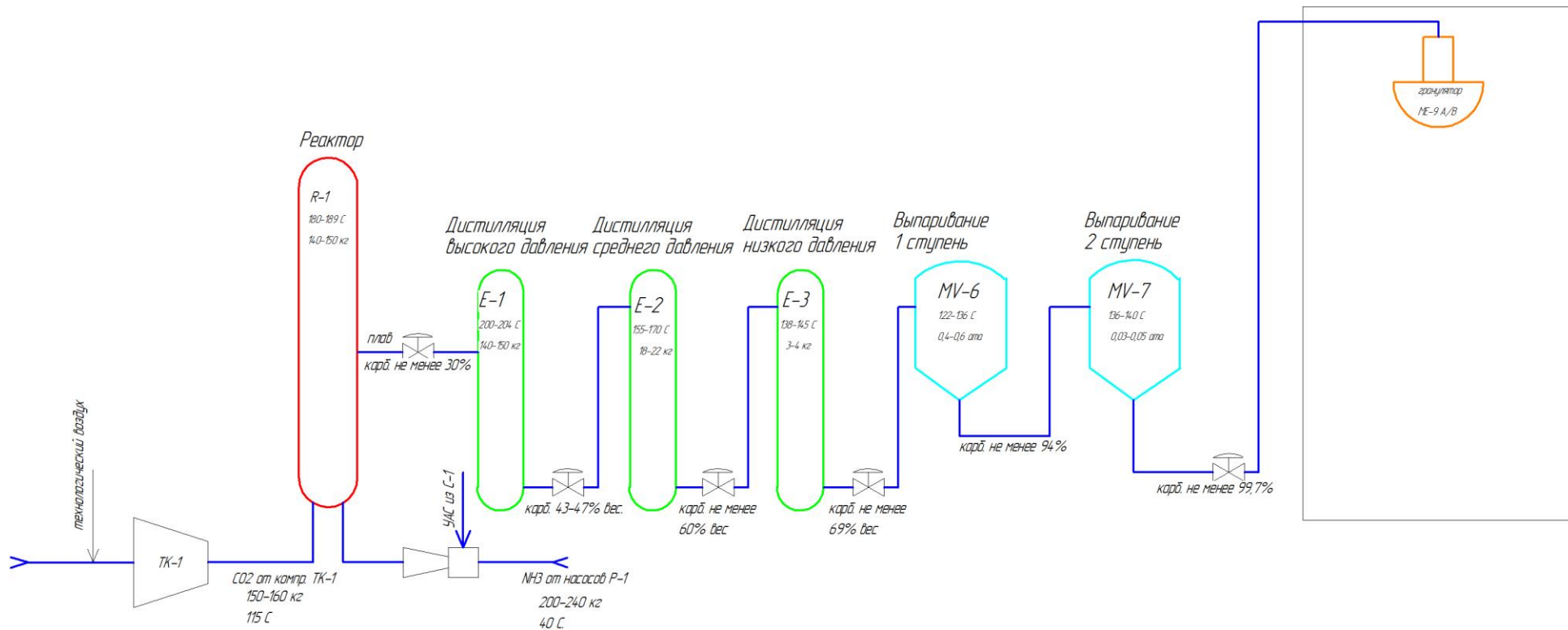


Рисунок 14 – Технологическая схема производства карбамида в ПАО «ТОАЗ»

Реактор синтеза карбамида является аппаратом, конфигурация которого определяет количество остальной аппаратуры, а также схему блока синтеза карбамида.

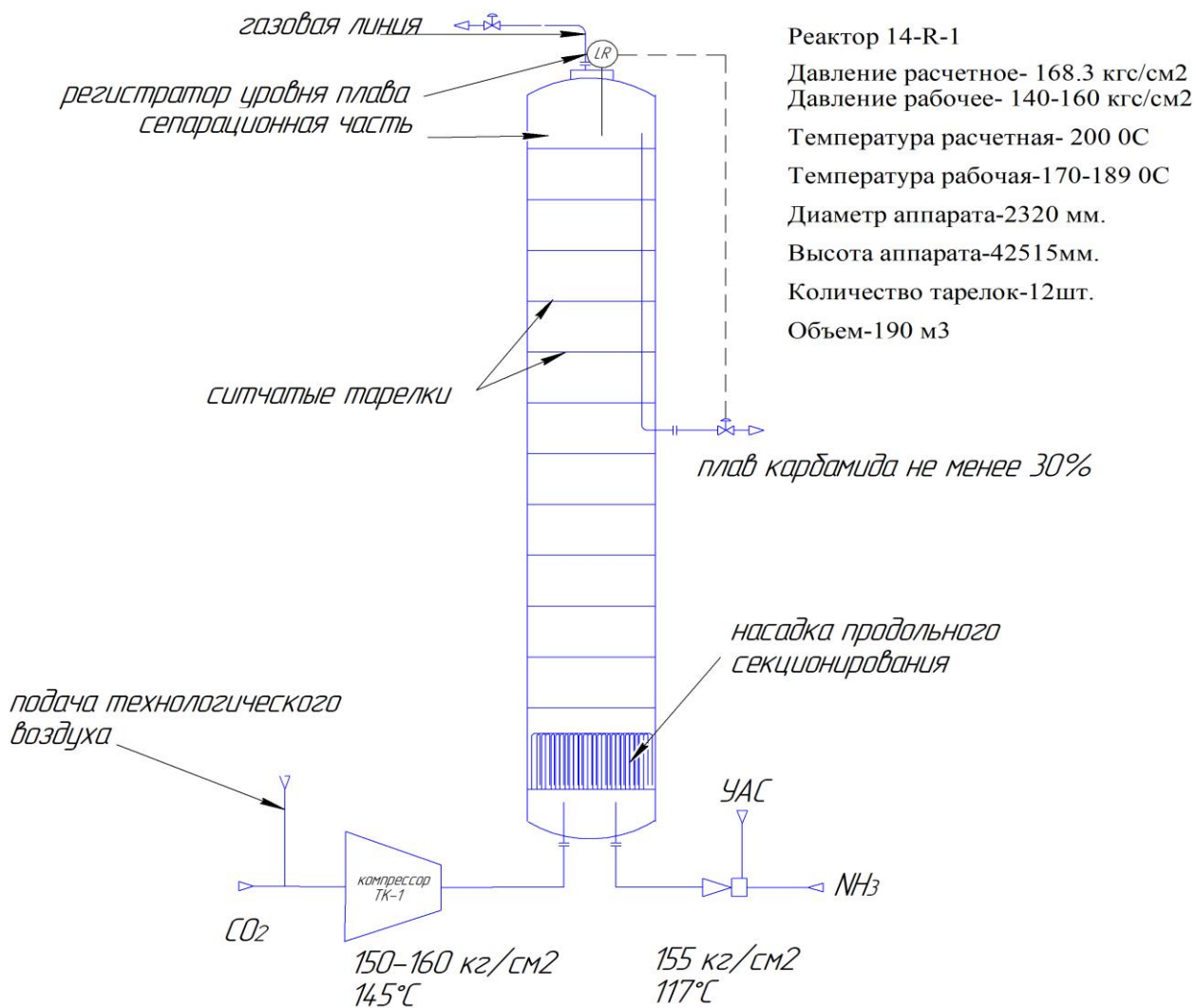


Рисунок 15 – Узел синтеза карбамида в ПАО «ТОАЗ»

В реакторе синтеза карбамида можно выделить три рабочие границы:

- зона смешения исходных реагентов;
- зона протекания первой стадии реакции синтеза карбамида;
- зона протекания второй стадии реакции синтеза карбамида

«Зона смешения реагентов.

Зона смешивания включает в себя узлы пуска реагентов (штуцеры) для подачи жидкого аммиака, CO_2 и раствора УАС, а также смеситель.

Скорость связывания исходного сырья в карбамат аммония обуславливается от конфигурации встроенного смесителя. Используются смешивающие приспособления разных видов: двухтрубные, кольцевые, колпачковые с распределительной тарелкой, тройниковые с распределительной тарелкой, смесители с барботером, но конфигурация вихревого типа обеспечивают наивысшую степень диспергирования газа и смешивания фаз. Размещение смесителя в реакторе, при котором патрубок выхода реагентов направлен в сторону дна, благоприятствует более активному диспергированию газа при ударе о дно реактора за счет возрастания осевого импульса газового потока.

Зона протекания первой стадии реакции синтеза карбамида.

Зона протекания первой стадии реакции расположена в нижней части реактора и служит для наибольшего связывания исходных реагентов в карбамат аммония [18]. Карбамат аммония образуется в жидкой фазе после растворения в ней аммиака и диоксида углерода. Объем жидкой фазы в присутствии избыточного аммиака может меняться в процессе реакции.

Избыточный аммиак не растворяется в жидком карбамате, но по мере дегидратации последнего аммиак начинает растворяться в выделившихся воде и жидком карбамиде. Растворенный аммиак сдвигает равновесие реакции в сторону карбамида и воды, т. е. увеличивается глубина дегидратации. Кроме этих аспектов на скорость процесса растворения аммиака должны влиять перемешивание смеси, состояние и форма поверхности контакта фаз. Процесс растворения аммиака и диоксида углерода применительно к промышленным условиям завершается примерно за 10 минут. В вертикальном аппарате, которым является реактор синтеза, пузырьки всплывают в движущемся плаве, что приводит к «распылению» сырья по реакционному объему на высоту, превышающую половину высоты колонны. Иными словами, промышленный полый аппарат работает как реактор смешения. После осуществления

эффективного смешения реагентов в зоне смешения для полноты протекания и высокой скорости протекания первой стадии реакции целесообразно обеспечить движение потоков сырья в режиме идеального вытеснения и устранить осевое и поперечное смешивание в данной зоне реактора. Особенно это важно потому, что максимальные значения предельно достигаемой удельной производительности промышленных аппаратов идеального вытеснения имеют место в первые минуты процесса» [20].

Зона протекания второй стадии реакции синтеза карбамида.

Для успешного протекания реакции дегидратации карбамата аммония, лимитирующей процесс синтеза карбамида и протекающей в основном объеме реактора, формирование режима вытеснения особо благоприятно, т. к. накапливание H_2O и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ смещает равновесие влево. Поэтому любое продольное смешивание влечёт к снижению степени превращения. Для оптимально действенного использования объема реактора синтеза и уменьшения вертикального смешивания используются реакторы с восходящим прямотоком фаз, которые дополнительно оборудуются массообменными ситчатыми тарелками. Благодаря своим свойствам, тарелки препятствуют продольному смешиванию реакционной смеси по высоте колонны и способствуют дополнительному протеканию диспергированной реакционной смеси сквозь отверстия в теле тарелки. Необходимо отметить, что каждая тарелка разделена на несколько секторов, каждый из которых можно заменить в случае необходимости, не затрагивая остальные элементы.

Отделение компремирования газообразной двуокиси углерода.

Двуокись углерода из коллектора поступает в нижнюю часть скруббера-охладителя позиционирующийся 11/14-1. В верхние ярусы данного элемента подается циркулирующая вода. При охлаждении двуокиси углерода происходит конденсация содержащейся в газе влаги. Отсепарированные влага и циркуляционная вода забирается из скруббера центробежным насосом поз. 11/14-2 и через холодильник поз. 11/14-3 подаются на орошение скруббера. Охлаждение циркуляционной воды производится в холодильнике поз. 11/14-3

речной водой. Регулировка уровня в скруббере производится с помощью клапана LCV-1 отводом излишка влаги с нагнетания насоса поз. 11/14-2 в канализацию. Двуокись углерода через располагающуюся в верхней части скруббера каплеотбойную насадку с избыточным давлением не ниже 200 мм.вод.ст. и температурой не более 45 градусов Цельсия, направляется во влагоотделитель 11/14-MV-11. На входе во влагоотделитель в газообразную двуокись углерода дозируется технологический азот, который используется для того, чтобы весь процесс химической реакции протекал максимально безопасно. Во влагоотделителе газ сепарируется от влаги и направляется на всас компрессора 11/14-К-1. Уровень во влагоотделителе регулируется автоматически, сбросом конденсата в канализацию.

На выходе из влагоотделителя в линию двуокиси углерода клапаном 11/14-FRC-1v вводится технологический воздух для предотвращения коррозии оборудования синтеза и дистилляции. При этом объемная доля кислорода должна составлять 0,5-0,6% об.

Поток газообразного диоксида углерода проходит дополнительный каплеотбойник, откуда конденсат водоструйным эжектором поз. 11/14-EJ-6 удаляется во влагоотделитель и поступает на всас компрессора 11/14-К-1. Компрессор - центробежная двухкорпусная четырехступенчатая машина с расположенным внутри повышающим редуктором для корпуса высокого давления и приводом от паровой турбины 11/14-ТК-1.

Перегретый пар с давлением 3,7-4,2 МПа (37-42 кгс/см²) и температурой 370-405 °С к турбине 11/14-ТК-1 поступает от котла 21/24-В-1. Сжатый газ с давлением 0,3-0,4 МПа (3-4 кгс/см²) после первой ступени, 1,8-2,1 МПа (18-21 кгс/см²) после второй ступени, 7,5-8,1 МПа (75-81 кгс/см²) после третьей ступени поступает в межступенчатые воздушные холодильники 11/14-ЕА-5, 11/14-ЕА-6, 11/14-ЕА-7 и сепараторы 11/14-MV-14, 11/14-MV-15, 11/14-MV-16 соответственно для каждой ступени.

Регулирование температуры газа на выходе из холодильников производится с помощью жалюзей, либо же иные поперечные устройства и

изменением угла атаки вентиляторов. Предусмотрена сигнализация максимальной температуры на всасе второй, третьей и четвертой ступенях компрессора для предотвращения образования жидкой углекислоты, на всасе четвертой ступени - сигнализация минимальной температуры газа после холодильника 11/14-ЕА-7.

На всасе третьей ступени имеется дистанционно управляемый клапан 11/14-НПС-10v, служащий для сброса газа после корпуса низкого давления на свечу при остановке компрессора.

На нагнетании четвертой ступени имеется антипомпажный клапан 11/14-FIC-21v, служащий для автоматического поддержания заданного давления и расхода газа, а также для сброса с нагнетания четвертой ступени на всас первой ступени при остановке компрессора.

Кроме того, на нагнетании четвертой ступени имеется клапан 11/14-PRC-7v, служащий для перевода компрессора на свечу, а при работе компрессора - для регулирования давления газа на нагнетании. С нагнетания четвертой ступени CO_2 с давлением 14-17 МПа (140-170 кгс/см²) и температурой до 135 °С через буфер 11/14-MV-10 подается в реактор 11/14-R-1.

Регулирование расхода двуокиси углерода в узел синтеза производится дистанционно при помощи:

- изменения степени закрытия клапана;
- регулирования скорости, с которой вращается турбина 11/14-ТК-1 (показатель должен находиться пределах 6800-7400 оборотов в минуту).
- регулирования скорости, с которой вращается ротор турбины 11/14-ТК-1, а также одновременно степени открытия/закрытия клапана.

Смазка подшипников компрессора, межкорпусного редуктора, турбины 11/14-ТК-1 производится от общей системы смазки.

Аналогично, для общей безопасности используется система блокировок, активизирующаяся в автоматическом режиме в следующих ситуациях:

- при минимальном давлении азота 0,15 МПа;
- при минимальном давлении углекислого газа 12 МПа в процессе нагнетания газа внутри компрессора, а также аммиака 15 МПа на нагнетании насосов 11/14-P-1A-C;
- при максимальном давлении в реакторе 17 МПа;
- при максимальной температуре 235 °С пара, подаваемого в отпарную колонну 11/14-E-1;
- при остановке дожимающих насосов 11/14-P-5A/B или остановке насосов 11/14-P-1 A/B/C.

Также турбина автоматически останавливается в следующих случаях:

- если минимальное давление ниже 0,12 Мпа смазочного масла;
- если в процессе работы валы компрессора вибрируют, а также происходит смещение межкорпусного редуктора;
- если перед влагоотделителем углекислый газ подвергается давлению минимум 0,5 кПа;
- если во влагоотделителе уровень достигает 80%;
- если в процессе нагнетания компрессора давление достигает 17 Мпа;
- при входе воздуха в установку 11/14 минимум давление достигает 0,25 Мпа;
- если происходит включение аварийной установки;
- если происходит остановка котла;
- внутри турбины происходит автоматическая остановка.

Отделение подачи жидкого аммиака в реактор.

Из изолированного термического хранилища, в котором поддерживается температура от 20 до 34 градусов, жидкий аммиак транспортируется с помощью расходомера типа 11/14-FT-29 на всас центробежного насоса 11/14-P-6A/B, после чего используется теплообменник, чтобы передать его на сборное устройство 11/14-V-1. Перед тем, как позволить аммиаку проникнуть внутрь цеха, он проходит через электронную задвижку,

которая функционирует в автоматическом режиме и может самостоятельно прекращать, либо возобновлять подачу аммиака.

Проходя по трубам теплообменника, аммиак нагревается до температуры ($-15^{\circ}\text{C}+15^{\circ}\text{C}$) за счет тепла конденсации возвратного аммиака. Регулирование температуры производится автоматически, изменением угла атаки вентиляторов конденсаторов возвратного аммиака 11/14-E-1A-F. Уровень в сборник 11/14-V-1 регулируется автоматически, клапаном 11/14-LRC-10v, изменяющим подачу свежего аммиака. При повышении уровня клапан закрывается, а насос 11/14-P-6A/B останавливается.

Внутри сборного устройства свежий аммиак перемешивается с конденсатом в центробежном насосе, а также подается впоследствии на всас насоса типа 11/14-P-1A-C. При этом некоторая часть поступающего аммиака используется для орошения промывной колонны.

При необходимости быстрого опорожнения сборника 11/14-V-1 аммиак может быть перекачен насосом 11/14-P-5A/B по перемычке из всаса насоса 11/14-P-1A на всас насосов 11/14-P-6A/B и далее либо в сборник 11/14-V-1 соседнего агрегата, либо на склад, либо через нагнетание насосов 11/14-P-6A/B в подземный аварийный сборник VD-4A.

Опорожнение сборника VD-4A производится через наполняющий трубопровод нагнетания насосов 11/14-P-6A/B и далее в сборник 11/14-V-1 путем создания азотной подушки в VD-4A с помощью компрессора 11/14-K-2A/B.

Трехплунжерными насосами 11/14-P-1A/B/C аммиак с давлением 16-24 МПа ($160-240\text{ кгс/см}^2$) подается в эжектор карбамата 11/14-EJ-1, где служит рабочим потоком для подачи карбамата из сепаратора 11/14-MV-1 в реактор 11/14-R-1. Регулирование производительности каждого насоса осуществляется с помощью гидромолоты, изменяющей скорость вращения коленвала насоса. Для смазки кривошипного механизма каждого насоса имеется принудительная система смазки. Смазка плунжерных насосов 11/14-P-1A/B производится от лубрикаторов плунжерного типа 11/14-P-22A/B. В

качестве хладоагента в маслохолодильниках системы смазки гидромурфт и редукторов насосов используется осветленная вода замкнутого оборотного цикла, проходящая через емкость 11/14-V-16, насосы 11/14-H-3, 11/14-H-4, охлаждающаяся в холодильнике 11/14-EA-2.

Автоматические блокировки предусмотрены в следующих случаях:

- если давление достигает показателя в 25 Мпа в процессе нагнетания;
- если процесс подачи смазки приостанавливается;
- давление масла минимально, то есть около 0,25 Мпа;
- происходит увеличение радиального сдвига на 7,6 мк;
- насос перестает функционировать.

Масло от сальников насосов 11/14-P-1A/B, загрязненное аммиаком, направляется в дегазатор 11/14-MV-5. За счет тепла насыщенного пара низкого давления, подаваемого в змеевик, при давлении 1,4-1,6 МПа (14,0-16,0 кгс/см²) и температуре 60-70 °С аммиак отгоняется из масла и вместе с потоком газа направляется в санитарную свечу 11/14-ME-15.

«Масло из дегазатора 11/14-MV-5, поступает в дегазатор 11/14-MV-12, где за счет пара низкого давления при атмосферном давлении и температуре 60-70 °С происходит дальнейшая дегазация масла. Выделяющийся аммиак сбрасывается на свечу 11/14-ME-15, а масло периодически сливают в бочки и отправляют на регенерацию.

Для исключения образования взрывоопасной смеси предусмотрена продувка дегазатора поз. 11/14-MV-12 азотом перед заполнением и при опорожнении. Регулирование температуры в дегазаторах производится автоматически клапаном 11/14-TRC-1v, 11/14-TRC-2v изменением подачи пара к дегазаторам» [33].

Отделение синтеза карбамида и дистилляции высокого давления.

Колонны синтеза поз.11/14-R-1 входят в состав узла синтеза и дистилляции карбамида высокого давления.

Технологический процесс агрегатов карбамида 11/14 основан на технологии стриппинга аммиака.

Процесс стриппинга аммиака характеризуется следующими основными секциями: синтез карбамида, разложение и регенерация (восстановление непрореагировавших исходных веществ), концентрация раствора карбамида, очистка сточной воды (конденсата сокового пара).

Двуокись углерода от компрессора 11/14-К-1 и смесь аммиака с карбаматом аммония от эжектора 11/14-EJ-1 доставляются в нижнюю часть реактора 11/14-R-1. Реактор синтеза карбамида - вертикальный цилиндрический аппарат, футерованный внутри молибденистой нержавеющей сталью и оборудованный четырнадцатью ситчатыми тарелками для смешения реакционной смеси. Далее смесь подвергается давлению от 14 до 16,7 Мпа, а также температурному режиму 180-189 градусов. Время пребывания реакционной смеси в зависимости от нагрузки по двуокиси углерода на агрегат от 45 минут до 1 часа. В результате происходит образование карбамата аммония и последующая его дегидратация и образование карбамида.

После этапа синтеза карбамида происходит разложение (и восстановление) непрореагировавших химреагентов в последующих трех стадиях: при высоком, среднем и низком давлении.

Продукты реакции образования плава карбамида транспортируются из верхней части реактора карбамида с температурой 180-189 градусов по проточной трубе в верхнюю часть отпарной колонны высокого давления.

Отпарная колонна - вертикальный кожухотрубный теплообменник пленочного типа, обитый титаном. Внутри расположен кольцевой распределитель плава, а также патрубки с равномерно распределенными по бокам отверстиями, способствующими образованию равномерной пленки плава на стенках трубы. Разложение карбамата аммония и отгонка CO_2 , аммиака и воды происходит при стекании плава по трубкам за счет массообмена с восходящими газами и тепла насыщенного пара среднего давления, подаваемого в межтрубное пространство, при температуре 185-210 градусов. Предусмотрена автоматическая регулировка давления пара при

помощи клапана, а также при достижении температуры максимальной отметки синтез автоматически блокируется. Процесс стриппинга избыточного аммиака способствует разложению непрореагировавшего карбамата.

Пары аммиака и двуокиси углерода с верхней части отпарной колонны высокого давления после смешивания с рециркулирующим раствором карбамата из секции среднего давления, конденсируются в 1-ом и 2-ом конденсаторах карбамата высокого давления, производящих насыщенный пар давлением 0,33 - 0,45 МПа (3,3 и 4,5 кг/см²).

После отделения инертных газов в сепараторе высокого давления, которые направляются в секцию среднего давления, раствор карбамата возвращается в нижнюю часть реактора с помощью жидкостного эжектора, в котором в качестве рабочей среды используется аммиак высокого давления.

После отпарной колонны высокого давления, оставшиеся карбамат и аммиак восстанавливаются в узлах дистилляции, где происходит очистка карбамида путем дегидрирования карбамата аммония.

Карбамид подвергается гранулированию в башнях, внутрь которых дополнительно подается воздух для охлаждения образовавшихся при распылении расплава свободно падающих капель.

При этом капли образуются при наличии следующих условий:

- капли охлаждаются в процедуре перехода от изначальной температуры до температуры, благоприятствующей затвердеванию;
- капли твердеют, если температура остается постоянной;
- гранулы охлаждаются на выходе из гранбашни.

В процессе гранулирования важно получить гранулят с определенным гранулометрическим составом, который определяется, прежде всего, свойствами расплава и конструкцией распыляющего устройства, температурой расплава.

Выводы по главе 1

В первой части работы обоснован активно возрастающий спрос на карбамид. Систематизировано использование карбамида в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве, животноводстве исходя из марок А и Б и его физико-химических свойств. Широкое применение и увеличившийся спрос на данный вид продукции приводит к необходимости развития производств, причем на первый план выступает модернизация уже существующего оборудования, путем внедрения новых технологий и усовершенствования процессов с минимальными экономическими затратами.

В ходе работы были проанализированы литературные источники по теоретическим основам процесса синтеза карбамида: монография Юрия Андреевича Сергеева «Карбамид: свойства, производство, применение», Владимир Иванович Кучерявый «Синтез и применение карбамида», Давид Михайлович Горловский «Технология карбамида», а также труды и опыт других российских и зарубежных ученых. Анализ источников показал, что большое влияние на эффективность процесса синтеза карбамида имеют наличие инертных газов в исходном сырье, температура, продолжительность процесса, давление, степень заполнения реакционного объема, соотношение исходных реагентов и некоторые другие факторы. Теоретический анализ литературных источников, а также патентный поиск по способам модернизации блока синтеза карбамида, глубина которого составила пять лет, лег в обоснование дальнейшего направления оптимизации технологического процесса и позволили понять положение вещей в выбранной области и место выбранной нами проблемы в общем контексте.

В работе проведен анализ существующей технологической схемы синтеза карбамида в ПАО «ТОАЗ» и определена необходимость оптимизации технологической схемы производства карбамида с целью повышения технико-экономических показателей при производстве карбамида и снижения воздействия на окружающую среду за счет использования ресурсосберегающих технологий.

Глава 2 Оптимизация технологии производства карбамида в ПАО «ТОАЗ»

2.1 Предложения по оптимизации блока синтеза карбамида

Проанализировав технологический процесс блока синтеза карбамида на ПАО «ТОАЗ», можно сделать вывод, что на его работу могут влиять следующие факторы:

- качество и концентрация исходного сырья;
- способ подачи CO_2 ;
- степень превращения карбамата аммония в карбамид;
- температура, давление и конструкция реактора;
- стабильность и надежность работы оборудования;
- расход энергии.

Кислородная пассивация нержавеющей сталей является одним из главных химических способов пассивации. Суть пассивации независимо от способа является в образовании защитного слоя, препятствующего взаимодействию металла с агрессивной средой. Защитный слой может быть оксидным или солевым [41], [49].

Пассивация кислородом, если это позволяет технологический процесс, является наиболее простым способом защиты. Пассивный слой образуют, как правило, легирующие элементы. Так, хром, часто применяемый в составе нержавеющей сталей, при взаимодействии с кислородом образует тонкую пленку нерастворимых окислов на поверхности стали [13], [45].

Если по какой-то причине оксидный слой повреждается [39], то поверхность металла начинает активно корродировать, как показано на рисунке 16.

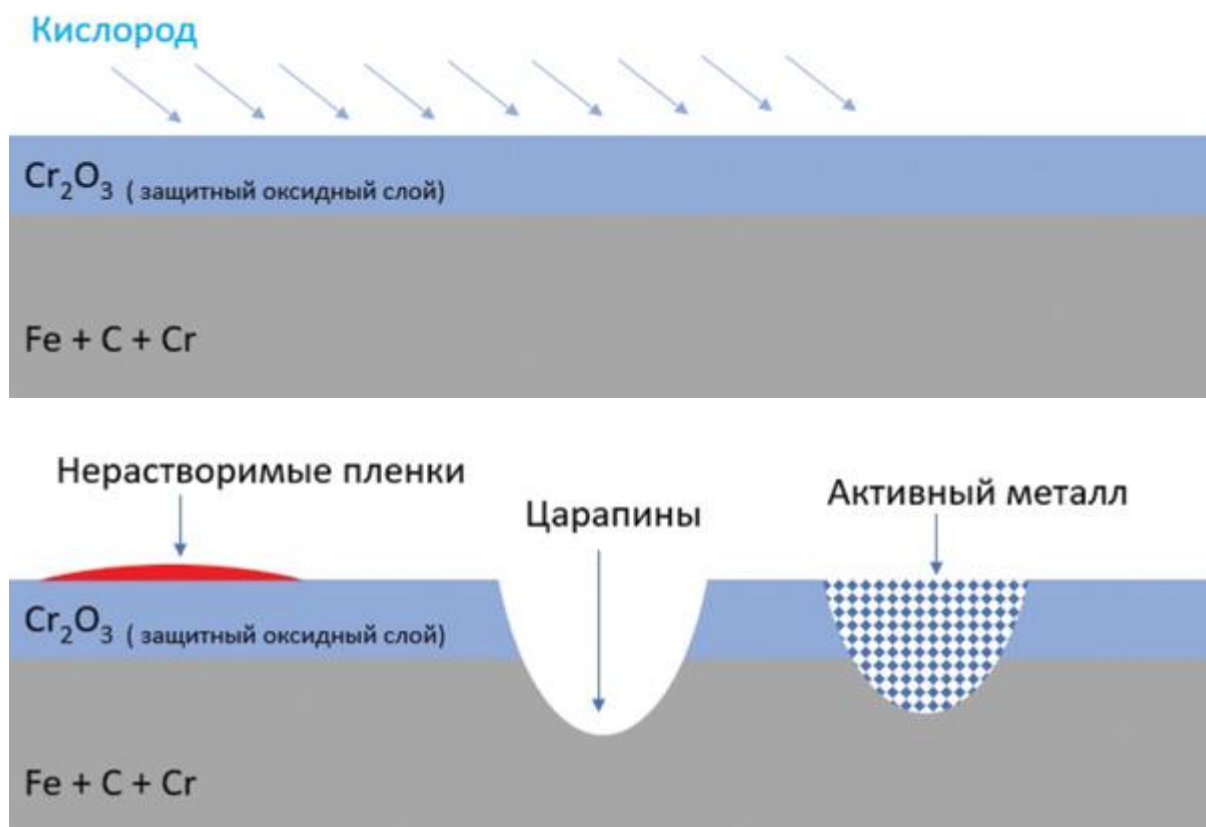


Рисунок 16 – Разрушение защитного оксидного слоя на поверхности стали

Нарушение целостности слоя может происходить не только из-за механических повреждений, но и из-за взаимодействия с активными химическими веществами [47]. Поэтому в некоторых технологических процессах, в частности в рассматриваемом процессе получения карбамида, необходимо постоянное поддержание оксидного слоя.

Плав синтеза карбамида обладает значительной коррозионной активностью по отношению к конструкционным материалам, поэтому в большинстве известных способов процессы синтеза карбамида и разложения карбамата аммония осуществляют в аппаратах, внутренние поверхности которых покрыты хромоникельмолибденовой сталью аустенитного класса. Во избежание коррозии указанные поверхности требуют пассивации, которую обычно осуществляют, постоянно подавая в зону синтеза кислород (или воздух) вместе с диоксидом углерода [32].

Первые исследования коррозионной стойкости металлов при синтезе карбамида были проведены авторами работы [34]. Позднее было предложено использовать стали, содержащие 18% Cr, 8% Ni, 4% Mo. Ещё более высокую коррозионную стойкость показали хромоникельмолибденовые стали, содержащие 4-5% Mo [38].

Дальнейшие исследования привели к открытию способа пассивации, заключающегося в непрерывной подаче кислорода или воздуха в поток двуокиси углерода, поступающей в колонну синтеза [29]. При этом содержание кислорода в газовой смеси должно составлять 0,5-1%. Аналогичный способ защиты был разработан в Голландии. Таким способом удается снизить скорость коррозии на порядок.

Современные исследования показывают положительное влияние кислорода не только при взаимодействии с хромом, но и с другими легирующими элементами, например, кремнием. Проводились исследования о влиянии концентрации кислорода на пассивацию кремнийсодержащей стали при высоких температурах. Однако в случае кремния, желательно содержание кислорода от 2,0 до 3,0%, минимум 1,5%.

В ПАО «ТОАЗ» был разработан проект установки разделения воздуха, но при реализации данного проекта в технологическом процессе используется только азот, а фракция, содержащая 40% кислорода, сбрасывается в атмосферу [31]. Предлагается использовать в процессе получения карбамида обогащенный кислородом воздух (не используемый) вместо технологического воздуха для пассивации оборудования. За счет этого снижается содержание инерттов и повышается общая производительность установки. Схема узла синтеза карбамида проектного варианта представлена на рисунке 17.

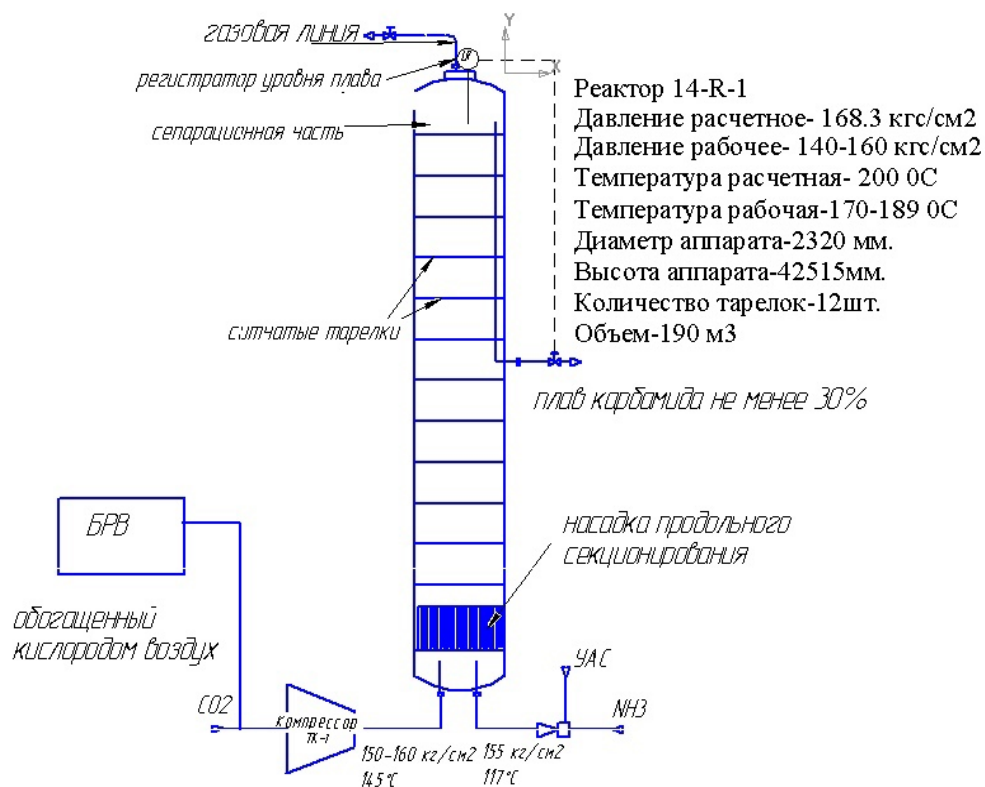


Рисунок 17 – Узел синтеза карбамида проектный вариант

Рассмотрим существующие разработки в области внедрения процесса пассивации оборудования при производстве карбамида.

«Фирма Urea Casale предлагает для установок получения мочевины автостриппингом в реактор синтеза дополнительно подавать пассивирующий кислород (воздух), а отходящие из зоны реакции газы, содержащие непрореагировавшие компоненты, инертны и пассивирующий кислород, вводить в нижнюю часть стриппера для пассивации его внутренних поверхностей [5].

Главное преимущество данного способа заключается в равномерном пассивировании всех аппаратов контура высокого давления. Еще одно преимущество связано с возможностью использования преобладающей части кислорода, подаваемого в реактор, для эффективного пассивирования стриппера, а также расположенных за ним аппаратов и, как следствие этого, с существенным уменьшением расхода кислорода» [33].

«Изобретение фирмы Saipem относится к усовершенствованному способу синтеза мочевины из аммиака и диоксида углерода, включающему секцию синтеза при высоком давлении, стадию разделения путем разложения - отгонки с аммиаком (автостриппинг) непрореагировавшего карбамата аммония, проводимую в стриппере, отличающийся тем, что указанная стадия также включает подачу в нижнюю часть стриппера (отпарной колонны) потока диоксида углерода, нагретого до температуры от 130 до 230 °С, в количестве от 1 до 15 % по отношению к общей массе подаваемого в процесс свежего диоксида углерода, содержащего пассивирующий агент в таком количестве, что его эквивалентное содержание O₂ в молях находится в интервале 0,05-0,8 % по отношению к количеству молей CO₂ в указанном потоке. При этом предотвращается коррозия нижней части стриппера. Другое преимущество предлагаемого способа состоит в исключении компрессоров, предназначенных для подачи пассивирующего воздуха в нижнюю часть стриппера и требующих дополнительных затрат и периодического технического обслуживания» [33].

«Фирма Saipem предлагает процесс прямого синтеза мочевины из аммиака и диоксида углерода с увеличенным противодействием коррозии. Заявленный способ включает реакционную ступень в вертикальном реакторе секции синтеза при высоком давлении, снабжаемую, по крайней мере, одним потоком свежего аммиака и, по крайней мере, одним потоком диоксида углерода, содержащего пассивирующий агент, и стадию разложения неконвертированных реагентов путем стриппингования. Газожидкостную смесь, собранную в верхней части реактора, разделяют на газовый и жидкостный потоки и далее подают в нижнюю и верхнюю части стриппера соответственно. Газовый поток содержит часть пассивирующего агента от 60 до 95 % от нормы по кислороду, оставшаяся часть, растворенная в жидкости, подается в верхнюю часть стриппера. Кроме пассивирующего агента газовая смесь содержит инертные газы, такие как азот, аргон, следы метана и водорода и т. д., которые вводятся как дополнительные стриппингующие газы» [33].

Таким образом, кислородная пассивация в технологии получения карбамида является важной технологической операцией, в которой уровень содержания кислорода непосредственно влияет на качество защиты от коррозии. Добавление чистого кислорода экономически затратно и опасно с точки зрения промышленной безопасности. Поэтому как источник кислорода применяют воздух, что, однако, приводит к разбавлению диоксида углерода дополнительным количеством инертных газов (азота).

2.2 Расчет материального баланса базового и проектного вариантов

2.2.1 Материальный баланс базового варианта

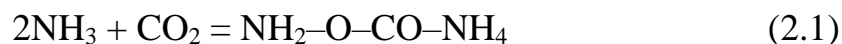
В данной работе рассматривается основной реакционный процесс получения карбамида. Модернизация процесса заключается в применении потока инертных газов (воздуха) иного состава.

1) Обобщенный материальный баланс процесса получения карбамида

Для общего понимания процесса получения карбамида (мочевины) рассмотрим в первую очередь показатели обобщенного материального баланса [1].

Промышленный процесс получения карбамида состоит из порядка 30 стадий на действующем технологическом оборудовании и из 74 материальных потоков. Наименования потоков в тексте обозначены круглыми скобками по тексту. В приходной части находятся следующие материальные потоки: воздух (2), углекислый газ (1) и аммиак (27), включая все примеси и инертные газы. В расходной части – карбамид (63), карбамид рециркулирующий (74), конденсат (56), включая все примеси и инертные газы. В производстве карбамида компоненты воздуха относят к инертным газам данного процесса.

Химизм процесса получения мочевины заключается в образовании на первой стадии реакции карбамата аммония из аммиака и углекислого газа и в последующем разложении карбамата аммония на карбамид (мочевину) и воду (водяной пар). Химические реакции приведены ниже.



Общее уравнение реакции:



1) Составим таблицу материального баланса промышленной установки синтеза карбамида.

Таблица 5 – Материальный баланс промышленной установки синтеза карбамида (мочевины)

Приход				Расход			
Поток	кг/ч	% масс.	% общ масс.	Поток	кг/ч	% масс.	% общ масс.
Воздух (2)	360	100	0,44	Карбамид (63)	62657	100	77,4
Инерты	360	100		Карбамид	62500	99,75	
Углекислый газ (1)	47977	100	57,18	H ₂ O	157	0,25	
CO ₂	45833	95,53		Очищенный конденсат (56)	18347	100	22,6
H ₂ O	2101	4,38		H ₂ O	18347		
Инерты	43	0,09		Конденсат с компрессора	1944	100	
Аммиак (27)	35559	100	42,38	Инерты в атмосферу	841	100	
NH ₃	35417	99,60		Потери	107	100	
H ₂ O	142	0,40					
Итого	83896		100	Итого	81004		100

2) Рассчитаем показатели обобщенного производственного материального баланса.

Степень превращения аммиака и углекислого газа достигает 100%, т.к. данных компонентов нет в расходной части материального баланса. Выполним дополнительную проверку данного утверждения:

Количество аммиака, кмоль/ч:

$$F(NH_3) = \frac{G(NH_3)}{M(NH_3)} = \frac{35417 \text{ кг/ч}}{17 \text{ кмоль/кг}} = 2083,35 \text{ кмоль/ч}$$

Количество углекислого газа, кмоль/ч:

$$F(CO_2) = \frac{G(CO_2)}{M(CO_2)} = \frac{45883 \text{ кг/ч}}{44 \text{ кмоль/кг}} = 1041,66 \text{ кмоль/ч}$$

Количество карбамида, кмоль/ч:

$$F(NH_2CONH_2) = \frac{G(NH_2CONH_2)}{M(NH_2CONH_2)} = \frac{62500 \text{ кг/ч}}{60 \text{ кмоль/кг}} = 1041,66 \text{ кмоль/ч}$$

По уравнению реакции (2.1) количество аммиака в 2 раза больше, чем количество углекислого газа и карбамида:

$$\frac{1}{2} F(NH_3) = \frac{F(NH_3)}{2} = \frac{2083,35 \text{ кмоль/ч}}{2} = 1041,68 \text{ кмоль/ч}$$

Таким образом, количество моль реагентов и продуктов полностью совпадает со стехиометрическим соотношением, поэтому степень превращения исходных реагентов равна 100%.

3) Рассчитаем годовую производительность установки по карбамиду:

$$\begin{aligned} G'(NH_2CONH_2)[\text{т/г}] &= \frac{G(NH_2CONH_2)[\text{кг/ч}] \cdot \tau_{\text{год}}}{1000 \text{ кг/т}} = \\ &= \frac{62500 \text{ кг/ч} \cdot 8000 \text{ ч/год}}{1000 \text{ кг/т}} = 500000 \text{ т/год} \end{aligned}$$

4) Рассчитаем годовую производительность установки по карбамиду с учетом содержания влаги:

$$G''(NH_2CONH_2)[\text{т/г}] = \frac{G(NH_2CONH_2)[\text{кг/ч}] \cdot \tau_{\text{год}}}{1000 \text{ кг/т}} =$$

$$= \frac{62675 \text{ кг/ч} \cdot 8000 \text{ ч/год}}{1000 \text{ кг/т}} = 501400 \text{ т/год}$$

5) Рассчитаем состав инертных для базового варианта материального баланса.

Состав воздуха (справочные данные) представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Объемный и массовый состав воздуха

Компонент	Содержание компонентов, %	
	По объему	По массе
Азот	78,08	75,50
Кислород	20,95	23,10
Инертные газы	0,94	1,30
Углекислый газ	0,03	0,046

Для упрощения расчетов пренебрежем содержанием инертных газов и углекислого газа и отнесем их к содержанию азота, таким образом, примем состав воздуха по объему 79% азота и 21% кислорода, по массе 76,9% азота и 23,1% кислорода.

Состав инертных (поток 2):

$$G(O_2) = \frac{G(\text{Инерты}) \cdot 23,1\%}{100\%} = \frac{360 \text{ кг}}{\text{ч}} \cdot 0,231 = 83,16 \text{ кг/ч}$$

$$G(N_2) = \frac{G(\text{Инерты}) \cdot 76,9\%}{100\%} = \frac{360 \text{ кг}}{\text{ч}} \cdot 0,769 = 276,84 \text{ кг/ч}$$

Занесем состав инертных для базового варианта материального баланса в таблицу 7.

Таблица 7 – Массовый состав потока воздуха

Компонент	Содержание компонентов	
	Расход, кг/ч	По массе, %масс.
Азот	276,84	75,50
Кислород	83,16	23,10

2) Материальный баланс реакционного узла базового варианта

1) Исходные данные материального баланса реакционного узла базового варианта

Материальный баланс по базовому варианту включает в себя расчет основных технологических показателей стадии осуществления основной реакции в реакторе поз. R-1 (материальные потоки 5, 7, 8). В приходной части находятся следующие материальные потоки: углекислый газ (5) и аммиак (7), включая все примеси и инерты. В расходной части – продукты реакции (8), включая карбамид, непрореагировавшие аммиак и карбамид, пары воды, и инерты (таблица 8).

Таблица 8 – Материальный баланс реакционного узла

Приход			Расход		
Поток	кг/ч	% масс.	Поток	кг/ч	% масс.
Углекислый газ (5)	34601	100	Продукты реакции (8)	206487	100
CO ₂	34300	99,13	NH ₃	71940	34,84
Инерты (воздух)	301	0,87	CO ₂	31311	15,16
Аммиак возвратный (7)	172187	100	H ₂ O	40466	19,60
NH ₃	107510	62,44	Карбамид	62770	30,40

Продолжение таблицы 8

Приход			Расход		
Поток	кг/ч	% масс.	Поток	кг/ч	% масс.
CO ₂	43042	25,00	Инерты*	(301)*	-
H ₂ O	21635	12,56			
Итого	206788	100	Итого	206788	

* – инерты не входят в расчёт состава потока продуктов реакции в %масс.

2) Расчет показателей материального баланса на основе исходных данных

Степень превращения аммиака составляет:

$$X\%(NH_3) = \frac{107510 - 71940}{107510} \cdot 100\% = 33,08\%$$

Степень превращения углекислого газа составляет:

$$X\%(CO_2) = \frac{(34300 + 43042) - 31311}{34300 + 43042} \cdot 100\% = 59,52\%$$

Согласно данным таблицы рассчитаем состав инертов для реакционного узла базового варианта материального баланса.

Состав инертов (в составе потока 5):

$$G(O_2) = \frac{G(\text{Инерты}) \cdot 23,1\%}{100\%} = \frac{301\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 0,231 = 69,53\text{кг/ч}$$

$$G(N_2) = \frac{G(\text{Инерты}) \cdot 76,9\%}{100\%} = \frac{301\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 0,769 = 231,47\text{кг/ч}$$

Занесем состав инертов для базового варианта материального баланса в таблицу 9.

Таблица 9 – Массовый состав потока воздуха в составе потока 5 реакционного узла

Компонент	Содержание компонентов	
	Расход, кг/ч	По массе, %масс.
Азот	231,47	76,90
Кислород	69,53	23,10
Итого	301	100%

2.2.2 Материальный баланс проектного варианта

Определение оптимального состава инертных и соотношение инертных с исходными реагентами

Определим оптимальное содержание кислорода для сравнения и нахождения оптимальных параметров получения карбамида. Содержание меньше, чем в воздухе (21%об; 23,1% масс.) не эффективно, т.к. происходит разбавление инертными и снижение конверсии углекислого газа.

Показателем оптимального содержания кислорода в инертных является итоговое содержание кислорода в исходной смеси [11]. Согласно п. 2.1 оптимальное содержание кислорода составляет от 0,5 до 1,5%.

1) Содержание кислорода базового варианта.

В базовом варианте используется воздух с содержанием кислорода 23,1% (масс.), см. таблицу 8.

Рассчитаем содержание кислорода в приходной части:

$$G(O_2) = \frac{G(\text{инертные}) \cdot W\%(O_2)}{100\%} = \frac{301 \text{ кг/ч} \cdot 23,1\%}{100\%} = 69,531 \text{ кг/ч}$$

$$W\%(O_2)_{\text{общ}} = \frac{G(O_2)}{G(\text{Итого})} \cdot 100\% = \frac{69,531 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{206788 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}} \cdot 100\% = 0,0336\%$$

Таким образом, содержание кислорода ниже минимальной границы оптимального содержания 0,5%.

2) Содержание кислорода в реакционной смеси при содержании его в инертах 30% масс.

При допущении постоянной массы инертных веществ повышение содержания кислорода до 30% даст содержание кислорода в реакционной смеси, равное:

$$G(O_2) = \frac{G(\text{инертные}) \cdot W\%(O_2)}{100\%} = \frac{301 \text{ кг/ч} \cdot 30\%}{100\%} = 90,3 \text{ кг/ч}$$

$$W\%(O_2)_{\text{общ}} = \frac{G(O_2)}{G(\text{Итого})} \cdot 100\% = \frac{90,3 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{206788 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}} \cdot 100\% = 0,0437\%$$

Таким образом, содержание кислорода ниже минимальной границы оптимального содержания 0,5%.

2) Содержание кислорода в реакционной смеси при содержании его в инертах 40% масс.

При допущении постоянной массы инертных веществ повышение содержания кислорода до 40% даст содержание кислорода в реакционной смеси, равное:

$$G(O_2) = \frac{G(\text{инертные}) \cdot W\%(O_2)}{100\%} = \frac{301 \text{ кг/ч} \cdot 40\%}{100\%} = 120,4 \text{ кг/ч}$$

$$W\%(O_2)_{\text{общ}} = \frac{G(O_2)}{G(\text{Итого})} \cdot 100\% = \frac{120,4 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{206788 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}} \cdot 100\% = 0,0582\%$$

Таким образом, содержание кислорода выше минимальной границы оптимального содержания 0,5% и данное содержание кислорода в инертах (40%) может быть рекомендовано для применения в технологическом процессе.

По итогам расчета оптимального соотношения инертных веществ с исходными реагентами в данной работе предлагается применять технический воздух с

содержанием кислорода 40%. Инерты представляю собой воздух, применение которого в технологическом процессе заключается в пассивации оборудования за счёт содержания кислорода. В ПАО «ТОАЗ» был разработан проект установки разделения воздуха, но при реализации данного проекта в технологическом процессе используется только азот, а фракция, содержащая 40% кислорода, сбрасывается в атмосферу. Предлагается использовать в процессе получения карбамида обогащенный кислородом воздух (не использующийся) вместо технологического воздуха для пассивации оборудования. За счет этого снижается содержание инертных газов и повышается общая производительность установки.

- Исходные данные для расчета материального баланса проектного варианта:

- технический воздух с содержанием кислорода 40% масс.
- рассматриваемая стадия – реактор синтеза карбамида.
- Расчет материального баланса на основе исходных данных
- Рассчитаем количество кислорода и азота для проектного варианта.

Количество кислорода остается постоянным, равным значению базового варианта материального баланса, 69,53 кг/ч для реакционной стадии.

Количество азота равно:

$$G(N_2) = \frac{G(O_2) \cdot W\%(N_2)}{W\%(O_2)} = \frac{69,53 \text{ кг/ч} \cdot 60\%}{40\%} = 104,3 \text{ кг/ч}$$

Суммарный расход воздуха (инертных газов) составит $69,53 + 104,3 = 173,83$ кг/ч

Сведем данные в таблицу 10.

Таблица 10 – Массовый состав потока воздуха в составе потока 5 реакционного узла проектного варианта материального баланса

Компонент	Содержание компонентов	
	Расход, кг/ч	По массе, %масс.
Азот	104,3	60,0
Кислород	69,53	40,0
Итого	173,83 кг/ч	100%

- Рассчитаем увеличение производительности реактора по исходным веществам.

Сокращение нагрузки по инертам по сравнению с базовым вариантом составляет:

$$\Delta G = 301,0 - 173,83 = 127,17 \text{ кг/ч}$$

На данную величину можно увеличить нагрузку по исходным реагентам.

В реактор подается 107510 кг/ч аммиака и $34300 + 43042 = 77342$ кг/ч углекислого газа (данные таблицы 8). Массовое отношение аммиак / углекислый газ составляет:

$$k_G = \frac{G(\text{NH}_3)}{G(\text{CO}_2)} = \frac{107510 \text{ кг/ч}}{77342 \text{ кг/ч}} = 1,39$$

Таким образом нагрузка по аммиаку и по углекислому газу увеличится на:

$$\frac{\Delta G(\text{NH}_3)}{\Delta G(\text{CO}_2)} = \frac{(127,17 - x) \text{ кг/ч}}{x \text{ кг/ч}} = 1,39$$

$$x = \Delta G(\text{CO}_2) = 127,17 / 2,39 = 53,21 \text{ кг/ч}$$

$$\Delta G(\text{NH}_3) = 127,17 - 53,21 = 73,96 \text{ кг/ч}$$

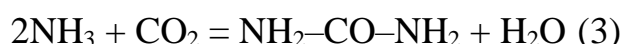
И составит:

По углекислому газу: $G(\text{CO}_2) = 77342 + 53,21 = 77395,21$ кг/ч

По аммиаку: $G(\text{NH}_3) = 107510 + 73,96 = 107583,96$ кг/ч

- Рассчитаем увеличение производительности реактора по продукту реакции.

Степень превращения углекислого газа выше, чем аммиака, поэтому по нему рассчитаем количество карбамида и воды (по реакции 3).



$$\begin{aligned} F(\text{карбамид}) &= F(\text{вода}) = F^{\text{прореагир.}}(\text{CO}_2) = 1/2 F^{\text{прореагир.}}(\text{NH}_3) \\ &= \frac{G(\text{CO}_2) \cdot X\%(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2) \cdot 100\%} = \frac{77395,21 \text{ кг/ч} \cdot 59,52\%}{44 \text{ кг/кмоль} \cdot 100\%} = 1046,95 \text{ кмоль/ч} \end{aligned}$$

$$G(\text{карб.}) = F(\text{карбамид}) \cdot M(\text{карбамид}) = 1046,95 \cdot 60 = 62817 \text{ кг/ч}$$

$$G(\text{вода}) = F(\text{вода}) \cdot M(\text{вода}) = 1046,95 \cdot 18 = 18845,1 \text{ кг/ч}$$

Разница с базовым вариантом составляет:

$$18845,1 - (40466 - 21635) = 14,1 \text{ кг/ч},$$

где 40466 и 21635 – приход и расход воды базового материального баланса соответственно.

Количество непрореагировавшего углекислого газа:

$$\text{непрор. } G(\text{CO}_2) = 77395,21 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} (100\% - 59,52\%) = 31329,58 \text{ кг/ч}$$

Количество непрореагировавшего аммиака:

$$\begin{aligned} \text{непрор. } G(\text{NH}_3) &= \text{исх. } G(\text{NH}_3) - \text{прореаг. } G(\text{NH}_3) = \\ &= \text{исх. } G(\text{NH}_3) - F^{\text{прореагир.}}(\text{CO}_2) \cdot 2 \cdot M(\text{NH}_3) = \\ &= 107583,96 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 1046,95 \cdot 2 \cdot 17 = 71987,66 \text{ кг/ч} \end{aligned}$$

- Учтем распределение углекислого газа по потокам и увеличение входного количества воды (поток 7), чтобы не менялся состав возвратного аммиака.

Увеличение входного количества воды:

$$\text{вх. } G(\text{вода}) = \frac{G(\text{NH}_3) \cdot 12,56\%}{62,44\%} = \frac{107583,96 \cdot 12,56\%}{62,44\%} = 21640,85 \text{ кг/ч}$$

Разница составляет $21640,85 - 21635 = 5,85$ кг/ч

Увеличение входного количества углекислого газа:

$$\text{вх. } G(\text{CO}_2) = \frac{G(\text{NH}_3) \cdot 25\%}{62,44\%} = \frac{107583,96 \cdot 25\%}{62,44\%} = 43074,94 \text{ кг/ч}$$

Разница с базовым вариантом составляет $43074,94 - 43042 = 32,94$ кг/ч

Всего увеличение по углекислому газу составило $53,21$ кг/ч, значит оставшаяся часть ушла в поток (5):

$$34300 + (53,21 - 32,94) = 34320,27 \text{ кг/ч}$$

- Учетом в выходящем потоке воду, поступающую с исходными реагентами: Прибавка по воде идёт с реакционной водой и с увеличением входного потока воды:

$$14,1 \text{ кг/ч} + 5,85 \text{ кг/ч} = 19,95 \text{ кг/ч, т.е. } 40466 + 19,95 = 40485,95 \text{ кг/ч}$$

- Составление таблицы материального баланса проектного варианта.

Составим таблицу материального баланса и рассчитаем состав потоков в % масс.

Небольшое превышение в расходе обусловлено округлением в расчётах.

Итого, увеличение производительности по карбамиду составляет:

$$62817 - 62770 = 47 \text{ кг/ч или } 47 \text{ кг/ч} \cdot 8000 \text{ ч/год} = 376\,000 \text{ кг} = 376 \text{ тонн/год.}$$

Таблица 11 – Материальный баланс реакционного узла, проектный вариант

Приход			Расход		
Поток	кг/ч	% масс.	Поток	кг/ч	% масс.
Углекислый газ (5)	34 494,1	100	Продукты реакции (8)	206620,19	100
CO ₂	34320,27	99,496	NH ₃	71987,66	34,85
Инерты (воздух)	173,83	0,504	CO ₂	31329,58	15,16
Аммиак возвратный (7)	172299,75	100	H ₂ O	40485,95	19,59
NH ₃	107583,96	62,44	Карбамид	62817	30,4
CO ₂	43074,94	25,00	Инерты*	(173,83)*	-
H ₂ O	21640,85	12,56			
Итого	206793,85	100	Итого	206794,03	100

* – инерты не входят в расчёт состава потока продуктов реакции в %масс.

2.3 Расчет теплового баланса базового и проектного вариантов

2.3.1 Тепловой баланс базового варианта

1) Исходные данные для расчета теплового баланса

Исходными данными для расчета теплового баланса являются данные материального баланса базового варианта (таблица 8) и справочные данные из технической и научной литературы (теплоемкость, величина теплового эффекта и т.д.) [7], [8].

2) Теплосодержание реагентов

Одна из составляющих приходной части теплового баланса является сумма теплоты компонентов двух материальных потоков – свежая газовая фаза, состоящая в основном из углекислого газа и возвратного аммиака, содержащего некоторое количество непрореагировавших компонентов и паров воды. Данные расхода каждого компонента принимаем из таблицы №4 материального баланса реакционного узла базового варианта [15].

Теплота (или теплосодержание) материального потока рассчитывается по формуле (2.4):

$$Q = C_p \cdot m(G) \cdot t \quad (2.4)$$

где Q – теплосодержание вещества, Дж;

C_p – теплоемкость в-ва при данной температуре, Дж/кг·град

$m(G)$ – масса или массовый расход (производительность) вещества, кг или кг/ч

t – Температура вещества, °С.

Примечание: масса или массовый расход может быть заменен значением количества вещества или мольного расхода (кмоль или кмоль/ч) при условии измерения теплоемкости в Дж/кмоль·град (7):

$$Q = C_p \cdot n(F) \cdot t \quad (2.5)$$

Далее применим данную формулу для расчета теплосодержания индивидуальных веществ входящих потоков материального баланса.

- Рассчитаем приход теплоты с диоксидом углерода

Термодинамические параметры CO_2 соответствуют потоку (5) производственного материального баланса реакционного узла: 145 °С, 155 кг/см² (15,5 МПа).

$$Q = C_p \cdot m(G) \cdot t$$

C_p для 100 °С составляет 0,8658 кДж/(кг·град), для 200 °С – 0,9102 кДж/(кг·град), найдем среднюю теплоемкость для 150°С (близкая к 145 °С):

$$C_p = (0,8658 + 0,9102)/2 = 0,888 \text{ кДж/(кг·град)}$$

$$Q_{\text{CO}_2} = C_p \cdot m(G) \cdot t = 0,888 \text{ кДж/(кг · град)} \cdot 34300 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot$$

$$\cdot 145 \text{ градС} = 4\,416\,468 \text{ кДж/ч}$$

- Рассчитаем приход теплоты с инертами (воздух).

Термодинамические параметры воздуха соответствуют потоку (5) производственного материального баланса реакционного узла: 145 °С, 155 кг/см² (15,5 МПа).

$$Q = C_p \cdot m(G) \cdot t$$

C_p для 100 °С составляет 1,0061 кДж/(кг·град), для 200 °С – 1,0115 кДж/(кг·град), найдем среднюю теплоемкость для 150°С (близкая к 145 °С):

$$C_p = (1,0061 + 1,0115)/2 = 1,0088 \text{ кДж/(кг·град)}$$

$$Q_{\text{инерт}} = C_p \cdot m(G) \cdot t = \frac{1,0088 \text{ кДж}}{(\text{кг·град})} \cdot 301 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 145 \text{ градС} = 47\,485,76 \text{ кДж/ч}$$

- Рассчитаем приход теплоты с аммиаком

Термодинамические параметры аммиака соответствуют потоку (7) производственного материального баланса реакционного узла: 117 °С, 155 кг/см² (15,5 МПа).

Теплоемкость газообразного аммиака при 400 К (127 С) равна 2,27 кДж/(кг·град) при атмосферном давлении

Теплоемкость газообразного аммиака при 120 С и давлении 2,03 МПа равна 2,68 кДж/(кг·град). Таким образом точных данных при давлении 15,5 МПа нет. Однако, при увеличении давления на 0,1 МПа при температуре 120 °С теплоемкость увеличивается примерно на 0,03 кДж/(кг·град). Методом экстраполяции найдем значение теплоемкости при 15,5 МПа и 200 °С равное 3,08 кДж/(кг·град).

$$Q_{NH_3} = C_p \cdot m(G) \cdot t = \frac{3,08 \text{ кДж}}{(\text{кг} \cdot \text{град})} \cdot 107510 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 117 \text{ градС} = 38\,742\,303,6 \text{ кДж/ч}$$

- Рассчитаем приход теплоты с углекислым газом (возвратным)

Термодинамические параметры возвратного CO₂ соответствуют потоку (7) производственного материального баланса реакционного узла: 117 °С, 155 кг/см² (15,5 МПа).

С_р для 100 °С составляет 0,8658 кДж/(кг·град), для 200 °С – 0,9102 кДж/(кг·град), найдем экстраполяцией среднюю теплоемкость для 117°С:

$$C_p = 0,873 \text{ кДж/(кг·град)}$$

$$Q(\text{возвр})\text{CO}_2 = C_p \cdot m(G) \cdot t = 0,873 \frac{\text{кДж}}{(\text{кг} \cdot \text{град})} \cdot 43042 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 117 \text{ градС} = 4\,396\,353,9 \text{ кДж/ч}$$

- Рассчитаем приход теплоты с водяным паром (возвратным)

Термодинамические параметры возвратного водяного пара соответствуют потоку (7) производственного материального баланса реакционного узла: 117 °С, 155 кг/см² (15,5 МПа).

С_р для 100 °С составляет 1,8728 кДж/(кг·град), для 200 °С – 1,8937 кДж/(кг·град), найдем экстраполяцией среднюю теплоемкость для 117°С:

$$C_p = 1,873 \text{ кДж/(кг·град)}$$

$$Q(\text{возвр})\text{H}_2\text{O} = C_p \cdot m(G) \cdot t = \frac{1,873 \text{ кДж}}{(\text{кг} \cdot \text{град})} \cdot 21635 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 117 \text{ градС} = 4\,741\,115,5 \text{ кДж/ч}$$

- Итого теплосодержание веществ в приходной части базового теплового баланса составляет:

$$\begin{aligned} Q_{\text{исх}} &= Q_{\text{CO}_2} + Q_{\text{инерт}} + Q_{\text{NH}_3} + Q(\text{возвр})\text{CO}_2 + Q(\text{возвр})\text{H}_2\text{O} = \\ &= 4\,416\,468 + 47\,485,76 + 38\,742\,303,6 + 4\,396\,353,9 + 4\,741\,115,5 = \\ &= 52\,343\,726,76 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

- Теплосодержание продуктов

Второй из составляющих приходной части теплового баланса является сумма теплоты компонентов продуктов реакции – плава карбамида с частично

непрореагировавшими реагентами и водой. Данные расхода каждого компонента принимаем из таблицы №4 материального баланса реакционного узла базового варианта, поток (8).

- Рассчитаем приход теплоты с непрореагировавшим CO₂.

Термодинамические параметры CO₂ соответствуют потоку (8) производственного материального баланса реакционного узла: 190 °С, 152 кг/см² (15,2 МПа).

$$Q = C_p \cdot m(G) \cdot t$$

C_p для 200 °С – 0,9102 кДж/(кг·град), пример эти данные для расчета, т.к. температура близка к 190 °С.

$$Q_{CO_2} = C_p \cdot m(G) \cdot t = \frac{0,9102 \text{ кДж}}{(\text{кг} \cdot \text{град})} \cdot 31311 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 190 \text{ градС} = 5\,414\,861,718 \text{ кДж/ч}$$

- Рассчитаем приход теплоты с инертами (воздух).

Термодинамические параметры воздуха соответствуют потоку (8) производственного материального баланса реакционного узла: 190 °С, 152 кг/см² (15,2 МПа).

$$Q = C_p \cdot m(G) \cdot t$$

C_p для 200 °С – 1,0115 кДж/(кг·град), пример эти данные для расчета, т.к. температура близка к 190 °С.

$$Q_{\text{инерт}} = C_p \cdot m(G) \cdot t = 1,0115 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{град}) \cdot 301 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 190 \text{ градС} = 57\,847,685 \text{ кДж/ч}$$

- Рассчитаем приход теплоты с непрореагировавшим аммиаком

Термодинамические параметры аммиака соответствуют потоку (8) производственного материального баланса реакционного узла: 190 °С, 152 кг/см² (15,2 МПа).

Теплоемкость газообразного аммиака при 200 С и давлении 15,2 МПа равна 4,266 кДж/(кг·град). Изменением температуры на 10 °С можно пренебречь.

$$Q_{NH_3} = C_p \cdot m(G) \cdot t = 4,266 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{град}) \cdot 71940 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 190 \text{ градС} = 58\,310\,247,6 \text{ кДж/ч}$$

- Рассчитаем приход теплоты с водяным паром

Термодинамические параметры возвратного водяного пара соответствуют потоку (8) производственного материального баланса реакционного узла: 190 °С, 152 кг/см² (15,2 МПа).

С_р для для 200 °С – 1,8937 кДж/(кг·град), Изменением температуры на 10 °С можно пренебречь:

$$Q_{H_2O} = C_p \cdot m(G) \cdot t = \frac{1,8937 \text{ кДж}}{(\text{кг} \cdot \text{град})} \cdot 40466 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 190 \text{ градС} = 14\,559\,788,198 \text{ кДж/ч}$$

- Рассчитаем приход теплоты с карбамидом

Термодинамические параметры карбамида соответствуют потоку (8) производственного материального баланса реакционного узла: 190 °С, 152 кг/см² (15,2 МПа).

С_р для карбамида при 20С составляет 0,321 кал/(г·град) или 1,34 кДж/(кг·град). Данных о теплоемкости при температуре 190 °С и давлении 152 кг/см² (15,2 МПа) нет, поэтому принимаем данное значение:

$$Q(\text{карбамид}) = C_p \cdot m(G) \cdot t = \frac{1,34 \text{ кДж}}{(\text{кг} \cdot \text{град})} \cdot 62770 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 190 \text{ градС} = 15\,981\,242 \text{ кДж/ч}$$

- Итого теплосодержание продуктов в расходной части базового теплового баланса составляет:

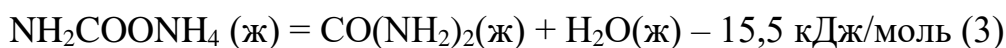
$$\begin{aligned} Q_{\text{прод}} &= Q_{\text{CO}_2} + Q_{\text{инерт}} + Q_{\text{NH}_3} + Q_{\text{(карб)}} + Q_{\text{(возвр)H}_2\text{O}} = \\ &= 5\,414\,861,718 + 57\,847,685 + 58\,310\,247,6 + 15\,981\,242 \\ &\quad + 14\,559\,788,198 = 94\,323\,987,201 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

- Тепловой эффект реакции

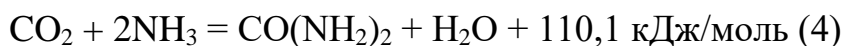
Синтез карбамида из аммиака и диоксида углерода протекает в две стадии. Вначале в результате их взаимодействия образуется карбамат аммония:



Во второй стадии в результате отщепления воды образуется карбамид



Суммарная реакция синтеза карбамида имеет вид:



Суммарный тепловой эффект реакции (2) и (3) положительный.

- Рассчитаем тепловой эффект реакции синтеза.

За основу для расчета берем количество моль образовавшегося карбамида:

$$F = \frac{G}{M} = \frac{62770 \text{ кг/ч}}{60,07 \text{ кг/кмоль}} = 1044,9 \text{ кмоль/ч}$$

Тепловой эффект реакции рассчитывается по формуле:

$$Q_p = q \cdot \Delta n,$$

где q – удельный тепловой эффект, кДж/моль

Δn – количество образовавшегося продукта реакции, кмоль

$$Q_p = 110,1 \text{ кДж/моль} \cdot 1044,9 \text{ кмоль/ч} \cdot 1000 = 115\,043\,490 \text{ кДж/ч}$$

- Затраты на испарение аммиака

Энтальпия испарения жидкого аммиака $\text{HNNH}_3 = 939,9 \text{ кДж / кг}$ при $132,9 \text{ }^\circ\text{C}$.

Рассчитаем затраты на испарение аммиака в колонне синтеза:

$$Q_{\text{исп}}(\text{NH}_3) = \text{HNNH}_3 \cdot G(\text{NH}_3) = 939,9 \text{ кДж/кг} \cdot 71940 \text{ кг/ч} = 67\,616\,406 \text{ кДж/ч}$$

- Тепловые потери

Тепловые потери рассчитываются из разницы приходной и расходной части теплового баланса.

- Приходная часть теплового баланса состоит из теплосодержания реагентов и теплового эффекта реакции:

$$Q_{\text{вх}} = Q_{\text{исх}} + Q_{\text{р}} = 52\,343\,726,76 \text{ кДж/ч} + 115\,043\,490 \text{ кДж/ч} = \\ = 167\,387\,216,76 \text{ кДж/ч} \approx 167,4 \text{ ГДж/ч}$$

- Расходная часть теплового баланса состоит из теплосодержания продуктов реакции и теплоты испарения аммиака

$$Q_{\text{вых}} = Q_{\text{прод}} + Q_{\text{исп}}(\text{NH}_3) = 94\,323\,987,201 \text{ кДж/ч} + 67\,616\,406 \text{ кДж/ч} \\ = 161\,940\,393,201 \text{ кДж/ч} \approx 161,9 \text{ ГДж/ч}$$

Тепловые потери составляют:

$$Q_{\text{п}} = Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}} = 167\,387\,216,76 - 161\,940\,393,201 = 5\,446\,823,559 \\ \text{кДж/ч} \approx 5,44 \text{ ГДж}$$

Относительная величина потери в окружающую среду по приходной части составляет:

$$\eta = Q_{\text{п}} / Q_{\text{вх}} \cdot 100\% = 5\,446\,823,559 / 167\,387\,216,76 \cdot 100\% = 3,25\%$$

что является допустимым значением (как правило предел потерь в окружающую среду в зависимости от процесса составляет 5-10%)

Таблица 12 теплового баланса базового варианта

Таблица 12 – Тепловой баланс реакционного узла базового варианта

Приход		Расход	
Наименование	ГДж/ч	Поток	ГДж/ч
Теплосодержание реагентов	52,34	Теплосодержание продуктов реакции	94,32
Тепловой эффект реакции	115,04	Теплота испарения аммиака	67,62
		Тепловые потери в окружающую среду	5,44
Итого	167,38	Итого	167,38

2.3.2 Тепловой баланс проектного варианта.

-1) Исходные данные для расчета теплового баланса

Исходными данными для расчета теплового баланса являются данные материального баланса проектного варианта (таблица 7) и справочные данные из технической и научной литературы (теплоемкость, величина теплового эффекта и т.д.)

- Теплосодержание реагентов

Данные расхода каждого компонента принимаем из таблицы №7 материального баланса реакционного узла проектного варианта.

Теплота (или теплосодержание) материального потока рассчитывается по формуле:

$$Q = C_p \cdot m(G) \cdot t$$

где Q – теплосодержание вещества. Дж;

C_p – теплоемкость в-ва при данной температуре, Дж/кг·град

$m(G)$ – масса или массовый расход (производительность) вещества, кг или кг/ч

t – Температура вещества, °С.

1) Рассчитаем приход теплоты с диоксидом углерода [9].

Термодинамические параметры CO_2 соответствуют потоку (5) производственного материального баланса реакционного узла: 145 °С, 155 кг/см² (15,5 МПа).

$$Q = C_p \cdot m(G) \cdot t$$

C_p для 100 °С составляет 0,8658 кДж/(кг·град), для 200 °С – 0,9102 кДж/(кг·град), найдем среднюю теплоемкость для 150°С (близкая к 145 °С):

$$C_p = (0,8658 + 0,9102)/2 = 0,888 \text{ кДж/(кг·град)}$$

$$Q_{\text{CO}_2} = C_p \cdot m(G) \cdot t = 0,888 \text{ кДж/(кг·град)} \cdot 34320,27 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 145 \text{ градС} = 4\,419\,077,97 \text{ кДж/ч}$$

- Рассчитаем приход теплоты с инертами (воздух).

Термодинамические параметры воздуха соответствуют потоку (5) производственного материального баланса реакционного узла: 145 °С, 155 кг/см² (15,5 МПа).

$$Q = C_p \cdot m(G) \cdot t$$

C_p для 100 °С составляет 1,0061 кДж/(кг·град), для 200 °С – 1,0115 кДж/(кг·град), найдем среднюю теплоемкость для 150°С (близкая к 145 °С):

$$C_p = (1,0061 + 1,0115)/2 = 1,088 \text{ кДж/(кг·град)}$$

$$Q_{\text{инерт}} = C_p \cdot m(G) \cdot t = 1,088 \frac{\text{кДж}}{\text{кг·град}} \cdot 173,83 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$\cdot 145 \text{ градС} = 27\,423,42 \text{ кДж/ч}$$

- Рассчитаем приход теплоты с аммиаком

Термодинамические параметры аммиака соответствуют потоку (7) производственного материального баланса реакционного узла: 117 °С, 155 кг/см² (15,5 МПа).

Теплоемкость газообразного аммиака при 400 К (127 С) равна 2,27 кДж/(кг·град) при атмосферном давлении

Теплоемкость газообразного аммиака при 120 С и давлении 2,03 МПа равна 2,68 кДж/(кг·град). Таким образом точных данных при давлении 15,5 МПа нет. Однако, при увеличении давления на 0,1 МПа при температуре 120 °С теплоемкость увеличивается примерно на 0,03 кДж/(кг·град). Методом экстраполяции найдем значение теплоемкости при 15,5 МПа и 200 °С равное 3,08 кДж/(кг·град).

$$Q_{\text{NH}_3} = C_p \cdot m(G) \cdot t = 3,08 \frac{\text{кДж}}{(\text{кг} \cdot \text{град})} \cdot 107583,96 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 117 \text{ градС} = 38\,768\,955,83 \text{ кДж/ч}$$

- Рассчитаем приход теплоты с углекислым газом (возвратным)

Термодинамические параметры возвратного СО₂ соответствуют потоку (7) производственного материального баланса реакционного узла: 117 °С, 155 кг/см² (15,5 МПа).

C_p для 100 °С составляет 0,8658 кДж/(кг·град), для 200 °С – 0,9102 кДж/(кг·град), найдем экстраполяцией среднюю теплоемкость для 117°С:

$$C_p = 0,873 \text{ кДж/(кг·град)}$$

$$Q_{(\text{возвр})\text{CO}_2} = C_p \cdot m(G) \cdot t = 0,873 \frac{\text{кДж}}{(\text{кг} \cdot \text{град})} \cdot 43074,94 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 117 \text{ градС} = 4\,399\,717,45 \text{ кДж/ч}$$

- Рассчитаем приход теплоты с водяным паром (возвратным)

Термодинамические параметры возвратного водяного пара соответствуют потоку (7) производственного материального баланса реакционного узла: 117 °С, 155 кг/см² (15,5 МПа).

Ср для 100 °С составляет 1,8728 кДж/(кг·град), для 200 °С – 1,8937 кДж/(кг·град), найдем экстраполяцией среднюю теплоемкость для 117°С:

$$C_p = 1,873 \text{ кДж/(кг·град)}$$

$$\begin{aligned} Q(\text{возвр})\text{H}_2\text{O} &= C_p \cdot m(\text{G}) \cdot t = \frac{1,873 \text{ кДж}}{(\text{кг} \cdot \text{град})} \cdot 21640,85 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 117 \text{ градС} = \\ &= 4\,742\,397,51 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

- Итого теплосодержание веществ в приходной части базового теплового баланса составляет:

$$\begin{aligned} Q_{\text{исх}} &= Q_{\text{CO}_2} + Q_{\text{инерт}} + Q_{\text{NH}_3} + Q(\text{возвр})\text{CO}_2 + Q(\text{возвр})\text{H}_2\text{O} = \\ &= 4\,419\,077,97 + 27\,423,42 + 38\,768\,955,83 + 4\,399\,717,45 + \\ &\quad + 4\,742\,397,51 = 52\,357\,572,18 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

- Теплосодержание продуктов

Второй из составляющих приходной части теплового баланса является сумма теплоты компонентов продуктов реакции – плава карбамида с частично непрореагировавшими реагентами и водой. Данные расхода каждого компонента принимаем из таблицы №7 материального баланса реакционного узла базового варианта, поток (8).

- Рассчитаем приход теплоты с непрореагировавшим CO₂.

Термодинамические параметры CO₂ соответствуют потоку (8) производственного материального баланса реакционного узла: 190 °С, 152 кг/см² (15,2 МПа).

$$Q = C_p \cdot m(\text{G}) \cdot t$$

Ср для 200 °С – 0,9102 кДж/(кг·град), пример эти данные для расчета, т.к. температура близка к 190 °С.

$$Q_{CO_2} = C_p \cdot m(G) \cdot t = 0,9102 \frac{\text{кДж}}{(\text{кг} \cdot \text{град})} \cdot 31329 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 190 \text{ градС} = 5\,417\,974,6 \text{ кДж/ч}$$

- Рассчитаем приход теплоты с инертами (воздух).

Термодинамические параметры воздуха соответствуют потоку (8) производственного материального баланса реакционного узла: 190 °С, 152 кг/см² (15,2 МПа).

$$Q = C_p \cdot m(G) \cdot t$$

C_p для 200 °С – 1,0115 кДж/(кг·град), пример эти данные для расчета, т.к. температура близка к 190 °С.

$$Q_{\text{инерт}} = C_p \cdot m(G) \cdot t = \frac{1,0115 \text{ кДж}}{(\text{кг} \cdot \text{град})} \cdot 173,83 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 190 \text{ градС} = 33\,407,52 \text{ кДж/ч}$$

- Рассчитаем приход теплоты с непрореагировавшим аммиаком

Термодинамические параметры аммиака соответствуют потоку (8) производственного материального баланса реакционного узла: 190 °С, 152 кг/см² (15,2 МПа).

Теплоемкость газообразного аммиака при 200 С и давлении 15,2 МПа равна 4,266 кДж/(кг·град). Изменением температуры на 10 °С можно пренебречь.

$$Q_{NH_3} = C_p \cdot m(G) \cdot t = \frac{4,266 \text{ кДж}}{(\text{кг} \cdot \text{град})} \cdot 71987,66 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 190 \text{ градС} = 58\,348\,877,93 \text{ кДж/ч}$$

- Рассчитаем приход теплоты с водяным паром

Термодинамические параметры возвратного водяного пара соответствуют потоку (8) производственного материального баланса реакционного узла: 190 °С, 152 кг/см² (15,2 МПа).

Ср для для 200 °С – 1,8937 кДж/(кг·град), Изменением температуры на 10 °С можно пренебречь:

$$Q_{H_2O} = C_p \cdot m(G) \cdot t = \frac{1,8937 \text{ кДж}}{\left(\frac{\text{кг}}{\text{град}} \right)} \cdot 40485,95 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 190 \text{ градС} = 14\,566\,966,27 \text{ кДж/ч}$$

- Рассчитаем приход теплоты с карбамидом

Термодинамические параметры карбамида соответствуют потоку (8) производственного материального баланса реакционного узла: 190 °С, 152 кг/см² (15,2 МПа).

Ср для карбамида при 20С составляет 0,321 кал/(г·град) или 1,34 кДж/(кг·град). Данных о теплоемкости при температуре 190 °С и давлении 152 кг/см² (15,2 МПа) нет, поэтому принимаем данное значение:

$$Q(\text{карбамид}) = C_p \cdot m(G) \cdot t = 1,34 \frac{\text{кДж}}{(\text{кг} \cdot \text{град})} \cdot 62817 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 190 \text{ градС} = 15\,993\,208,2 \text{ кДж/ч}$$

- Итого теплосодержание продуктов в расходной части базового теплового баланса составляет:

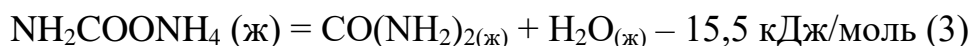
$$\begin{aligned} Q_{\text{прод}} &= Q_{CO_2} + Q_{\text{инерт}} + Q_{NH_3} + Q(\text{карб}) + Q(\text{возвр})H_2O = \\ &= 5\,417\,974,6 + 33\,407,52 + 58\,348\,877,93 + 15\,993\,208,2 + 14\,566\,966,27 \\ &= 94\,360\,434,52 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

- Тепловой эффект реакции

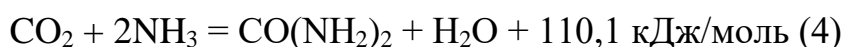
Синтез карбамида из аммиака и диоксида углерода протекает в две стадии [19]. Вначале в результате их взаимодействия образуется карбамат аммония:



Во второй стадии в результате отщепления воды образуется карбамид



Суммарная реакция синтеза карбамида имеет вид:



Суммарный тепловой эффект реакции (2) и (3) положительный.

- Рассчитаем тепловой эффект реакции синтеза.

За основу для расчета берем количество моль образовавшегося карбамида:

$$F = \frac{G}{M} = \frac{62817 \text{ кг/ч}}{60,07 \text{ кг/кмоль}} = 1045,7 \text{ кмоль/ч}$$

Тепловой эффект реакции рассчитывается по формуле:

$Q_p = q \cdot \Delta n$, где

q – удельный тепловой эффект, кДж/моль

Δn – количество образовавшегося продукта реакции, кмоль

$$Q_p = 110,1 \text{ кДж/моль} \cdot 1045,7 \text{ кмоль/ч} \cdot 1000 = 115\,131\,570 \text{ кДж/ч}$$

- Затраты на испарение аммиака

Энтальпия испарения жидкого аммиака $H_{\text{NH}_3} = 939,9 \text{ кДж / кг}$ при $132,9 \text{ }^\circ\text{C}$.

Рассчитаем затраты на испарение аммиака в колонне синтеза:

$$Q_{\text{исп}}(\text{NH}_3) = H_{\text{NH}_3} \cdot G(\text{NH}_3) = 939,9 \text{ кДж/кг} \cdot 71987,66 \text{ кг/ч} = 67\,661\,201,63 \text{ кДж/ч}$$

- Тепловые потери

Тепловые потери рассчитываются из разницы приходной и расходной части теплового баланса.

- Приходная часть теплового баланса состоит из теплосодержания реагентов и теплового эффекта реакции:

$$Q_{вх} = Q_{исх} + Q_p = 52\,357\,572,18 \text{ кДж/ч} + 115\,131\,570 \text{ кДж/ч} = 167\,489\,142,18 \text{ кДж/ч} \approx 167,49 \text{ ГДж/ч}$$

- Расходная часть теплового баланса состоит из теплосодержания продуктов реакции и теплоты испарения аммиака

$$Q_{вых} = Q_{прод} + Q_{исп}(\text{NH}_3) = 94\,360\,434,52 \text{ кДж/ч} + 67\,661\,201,63 \text{ кДж/ч} = 162\,021\,636,15 \text{ кДж/ч} \approx 162,0 \text{ ГДж/ч}$$

Тепловые потери составляют:

$$Q_{п} = Q_{вх} - Q_{вых} = 167\,489\,142,18 - 162\,021\,636,15 = 5\,467\,506,03 \text{ кДж/ч} \approx 5,47 \text{ ГДж}$$

Относительная величина потери в окружающую среду по приходной части составляет:

$\eta = Q_{п} / Q_{вх} \cdot 100\% = 5\,467\,506,03 / 167\,489\,142,18 \cdot 100\% = 3,26\%$, что является допустимым значением (как правило предел потерь в окружающую среду в зависимости от процесса составляет 5-10%)

- Составим таблицу 13 теплового баланса проектного варианта

Таблица 13 – Тепловой баланс реакционного узла проектного варианта

Приход		Расход	
Наименование	ГДж/ч	Поток	ГДж/ч
Теплосодержание реагентов	52,36	Теплосодержание продуктов реакции	94,36
Тепловой эффект реакции	115,13	Теплота испарения аммиака	67,66
		Тепловые потери в окружающую среду	5,47
Итого	167,49	Итого	167,49

2.4 Расчет технико-экономических показателей

В данном расчете учитываются в основном капитальные затраты, т.к. для расчета полных цеховых затрат отсутствуют исходные данные.

2.4.1 Увеличение издержек производства

Увеличение издержек производства при реализации проектного варианта заключается в затратах на строительство линии подачи технического воздуха и её подключении к технологическому оборудованию.

Монтаж и подключение оборудование составляют как правило от 20 до 30 % от стоимости оборудования или от капитальных затрат [21], [40].

Согласно генплана расстояние от линии технического воздуха до возможной точки установки врезки в действующую линию подачи воздуха составляет с учетом расположения подъездных путей и капитальных сооружений составляет 125 метров. Средняя стоимость линии трубопроводов с теплоизоляцией требуемого качества составляет 24300 руб/м. С учетом затрат на монтажные и пусконаладочные работы стоимость модернизации составит:

$$C_{\text{кап}} = \frac{P \cdot L \cdot K\%}{100\%} = 24300 \cdot 125 \cdot 1,25 = 3\,796\,875 \text{ руб.},$$

где $C_{\text{кап}}$ – капитальные затраты

P- цена трубопровода, руб/м

L – длина трубопровода

K% - коэффициент удорожания, учитывающий стоимость монтажа и пусконаладки оборудования, 125%

2.4.2 Сокращение издержек производства

Сокращение издержек производства заключается в увеличении производительности по карбамиду, т.к. увеличение производительности по карбамиду увеличивает объем выручки продукции.

Рассчитаем увеличение выручки продукции.

Годовое увеличение производительности по карбамиду для проектного варианта согласно п.2.2 составляет 376 тонн/год.

Стоимость одной тонны карбамида на 2021 год составляет в среднем от 18 до 20 тыс. руб. Для расчёта примем минимальную стоимость.

Таким образом, эффект в денежном эквиваленте составит:

$$\Delta R = \Delta G \cdot P = 376 \cdot 18000 = 6\,768\,000 \text{ руб/год,}$$

где ΔR - увеличение выручки продукции

ΔG - увеличение объема производства

P – цена единицы продукции.

2.4.3 Оценка срока окупаемости

Оценка срока окупаемости выполнена с учетом капитальных затрат и без учета цеховых издержек и служит для предварительной оценки экономической эффективности проектного варианта.

$CO = C_{\text{кап}} / \Delta R = 3\,796\,875 \text{ руб} / 6\,768\,000 \text{ руб/год} = 0,561 \text{ года или } 6,7 \text{ месяца.}$

2.5 Расчет выбросов в атмосферный воздух при внедрении проектного варианта

2.5.1 Сокращения выбросов в окружающую среду

Практической значимостью работы с точки зрения воздействия на окружающую среду является сокращение выбросов в атмосферу за счёт сокращения доли инертных. При начальном вводе в реактор синтеза карбамида инертные (воздух) не содержат загрязняющих веществ, однако в ходе реализации технологического процесса при последующем сбросе на санитарную свечу ME-15 содержатся некоторые количества аммиака, поэтому сокращение общего количества входящего потока инертных позволиткратно сократить количество выбрасываемого аммиака.

Количество инертов в таблице материального баланса составляет:

- Для установки в целом (таблица 1):

На входе 403 кг/ч (из них 360 свежий поток, 43 – возвратный), на выходе 841 кг/ч

- Для реакционного узла (таблица 4, 7)

Базовый вариант – 301 кг/ч на входе и на выходе, проектный вариант – 173,83 кг/ч.

- Рассчитаем во сколько раз снижается количество инертов:

$$k = G_{\text{баз}} / G_{\text{проект}} = 301 / 173,83 = 1,732$$

Примем, что на аналогичную величину снижается производительность по инертам в свежем потоке для установки в целом:

$$G^0_{\text{баз вх}} / G^0_{\text{проект вх}} = 1,732$$

$$G^0_{\text{СВ}_{\text{проект вх}}} = 360 / 1,732 = 207,85 \text{ кг/ч}$$

Суммарное количество инертов для установки в целом с учетом возвратного потока составит:

$$G^0_{\text{проект вх}} = G^0_{\text{СВ}_{\text{проект вх}}} + G^0_{\text{ВОЗ}_{\text{вх}}} = 207,85 + 43 = 250,85 \text{ кг/ч}$$

Соотношение инертов на входе и выходе в базовом варианте для установки в целом составляет:

$$G^0_{\text{баз вых}} / G^0_{\text{баз вх}} = 841 / 403 = 2,087$$

Примем, что соотношение инертов на входе и выходе в проектном варианте будет неизменным, тогда количество инертов на выходе для проектного варианта по установке получения карбамида в целом составляет:

$$G^0_{\text{проект вых}} = G^0_{\text{проект вх}} \cdot 2,087 = 250,85 \cdot 2,087 = 523,524 \text{ кг/ч}$$

4) Рассчитаем сокращение количества выбросов аммиака в случае внедрения проектного варианта:

Согласно таблице материального баланса регламента производства, содержание аммиака составляет 4,0 кг/ч на 841 кг/ч инерттов, или:

$$W\%_{\text{NH}_3} = G_{\text{базNH}_3} / G_{\text{базИНЕРТ}} = 4 / 841 \times 100\% = 0,4756 \%$$

Количество аммиака в проектном варианте при уменьшении количества инерттов составит:

$$G_{\text{проектNH}_3} = G_{\text{ИНЕРТ}} \cdot W\%_{\text{проектNH}_3} / 100\% = 523,524 \cdot 0,4756\% / 100\% = 2,49 \text{ кг/ч}$$

При непрерывном режиме работы установки сокращение выбросов аммиака составит:

$$\Delta G_{\text{NH}_3} = G_{\text{базNH}_3} - G_{\text{проектNH}_3} = 4,0 - 2,49 = 1,51 \text{ кг/ч}$$

Для оценки масштаба выбросов рассчитаем годовое сокращение выбросов.

$$G^{\text{ГОД}}_{\text{базNH}_3} = G_{\text{базNH}_3} \cdot 24 \text{ ч/сут} \cdot 365 \text{ сут/год} = 4 \cdot 24 \cdot 365 = 35040 \text{ кг/год}$$

$$G^{\text{ГОД}}_{\text{проектNH}_3} = G_{\text{проектNH}_3} \cdot 24 \text{ ч/сут} \cdot 365 \text{ сут/год} = 2,49 \cdot 24 \cdot 365 = 21812,4 \text{ кг/год}$$

$$\Delta G^{\text{ГОД}}_{\text{NH}_3} = G^{\text{ГОД}}_{\text{базNH}_3} - G^{\text{ГОД}}_{\text{проектNH}_3} = 35040 - 21812,4 = 13227,6 \text{ кг/год}$$

или в процентах к базовому варианту:

$$\Delta\% G^{\text{ГОД}}_{\text{NH}_3} = \Delta G^{\text{ГОД}}_{\text{NH}_3} / G^{\text{ГОД}}_{\text{базNH}_3} \cdot 100\% = 13227,6 / 35040 \cdot 100\% = 37,75 \%$$

2.5.2 Плата за негативное воздействие на окружающую среду

Согласно Постановлению Правительства РФ от 13.09.2016 №913 действующему на 2020 год ставка за негативное воздействие на окружающую среду равна 1,08 от ставки за 2018 год.

Таким образом, ставка за выброс аммиака в 2020 году составит:

$$C_{T2020} = C_{T2018} \cdot K = 1380,8 \text{ руб./т} \cdot 1,08 = 1491,26 \text{ руб./т}$$

Плата за выброс для базового и проектного варианта соответственно составит:

$$Пл_{2020(\text{баз})} = G^{\text{ГОД}}_{\text{базNH}_3} \cdot C_{T2020} = 35,04 \text{ т/год} \cdot 1491,26 \text{ руб./т} = 52253,75 \text{ руб/год}$$

$$Пл_{2020(\text{проект})} = G^{\text{ГОД}}_{\text{проектNH}_3} \cdot C_{T2020} = 21,8 \text{ т/год} \cdot 1491,26 \text{ руб./т} = 32509,468 \text{ руб/год.}$$

Плату за негативное воздействие на окружающую среду за 2021 год считайте по тем же ставкам, что и за 2020-й: ставка 2018 года, умноженная на коэффициент 1,08 (постановление Правительства от 11.09.2020 № 1393).

Выводы к главе 2

Таким образом, во второй главе данного исследования предложен способ оптимизации блока синтеза карбамида, заключающегося в замене материального потока воздуха на технический воздух с повышенным содержанием кислорода. За счёт увеличения содержания кислорода, вводимого в технологический процесс с целью пассивации оборудования стадии синтеза карбамида до 40% по массе и, соответственно, уменьшение содержания азота, появляется возможность снизить общее содержание инертных газов на 136 кг/ч. Данное технологическое решение приводит к следующим положительным эффектам оптимизации:

- Увеличение производительности по углекислому газу за счет общего снижения содержания инертных газов и, соответственно, увеличение производительности по карбамиду на 47 кг/ч или 376 тонн/год.
- Снижение выбросов аммиака, сбрасываемого с инертными газами на 13227,6 кг/год с 35040 кг/год до 21812,4 кг/год.
- Снижение платы за выбросы в окружающую среду аммиака в качестве примеси в потоке инертных газов с 52253,75 руб/год до 32509,468 руб/год.

Срок окупаемости капитальных затрат составит 6,7 месяца при инвестициях в 3 796 875 руб.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в определении зависимости степени конверсии двуоксида углерода от содержания инертных примесей в исходном сырье в процессе синтеза карбамида. Полученные данные применяются для осуществления последующих расчетов материального, теплового балансов и технико-экономических и экологических расчетов.

Заключение

Карбамид – вещество, до сих пор широко используемое в народном хозяйстве и с годами, не теряющее своей актуальности, поэтому до сих пор в области производства карбамида проводятся исследования и постоянно происходит усовершенствование технологического процесса его производства, что нашло подтверждение в рамках данного диссертационного исследования. Значительное внимание было уделено рассмотрению наиболее эффективных методов производства карбамида, последних достижений в этой области.

Данной работой был рассмотрен процесс применения в качестве пассивирующего агента в производстве карбамида, обогащенной кислородом до 40% фракции установки разделения воздуха, эксплуатируемой на ПАО «ТОАЗ» взамен воздуха с содержанием кислорода 21%.

В теоретической части работы представлен литературный обзор технологий синтеза карбамида, в частности оценены различные подходы к получению максимальной производительности оборудования. Представлен патентный обзор различных технологических решений в области синтеза карбамида. Показано важность защиты оборудования от возможности протекания коррозионных процессов, в том числе роль кислорода в формировании пассивационных защитных пленок.

Во второй главе исследования представлены практические результаты на основании предложенного способа модернизации технологии производства карбамида. По результатам проведенных расчетов материального баланса, теплового баланса, технико-экономического обоснования, реализация данного проекта при небольших капитальных вложениях позволит предприятию повысить производительность установки с одновременным снижением выбросов аммиака в атмосферу одновременно с этим обеспечивая оптимальное содержание кислорода в реакционной смеси, что,

соответственно, способствует сохранению коррозионной стойкости металла в ходе технологического процесса.

Таким образом, по результатам проведенной работы:

- выполнен анализ существующих технологий производства и оборудования блока синтеза карбамида в области повышения объемов производства;
- предложен способ оптимизации технологического процесса производства карбамида за счет изменения состава кислорода, поступающего с потоком углекислого газа;
- показана зависимость степени конверсии двуокиси углерода от содержания инертных примесей в исходном сырье в процессе синтеза карбамида;
- определен оптимальный состав инертных веществ с исходными реагентами с учетом снижения негативного воздействия на окружающую среду;
- проведены расчеты материального и энергетического балансов, выполнен расчет технико-экономических показателей;
- практическим результатом оптимизации технологии является увеличение производительности установки карбамида, снижение выбросов аммиака, снижение платы за воздействие на окружающую среду.

Список используемой литературы

1. Багманова, Р.Х. Материальные балансы химико-технологических процессов : методические указания для выполнения практических работ / Р.Х. Багманова, В.П. Дорожкин. - Нижнекамск : Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2012. - 73 с.
2. Баранова Н.И. Анализ технологического процесса производства карбамида как объекта управления. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=10993> (дата обращения 01.05.2020).
3. Баранова Н.И., Сажин С.Г. Идентификация параметров, влияющих на процесс синтеза карбамида. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21111143> (дата обращения 30.04.2020).
4. Баранова Н.И., Сажин С.Г. Идентификация параметров, влияющих на процесс синтеза карбамида. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.top-technologies.ru/ru/article/view?id=33652> (дата обращения 01.05.2020).
5. Бойцов Е.Н. Качество приллированного карбамида и пути его улучшения / Доклад на научно-технической конференции «Карбамид и продуктц на его основе», г. Дзержинск, 16-19 июня 2003 г. (НТИ, ЗАО «Инфохим», 2003/11, спецвыпуск. С.40-47).
6. Воробьев А.А. Успешный опыт модернизации реакторов синтеза карбамида на индийских предприятиях: КВУ как дополнительное преимущество. [Электронный ресурс]. URL: <https://chemtech.ru/uspeshnyj-opyt-modernizacii-reaktorov-sinteza-karbamida-na-indijskih-predpriyatijah-kvu-kak-dopolnitelnoe-preimushhestvo/> (дата обращения 20.07.2020).
7. Горловский Д. М. Технология карбамида [Электронный ресурс]. – URL: <http://msd.com.ua/tehnologiya-karbamida/tehnologiya-karbamida/> (дата обращения: 05.11.2020)

8. Горловский Д.М., Альтршулер Л.Н., Кучерявый В.И. Технология карбамида. Л.: Химия, 1981.
9. Дыбина П.В., Соловьева А.С., Вишняк Ю.И. Расчеты по технологии неорганических веществ. Учебное пособие для студентов химико-технологических специальностей. Под общ. ред. д.т.н. проф. П.В. Дыбиной. - М.: Изд. «Высш. шк.», 1967. - 524 стр., 20 табл., 32 ил.
10. Карбамид: технологии производства [Электронный ресурс]. – URL: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=773 (дата обращения: 05.11.2020).
11. Кафаров В.В. Математическое моделирование основных процессов химических производств. – М.: Высшая школа, 1991. – 367с.
12. Коршунова В.В. Обзор состояния рынка карбамида. Дзержинск, 2019.
13. Красильщиков А.И. Коррозия и борьба с ней, 6, №5, 26 (1940). Л.: Химия, 1989.
14. Кузнецова О.А., Гусарова Д.А. Пути повышения мощности действующих производств карбамид». [Электронный ресурс]. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/puti-povysheniya-moschnosti-deystvuyuschih-proizvodstv-karbamida/viewer> (дата обращения 01.05.2020).
15. Кулаков М.Е. Теоретические основы математической модели производства карбамида// Приборостроение и автоматизация технологических процессов: тезисы докл. IV Междуна-родной студенческой электронной научной конференции «Студенческий научный форум 2012».
16. Кучерявый В.И., Лебедев В.В. Синтез и применение карбамида. Л.: Химия, 1970, с. 187-206.
17. Кучерявый В.И., Лебедев В.В. Синтез и применение карбамида. Л.: Химия, 1970.
18. Кучерявый В.И., Сергеев Ю.А. Мочевина // Химическая энциклопедия. Т. 3; в 5 томах. М.: Большая российская энциклопедия, 1992.

19. Латыпов Р.Ш. Общая химическая технология [Текст]: Курс лекций: [Учебник для студентов хим.-технол. специальностей вузов]: В 2-х ч. / Р.Ш. Латыпов, Н.М. Лебедева, Н.Н. Терпиловский; Казан. хим.-технол. ин-т им. С.М. Кирова; Под ред. проф. И.П. Мухленова. - Изд. 3-е, перераб. и доп. - Казань: КХТИ, 1977. - 48 с.: ил.; 20 см.
20. Общая химическая технология, Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г., 1990.
21. Общая химическая технология: Учебник для вузов. Автор: Бесков В.С. Издательство: Академкнига Год: 2005 Страниц: 452
22. Патент 2136361 B01J 10/00 Способ модернизации *in situ* реактора синтеза мочевины. Оpubл. 10.09.1999. Автор(ы): Ромити Доминико, Стикки Паоло. [Электронный ресурс]. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2136361C1/ru> (дата обращения 30.04.2020).
23. Патент 2164912 C07C 273/00 Способ модернизации *in situ* реактора синтеза мочевины. Оpubл. 10.04.2001. Автор(ы): Джорджио Пагани. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2164912> (дата обращения 30.04.2020).
24. Патент 2172732 C07C273/04 B01J12/02 Способ модернизации *in situ* реактора синтеза мочевины. Оpubл. 27.08.2001. Автор(ы): Карло Рескалли. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2172732> (дата обращения 30.04.2020).
25. Патент 2173212 B01J 10/00 Колонна синтеза карбамида. Оpubл. 10.09.2001. Автор(ы): Зуев А.А., Воробьев В.С., Воробьев Ф.П., Андросов Д.И., Глашкин А.И., Ершов А.К. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2173212> (дата обращения 30.04.2020).
26. Патент 2300416 B01J 10/00 Способ модернизации *in situ* реактора синтеза мочевины. Оpubл. 15.12.2004. Автор(ы): Иванов Ю.А., Кожевников А.О. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2300416> (дата обращения 30.04.2020).

27. Патент 2394813 C07C 273/00 Способ модернизации in situ реактора синтеза мочевины. Оpubл. 22.07.2005. Автор(ы): Ромити Доминико, Стикки Паоло. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2394813> (дата обращения 30.04.2020).

28. Патент 2468002 C07C 273/00 Способ модернизации in situ реактора синтеза мочевины. Оpubл. 19.05.2008. Автор(ы): Карлесси Лино, Джанацца Алессандро. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2468002> (дата обращения 30.04.2020).

29. Патент РФ №2117002 Способ получения карбамида. Оpubл.: 10.08.1998. Автор(ы): Гендельман А.Б., Котлярский Д.В., Тарасов В.А., Симоненко С.П., Герасименко В.И., Огарков А.А. [Электронный ресурс]. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2117002C1/ru> (дата обращения 30.04.2020).

30. ПК-4Р. Постоянный технологический регламент производства карбамида мощностью 960 тыс. тонн в год поставки фирмы «Снампрожетти» Италия, утвержденный генеральным директором ЗАО Корпорация «Тольяттиазот» 6 июля 2013 года.

31. Проект 33315-601,602-ОПЗ Установка разделения воздуха. Общая пояснительная записка. Том 1. ОАО Тольяттинский институт азотной промышленности. – Тольятти, 2008 г. – 72 с.

32. Сергеев Ю.А. Реконструкция агрегатов карбамида с целью увеличения производительности и снижения затрат. / Химическая техника. 2011. №3. С. 17-21

33. Сергеев Ю.А., Кузнецов Н.М., Чирков А.В. Карбамид: свойства, производство, применение: Монография. – Нижний Новгород: Кварц, 2015. – 544 с.

34. Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов. – Л., 1973.

35. Солдатов А.В., Шестаков Н.А. Строительство агрегата карбамида с использованием существующего резервного оборудования. [Электронный

ресурс]. URL: <https://chemtech.ru/stroitelstvo-agregata-karbamida-s-i/> (дата обращения 20.07.2020).

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

37. Таран Ю.А., Таран А.В. Модернизация действующих производств азотосодержащих минеральных удобрений и пористой аммиачной селитры под выпуск ресурсоэнергосберегающих, экологически безопасных продуктов повышенного качества / Химическая промышленность сегодня. 2015. № 1. С. 5 - 18.

38. Технология пассивации нержавеющей стали при ремонте цистерн. [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.morvesti.ru/analitika/1685/81153/> (дата обращения: 11.04.2021).

39. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Пассивность и защита металлов от коррозии. – М., 1965.

40. Химушкин Ф.Ф. Журнал химического машиностроения, №2, 27 (1937). М.: Химия и машиностроение, 2011.

41. Что такое пассивирование нержавеющей сталей и зачем его делать? [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.orinox.ru/blog/2019/06/06/chto-takoe-passivirovanie-perzhaveyushhix-stalej-i-zachem-ego-delat/> (дата обращения: 10.04.2021).

42. Яковкин Г.А. Журнал прикладной химии – 1, №2, 69 (1928). Санкт-Петербург: Наука, 2012.

43. Inoue Shigeru, Kanai Kazumichi, Otsuka Eiji Equilibrium of Urea Synthesis. II. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.journal.csj.jp/doi/abs/10.1246/bcsj.45.1616> (дата обращения: 15.04.2021).

44. Khalid T. Alkusayer (Inventor) Andrew Ollerhead Advised by Professor Stephen J. Kmiotek Ammonia Synthesis for Fertilizer Production [Электронный ресурс]. – URL: https://web.wpi.edu/Pubs/E-project/Available/E-project-102815-141044/unrestricted/MQP_Final_Paper_-_Andrew_Ollerhead.pdf (дата обращения: 15.04.2021).

45. Lino Carlessi Alessandro Gianazza Process for the synthesis of urea comprising a passivation stream at the stripper bottom [Электронный ресурс]. – URL: <https://patents.google.com/patent/US20150025273> (дата обращения: 15.04.2021).

46. Prem Baboo Urea plant energy saving by selection of liner material and internals [Электронный ресурс]. – URL: https://www.researchgate.net/publication/345989868_urea_plant_energy_saving_by_selection_of_liner_material_and_internals (дата обращения: 20.04.2021).

47. Sagüés A.A., Virtanen S., Schmuki P. Oxygen Reduction on Passive Steel and Cr Rich Alloys for Concrete Reinforcement Oxygen Reduction on Passive Steel and Cr Rich Alloys for Concrete Reinforcement // Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers. A Selection of Papers from the 9th International Symposium, Paris, France, 27 June – 1 July 2005, pp. 305-310

48. Stefan Schlüter, Christian Geitner Simulation of Methanol and Urea Production from Catalytic Conversion of Steel Mill Gases [Электронный ресурс]. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cite.202000068> (дата обращения: 20.04.2021).

49. Yuan Q. et al.: Effects of oxygen concentration on the passivation of Si-containing steel Corrosion reviews, 2018