

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой «РПиР»

М.В. Кравцова

(подпись) (И.О. Фамилия)

«_____» _____ 20__ г.

ЗАДАНИЕ
на бакалаврскую работу

Студент: Аликин Евгений Васильевич

1. Тема: Модернизация колонны дистилляции высокого давления в производстве карбамида.
2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы 25.05.2016.
3. Исходные данные к бакалаврской работе: Технологический регламент цеха производства карбамида №08К.
4. Содержание бакалаврской работы:
 - Анализ существующей методов дистилляции производства карбамида;
 - Совершенствование методов дистилляции производства карбамида.
5. Дата выдачи задания 16. 03 2016г.

Руководитель бакалаврской работы

В.Ю. Зотов

(подпись)

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

Е.В. Аликин

(подпись)

(И.О. Фамилия)

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой «РПиР»

М.В. Кравцова

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« ____ » _____ 20 ____ г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы

Студента: Аликин Евгений Васильевич
по теме: Модернизация колонны дистилляции высокого давления в
производстве карбамида.

Наименование работы	раздела	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руковод ителя
Введение		18.03.2015			
Анализ существующей методов дистилляции производства карбамида		17.03.2015			
Совершенствование методов дистилляции в производстве карбамида		05.04.2016			
Заключение		24.05.2016			

Руководитель бакалаврской работы

В.Ю. Зотов

(подпись)

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

Е.В. Аликин

(подпись)

(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнил: Аликин Е.В.

Тема работы: Модернизация колонны дистилляции высокого давления в производстве карбамида

Научный руководитель: Зотов В.Ю.

Цель бакалаврской работы - увеличения производительности колонны дистилляции высокого давления на производстве карбамида за счет использования аппарата с большей площадью теплообмена, лучшего процесса отгонки непрореагирующих компонентов.

Бакалаврская работа состоит из введения, двух глав, заключения, списка использованных источников.

Во введении обосновывается актуальность проводимого исследования, описывается цель, задачи, объект и предмет исследования. В первой главе проанализированы существующие методы производства, история предприятия, дано понятие стриппинга, рассматривается модернизация колонны высокого давления. Во второй главе дано описание технологической схемы и характеристики сырья, описание технологического оборудования, приведены материальный и тепловой баланс аппарата, определены интенсивности процессов теплообмена, предоставлен конструктивный расчет аппарата, определены коэффициенты теплопередачи.

Графическая часть содержит:

Схему технологическую производства карбамида;

Сборочный чертеж колонны дистилляции высокого давления;

Чертеж внутреннего устройства стриппера;

Таблицу материального баланса;

Объем пояснительной записки, к бакалаврской работе, включает: 59 страниц (4 рисунка, 8 таблиц, 65 источников использованной литературы).

Графический материал выполнен на 4 листах.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ ДИСТИЛЛЯЦИИ ПРОИЗВОДСТВА КАРБАМИДА	9
1.1 Существующие методы производства, выбор метода	9
1.2 Области применения карбамида	12
1.3 История производства	15
1.4 Понятие стриппинг	17
1.5 Реконструкция колонны дистиляции высокого давления	18
ГЛАВА 2. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ДИСТИЛЛЯЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАРБАМИДА	19
2.1 Характеристика сырья, полуфабрикатов и готовой продукции	19
2.2 Описание технологической схемы	23
2.3 Описание и характеристика технологического оборудования	27
2.4 Материальный баланс	31
2.5 Тепловой баланс колонны	32
2.6 Определение интенсивности процессов теплообмена	35
2.6.1 Расчет интенсивности теплоотдачи со стороны греющего теплоносителя	35
2.6.2 Расчет интенсивности теплоотдачи со стороны нагреваемого теплоносителя	36
2.7 Определение числа труб в теплообменнике	37
2.8 Гидравлический расчет теплообменника	40
2.9 Механический расчет элементов конструкции теплообменного аппарата	41
2.9.1 Расчет днищ и крышек	42
2.9.2 Расчет трубных решеток	44
2.9.3 Расчет укрепления отверстий	45

2.9.4 Расчет фланцевых соединений	46
2.10 Тепловая изоляция аппарата	48
2.11 Охрана окружающей среды	49
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	53
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	54
ПРИЛОЖЕНИЕ	

ВВЕДЕНИЕ

Карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ выпускают в промышленном масштабе из диоксида углерода (CO_2) и аммиака (NH_3) по методу Базарова А. И. Синтез карбамида впервые произведен им в 1870 г., проходит в 2 стадии: сперва образуется карбамат аммония, во 2-й стадии в результате дегидратации синтезируется карбамид. Увеличивающиеся скорости наращивания производственных возможностей по мочеvine в различных странах определили потребностью покрытия все увеличивающихся необходимости в сельском хозяйстве и промышленности. Производство карбамида бурно растет и создает условия для его качественного совершенствования, и как следствие, для улучшения качества, технических и экономических показателей, все эти факторы создаёт благоприятные условия для расширения использования мочевины [8].

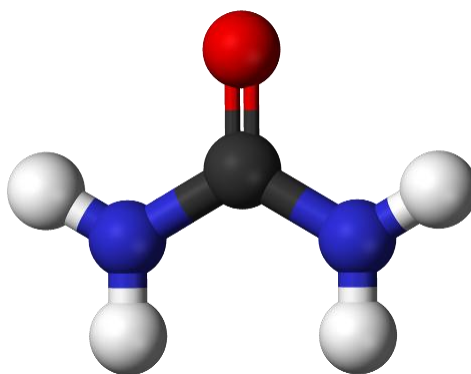


Рисунок 1 - Структурная формула карбамида

Карбамид - азотное высококонцентрированное удобрение, имеющие азот в амидном виде. Сравнительно с большинством других твердыми удобрениями мочеvine содержит 46,6 % азота, т.е. наивысшее количество азота, что и определяет экономическую целесообразность его использования как хорошего удобрения для растений. Его возможно применять также и для внекорневой прикормки, т. к. карбамид в отличие от аммиачной селитры не вызывает химических ожогов [19].

Одним из наиболее важных приемов в агротехнике является увеличения эффективности производства сельхоз. продукции путём увеличения применения удобрений, различных средств химической защиты растений, концентрированных кормов [21].

В связи с тем, что карбамид обладает высокой эффективностью усвоения растениями амидного азота, разработка более эффективных технологических решений в производстве мочевины весьма актуальна.

Карбамид является конечным результатом белкового синтеза в организме млекопитающих, птиц, рыб, и части пресмыкающихся. Он синтезируется почками и потовыми железами [2].

Карбамид очень широко применяется также для различных технических нужд. Для изготовления продуктов ее конденсации с формальдегидом. Мочевина нашла своё применение и в фармацевтической промышленности.

Его употребляют для приготовления дезинфицирующих средств, в производстве косметики, в качестве смягчителя. В нефтехимической промышленности карбамид используется для разделения нефтяных продуктов при помощи экстрактивной кристаллизации [23].

Целью бакалаврской работы является увеличение производительности с соблюдением качества готового продукта

Для достижения этой цели в работе были поставлены следующие задачи:

1. проанализировать существующих технологий производства карбамида для увеличения объемов производства;
2. увеличить производство продукции путем оптимизации технологических процессов на ОАО «ТольяттиАзот».

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ ДИСТИЛЛЯЦИИ ПРОИЗВОДСТВА КАРБАМИДА

1.1 Существующие методы производства, выбор метода

Физико-химические основы производства мочевины во многих известных схемах в своём принципе похожи. Их главное различие является различие по принципу в способах использования газов дистиляции, таких как NH_3 и CO_2 - непрореагировавших за одиночный проход сквозь реактор карбамида [29].

По способам применения непрореагировавших аммиака и двуокиси углерода, все современные методы производства мочевины можно различить на следующие схемы:

Разомкнутые - это схемы одного прохода, без рециркуляции непрореагировавших в карбамид газов дистиляции [28].

Полузакмнутые - схемы с неполным рециклом непрореагировавших газов.

Закмнутые - схемы с полным рециклом непрореагировавших газов.

Здесь так же можно выделить:

- а) схемы с прямым рекомпримированием не конвертированных газов;
- б) схемы с предварительным разделением возвращаемых в процесс синтеза аммиака и двуокиси углерода;
- в) схемы с жидкостным рециклом аммиака и двуокиси углерода в виде карбамата аммония;
- г) схемы с жидкостным возвращением непрореагирующих NH_3 и CO_2 в виде водных растворов угле аммонийных солей [43].

Главное отличие однопроходных, и разомкнутых систем в том, что не превращённые в мочевины аммиак и двуокись углерода после их извлечения из плава карбамида в процессе дистиляции не возвращаются на вторичное использование их для синтеза мочевины, они направляются как отходы

производства и на переработку в различные вещества. Это самые простые по своей схеме и требуют меньше всего капитальных вложений по сравнению с другими схемами. Но и указанные преимущества данных схем будут справедливы лишь сравнительно к предприятиям с относительно небольшой мощностью. Исходя из этого следует, что главным минусом этой схемы есть малый процент использования реагентов (32-37% NH_3 и 47-53% CO_2), поэтому есть потребность в кооперировании с другим производством по утилизации аммиака в дальнейшие продукты [37].

Главное различие полузамкнутых систем является то, что аммиак и двуокись, не конвертируемые за одиночный проход в мочевины, после их извлечения из раствора карбамида в процесс дистилляции выводятся из цикла производства частично. Оставшаяся часть возвращается в реактор карбамида и остается в системе синтезе карбамида. Данные процессы с неполным возвратом аммиака, основанные на рецикле аммиака, были использованы в разных странах и дают возможности разрабатывать схемы, уже более совершенные с полным возвратом аммиака и двуокиси углерода.

Сущность замкнутых схем с рециркуляцией газов является, то, что NH_3 и CO_2 , не превращённые в мочевины, направляются после их извлечения из плава карбамида в колонне дистилляции напрямую в компрессор и возвращаются в производственную схему. Данный метод был проверен на лабораторной установке, но по причине высоких энергозатрат широкого распространения не получил [47].

Системы с предварительным разделением возвращаемых в процесс синтеза аммиака и двуокиси углерода, заключается в том, что их извлечение из раствора карбамида в процессе дистилляции подвергаются разделению способом абсорбции одного из реагентов, и уже потом отдельно возвращаются в реактор карбамида. По своей сложности процесса и массивности аппаратного оформления систем, являются их недостатком. Эти схемы уступают по экономическим показателям схемам с жидкостным

рециклом, которые более совершенные. Главное в схемах с полным жидкостным возвратом аммиака и двуокиси углерода в форме карбамата аммония в масле положен способ, разработанный фирмой "Pechiney S. A. ". В данном методе газы дистилляции, содержащие аммиак и двуокись углерода, обрабатываются легкими парафиновыми маслами. Плюсами данной системы является весьма высокая степень конечного синтеза NH_3 и CO_2 в мочевины, а также возможность в присутствии масел регулировать температуру в реакторе карбамида и относительно малая коррозия аппаратов. Но использование большого количества масла в процессе синтеза карбамида по схеме "Pechiney" обуславливает высокие экономические показатели данной системы, что в итоге делает ее мало перспективной.

Главным технологическим принципом системы с полным жидкостным возвратом NH_3 и CO_2 в виде водных растворов аммонийных солей. Не превращенные в мочевины аммиак и двуокись углерода после их извлечения из раствора карбамида в процессе дистилляции абсорбируются аммиачной водой и возвращается в цикл в форме аммиачных растворов углекислых аммонийных солей [45].

Карбамид получают синтезом аммиака и диоксида углерода в присутствии воды в зоне синтеза при повышенных температурах и давлениях. В данном плаве карбамида разлагают карбамат аммония на двух ступенях давления - при 15 – 16,5 МПа и 1,4 – 1,8 МПа. На первой стадии давление разложение осуществляют в двух последовательных зонах - при 15 – 16 МПа и 165 - 175°C в 1-й зоне и при 16 – 16,5 МПа и 170 - 180°C во 2-й зоне. Некоторая часть газов, выделенных в первой зоне, разделяют на водный раствор углекислых аммонийных солей, рециркулируемый в зону синтеза карбамида, и очищенный газообразный аммиак; последний ожижают конденсацией и разделяют с несконденсированными газами. Газы, выделенные во второй зоне совместно с остальной частью газов, выделенных в первой зоне, конденсируют с образованием раствора УАС, возвращенного

на стадию разделения газов, выделенных в первой зоне первой ступени разложения карбамата аммония. Водный раствор мочевины, отделенный от аммиака, двуокиси углерода и карбамата аммония, после превращают в твердый карбамид. Данный способ менее энергоемкий [49].

Возможны методы синтеза карбамида путем взаимодействием аммиака и двуокиси углерода при увеличенной температуре и давлении, с образованием плава карбамида, содержащего в себе карбамид, воду, карбамат аммония, аммиак и диоксид углерода, разложением карбамата аммония при подводе тепла на нескольких ступенях давления с образованием концентрированного карбамида и газовых потоков, абсорбцией газов аммиачными и водными абсорбентами с образованием раствора углеаммонийных солей (УАС), рециркулируемого на стадию синтеза карбамида. Плава карбамида имеет значительную коррозионную активность, поэтому в большинстве известных способов процессы синтеза карбамида и разложения карбамата аммония осуществляют в аппаратах, внутренние покрытие которых футерованы высоколегированной сталью высокого класса. Для недопущения коррозии на всас компрессора подается кислород, (0,5-0,6%) [54].

1.2 Области применения карбамида



Рисунок 2 - Карбамид

Карбамид или мочеви́на — это весьма реакционноспособным вещество, вступает в химическую связь с различными соединениями, таких как перекись водорода, которую используют потом как весьма удобную и самое главное безопасную форму «сухой» перекиси водорода. Способность мочевины вступать в реакцию с алканами применяется для депарафинизации нефти [56].

При нагреве до 155—165°C мочеви́на разлагается с образованием биурета на, аммиака, углекислого газа и прочих продуктов. В водном растворе гидролизуется до CO_2 и NH_3 , что определяет его использовании в качестве минерального удобрения. При алкилировании образуются алкилмочевины, при взаимодействии со спиртами образует уретаны, при ацилировании — уреиды. Данная реакция широко используется в производстве гетероциклических соединений, таких как, пиримидинов. Мочевина легко вступает в реакцию с формальдегидом, что определяет его широкое применение в производстве различных смол [32].

Таблица 1.1 - Характеристики карбамида

Относительная молекулярная масса	60,056
Плотность (при 25 °С), кг/м ³	1330
Насыпная плотность гранулированного карбамида влажности 0,5 - 0,17 %, кг/м ³	687-736
Температура плавления при атмосферном давлении, °С	132,7
Удельная теплоемкость при 20 °С, кДж.	1,34
Теплота плавления, кДж/кг	242
Теплота образования из простых веществ при 25 °С, кДж/моль	333,27
Теплота растворения, кДж/кг	242
Теплопроводность плава при 35 °С, Вт/(м к)	0,42
Динамическая вязкость при 132,7 °С, МПа с	2,58
Угол естественного откоса гранулированного продукта, град	35

Химические особенности свойств карбамида определяют его широкое использование в нефтехимической промышленности; в производстве карбамидо-альдегидных (в первую очередь карбамидоформальдегидных) смол, применяемые в качестве адгезивов, в производстве древесно-волоконистых плит (ДВП) и мебельном производстве. Производные мочевины - эффективные гербициды [46].

Карбамид - это азотное минеральное удобрение, его применяют на многих видах почвы под различные сельскохозяйственные культуры. Данная форма минеральных удобрений даёт большую прибавку урожая растений. Выпускается он в этом виде гранул устойчивым к слеживанию. По сравнению со многими другими удобрениями карбамид имеет наибольшее количество азота (46,4%), это и даёт экономическую целесообразность его применения в качестве подкормки для сельхоз. культур в различных грунтах [48].

В фармакологии мочевины используют как дегидратационное средство для предупреждения и уменьшения отёка головного мозга.

Инновационное направления использование мочевины связаны с применением его для глубокой очистки выбросов ТЭЦ, там в качестве восстановителя оксидов азота применяются продукты термического разложения мочевины. При этом карбамид применяется как в виде твердого вещества, так и в виде раствора. Сейчас данная технология уже внедряется на некоторых мусоросжигательных заводах [40].

Еще одним перспективным направлением использования карбамида является производство продукта AdBlue – 32,7% - го раствора карбамида, используемого для обработки отработавших газов дизельных двигателей. Его применение позволяет добиться соответствия состава выхлопных выбросов нормам Euro-4 и Euro-5. В этом случае более предпочтительным считается применение приллированного (мелкогранулированного) карбамида ввиду его физических свойств [33].

Таблица 1.2 - Аналитический контроль качества

Наименование показателя	Нормы для марки "Б"		
	Высший сорт	Первый сорт	Второй сорт
1. Массовая доля азота в пересчете на сухое вещество, %, не менее	46,2	46,2	46,2
2. Массовая доля биурета, %, не более	1,4	1,4	1,4
3. Массовая доля свободного аммиака, %, не более	не нормируется		
4. Массовая доля воды, %, не более: метод высушивания метод Фишера	0,3	0,3	0,3
	0,5	0,5	0,6
5. Рассыпчатость, %	100	100	100
6. Гранулометрический состав: - массовая доля гранул размером от 1 до 4 мм, %, не менее - массовая доля гранул размером от 2 до 4 мм, %, не менее - массовая доля гранул не менее 1 мм, %, не более - остаток на сите 6 мм, не более	94	94	94
	70	50	-
	3	5	5
	отсутствие		
7. Статическая прочность гранул, кгс/гранулу, не менее	0,7	0,5	0,3

1.3 История производства

Постройка завода выпускающего минеральные удобрения (аммиака и карбамида) около Тольятти началась в 1974 году по договору с американской компанией «Оксидентал Петролеум». Первая продукция завода «Тольяттиазот» выпущена в 1979 году.



Рисунок 3 - Общий вид ОАО «Тольяттиазот»

На предприятии работают 2 агрегата производства карбамида, каждый выпускает по 480 т. тон карбамида в год. В августе 1979 была получена первая продукция с агрегата №1, в мае 1980 – с агрегата №2

В конце 2007 года введено в работу производство карбамида-формальдегидного концентрата (продукта глубокой переработки метанола) производительностью 148 тыс. т. в год. Всё это вывело предприятие на лидирующие позиции в России по производству данного вида продукта, предназначенного для производства экологически чистой плиточной продукции: ДВП, МДФ, ДСП.



Рисунок 4 - Логотип ТольяттиАзота

Весной 2012 года «Тольяттиазот» объявил о масштабной модернизации производства. В частности, в бюджет предприятия на 2012 год заложены капитальные вложения в размере 11,78 млрд руб. При том, что чистая прибыль компании за 2011 год составила около 7,27 млрд руб., из которых 2,89 млрд были направлены на выплату дивидендов акционерам. Дальнейшая программа модернизации предусматривает реконструкцию либо замену

устаревших агрегатов — эффективность оборудования «Гольяттиазота» является самой низкой среди аналогичных предприятий в России и СНГ, примерно на 20 % уступая прямым конкурентам [55].

1.4 Понятие стриппинг и её использование

В последнее время очень широко начал применяться процесс стриппинга, который заключается в том, что разложение карбамата аммония в плаве после колонны синтеза ведут при давлении, близком к давлению на стадии синтеза, продувкой плава сжатым диоксидом углерода или сжатым газообразным аммиаком. В этих условиях карбамат аммония диссоциирует, т.к. при продувке плава диоксидом углерода резко снижается порциальное давление аммиака и нарушается равновесие процесса. Стриппинг - процесс позволяет: упростить технологическую схему, использовать тепло образования карбамата, снизить расходы энергии, сократить количество оборотной воды, поэтому является более экономичным. В азотной промышленности стриппинг-процесс применяется в агрегатах большой единичной мощности-340 и 490 тыс. т/год карбамида.

В данной работе рассматривается именно эта схема, так как имеет ряд преимуществ: использование тепла образования карбамата, более низкие расходные коэффициенты, меньшее количество выбрасываемого в атмосферу диоксида углерода, не связанного в карбамид, возврат в процесс непрореагировавших NH_3 и CO_2 и отсутствие необходимости в их сжатие, что может вызвать засорение и коррозию трубопровода. Также в данной схеме большое внимание уделяется глубокой очистке газов, выбрасываемых в атмосферу, от диоксида углерода и особенно от аммиака, а также очистке воздуха, выходящего из грануляционной башни, от пыли и очистке сточных вод до санитарных норм перед их сбросом. Все это значительно снижает загрязнение окружающей среды [43].

1.5 Реконструкция колонны дистилляции высокого давления

Эксплуатация нового аппарата будет осуществляться по аналогии с бывшим аппаратом, при этом температура в нижней части не должна превышать 204 °С

Новый стриппер должен пассивироваться кислородом, поэтому существующий реактор поз R – 1 модифицирован для разделения жидкого раствора карбамида и газов пассивации (содержащих кислород), подаваемые в нижнюю часть стриппера поз. 14 - E – 1 где, двигаясь снизу-вверх, покрывает оксидной пленкой внутреннюю поверхность аппарата, тем самым предохраняя её от коррозии.

Новый аппарат имеет большую площадь теплообмена (933,0 м² против 846,0 м²) за счет этого происходит более лучшая отгонка от непрореагирующих компонентов и уменьшается нагрузка на аппараты дистилляции 2 и 3 ступени. Стриппер имеет распределитель плава и патрубки с тангенциально расположенными боковыми отверстиями, служащими для создания равномерной пленки плава стенке трубки. При стекании плава по трубкам за счет тепло и массообмена с восходящими газами происходит отгонка непрореагирующих компонентов [48].

ГЛАВА 2. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ДИСТИЛЛЯЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАРБАМИДА

2.1 Характеристика сырья, полуфабрикатов и готовой продукции.

Аммиак и аммиачная вода - при нормальных условиях (атмосферном давлении и температуре 0 °С) аммиак представляет собой бесцветный газ с резким удушливым запахом, плотностью 0,771 кг/см³. При охлаждении до "минус" 33,5 °С газ превращается в бесцветную жидкость плотностью 682 кг/м³. Дальнейшее охлаждение жидкости до "минус" 77,8 °С приводит к её затвердеванию в виде кристаллов кубической формы [12].

Критическая температура, т.е. температура, выше которой аммиак, независимо от давления находится только в газообразном состоянии, равна 132,4 °С. Критическое давление, т.е. давление насыщенных паров аммиака при критической температуре равно 111,4 атм. В интервале температур между точкой сжижения при атмосферном давлении и критической существует линия равновесного состояния жидкости и газа, которая характеризуется следующей таблицей: [16].

Таблица 2.1 - Равновесия состояния жидкости и газа аммиака

Температура, °С	Давление паров над жидкостью, ата	Температура, °С	Давление паров над жидкостью, ата
- 33,5	1,00	+60	26,65
-30	1,21	+70	33,77
-20	1,94	+80	42,30
-10	2,97	+90	52,20
0	4,38	+100	64,00
+10	6,27	+110	77,40
+20	8,74	+120	93,00
+30	11,90	+130	110,60
+40	15,85	+132,4	115,18

Газообразный аммиак хорошо растворяется в воде с образованием аммиачной воды. При атмосферном давлении и температуре 20 °С в 1 литре воды растворяется до 700 литров газа. Со снижением температуры или увеличением давления растворимость повышается [13].

Аммиак является химически активным веществом, вступает в реакции присоединения, замещения и разложения, хорошо горит в атмосфере.

Газообразный аммиак образует с воздухом взрывоопасную смесь с пределами взрываемости 15-28 % об. Температура самовоспламенения в воздухе равна 650 °С [17].

Предельно-допустимая концентрация (ПДК) аммиака в воздухе производственных помещений – 20 мг/м³, порог восприятия человеком – 35 мг/м³. Концентрация более 100 мг/м³ вызывает раздражение глаз, верхних дыхательных путей, кашель, чихание, головную боль, боль в груди, покраснение кожи, потливость.

Концентрация 700 мг/м³ считается опасной для жизни, т.к. при этом наступает боль в ушах, сильные приступы кашля, спазмы голосовых связок, паралич дыхания, а затем удушье и судороги [24].

Жидкий аммиак и аммиачная вода при попадании на кожу вызывают химические ожоги. Такое же действие газообразного аммиака, т.к. он образует аммиачную воду, растворяясь во влаге, находящейся на коже. Попадание жидкого аммиака и аммиачной воды в глаза приводит к ожогу роговицы и потере зрения.

Средством защиты при концентрации аммиака в воздухе до 0,5 % об. (3900 мг/м³) является противогаз с коробкой марки “М” или “КД”. При более высокой концентрации – шланговые противогазы ПШ-1, ПШ-2 и прорезиненные костюмы [25].

На рабочем месте оператора синтеза применяется жидкий аммиак с давлением 162-240 кгс/см² и температурой 25-35 °С. Аммиак также входит в состав раствора УАС, карбамата аммония, карбамида, газов дистилляции.

Двуокись углерода (CO_2) - при нормальных условиях представляет собой бесцветный газ, не имеющий запаха, с кислым привкусом, плотностью $1,98 \text{ кг/м}^3$, что в 1,57 раза больше плотности воздуха. При увеличении давления до 35,5 ата и температуре $0 \text{ }^\circ\text{C}$ двуокись углерода превращается в жидкость, а при резком снижении давления до атмосферного жидкая углекислота переходит в твердое состояние в виде снегообразной массы, которая, испаряясь, переходит в газообразное состояние. Температура CO_2 при этом снижается до $-78,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Плавление твердой CO_2 происходит при давлении не менее 5,35 ата. Повышение давления до 100 ата приводит к значительному повышению температуры плавления до $-55 \text{ }^\circ\text{C}$. Критическая температура CO_2 $+31 \text{ }^\circ\text{C}$, давление $-75,4$ ата.

Растворимость газообразной CO_2 в воде при атмосферном давлении и температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ – 0,9 л на 1 л. воды. При понижении температуры растворимость несколько увеличивается ($1,71 \text{ л/л}$ при $0 \text{ }^\circ\text{C}$).

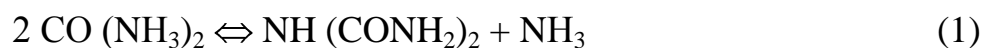
CO_2 участвует в реакциях присоединения, замещения, разложения. CO_2 пожаро-взрывобезопасна, нетоксична. ПДК – не установлена. При концентрации в воздухе до 3 % об. CO_2 вызывает раздражение верхних дыхательных путей, учащение сердцебиения, головную боль, кашель, потливость, иногда рвоту, обладает слабым наркотическим действием. При более высокой концентрации вызывает удушье, т.к. снижает концентрацию кислорода в воздухе за счёт вытеснения последнего.

Средства защиты: шланговые противогазы ПШ-1, ПШ-2.

На рабочем месте оператора синтеза применяется газообразная CO_2 с давлением $140\text{-}160 \text{ кгс/см}^2$ и температурой не более $135 \text{ }^\circ\text{C}$. CO_2 входит также в состав растворов УАС, карбамата аммония, карбамида, газов дистилляции.

Карбамид представляет собой бесцветные, не имеющие запаха кристаллы в форме длинных игл или ромбических призм. Плотность при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ – 1336 кг/м^3 [13].

Гранулированный карбамид, получаемый в производственных условиях, имеет белый, желтоватый или розоватый цвет и насыпную плотность 680-740 кг/м³. Карбамид обладает высокой гигроскопичностью, слёживаемостью, хорошо растворяется в воде и жидком аммиаке. Температура плавления чистого карбамида при атмосферном давлении равна 132,7 °С, водного раствора – зависит от концентрации и с её уменьшением значительно снижается. Промышленный способ получения карбамида основан на синтезе карбамата аммония из жидкого аммиака и газообразной двуокиси углерода с последующей дегидратацией карбамата аммония, в результате чего образуется плава карбамида, дистилляции, упаривания и грануляции полученного плава карбамида. Нагревание чистого карбамида под вакуумом приводит к его возгонке без разложения, при атмосферном давлении выше точки плавления – приводит к термическому разложению с образованием биурета:



Дальнейшее нагревание приводит к образованию других продуктов разложения. Нагревание водных растворов карбамида приводит к термическому разложению карбамида, а, кроме того, к гидролизу по реакции:



Наличие свободного аммиака в растворах карбамида сдерживает термическое разложение и гидролиз, поэтому преобладающая часть биурета образуется в стадии упаривания, где аммиак почти отсутствует [38].

В состав получаемых в узле синтеза и дистилляции высокого давления плавов карбамида входят вода, не превращённый в карбамид карбамат аммония, избыточный аммиак, аммиак и двуокись углерода, выделяющиеся при разложении карбамата аммония в стадии дистилляции, инертные газы. Получаемые и перерабатываемые в узле синтеза и дистилляции высокого давления плавы и растворы карбамида имеют следующие параметры:

Таблица 2.2 - Аналитический контроль

Стадия	Давление, кгс/см ²	Температура, °С	Карбамид % вес.	NH ₃ , % вес.	CO ₂ , % вес.	H ₂ O, % вес.
Плав в Е-1	140 - 160	175 - 189	н.м. 30	30 - 34	14 - 17	ост.
Раствор из Е-1	135 - 155	200 - 210	43 - 47	23 - 25	7,0	ост.

При попадании на кожу плавы и растворы карбамида вызывают сильные термические и химические ожоги, в глаза – ожог роговицы и потерю зрения. Средства защиты – те же, что применяются для защиты от аммиака [42].

2.2 Описание технологической схемы

Отделение синтеза карбамида и дистилляции высокого давления.

Сырьём для получения карбамида служат газообразная двуокись углерода и жидкий аммиак. Двуокись углерода (CO₂) из заводского коллектора подаётся в скруббер-охладитель поз.1, где охлаждается за счёт орошения трубопровода входа CO₂ и самого скруббера циркулирующей водой, подаваемой насосом поз.2 через холодильник циркуляционной воды поз.3. Охлаждение циркуляционной воды производится речной водой, подаваемой из общезаводского коллектора в трубную часть теплообменника. После скруббера-охладителя CO₂ с температурой не более 45 °С и давлением не ниже 200 мм. вод. ст. поступает во влагоотделитель MV-11. На входе во влагоотделитель через клапан FRC-38v в CO₂ подаётся технологический азот для обеспечения взрывобезопасности процесса. После влагоотделителя CO₂ направляется на всас компрессора К-1.

В CO₂ на всасе компрессора через клапан FRC-1v для предотвращения коррозии оборудования синтеза и дистилляции дозируется технологический воздух до содержания кислорода в CO₂ 0,52-0,6 % об, подаваемый из ресиверов 81-V-1А-Н станции сжатия и осушки воздуха.

Давление воздуха не менее 3,5 кгс/см² перед клапаном FRC-1v регулируется редукционным клапаном PCV-27v.

С нагнетания IV ступени компрессора К-1 CO₂ с давлением 140-168 кгс/см² и температурой до 135 °С через буфер MV-10, отсекающий клапан SD-1v подаётся в реактор R-1.

Регулирование расхода CO₂ в узел синтеза производится дистанционно:

- изменением степени закрытия клапана PRC-7v (при малой нагрузке),
- изменением скорости вращения ротора турбины ТК-1 в пределах 6800-7400 об/мин (при автоматическом регулировании клапаном FIC-21v),
- изменением скорости вращения турбины ТК-1 и степени закрытия клапана FIC-21v (при дистанционном управлении этим клапаном).

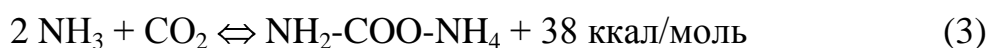
Жидкий аммиак из сборника V-1 с температурой 25-35 °С дожимающим насосом P-5A/B с давлением не менее 20 кгс/см² подаётся на всас плунжерных насосов P-1A/B/C.

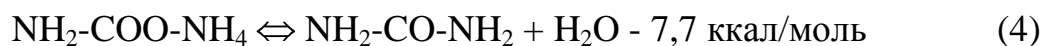
Насосами P-1A/B/C жидкий аммиак с давлением 160-240 кгс/см² подаётся к эжектору EJ-1, где он служит рабочим потоком для подачи карбамата аммония из сепаратора MV-1 в реактор R-1. Производительность насосов регулируется дистанционно или по месту изменением с помощью гидромолоты скорости вращения коленвала насосов P-1A/B/C.

Давление аммиака перед эжектором регулируется автоматически с помощью запорной иглы эжектора EJ-1v или изменением нагрузки насосов аммиака P-1A/B/C.

От эжектора EJ-1 смесь аммиака с карбаматом аммония вводится в нижнюю часть реактора R-1.

В реакторе при температуре 180-189 °С, давлении 140-164 кгс/см² и времени пребывания реакционной смеси около 45 минут происходит образование карбамата аммония с последующей его дегидратацией и образованием карбамида по реакциям:





Оптимальное мольное соотношение веществ, вступающих в реакцию:

$$\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = (3,2-3,6) : 1 : (0,5-0,7) \quad (5)$$

Степень конверсии CO_2 в карбамид составляет 60 %, что зависит от следующих факторов: давления; температуры; избытка аммиака, двуокиси углерода, воды; инертных газов и воды в исходном сырье.

Плав, содержащий карбамид, карбамат аммония, избыточный аммиак и воду с температурой 180-189 °С через клапан LRC-1v поступает в верхнюю часть отпарной колонны E-1, которая представляет собой вертикальный кожух отрубный теплообменник плёночного типа (каждая трубка теплообменника имеет специальную насадку для ввода плава по касательной к внутренней поверхности трубки: тангенциально направленные отверстия). При стекании плава по трубкам за счёт массообмена с восходящими газами и тепла пара среднего давления MS, подаваемого в кожух отпарной колонны, при температуре 190-204 °С происходит разложение карбамата аммония и отгонка CO_2 , аммиака и воды. Давление пара MS на входе в кожух регулируется автоматически клапаном PRC-29v в зависимости от температуры раствора карбамида в нижней части отпарной колонны. Уровень раствора в нижней части отпарной колонны регулируется клапаном LRC-2v. Раствор карбамида из отпарной колонны поступает в верхнюю часть колонны дистилляции среднего давления E-2. Конденсат из кожуха отпарной колонны сливается в конденсатоотводчик MV-4. Пар вторичного вскипания, выделяющийся из конденсата, возвращается в кожух отпарной колонны. Конденсат подаётся в качестве теплоносителя в подогреватель колонны дистилляции среднего давления E-2. Газы дистилляции из верхней части отпарной колонны с температурой 185-200 °С направляется в смеситель ME-1, где орошается раствором УАС, подаваемым насосом P-2A/B из промывной колонны C-1 через клапан LRC-14v. После смесителя газожидкостная смесь поступает в трубки 1-го конденсатора карбамата E-5A, затем 2-го – E-5B. В

трубках конденсаторов при температуре 155-165 °С происходит абсорбция газов в растворе УАС и их конденсация с образованием карбамата аммония.

Тепло абсорбции и конденсации используется для получения в кожухах конденсаторов насыщенного пара давлением 3,4-4,5 кгс/см². В качестве питательной воды используется конденсат из колонны дистилляции Е-2 или из сети парового конденсата среднего давления, направляемый в зону трубного пучка Е-5В, где происходит парообразование.

Неиспарившаяся часть конденсата переливается через перегородку, обеспечивающую постоянный уровень в зоне трубного пучка, и самотёком отводится в зону трубного пучка конденсатора Е-5А.

Образовавшийся в конденсаторах пар поступает в сеть пара низкого давления (LS). Неиспарившийся конденсат через перегородку и сливной штуцер конденсатора Е-5А отводится в сеть конденсата низкого давления (LW). Уровень после перегородки конденсатора Е-5А регулируется автоматически клапаном LRC-5vB.

Полученный в конденсаторах карбамат аммония направляется в сепаратор MV-1, отделяется от газов и с температурой 150-160 °С эжектором EJ-1 направляется в реактор R-1. На трубопроводе карбамата перед эжектором имеется отсекающий SD-2v. Регулирование уровня в сепараторе MV-1 осуществляется автоматически клапаном LRC-1v за счёт изменения перепада давления между реактором и сепаратором MV-1. При уменьшении перепада давления подача карбамата аммония в реактор увеличивается и наоборот.

Давление в сепараторе MV-1 (130-150 кгс/см²) регулируется автоматически сбросом газа, содержащего аммиак, СО₂, инерты через клапаны:

- а) PRC-1vA – в колонну дистилляции Е-2,
- б) PRC-1vB – на свечу ME-14 (открывается после полного открытия клапана PRC-1vA).

Трубопроводы подачи CO_2 , аммиака, УАС в узел синтеза оборудованы обратными клапанами. Кожух и трубное пространство отпарной колонны E-1, сепаратор MV-1, кожух конденсаторов E-5A/B имеют предохранительные клапаны. Конденсатоотводчик MV-4 и кожух конденсаторов E-5A/B имеют указательные стёкла для визуального контроля уровня. Реактор R-1, сепаратор MV-1, конденсаторы E-5A/B объединены системой дренажа, которая используется при опорожнении узла через трубопровод выхода раствора из отпарной колонны E-1 в колонну дистилляции E-2, из этой системы возможен сброс, кроме того, в дренажный бак V-6 или в канализацию. Для разогрева и подъёма давления имеется пусковая линия, по которой аммиак с нагнетания насосов P-1A/B/C подаётся в трубопровод плава перед клапаном LRC-1v. Линия снабжена рубашкой, в которую подаётся пар. Трубопроводы карбамата (от конденсатора E-5A до сепаратора MV-1 и от сепаратора до эжектора EJ-1) также имеют рубашки, в которые подаётся пар [42]. (см. приложение 1)

2.3 Описание и характеристика технологического оборудования.

Отпарная колонна E-1 - вертикальный кожухотрубный теплообменный аппарат плёночного типа. Предназначен для разложения карбамата аммония и отпарки аммиака, паров воды, CO_2 . Отпарная колонна разделена на три части: верхнюю, среднюю, нижнюю. В верхней части имеются штуцеры ввода плава и выхода газа; штуцер ввода плава соединён с распределителем. В нижней части имеется штуцер выхода плава. В среднюю часть (межтрубное пространство) врезаны штуцера для подачи пара среднего давления MS, для ввода пара вторичного вскипания из конденсатоотводчика, штуцер вывода конденсата и штуцер для предохранительного клапана.

Поверхность теплообмена - 933,0 м²

Масса аппарата – 78500 кг

Диаметр корпуса аппарата – 1950 мм

Диаметр верха и низа аппарата – 2156 мм
Высота аппарата – 11272 мм;
Диаметр трубок – 26,5 x 2,0 мм;
Длина трубок – 5500 мм
Материал трубок – нерж. Сталь 20Х25Н20С2
Трубное пространство:
Давление рабочее – 148,0-150,0 кгс/см²
Температура рабочая 192-204 °С
Объем 15,2 м³
Материал штуцеров и деталей – нерж сталь 12МХ
Межтубное пространство
Давление рабочее 22,7-23 кгс/см²
Температура рабочая 219 °С
Объем 8,4 м³
Материал деталей – низколегированная сталь 16 ГС
Материал штуцеров - низколегированная сталь 17 ГС
Длина трубок – 7400 мм;
Температура рабочая – 185-210 °С (трубное пространство).

Реактор R-1 – вертикальный цилиндрический аппарат колонного типа. Предназначен для получения плава карбамида. В нижней части имеются два штуцера для ввода в реактор CO₂ и смеси аммиака с карбаматом. вывод плава производится из верхней части по внутреннему трубопроводу, выходящему через корпус в средней части. Корпус реактора выполнен из углеродистой стали с толщиной стенки 95 мм и футерован двумя слоями из нержавеющей стали толщиной 5 и 8 мм.

В реакторе смонтированы 14 сетчатых тарелок.

Высота реактора – 38500 мм;
Диаметр реактора – 2305 мм;
Объем реактора – 163,8 м³;

Давление рабочее – 140-160 кгс/см²;

Температура рабочая – 170-189 °С.

Конденсаторы карбамата Е-5А/В - горизонтальные кожух отрубные теплообменники с U-образными трубками. Предназначены для конденсации газообразных NH₃, CO₂, паров воды с образованием карбамата аммония. Выполнены из углеродистой стали. Трубное пространство футеровано нержавеющей сталью, трубки из нержавеющей стали.

Длина – 16450 мм.

Диаметр – 2100 мм.

Объем по продукту – 5,5 м³.

Объем корпуса – 40 м³.

Длина трубок – 12620 мм.

Число трубок – 960 шт.

Поверхность теплообмена – 1500 м².

Температура рабочая: трубное пространство – 155-170 °С.

межтрубное пространство – 145-152 °С.

Давление рабочее: трубное пространство – 140-150 кгс/см².

межтрубное пространство – 3,3-4,5 кгс/см².

Смеситель МЕ-1 - пустотелый горизонтальный аппарат, выполнен в виде участка трубы, смонтированной на фланце входа в конденсатор карбамата Е-5А.

Диаметр – 500 мм.

Длина – 1612 мм.

Пароохладитель МЕ-11 – изготовлен в виде трубы из углеродистой стали. Ввод пара в пароохладитель происходит через сопло, имеются три форсунки на входе питательной воды.

Диаметр – 600 мм.

Длина – 4000 мм.

Давление рабочее – 24-27 кгс/см².

Температура рабочая – 225-230 °С.

Эжектор карбамата EJ-1 – предназначен для рециркуляции карбамата в реактор. Для предотвращения кристаллизации карбамата эжектор снабжён рубашкой, обогреваемой паром LS.

Рабочий поток – жидкий аммиак, эжектируемый поток – раствор карбамата аммония. Производительность эжектора – 123-147,6 т/час при расходе аммиака 48,2-57,7 т/час, длина иглы эжектора – 541 мм.

Диаметр сужающего сопла, установленного в месте иглы эжектора – 8 мм.

Сепаратор высокого давления MV-1 – вертикальный цилиндрический аппарат со сферическим днищем и крышкой сверху. Предназначен для отделения карбамата аммония от не сконденсировавшихся и инертных газов. Корпус – из углеродистой стали толщиной 73 мм, футерован нержавеющей сталью толщиной 7 мм.

Высота – 5414 мм.

Диаметр – 1670 мм.

Объём – 9,5 м³.

Давление рабочее - 130-150 кгс/см².

Температура рабочая – 150-160 °С.

Конденсатоотводчик MV-4 – вертикальный цилиндрический аппарат. Предназначен для разделения конденсата и пара.

Высота – 3560 мм.

Диаметр – 1000 мм.

Объём – 1,91 м.

Буфер CO₂ MV-10 – вертикальный цилиндрический аппарат с верхним днищем сферического типа и крышкой внизу. Предназначен для сглаживания пульсации давления и расхода CO₂ перед подачей его в узел синтеза. Корпус аппарата выполнен из углеродистой стали. Внутри футерован нержавеющей сталью толщиной 8 мм.

Высота – 3157 мм.

Диаметр – 800 мм.

Объём – 1,16 м³.

Давление рабочее – 140-167 кгс/см².

Температура рабочая – не более 135 °С [42].

2.4 Материальный баланс

Таблица 2.3 - Материальный баланс старого аппарата

	Вход в Е-1		Выход с Е-1 (газ)		Выход Е-1 (Плав)	
	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%
NH ₃	71940	34.80	42878	55.86	29062	22.36
CO ₂	31311	15.14	24517	31.93	6794	5.00
CO(NH ₂) ₂	62770	30.36			62770	48.28
H ₂ O	40325	19.50	7290	11.67	41135	30.46
N ₂	330	0.16	330	0.43		
O ₂	82	0.04	82	0.11		
Всего	206758	100	75097	100	139761	100

Таблица 2.4 - Материальный баланс нового аппарата

	Вход в Е-1		Выход с Е-1 (газ)		Выход Е-1 (Плав)	
	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%
NH ₃	71940	34.80	43376	56.48	28564	21.98
CO ₂	31311	15.14	24812	32.31	6499	5.00
CO(NH ₂) ₂	62770	30.36			62770	48.29
H ₂ O	40325	19.50	8190	10.67	32135	24.73
N ₂	330	0.16	330	0.43		
O ₂	82	0.04	82	0.11		
Всего	206758	100	76790	100	129968	100

Как видно из данных таблиц модернизация позволила добиться более качественной отгонки непрореагирующих компонентов.

2.5 Тепловой баланс колонны

Температура входящего потока = 183 °С

Температура выхода с Е-1 (газ) = 186 °С

Температура выхода с Е-1 (плав) = 203 °С

Уравнение теплового баланса для теплообменного аппарата имеет вид:

$$Q_{\text{общ}} = Q + \Delta Q \quad (6)$$

где: $Q_{\text{общ}}$ - количество теплоты в единицу времени, отданное греющим теплоносителем;

Q - количество теплоты в единицу времени, воспринятое нагреваемым теплоносителем;

ΔQ - потери теплоты в окружающую среду.

$$\Delta Q = 3\%$$

Рассчитаем количество теплоты для каждого составляющего смеси по формуле

$$Q = G_1 \times c_{\text{ср}} \times t_1' - t_1'' = G_2 \times c_{\text{ср}} \times t_2' - t_2'' \quad (7)$$

Найдем среднюю теплоёмкость $C_{\text{ср}}$ для CO NH_2 2 при 203 °С

$$C_{\text{ср}}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)^{203^\circ\text{C}} = \frac{C_{183^\circ\text{C}} + C_{203^\circ\text{C}}}{2} = \frac{2362 + 2378}{2} = 2370 \text{ Дж}/(\text{кг} \times \text{K})$$

$$Q_{\text{CO NH}_2 2}^{203^\circ\text{C}} = \frac{62770 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{3600} \times 2370 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \times \text{K}} \times 20^\circ\text{C} = 826471.66 \text{ Дж}/\text{с}$$

Найдем среднюю теплоёмкость $C_{\text{ср}}$ для (NH_3) при 186 °С

$$C_{\text{ср}}(\text{NH}_3)^{186^\circ\text{C}} = \frac{C_{183^\circ\text{C}} + C_{186^\circ\text{C}}}{2} = \frac{2037 + 2039}{2} = 2038 \text{ Дж}/(\text{кг} * ^\circ\text{C})$$

$$Q_{(\text{NH}_3)}^{186^\circ\text{C} \cdot 3^\circ\text{C}} = \frac{43376 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{3600} \times 2038 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \times \text{K}} \times 3^\circ\text{C} = 73666.9 \text{ Дж}/\text{с}$$

Найдем среднюю теплоёмкость $C_{\text{ср}}$ для (NH_3) при 203 °С

$$C_{\text{ср}} (\text{NH}_3)^{203^\circ\text{C}} = \frac{C_{183^\circ\text{C}} + C_{203^\circ\text{C}}}{2} = \frac{2037 + 2043}{2} = 2040 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$$

$$Q (\text{NH}_3)^{203^\circ\text{C}} \text{ } 3^\circ\text{C} = \frac{28567 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{3600} \times 2040 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{K}} \times 20^\circ\text{C} = 323759.3 \text{ Дж/с}$$

Найдем среднюю теплоёмкость $C_{\text{ср}}$ для (CO_2) при 186°C

$$C_{\text{ср}} (\text{CO}_2)^{186^\circ\text{C}} = \frac{C_{183^\circ\text{C}} + C_{186^\circ\text{C}}}{2} = \frac{236 + 237}{2} = 236.5 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$$

$$Q (\text{CO}_2)^{186^\circ\text{C}} \text{ } 3^\circ\text{C} = \frac{24812 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{3600} \times 236.5 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{K}} \times 3^\circ\text{C} = 4890.0 \text{ Дж/с}$$

Найдем среднюю теплоёмкость $C_{\text{ср}}$ для (CO_2) при 203°C

$$C_{\text{ср}} (\text{CO}_2)^{203^\circ\text{C}} = \frac{C_{183^\circ\text{C}} + C_{203^\circ\text{C}}}{2} = \frac{236 + 240}{2} = 238 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$$

$$Q (\text{CO}_2)^{203^\circ\text{C}} \text{ } 3^\circ\text{C} = \frac{6499 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{3600} \times 238 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{K}} \times 20^\circ\text{C} = 8593.1 \text{ Дж/с}$$

Найдем среднюю теплоёмкость $C_{\text{ср}}$ для (H_2O) при 186°C

$$C_{\text{ср}} (\text{H}_2\text{O})^{186^\circ\text{C}} = \frac{C_{183^\circ\text{C}} + C_{186^\circ\text{C}}}{2} = \frac{2323 + 2325}{2} = 2324 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$$

$$Q (\text{H}_2\text{O})^{186^\circ\text{C}} \text{ } 3^\circ\text{C} = \frac{8190 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{3600} \times 2324 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{K}} \times 3^\circ\text{C} = 15861.3 \text{ Дж/с}$$

Найдем среднюю теплоёмкость $C_{\text{ср}}$ для (H_2O) при 203°C

$$C_{\text{ср}} (\text{H}_2\text{O})^{203^\circ\text{C}} = \frac{C_{183^\circ\text{C}} + C_{203^\circ\text{C}}}{2} = \frac{2443 + 2449}{2} = 2446 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$$

$$Q (\text{H}_2\text{O})^{203^\circ\text{C}} \text{ } 3^\circ\text{C} = \frac{32141 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{3600} \times 2446 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{K}} \times 20^\circ\text{C} = 436760,4 \text{ Дж/с}$$

Найдем среднюю теплоёмкость $C_{\text{ср}}$ для (N_2) при 186°C

$$C_{\text{ср}} (\text{N}_2)^{186^\circ\text{C}} = \frac{C_{183^\circ\text{C}} + C_{186^\circ\text{C}}}{2} = \frac{1011,5 + 4012,5}{2} = 1012 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$$

$$Q (\text{N}_2)^{186^\circ\text{C}} \text{ } 3^\circ\text{C} = \frac{330 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{3600} \times 1012 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{K}} \times 3^\circ\text{C} = 278.3 \text{ Дж/с}$$

Найдем среднюю теплоёмкость $C_{\text{ср}}$ для (N_2) при 186°C

$$C_{\text{ср}}(\text{O}_2)^{186^\circ\text{C}} = \frac{C_{183^\circ\text{C}} + C_{186^\circ\text{C}}}{2} = \frac{919.5 + 920.5}{2} = 920 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$$

$$Q(\text{O}_2)^{186^\circ\text{C}} \cdot 3^\circ\text{C} = \frac{82 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{3600} \times 920 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{K}} \times 3^\circ\text{C} = 62.6 \text{ Дж}/\text{с}$$

$$Q = Q_{\text{CO}} + Q_{\text{NH}_2} \cdot 2^{203} + Q(\text{NH}_3)^{186^\circ\text{C}} + Q(\text{NH}_3)^{203^\circ\text{C}} + Q(\text{CO}_2)^{186^\circ\text{C}} +$$

$$+ Q(\text{CO}_2)^{203^\circ\text{C}} + Q(\text{H}_2\text{O})^{186^\circ\text{C}} + Q(\text{H}_2\text{O})^{203^\circ\text{C}} + Q(\text{N}_2)^{186^\circ\text{C}} + Q(\text{O}_2)^{186^\circ\text{C}}$$

$$Q = 826471.6 \text{ Дж}/\text{с} + 73666.9 \text{ Дж}/\text{с} + 323759.3 \text{ Дж}/\text{с} + 4890.0 \text{ Дж}/\text{с} +$$

$$8593.1 \text{ Дж}/\text{с} + 15861.3 \text{ Дж}/\text{с} + 436760,4 \text{ Дж}/\text{с} + 278.3 \text{ Дж}/\text{с} + 62.6 \text{ Дж}/\text{с} =$$

$$1690343.5 \text{ Дж}/\text{с}$$

$$Q_{\text{общ}} = 1690343.5 \text{ Дж}/\text{с} + 50710.3 \text{ Дж}/\text{с} = 1741053,8 \text{ Дж}/\text{с}$$

Найдем среднюю теплоёмкость $C_{\text{ср}}$ для насыщенного водяного пара (H_2O) при $t = 230^\circ\text{C}$

$$C_{\text{ср}}(\text{H}_2\text{O})^{230^\circ\text{C}} = \frac{C_{230^\circ\text{C}} + C_{205^\circ\text{C}}}{2} = \frac{3873 + 3879}{2} = 3876 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$$

Найдем какое количество энергии необходимо для нагрева смеси:

$$Q_{\text{пара}} = \frac{65000 \text{ кг}/\text{ч}}{3600} \times 3876 \frac{\text{Дж}}{\text{с}} \times 25 = 1749583.4 \text{ Дж}/\text{с} [42] [44]$$

Запишем показание теплового баланса в таблицу 2.5

Таблица 2.5 - Тепловой баланс

Тепловой баланс			
Приход		Расход	
Компоненты	Дж	Компоненты	Дж
Тепло с теплоносителем - паром	1749583.4	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2^{203^\circ\text{C}}$	826471.66
		$\text{NH}_3^{186^\circ\text{C}}$	73666.9
		$\text{NH}_3^{203^\circ\text{C}}$	323759.3
		$\text{CO}_2^{186^\circ\text{C}}$	4890.0
		$\text{CO}_2^{203^\circ\text{C}}$	8593.1
		$\text{H}_2\text{O}^{186^\circ\text{C}}$	15861.3
		$\text{H}_2\text{O}^{203^\circ\text{C}}$	436760,4
		$\text{N}_2^{186^\circ\text{C}}$	278.3
		$\text{O}_2^{186^\circ\text{C}}$	62.6
		Теплопотери	50710.3
Итого	1749583.4		1741053,8

2.6 Определение интенсивности процессов теплообмена

В качестве расчета коэффициентов теплопередачи положены критериальные данные, полученные в результате обработки различных лабораторных исследований и их обобщения этих данных.

2.6.1 Расчет интенсивности теплоотдачи со стороны греющего теплоносителя

По среднему показанию температуры t_1 определяются величина физических свойств греющего теплоносителя.

$\rho_1 = 950.98 \text{ кг/м}^3$ - плотность;

$\nu_1 = 0.2720 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ - кинематический коэффициент вязкости;

$\lambda_1 = 68,6 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ - коэффициент теплопроводности;

$Pr_1 = 1.62$ - критерий Прандтля.

В первом приближении температура стенки:

$$t_{(ст)} = \frac{t_1 + t_2}{2} \quad (8)$$
$$t_{(ст)} = \frac{230 + 183}{2} = 206,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

По $t_{ст}$ определяется критерий Прандтля $Pr_1 = 1,7$

Среднюю скорость движения теплоносителя в межтрубном пространстве рекомендуется предварительно принимать в пределах

$$\omega_1 = 1 - 3 \text{ м/с}$$

Критерий Рейнольдса для греющего теплоносителя:

$$Re_1 = \frac{\omega_1 \cdot d_B}{\nu_1} \quad (9)$$
$$Re_1 = \frac{2 \times 26,5 \times 10^{-3}}{0.2719 \times 10^{-6}} = 297904$$

В результате сравнения данного значения Re_1 с критическим числом

$Re_{кр} = 2300$ устанавливаем, что режим течения жидкости турбулентный и мы выбираем критериальное уравнение для расчета числа Нуссельта. Интенсивность теплоотдачи в трубках зависит от режима движения.

При турбулентном течения жидкости ($Re_1 \geq 2300$) и каналах число Нуссельта определяется по критериальной зависимости:

$$Nu_1 = 0.027 \cdot Re_1^{0.8} \cdot Pr_1^{0.4} \cdot \frac{Pr_1}{Pr_{ст}}^{0.25} \quad (10)$$

$$Nu_1 = 0,027 \cdot 277904^{0.8} \cdot 1,6^{0.4} \cdot \frac{1,6}{1,73}^{0.25} = 587,15$$

Определяющий размер – внутренний диаметр трубы, определяющая температура – средняя температура теплоносителя. [37]

Коэффициент теплоотдачи от горячего теплоносителя к стенке трубы:

$$\alpha_1 = \frac{Nu_1 \lambda_1}{d_B} \quad (11)$$

$$\alpha_1 = \frac{587,15 \cdot 68,5 \cdot 10^{-2}}{20 \cdot 10^{-3}} = 19904,4 \text{ Вт м}^3 \cdot \text{К}$$

2.6.2 Расчет интенсивности теплоотдачи со стороны нагреваемого теплоносителя

По среднему значению температуры t_2 определяются значения свойств нагреваемого теплоносителя.

$\rho_2 = 963.55 \text{ кг м}^3$ - плотность; ν_2 - кинематический коэффициент;

$\lambda_2 = 68,075 \cdot 10^{-2} \text{ Вт м} \cdot \text{К}$ - коэффициент теплопроводности;

$Pr_2 = 1.9$ - критерий Прандтля.

Среднюю скорость движения теплоносителя в межтрубном пространстве рекомендуется предварительно принимать в пределах

$$\omega_2 = 1 - 2 \text{ м/с}$$

Число Рейнольдса для потока холодного теплоносителя:

$$Re_2 = \frac{\omega_2 \cdot d_H}{\nu_2} \quad (12)$$

$$Re_2 = \frac{2 \cdot 27 \cdot 10^{-3}}{0.325 \cdot 10^{-6}} = 166154$$

В результате сравнения вычисленного значения Re_2 с критическим числом $Re_{кр} = 1000$ выбираем критериальное уравнение, по которому подсчитываем число Нуссельта. При движении теплоносителя в межтрубном пространстве коэффициент теплоотдачи рассчитывается по уравнению: при $Re_2 \geq 1000$

$$Nu_2 = 0.24 \cdot Re_2^{0.6} \cdot Pr_2^{0.36} \cdot \frac{Pr_2}{Pr_{ст}}^{0.25} \quad (13)$$

$$Nu_2 = 0,24 \cdot 166154^{0,6} \cdot 1,9^{0,36} \cdot \frac{1,9}{1,73}^{0,25} = 431,3$$

За определяющий геометрический размер принимают наружный диаметр теплообменных труб. [37]

Коэффициент теплопередачи от стенок трубного пучка к нагреваемому теплоносителю:

$$\alpha_2 = \frac{Nu_2 \cdot \lambda_2}{d_H} \quad (14)$$

$$\alpha_2 = \frac{418,6 \cdot 68,075 \cdot 10^{-2}}{27 \cdot 10^{-3}} = 10875,6 \text{ Вт } \cdot \text{ м}^2 \cdot \text{ К}$$

2.7 Определение числа труб в теплообменнике

Определяем число труб в теплообменнике:

$$n = \frac{F_c}{\pi \times d_h \times L_c} \quad (15)$$

$$n = \frac{1694}{3.14 \times 0.027 \times 7.4} = 2700 \text{ шт}$$

где F_c - общая площадь поверхности теплообмена стандартного кожух трубчатого теплообменника

L_c - длина труб теплообменника.

По данным условиям трубы по сечению трубной решетки расположены по вершинам треугольников. Количество данных трубок, расположенных по краям шестиугольника:

$$a = \frac{2 \cdot \frac{n-1}{3} + 0.25 - 1}{2} \quad (16)$$

$$a = \frac{2 \cdot \frac{2700-1}{3} + 0.25 - 1}{2} \approx 900 \text{ шт.}$$

Количество трубок, размещенных по диагонали шестиугольника:

$$b = 2 \cdot a + 1 \quad (17)$$

$$b = 2 \cdot 900 + 1 = 1801 \text{ шт.}$$

Число рядов крайних труб, в межтрубном пространстве, приблизительно возможно считать равным $0,5b$:

$$m = \frac{n-1}{3} + 0.25 \approx \frac{\bar{n}}{3} = \frac{2700}{3} \approx 300 \text{ шт}$$

Для стандартных труб с наружным диаметром равным 26,5 мм, расположенных по вершинам равносторонних треугольников, принимаем шаг между трубами:

$$t = 1.3 \div 1.6 \cdot d_H \quad (18)$$

$$t = 1.3 \cdot 26,5 = 34,5 \text{ мм}$$

Внутренний диаметр кожуха теплообменника:

$$D_B = 1,1 \cdot \frac{\bar{n}}{\Psi} \quad (19)$$

$$D_B = 1,1 \cdot 34,5 \cdot \frac{2664}{0,8} = 1780 \text{ мм}$$

где $\Psi = 0,8 \div 0,9$ - коэффициент заполнения трубной решетки. [22] [34]

2.8 Гидравлический расчет теплообменника.

Целью данного гидравлического расчета есть определение величины потери давления теплоносителей при их прохождении через теплообменный кожух отрубный аппарат. Гидравлические потери при движении жидкости в трубах теплообменника определяется по выражению:

$$\Delta P_1 = \Delta P_{TP1} + \Delta P_{M1} \quad (20)$$

где ΔP_{TP1} - гидравлическое сопротивление трения,

ΔP_{M1} - потери давления, обусловленные присутствием местных сопротивлений, складываются из сопротивлений, образующихся в связи с уменьшением площади потока, обтекания препятствий.

Гидравлическое сопротивление трения:

$$\Delta P_{TP1} = \lambda \cdot \frac{L_c}{d_B} \cdot \frac{\omega_1^2 \cdot p_1}{2} \cdot z \quad (21)$$

$$\Delta P_{TP1} = 0.0623 \cdot \frac{3}{20 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{3^2 \cdot 950.98}{2} \cdot 2 = 76942.8 \text{ Па}$$

где λ - коэффициент трения,

z - число ходов теплоносителя по межтрубному пространству, $z=2$.

Коэффициент данного трения определяется по формуле:

$$\lambda = 0.25 \lg \frac{e}{3.7} + \frac{6.81}{Re_1}^{0.9} \quad (22)$$

$$\lambda = \lg \frac{0.0096}{3.7} + \frac{6.81}{231702}^{0.9} = 0.0623$$

где $e = \frac{\Delta}{d_B} = \frac{0.2}{21} = 0.0096$ - относительная шероховатость труб,

Δ - высота шероховатостей (принимается равной 0,02).

Потери давления, обусловленные наличием сопротивлений:

$$\Delta P_{M1} = \xi_{M1} \times \frac{\omega_1^2 \times p_1}{2} \quad (23)$$

$$\Delta P_{M1} = 18,5 \times \frac{3^2 \times 950,98}{2} = 79119,1 \text{ Па}$$

где ξ_{M1} - сумма всех коэффициентов сопротивлений трубного пространства:

$$\xi_{M1} = \xi_{ВХ} + z \times \xi_{ВХ\text{ тр}} + \xi_{ВЫХ\text{ тр}} + \xi_{ПОВ} + z - 1 + \xi_{ВЫХ\text{ К}} \quad (24)$$

$$\xi_{M1} = 1,5 + 4 \times 1 + 1 + 2,5 \times 4 - 1 + 1,5 = 18,5$$

где $\xi_{ВХ} = 1,5$ и $\xi_{ВЫХ\text{ К}} = 1,5$ - коэффициенты сопротивлений входной и выходной камер

$\xi_{ВХ\text{ тр}} = 1$ и $\xi_{ВЫХ\text{ тр}} = 1$ - коэффициенты сопротивлений входа в трубы и выхода из них.

$\xi_{ПОВ} = 1,5$ - коэффициент сопротивления поворота между ходами

Величина потерь давления теплоносителя в теплообменном кожух трубчатом аппарате:

$$\Delta P_1 = \Delta P_{\text{тр}1} + \Delta P_{M1} \quad (25)$$

$$\Delta P_1 = 152346,9 + 79119,1 = 231466 \text{ Па} = 0,23 \text{ МПа}$$

Величина потерь давления теплоносителя в межтрубном пространстве кожух трубчатого теплообменника:

$$\Delta P_2 = \xi_{M2} \times \frac{\omega_2^2 \times p_2}{2} \quad (26)$$

$$\Delta P_2 = 29,5 \times \frac{2,0^2 \times 963,55}{2} = 56849,4 \text{ Па} = 0,05 \text{ МПа}$$

где ξ_{M2} - сумма коэффициентов сопротивлений межтрубного пространства теплообменного аппарата:

$$\xi_{M2} = \xi_{ВХ} + \xi_{\text{тр}} \times x + 1 + \xi_{ВЫХ} + \xi_{\text{сегм}} \times x \quad (27)$$

$$\xi_{M2} = 1,5 + 4,1 \times 4 + 1 + 1,5 + 1,5 \times 4 = 29,5$$

где $\xi_{ВХ} = 1,4$ и $\xi_{ВЫХ} = 1,4$ - коэффициенты сопротивления входа и выхода жидкости

$\xi_{\text{сегм}} = 1,5$ - коэффициент, определяющий поворот через сегментную перегородку

$x=2$ - число сегментных перегородок

$$\xi_{\text{тр}} \approx \frac{3 \times \overline{n}^3}{Re_2^{0.2}} \quad (28)$$

$$\xi_{\text{тр}} \approx \frac{3 \times \overline{666}^3}{153846^{0.2}} \approx 3.1$$

$\xi_{\text{тр}}$ - коэффициент сопротивления пучка труб [34]

2.9 Механический расчет элементов конструкции теплообменного аппарата

Конструктивный расчет механического оборудования обеспечивает надежность и крепость элементов в процессе всей эксплуатации аппарата. Для цилиндрических кожух трубчатого теплообменного аппарата рассчитываются следующие элементы конструкции аппарата: толщины стенок аппарата, крышек и днищ; трубных досок; фланцевых соединений.

В качестве материала корпуса аппарата используем сталь марки 12МХ. При выполнении расчета аппарата за нормативное допускаемое напряжение σ^* принимается наименьшее из двух напряжений σ_1^* и σ_2^* :

$$\sigma_2^* = \frac{\sigma_m}{1.4} \quad (29)$$

$$\sigma_2^* = \frac{300}{1.4} = 214,3 \text{ МПа.}$$

где σ_B и σ_T – значения предела прочности и предела текучести при расчетной температуре, МПа.

Расчет корпуса аппарата теплообменника. Толщина стенки аппарата S цилиндрической формы, работающего под избыточным давлением P , определяется по формуле:

$$S = \frac{D_H \times P}{2 \times \varphi \times \sigma} + C \quad (30)$$

Величину прибавки C суммируют из трех поправок:

$$C = C_1 + C_2 + C_3$$

C_1 – прибавка на коррозию, исходя из условий разъединения материала стенки и срока службы аппарата, м;

C_2 – прибавка на эрозию, если таковая имеет место при работе аппарата, м;

C_3 - прибавка на минусовый допуск по толщине листа, из которого изготовлен корпус, м.

Величина прибавки C принимаю 3 мм;

φ - коэффициент прочности сварного шва, $\varphi = 0,98$;

$D_{вн} = 1850$ мм – внутренний диаметр корпуса;

$P_{изб} = 16.5$ МПа;

$$S = \frac{1.85 \times 16.5}{2 \times 0.65 \times 200} + 0.003 = 0.076 \text{ м}$$

Принимаем стандартную толщину корпуса стенки $S = 80$ мм. [3] [4]

Во всех случаях принятая толщина стенки подлежит обязательной контрольной проверке на напряжение в ней $\sigma_{и}$ при гидравлическом испытании корпуса аппарата:

$$\sigma_{в} = \frac{D_{ai} + S - C}{2 \times S - C} \times \frac{P_e}{\varphi} \leq \frac{\sigma_0}{1,1} \quad (31)$$

$$\sigma_{в} = \frac{0,5 + 0,100 - 0,003}{2 \times 0,100 - 0,003} \times \frac{1,65}{0,98} = 242,6 \text{ Па} < \frac{300}{1,1} = 272,7 \text{ Па} [7]$$

2.9.1 Расчет днищ и крышек

Все элементы конструкции аппарата изготавливаются из того же материала, что и корпус аппарата. В новом теплообменном аппарате используется эллиптическое днище с отбортовкой для обеспечения качественной сварки с корпусом и крышкой.

Расчетная толщина стенки крышки аппарата, с внутренним давлением, определяется:

$$S = \frac{D_{н} \times D}{4 \times \sigma^* \times k \times \varphi - P_A} \times \frac{D_{н}}{2 \times h} + N \quad (32)$$

$$S = \frac{1.950 \times 0.7}{4 \times 200 \times 0.7 \times 0.98 - 0.7} \times \frac{1.950}{2 \times 0.4875} + 0.003 = 0.076 \text{ м}$$

$h_B = 0,25 \cdot 1,950 = 0,4875$ м - высота выпуклой части крышки, м;

k – коэффициент,

$$k = 1 - \frac{d}{D_H} \quad (33)$$

$$k = 1 - \frac{0,15}{0,5} = 0,7$$

где: d - наибольший диаметр неукрепленного отверстия в крышке;

φ - коэффициент прочности сварного шва, $\varphi = 0.98$;

C - прибавка на коррозию, м.

Принятая толщина $S=86$ мм стенки крышки аппарата подлежит обязательной контрольной проверке на допустимые напряжённости при гидравлическом испытании:

$$\sigma_{и} = \frac{D^2 + 2 \times h_B \times S - C \times P_{и}}{8 \times k \times \varphi \times h_B \times S - C} \quad (34)$$

$$\sigma_{и} = \frac{1850^2 + 2 \times 0.45 \times (0.100 - 0.003) \times 16.5}{8 \times 0.7 \times 0.98 \times 0.45(0.100 - 0.003)} = 194 \leq \frac{300}{1.4} = 214,3 \text{ МПа}$$

Расчетная толщина стенки днища аппарата, с внутренним давлением, определяется:

$$S = \frac{D_H \times D}{4 \times \sigma^* \times k \times \varphi - P_A} \times \frac{D_H}{2 \times h_a} + N \quad (35)$$

$$S = \frac{0.45 \times 0.7}{4 \times 136 \times 1 \times 0.65 \times 16.5} \times \frac{0.45}{2 \times 0.4} + 0.003 = 0.078 \text{ м}$$

$h_B = 0,4875$ м - высота выпуклой части днища аппарата, м;

k – коэффициент, $k = 1$,

φ - коэффициент прочности сварного шва, $\varphi = 0,98$;

S – прибавка на коррозию, м.

Принятая толщина $S=86$ мм стенки днища аппарата подлежит контролю напряжённости при гидравлическом испытании:

$$\sigma_{и} = \frac{D^2 + 2 \times h_B \times S - C \times P_{и}}{8 \times k \times \varphi \times h_B \times S - C} \quad (36)$$

$$\sigma_{и} = \frac{1850^2 + 2 \times 0.45 \times 0.100 - 0.003 \times 16.5}{8 \times 0.7 \times 0.65 \times 0.45 \times 0.100 - 0.003} = 194 \leq \frac{300}{1.5} = 214,3 \text{ МПа [5].}$$

2.9.2 Расчет трубных решеток

Для теплообменных кожух трубчатых аппаратов цилиндрического типа, жесткой конструкции толщина решетки, определяется по выражению:

$$S_p = DC \frac{\overline{KP(D^2 - Nd^2)}}{\sigma^* \varphi} + K \quad (37)$$

где $K = 0,164$ – конструктивный коэффициент;

P – разница давлений по разным сторонам доски, Па, и принимается равному наибольшему из избыточных давлений: $P = 16,5$ МПа;

Коэффициент ослабления доски отверстиями φ определяется по формуле:

$$\varphi = \frac{k_a - d_i}{k_a} \quad (38)$$

k_a - минимальный шаг между отверстиями.

$$\varphi = \frac{0.018 - 0.0144}{0.0144} = 0.2 \text{ м. [20]}$$

2.9.3 Расчет укрепления отверстий

Неукрепленными отверстия-это отверстия под развальцовку, под резьбу, а также отверстия, уплотненные лазовыми лючками или другими элементами конструкции, но не имеющих собственных укреплений по контуру.

Наибольший диаметр, м, неукрепленных отверстий аппаратов, работающих под избыточным давлением не должна быть больше предельного значения, определяемого по формуле:

$$\varphi = \frac{P D + S - C}{2 S - C \sigma} \quad (39)$$

$$\varphi = \frac{16.5 \cdot 1.9 + 0.100 - 0.003}{2 \cdot 0.100 - 0.003 \times 200} = 0.446$$

$d_{\text{пред}}$ - предельный диаметр, м, неукрепленного отверстий аппарата. Отверстия, имеющие больший диаметр, укрепляются штуцерами или накладками, либо тем и другим вместе. Для корпуса аппарата:

$$d_{\text{пред}} = \frac{2}{\varphi} - 1,75 \sqrt{D_{\text{вн}} S - C} \quad (40)$$

$$d_{\text{пред}} = \frac{2}{0.646} - 1.75 \sqrt{1.8 \cdot 0.100 - 0.003} = 0.326 \text{ м}$$

Расчетная высота, м, внешней части укрепляющего штуцера, h и наименьшая толщина стенки штуцера $S_{\text{ш}}$, м, вычисляются по формулам:

$$h = 1.25 \sqrt{d + 2C S_B - C} \quad (41)$$

$$h = 1.25 \sqrt{(0.45 + 2 \times 0.003)(0.100 - 0.003)} = 0.078 \text{ м}$$

$$S_B = \frac{P d + 2C}{2\varphi\sigma - C} \quad (42)$$

$$S_B = \frac{16.5(0.27 + 2 \times 0.003)}{20.65 \times 200 - 0.003} = 0.0722 \text{ м}$$

Принимаем $S_{\text{ш}}=80$ мм

где d – диаметр укрепляемого отверстия, м;

σ - нормативное допускаемое напряжение, МПа.

Для крышки:

$$\varphi = \frac{P D + S - C}{2 S - C \sigma} \quad (43)$$

$$\varphi = \frac{16.5(1.9 + 0.100 - 0.003)}{2(0.100 - 0.003) \times 200} = 0.484$$

$$d_{\text{внут}} = \frac{2}{\varphi} - 1,75 \sqrt{D_{\text{н}} S - C} \quad (44)$$

$$d_{\text{внут}} = \frac{2}{0.484} - 1.75 \sqrt{1.9 \cdot 0.100 - 0.003} = 0.873 \text{ м}$$

$$h = 1.25 \sqrt{d + 2C \cdot S_{\text{ш}} - c} \quad (45)$$

$$h = 1.25 \sqrt{0.2 + 2 \times 0.003 \cdot 0.006 - 0.003} = 0.0255 \text{ м};$$

$$S_{\text{ш}} = \frac{P \cdot d + 2C}{2\varphi\sigma^* - c} \quad (46)$$

$$S_{\text{ш}} = \frac{0.7(0.15 + 2 \times 0.003)}{2 \times 0.8 \times 136 - 0.003} = 0.0684 \text{ м},$$

Принимаем $S_{\text{ш}}=80$ мм [4]

2.9.4 Расчет фланцевых соединений

Расчет фланцевых соединений аппарата состоит из расчета фланцев и расчета шпилек и болтов.

Нагрузка на болты в условиях работы суммируется из силы Q_p , компенсирующей силу внутреннего давления, и силы R , создающей давление на прокладку, обеспечивающее герметичность соединения, которые определяются по формулам:

$$Q_p = \frac{\pi D_{\text{вн}} + b^2}{4} \times P, \quad (47)$$

$$R = \pi \times D_{\text{ср.п.}} \cdot b q_n, \quad (48)$$

где: $D_{\text{ср.п.}}$ – средний диаметр прокладки;

b – ширина прокладки, м;

q_n – предварительное удельное давление на прокладку, МПа; для прокладок из паронита $q_n = 20$ МПа;

P – расчетное давление, Па;

Нагрузку, N , на один болт:

$$q_6 = \frac{\pi D_6^2}{4} \times Q_6^* \quad (49)$$

$$q_6 = \frac{3,14 \times 0,024^2}{4} \times 200 \times 10^6 = 61525$$

и число болтов:

$$n_6 = \frac{Q_p + R}{q_6} \quad (50)$$

$$n_6 = \frac{0.160 + 1.027}{61525} \times 10^6 = 19.3$$

принимаем $n_6 = 20$ шт.

$S = 0,08$ м - толщина стенки обечайки;

$D_{вн} = 1,74$ м - внутренний диаметр обечайки;

$D_{нф} = 1,9$ м - наружный диаметр фланца;

$D_6 = 1,82$ м – диаметр болтовой окружности

$E = 20 \cdot 10^4$ МПа - модуль упругости материала фланца, МПа;

Ψ - допустимый угол искривления фланца ($\Psi = 4 \cdot 10^{-4}$ - для паронитовых прокладок).

$$h = 1.5 \times 3 \frac{0.0255 \times 1.5 \times 0.160 \times 10^6 + \frac{0.0375}{0.0325} \times 1.027 \times 10^6 \times (0.67 + 0.5)}{4 \times 10^{-4} \times 20 \times 10^4 \times 10^6 \times 20^2 \times (0.67 - 0.5)} =$$

$$= 0.02977 \text{ м}$$

Выбираем стандартный плоский приварной фланец с толщиной тарелки 40 мм.

Задаемся диаметром болта $D_6 = 0,032$ м, определяем допускаемую нагрузку, Н, на один болт:

$$q_6 = \frac{\pi D_6^2}{4} \times Q_6^* \quad (51)$$

$$q_6 = \frac{3,14 \times 0,032^2}{4} \times 200 \times 10^6 = 61200$$

и число болтов:

$$n_o = \frac{Q_p + R}{q_o} = \frac{0.02977 + 0.311}{42726} \times 10^6 = 7.86,$$

принимаем $n_6 = 8$ шт.

$$a_{16} = 0.5_{\text{ср.п.}} (D_{нф} - D_{вн} - d) \quad (52)$$

$$a_{16} = 0,5(0,265 - 0,22 - 0,02) = 0,0125 \text{ м};$$

$$l_{16} = 0.5_{\text{ср.п.}} (D_{нф} - D_{вн}) \quad (53)$$

$$l_{16} = 0,5(0,265 - 0,22) = 0,0225 \text{ м};$$

$$l_{26} = 0.5_{\text{ср.п.}}(D_{\text{н}} - D_{\text{вн}} - 2S) \quad (54)$$

$$l_{26} = 0,5(0,265 - 0,22 - 2 \cdot 0,09) = 0,0185;$$

2.10 Тепловая изоляция аппарата

Тепловая изоляция аппарата представляет из себя конструкцию из материалов с очень небольшой проводимости тепла, ей покрывают внешнюю поверхности аппарата и трубопроводов, уменьшающих потери тепла в окружающую среду. Толщину изоляции выбираем из равенства удельных тепловых потоков через слой изоляции и от поверхности аппарата в окружающую среду:

$$a_B \times t_{\text{СТ}''} - t_B = \frac{\lambda_{\text{И}}}{\delta_{\text{И}}} \times t_{\text{СТ}' } - t_B'' \quad (55)$$

где $t_{\text{СТ}''} = 40^{\circ}\text{C}$ - температура теплоизоляции со стороны окружающей среды, она не должна превышать 45°C , по требованиям техники безопасности,

$$a_B = (5 \text{ вт/м}^2) \times \text{К} \quad (56)$$

К - коэффициент теплопередачи от внешней поверхности изоляционного материала в окружающую среду, при вычислениях принимаем:

$$a_B = (5 \div 20) \text{ вт/м}^2 \times \text{К} \quad (57)$$

$t_{\text{СТ}} = 225^{\circ}\text{C}$ - температура изоляционного слоя со стороны теплообменного аппарата; ввиду высокого термического сопротивления стенки по сравнению с термическим сопротивлением слоя изоляционного материала $t_{\text{СТ}}$ берем средней температуре нагреваемого теплоносителя:

$t_B = 20^{\circ}\text{C}$ - температура окружающей среды;

$\lambda_{\text{И}}$ - коэффициент тепловой проводимости изоляционного слоя.

Если в качестве теплового изолятора берем полотно стеклянное теплоизоляционное марки ИПС-Т-100, ТУ 6-11-570-83, то коэффициент тепловой проводимости изолятора:

$$\lambda_{\text{И}} = 0,047 + 0,00023 \cdot t_{\text{Т}} \quad (58)$$

$$\lambda_{И} = 0,047 + 0,00023 \cdot 30 = 5,39 \cdot 10^{-2} \text{ Вт м}^2 \cdot \text{К}$$

где - t_{Γ} – средняя температура слоя тепловой изоляции теплообменного аппарата. На открытом воздухе в летнее время года, в помещении, в каналах, тоннелях, на чердаках, а также в подвалах помещений:

$$t_{\Gamma} = \frac{t_w + 40}{2} \quad (59)$$

$$t_{\Gamma} = \frac{20 + 40}{2} = 30^{\circ}\text{C}$$

где t_w - средняя температура теплоносителя, прилегающего стенку.

При вычислениях задаем температурный напор

$$t_{CT''} - t_B = (35 - 225)^{\circ}\text{C}$$

Толщина тепловой изоляции:

$$\delta_{И} = \frac{\lambda_{И} \times t_{CT'} - t_{CT''}}{a_B t_{CT'} - t_B''} \quad (60)$$

$$\delta_{И} = \frac{0,0539 \times (225 - 40)}{5 \times (40 - 20)} = 0,1 \text{ м [10] [11]}$$

2.11 Охрана окружающей среды

В процессе получения карбамида образуются газообразные выбросы, сточные воды и твердые отходы. Технологией производства карбамида предусмотрен ряд узлов, обеспечивающих снижение всех видов выбросов в окружающую среду. [1]

Для уменьшения газовых выбросов в атмосферу и снижения в них содержания карбамида и аммиака предусмотрена мокрая очистка воздуха из гранбашни. Для исключения залповых выбросов во время аварийных ситуаций предусмотрены две санитарные свечи 11/14-МЕ-14,15 высотой 80 метров. Для исключения выбросов аммиака в атмосферу при разрушении трубопроводов и аппаратов, заполненных жидким аммиаком, смонтирован аварийный сборник аммиака 11-VD-4В.

На каждом агрегате предусмотрены локальные установки очистки сточных вод, обеспечивающие надежную очистку стоков как при работе агрегата, так и во время подготовки оборудования к ремонту.

Твердыми отходами производства являются:

- отработанный силикагель с установки осушки воздуха для питания КИПиА;
- некондиционный карбамид (россыпи, пыль, скопившаяся при транспортировке).

Нестандартный продукт, полученный при вынужденных отступлениях от технологического регламента, применяется в качестве минеральных удобрений и реализуется по 50 %-ной стоимости.

Допустимое количество нестандартного продукта составляет 2 кг/т.

[42]

Таблица 3.1 - Нормы образования отходов

Наименование отходов, характеристика, состав, аппарат или стадия образования	Направление использования, метод очистки или уничтожения	Ед. измер.	Норма образования отходов	
			в том числе по проекту	В том числе достигнутые
1	2	3	4	5
<i>Твердые отходы.</i>				
Силикагель	Вывозится на полигон	кг	5000	3600
Ионообменные смолы	Вывозится на полигон	кг	10000	7800
Ветошь промасленная	Вывозится на полигон	кг	1000	800
Поранит (обрезки)	Вывозится на полигон	кг	200	100
Мешкотара (пластиковая)	Вывозится на полигон	кг	250	250
Теплоизоляция (пух-шнур, стеклоткань и т.д.)	Вывозится на полигон	кг	5000	4200
Резина (прокладки, шланги)	Вывозится на полигон	кг	500	500
Лампы накаливания	Вывозится на полигон	шт	500	300
Лампы люминисцентные	На демеркуризацию	шт	500	450
<i>Жидкие отходы</i>				

продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5
Конденсат пара процесса	На установку химводоподготовки	м ³	1,2	1,2
Конденсат турбинный	На установку химводоподготовки	м ³	1,2	1,0
Стоки с органическими загрязнениями	В канализацию с органическими загрязнениями	м ³	0,6	0,55
Стоки с неорганическими загрязнениями	В канализацию неорганическими загрязнениями	м ³	0,41	0,33
<i>Газообразные отходы</i>				
Газовые выбросы из санитарной трубы поз. 11/14-МЕ-15, в том числе	В атмосферу	-	22,7	21,6
аммиак		кг	0,049	0,047
Газовые выбросы из санитарной трубы поз. 11/14-МЕ-14, в том числе	В атмосферу	м ³	-	-
карбамид		кг	0,049	0,036

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы было выявлено, что лимитирующей стадией процесса является отгонка непрореагирующих компонентов. В представленной работе рассмотрена модернизация колонны дистилляции высокого давления, увеличена площадь теплообмена с 846,0 м² на 933,0 м². Кроме того в кубовую часть стриппера смонтирована подача газов с верхней части реактора, что способствует лучшей отгонке.

В результате данной модернизации отгоняется на 500 кг/ч больше аммиака; 295 кг/ч двуокиси углерода и 900 кг/ч больше воды. Что приводит к меньшей нагрузке на дистилляцию 2-й и 3-й ступени и увеличения производительности агрегата.

Производительность аппарата после модернизации увеличится на 3 %, что приведет к увеличению выработки на 14400 т в год.

На основании вышеизложенного, можно сделать вывод, что бакалаврская работа «модернизация колонны дистилляции высокого давления на производстве карбамида» является целесообразной.

Рассмотренная в процессе модернизация производства отвечает всем существующим стандартам и нормативам в области экологии и охраны труда.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. ГОСТ 17.2.2.01-84 Охрана природы. Атмосфера.
2. ГОСТ 2081-92 Карбамид. Технические условия. Издание официальное. Москва. Дата введения 01.01.93
3. ГОСТ 25215-82: «Сосуды и аппараты высокого давления. Обечайки и днища. Нормы и методы расчета на прочность».
4. ГОСТ 26303-84: «Сосуды и аппараты высокого давления. Шпильки. Методы расчета на прочность».
5. ГОСТ 51273-99: «Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность».
6. ГОСТ 6221-90Е "Аммиак жидкий технический. Технические условия."
7. ГОСТ 9931-85. Корпуса цилиндрические стальных сварных сосудов и аппаратов. Типы, основные параметры и размеры. Взамен ГОСТ 9931 — 79 — Дата введения 01.01.1987- 13с.
8. ГОСТ Р51520-99. Удобрения минеральные. Общие технические условия.
9. ОСТ 26373-78 «Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность фланцевых соединений».
10. Проектирование тепловых пунктов. СП-41-101-95.
11. Тепловая изоляция оборудования и трубопроводов. СНиП 2.04.14.
12. Пат. 2030371 РФ МКП С05С1/02, С07С273/16 / Способ получения гранулированного карбамида/ Грошева Л.П. и др. (РФ) Оpubл. 10.03.1995
13. Пат. 2104258 РФ, МКП С05С9/00, С05С1/02, В01J2/16/ Способ гранулирования мочевины/ Хидро А.С. и др. (NL) Оpubл. 10.02.1998

14. Пат. 4,500,336 США, МКП C05G3/00, C05C9/00 Процесс получения гранул, содержащих мочевины в качестве основного компонента / Van Hijfte и др. (США) Оpubл. 19.02.1985
15. Пат. 4,587,358 США Производство высокопрочных устойчивых при хранении частиц мочевины/Vlouin. Оpubл. 6.05.1986
16. Пат. 6,293,985 США, МПК C05C9/00 / Способ гранулирования удобрения/ Phinney Оpubл. 25.09.2001.
17. Акдощенко К.Л. Технология связанного азота./Под ред. К.Л.Акдощенко./К.:Выс. шк.,1985. - 327 с.
18. Атрощенко В.И., Гелперин И.И. Методы расчетов по технологии синтеза связанного аммиака/ В И Атрощенко, Гелперин И.И.-М.: Физмат, 1988. - 320с
19. Ахметов Т. Г. Химическая технология неорганических веществ: Кн. 1. Учебное пособие / Т. Г. Ахметов, Р. Т. Порфирьева, Л. Г. Гайсин и др.; Под ред. Т. Г. Ахметова. – М.: Высшая школа, 2002. – 688 с.
20. Баранцев Д. А. «Процессы и аппараты химии» /Д. А. Баранцев, А. В. Вяземин и др.-М.: Логос, 2000. - 478с.
21. Битюцкий Н.П. Микроэлементы и растение. Учебное пособие. – СПб.: Издательство Санкт-петербургского университета, 1999. – 232 с.
22. Боросов Г. С., Брыков В. П., Дытнерский Ю. И. «Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию», -М.: Химия, 1991. - 496с.
23. Булыгин С.Ю. и др Микроэлементы в сельском хозяйстве. Издание третье переработанное. Днепропетровск, 2007. - 102 с.
24. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. – 236 с.
25. Вильдфлуш И. Р., Цыганов А. Р., Лапа В. В., Персикова Т. Ф. Рациональное применение удобрений: Пособие. – Горки: Белорусская государственная сельскохозяйственная академия, 2002. – 324 с.

26. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники кристаллизации расплавов. М., Химия, 1975. - 352с.
27. Григорьев В. А.,Зорин В. М. Промышленная теплоэнергетика и теплотехника: справочник / А.М. Бакластов, В.М. Бродянский, Б.П.Голубев, В.А. Григорьев, В.М. Зорин: - М.: Энергоатомиздат, 1983.-542 с.
28. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. Курсовое проектирование/ Ю. И. Дытнерский -М.: Химия, 1991. -354 с.
29. Дытмивсков О. Е. Процессы и аппараты химической технологии : учеб. для вузов. В 2 кн. Ч. 2. Массообменные процессы и аппараты / О. Е. Дытмивсков. - 3-е изд. – М.: Химия, 1997. - 452 с.
30. Дионин А. В. Автоматизация производственных процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности : [учеб. пособие] / А. В. Дионин. – М.: Химия, 1971. - 243 с.
31. Зотов А.Т. Мочевина М.: Госхимиздат/ Зотов А.Т. Позин М.Е.- М.: Химия,1983, -174с.
32. Казакова Е. А. Гранулирование и охлаждение в аппаратах с кипящим слоем. М., Химия, 1973.- 152 с.
33. Исидоров В.А. Введение в химическую экотоксикологию: Учеб. пособие. – СПб: Химиздат, 1999. – 144 с.
34. Кореньков Д.А. Удобрения, их свойства и способы использования / Под редакцией Д.А Коренькова. – М.: Колос, 1982.– 415 с
35. Крючкин В. А. Общая технология карбамида : учеб. для проф.-техн. учеб. заведений / В. А. Крючкин. - 3-е изд., перераб. и доп. - М : Химия, 1974. - 557 с.
36. Кучерявый В.И., Лебедев В.В. Синтез и применение карбамида. Л., Химия, 1970. 447 с.
37. Лебедев, Е.О. Химическая технология основного органического и нефтехимического синтеза / Е.О. Лебедев - М.: Химия, 1982, - 386с.

38. Ложкин А.Ф., Рябчиков Н.М., Ведерников С.А.: Учебное пособие/ А. Ф. Ложкин, Н. М.Рябчиков, С. А.Ведерников- Пермь: Пермский Политехнический институт, 1978 – 137с.
39. Малыгин Е. Н. Вестник Тамбовского государственного технического университета /Е. Н. Малыгин// С. Я. Егоров-2006.- 76 с.
40. Мухленов И.П. «Расчеты химико - технологических процессов»И. П. Мухленов - М., Химия 2001, 304 с.
41. Овсянник А. В., Теплообмен: метод. указания к курсовой работе по 5 курсу для студентов/ авт. сост.: А.В. Овсянник, М.Н. Новиков, А.В. Шаповалов. - Гомель: ГГТУ им. П.О. Сухого, 2009.-74 с.
42. Панкин, В.М. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / В.М Панкин, Р.Н. Ромашкин, К.С. Носкин. – Л.: Химия, 1986, - 482 с.
43. Петров Б.А., Селиверстов Н.Ф. Минеральное питание растений. Справочное пособие для студентов и огородников. Екатеринбург, 1998. -79 с.
44. Третьяков Н.Н. Агрономия: Учеб. Пособие для учреждений сред. проф. образования. / Н.Н. Третьяков, Б.А. Ягодин, А.М. Туликов и др.; Под ред. Н.Н. Третьякова. – М.: Издательский центр “Академия”, 2004. – 480 с.
45. Тупикин Е.И. Химия в сельском хозяйстве: учеб. Пособие для ссузов. – М.: Дрофа, 2009. – 175 с.
46. Тоупман О Н. Контактные теплообменники / О. Н. Тоупман [и др.]. – М.: Химия, 1989. - 312 с.
47. Хисматуллин Е.Р., Королев Е.М., Лившиц В.И. и др. Сосуды и трубопроводы высокого давления: Справочник/ Е. Р. Хисматуллин, Е. М. Королев, В. И.Лившиц и др. - М.: Машиностроение, 1990. - 384 с.
48. Технический регламент цеха 08 К под ред. Усманов Р. Р. 2012г.
49. Электронный курс лекций.
50. Теплообмен: метод. указания к курсовой работе по 4 курсу для студентов специальностей 1 – 43 01 05 «Промышленная

теплоэнергетика» и 1 – 43 01 07 «Техническая эксплуатация энергооборудования организаций» /авт.-сост.: А.В. Овсянник, М.Н. Новиков, А.В. Шаповалов. – Гомель: ГГТУ имени П.О. Сухого», 2007. – 37 с.

51. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, Российской Федерации, 2011 год. Министерство сельского хозяйства Российской Федерации (Минсельхоз России)

52. Иванов Юрий Анисимович (RU), Кожевников Анатолий Осипович (RU) Патентообладатель(и): Общество с ограниченной ответственностью «АГРОХИМПРАЗВИТИЕ» (RU) 15.12.2004 Дата публикации 10.06.2007

53. Нормы пожарной безопасности : Пожарная техника. Огнетушители. Требования к эксплуатации : НПБ 166-97 : дата введения 01.03.98. - Москва : ВЦОПТ, 1999. - 16 с.

54. Snapprogetti: процессы получения карбамида. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=396

55. Азотсодержащие кормовые добавки; [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://udmconsult.ru/stat/kategorii/animal/255-mochevina-kak-zamenitel-proteina-dlja-zhvachnyh-zhivotnyh>

56. Анализ деятельности ОАО «ТольяттиАзот»; [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://referat.bookap.info/work/89432/Analiz-deyatelnosti-OAO-TolyattiAzot>

57. Инновационная технология производства карбамида. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.million-deals.ru/article/innovacionnaja-tehnologija-proizvodstva-karbamida-831.html>

58. История «ТольяттиАзота». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Тольяттиазот>

59. История строительства ОАО «ТольяттиАзот». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.toaz.ru/rus/about/history.phtml>

60. Карбамид. Концентрированное твердое азотное удобрение. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.eurochem.ru/wp-content/uploads/2010/10/Карбамид.pdf>
61. Карбамид: технология производства. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=773
http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=773 11
62. Кожухотрубчатые теплообменные аппараты [сайт УралПром-Оборудование]. URL: <http://upoural.ru/production/22>.
63. Минеральные корма карбамид, кальций, соль. Использование карбамида (синтетической мочевины) при кормлении жвачных животных; [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://farmer1.ru/text/korm10>
64. Мочевина как заменитель протеина для жвачных животных; [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://worldgonesour.ru/korma/226-azotsoderzhaschie-kormovye-dobavki.html>
65. Технология производства карбамида. Uhde. [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://www.uhde.ru/files/02_carbomid.pdf

