

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)

18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии
нефтехимии и биотехнологии»

(код и наименование направления подготовки, специальности)

«Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов»

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Переработка аммиакосодержащих продувочных и таковых газов с получением
водорода

Студент

А.А. Гузь

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю. Н. Шевченко

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

Тольятти 2021

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнил: Гузь Александр Александрович.

Тема работы: Переработка аммиакосодержащих продувочных и танковых газов с получением водорода

Руководитель: Шевченко Юлия Николаевна

Бакалаврская работа выполнена на 71 страницах, входит 8 рисунков, 11 таблиц, использовано 43 источников литературы.

Объектом исследования является цех 07А по производству аммиака ПАО «ТольяттиАзот».

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса синтеза аммиака, возможные неполадки в работе оборудования и их устранение.

В ходе выполнения работы описана технологическая схема синтеза аммиака, а также предложенная схема переработки аммиакосодержащих продувочных и танковых газов с получением водорода. Произведены расчеты материального и теплового балансов предложенной установки.

Содержание

| | |
|---|-----|
| Введение | 4 |
| 1 Производство аммиака | 5 |
| 1.1 Общие сведения о производстве | 5 |
| 1.2 Технологический процесс производства аммиака на агрегате АМ-76 | 7 |
| 1.3 Характеристика производимой продукции | 14 |
| 2 Характеристика исходного сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов | 16 |
| 2.1 Описание технологического процесса узла танкопродувочных газов в отделении синтеза | 23 |
| 2.2 Анализ процесса утилизация продувочных газов колонны синтеза аммиака | 31 |
| 3. Расчетная часть | 41 |
| 3.1 Материальный баланс установки, предназначенной для переработки продувочных, танковых газов, содержащих аммиак и водород | 41 |
| 3.2 Расчёт теплообменника | 48 |
| 3.3 Расчёт мембранной установки | 56 |
| 3.4 Расчёт вспомогательного аппарата | 58 |
| Заключение | 665 |
| Список используемой литературы и используемых источников | 676 |

Введение

ПАО «Тольяттиазот» был основан 1979 году. Основной специализацией которого является производство аммиака и минеральных удобрений.

Предприятие выпускает аммиак, углекислоту, карбамид, метанол, кфк, базальтовое волокно, реакционные трубы для химической промышленности, развито производство строительных материалов.

Компания входит в десятку российских компаний по объему реализации продукции в химической и нефтехимической промышленности.

Объем экспорта составляет около 85% от общего объема производимой продукции.

В ходе производства в отделении синтеза аммиака получают танковые и продувочные газы которые отправляются на сжигание в смеси с топливным газом увеличивается количество оксидов азота в 3-4 раза.

Целью дипломного проекта является изучение процесса синтеза аммиака, извлечение жидкого аммиака из продувочных и танковых газов и получением водорода с высокой степенью чистоты, с использованием его как вторичного материального ресурса. Снижение выбросов в атмосферу оксидов азота за счет исключения сжигания аммиакосодержащих газов. Увеличение выработки аммиака, снижения расходного коэффициента и энергозатрат.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- проанализировать технологический регламент агрегата АМ-76;
- проанализировать существующие методы выделения продувочных и танковых газов;
- провести необходимые расчеты материального баланса;
- определить оптимальную технологическую схему.

1 Производство аммиака

1.1 Общие сведения о производстве

Продукция агрегата – аммиак, выдается в жидком виде. «Производство аммиака на отечественном и частично импортном оборудовании. Агрегат аммиака №07-А введен в эксплуатацию в 1986г.

Проектная мощность производства – 1750 тысяч тонн в год.

В год производство работает 8760 часов или 365 суток.

Организации, выполнившие проект.

Генеральный проектировщик – ГИАП г. Москва.

Разработчик проекта технологической части – ГИАП г. Москва.

Разработчик технологического процесса – ГИАП г. Москва.

Все оборудование для производства аммиака установлено в одной технологической нитке. Основное оборудование (реакторы, компрессоры, колонны и др.) установлено без резерва и рассчитано на непрерывную работу в течении года» [8].

Из технологического регламента цеха №07-А [22]: Основными стадиями производства являются:

- компримирование природного газа, прием газа высокого давления из сети завода с давлением 4,4- 5,1 МПа ($44- 51 \text{ кгс/см}^2$), или сжатие природного газа до давления не более 4,5 МПа (45 кгс/см^2);
- очистка природного газа от сернистых соединений;
- паровая каталитическая конверсия метана в трубчатой печи первичный риформинг;
- компримирование воздуха и паровоздушная конверсия остаточного метана в шахтном конверторе вторичный риформинг;
- двухступенчатая конверсия окиси углерода на среднетемпературном и низкотемпературном катализаторах;

- двухпоточная очистка газа от диоксида углерода: раствором метилдиэтанолamina;
- метанирование, тонкая очистка азот водородной смеси от окиси и двуокиси углерода путем их гидрирования;
- компремирование азотоводородной смеси до давления не более 32,0 МПа (320 кгс/см²);
- синтез аммиака при давлении не более 32,0 МПа (320 кгс/см²);

Из технологического регламента цеха №07-А [22]

«На агрегате аммиака установлено технологическое оборудование отечественное и частично импортное».

Турбина к компрессору природного газа, блок парового риформинга с системой парообразования (кроме конвертора метана II ступени), насосы питательной воды, огневой подогреватель сероочистки поставлены из ЧССР.

По импорту японской фирмой «Гойо» – Инжиниринг» поставлены компрессор азотоводородной смеси, РОУ 100/40, часть контрольно-измерительных приборов, арматуры и трубопроводов.

Часть регулирующей арматуры поставляется французской фирмой «Мазонейлан». Турбины к насосам МДЭА – раствора поставлена фирмой АЕГ Kanis (ФРГ). Все остальное оборудование изготовлено по отечественным проектам» [1].

Обеспечение дополнительным холодом отдельных стадий производства производится от четырех абсорбционно-холодильных установок на температуры испарения: (минус)12°С, (плюс)1°С, (минус)34°С.

Обеспечение котлов питательной водой производится от установки приготовления глубокообессоленной воды (блок №10).

Потребность в паре на пусковой период и при неполадках обеспечивается за счет пускового котельного агрегата БГМ -35М (блок №2).

«Сжигание газов, содержащих вредные и взрывоопасные компоненты, выбрасываемых из агрегата в пусковой период, при остановках и нарушениях технологического режима, производится на факельной установке.

Охлаждение технологических потоков и конденсация пара турбин осуществляется, в основном, за счет воздушного охлаждения.

Обеспечение производства охлаждающей водой производится от двух водооборотных циклов: водооборотный цикл агрегата аммиака (ВОЦ №2) и водооборотный цикл отделения компрессии (ВОЦ №1).

Подпитка водооборотных циклов осуществляется речной или умягченной водой.

Технологические процессы полностью автоматизированы. Управление агрегатом сосредоточено в одном центральном пункте управления» [1].

1.2 Технологический процесс производства аммиака на агрегате АМ-76

Процесс производство аммиака состоит из следующих технологических стадий.

Компримирование природного газа

«Исходным сырьем для производства аммиака в агрегате АМ-76 является природный газ, поступающий из сети» [3]. «Требования к качеству природного газа установлены в ГОСТ 5542-2014. Для переработки по принятой схеме природный газ сжимается до давления не более 4,5 МПа центробежным двухступенчатым компрессором с приводом от паровой конденсационной турбины и очищается от присутствующих в нем сернистых соединений, являющихся каталитическими ядами для стадий паровой конверсии углеводородов и низкотемпературной конверсии оксида углерода. Для гидрирования соединений серы в природный газ дозируется азотоводородная смесь (АВС), отбираемая с нагнетания 1 ступени компрессором синтез – газа.

Подогрев газовой смеси перед гидрированием соединений серы до температуры $370 \div 400$ °С осуществляется в змеевиках, установленных в БТА – печи первичного риформинга» [3].

Сероочистка природного газа

«Очистка природного газа от сернистых соединений производится в две» [6].

- 1 этап – гидрирование органических соединений серы в H_2S на алюмо-кобальтовом или алюмо-молибденовом катализаторе;

- 2 этап – поглощение сероводорода оксидом цинка.

Гидрирование органических соединений серы в сероводород осуществляется при температуре $370 \div 400$ °С.

Поглощение сероводорода из газовой смеси осуществляется по следующей реакции:



«Реакция поглощения сероводорода оксидом цинка необратима, поэтому при насыщении поглотителя серой до 15-18 % масс, он заменяется свежим. После стадии сероочистки газовая смесь с содержанием серы не более $0,5 \text{ мг/нм}^3$ направляется на конверсию метана» [6].

Риформинг природного газа

Процесс конверсии метана природного газа осуществляется в две ступени:

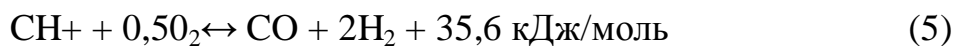
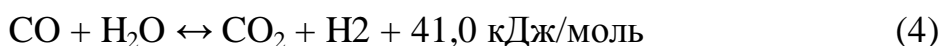
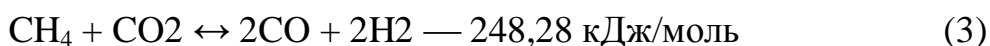
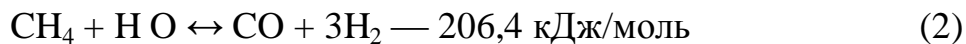
- 1 ступень — паровая каталитическая конверсия в трубчатой печи первичный риформинг;

- 2 ступень — паровоздушная каталитическая конверсия в шахтном конверторе вторичный риформинг.

Первичный риформинг

«Перед подачей в трубчатую печь очищенный от серы природный газ смешивается с перегретым паром давлением $3,7 \div 4,1$ МПа в соотношении пар:газ не менее 3:1. После смешения образовавшаяся парогазовая смесь нагревается в подогревателе конвекционной зоны печи первичного риформинга до температуры не более 520 °С. Подогретая парогазовая смесь поступает в реакционные трубы, расположенные в радиантной камере печи

первичного риформинга. В реакционных трубах на никелевом катализаторе при температуре на выходе не более 860 °С протекает процесс паровой каталитической конверсии природного газа по следующим реакциям» [3]:



«Остаточное содержание метана в газовой смеси на выходе из печи первичного риформинга варьирует до 13 об.%.

Тепло, необходимое для процесса конверсии, выделяется за счет сжигания топливного газа в горелках печи.

Утилизация тепла дымовых газов, выходящих из радиантной камеры печи, осуществляется в конвективной камере, оснащенной БТА. БТА представляет собой змеевики, в которых за счет использования тепла дымовых газов зависимости от применяемой технологии могут нагреваться следующие потоки: парогазовая смесь, поступающая в реакционные трубы; паровоздушная смесь, направляемая в шахтный конвертор; пар высокого давления, поступающий из паросборника на турбину компрессора синтез — газа; питательная вода, подаваемая в паросборник; топливный газ, поступающий на горелки печи первичного риформинга; природный газ, подаваемый на очистку от сернистых соединений» [4].

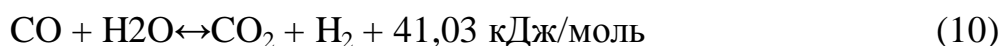
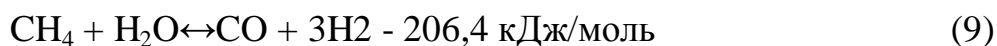
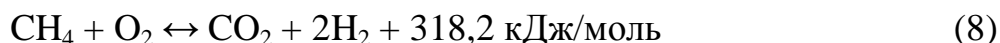
«Дымовые газы после использования их тепла в БТА выбрасываются в атмосферу через дымовые трубы дымососами. Имеющаяся на агрегате конвективная камера печи первичного риформинга конструктивно соединена с конвективной камерой вспомогательного котла системы парообразования, в

которой за счет сжигания топливного газа формируется дополнительное количество пара высокого давления, необходимое для поддержания парового баланса агрегата» [4].

Вторичный риформинг

«В реакторе вторичного риформинга шахтный конвертор на катализаторе происходит окончательная конверсия метана с паром и кислородом воздуха до остаточного содержания метана в газе не более 0,5 об. %» [5].

В аппарате протекают следующие основные реакции:



«Воздух, необходимый для процесса вторичного риформинга, подается с помощью центробежного четырехступенчатого компрессора с приводом от паровой конденсационной турбины» [5].

«Конвертированная парогазовая смесь, выходящая из шахтного конвертора с температурой до 1100 °С, направляется на стадию охлаждения в котлы – утилизаторы 1 и 2 ступеней, в которых за счет утилизации тепла конвертированного газа вырабатывается пар давлением 10,35 МПа, используемый для привода турбины компрессора синтез-газа» [22].

Далее конвертированный газ поступает на двухступенчатую паровую конверсию оксида углерода.

Конверсия оксида углерода

Конверсия оксида углерода протекает по двухступенчатой схеме:

- 1 ступень — на среднетемпературном катализаторе;
- 2 ступень — на низкотемпературном катализаторе.

«В конверторе оксида углерода 1 ступени на среднетемпературном катализаторе при температуре на выходе не более 440 °С происходит конверсия оксида углерода с водяным паром по реакции» [22]:



Остаточное содержание CO после 1 ступени составляет не конвертора не более 4 об. %.

После конвертора оксида углерода 1 ступени тепло конвертированного газа используется:

- для выработки пара давлением не более 10,5 Мпа (105 кгс/см²) в котле-утилизаторе;
- для нагрева конвертированного газа перед метанированием.

После утилизации тепла конвертированный газ поступает в конвертор оксида углерода 2 ступени.

В аппарате на низкотемпературном цинк-медном катализаторе при температуре на выходе до 290°С происходит наиболее глубокая конверсия оксида углерода с водяным паром до содержания углекислого газа (CO) в конвертированном газе диапазона 0,5%...0,8 %. После конвертора оксида углерода 2 ступени конвертированный газ направляется на охлаждение. Образующийся при этом газовый конденсат отделяется в сепараторах и направляется на установку разгонки. Отпарной газ подаётся на сжигание или сбрасывается в атмосферу.

Очистка конвертированного газа от диоксида углерода

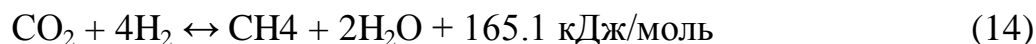
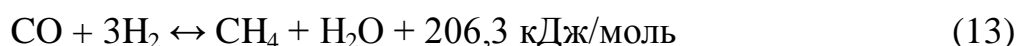
Очистка производится абсорбцией CO_2 раствором метилдиэтанолмином. В результате конвертированный газ очищается до остаточного содержания диоксида углерода не более 0,03 об.%. Насыщенный углекислым газом раствор из абсорбера направляется на регенерацию. Регенерированный раствор абсорбента подаётся затем на орошение абсорбера, а выделившаяся в результате десорбции фракция CO_2 , выдается на переработку потребителям или сбрасывается в атмосферу.

«Процесс выделение диоксида углерода из конвертированного газа происходит в насадочном или тарельчатом абсорбере. Принцип очистки: сначала газ очищается до содержания диоксида углерода не более 10% в нижней части абсорбера, орошаемой раствором МДЭА. Затем в верхней части абсорбера происходит доочистка газа до содержания диоксида углерода в газе не более 0,03%. Конвертированный газ подается в нижнюю часть абсорбера. Верхняя часть колонны орошается бедным раствором абсорбента МДЭА, в среднюю часть подается полубедный раствор. Насыщенный раствор собирается в нижней части абсорбера» [6].

Освобождённый от диоксида углерода конвертированный газ направляется на метанирование.

Метанирование

«Тонкая очистка конвертированного газа от оксида и диоксида углерода до их содержания не более $(5 \div 10) \cdot 10^{-4} \%$), являющихся ядами для катализатора синтеза аммиака, производится в метанаторе путем каталитического гидрирования до метана в соответствии со следующими реакциями» [7]:



«Тепло азотоводородной смеси после метанатора используется для подогрева питательной воды для котлов утилизаторов 1 и 2 ступени.

Окончательное охлаждение АВС производится в аппаратах воздушного охлаждения. После выделения конденсата в сепараторе, образующегося в результате охлаждения азотоводородная смесь поступает на всас компрессора синтез — газа» [22].

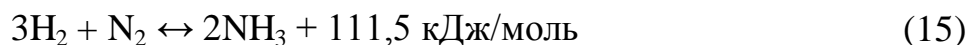
Компримирование синтез-газа

«Сжатие АВС осуществляется в трехкорпусном центробежном компрессоре, имеющем четыре ступени для сжатия синтез-газа и ступень для сжатия циркуляционного газа. Привод компрессора производится от паровой турбины, потребляющей пар высокого давления.

Синтез-газ после сжатия в четвертой ступени компрессора и охлаждения в воздушном холодильнике смешивается с циркуляционным газом с нагнетания в циркуляционной ступени компрессора. Часть газа отбирается после первой ступени сжатия и направляется на смешение с природным газом перед отделением сероочистки» [6].

Синтез аммиака

В колонне синтеза аммиака на катализаторе (промотированное железо) при температурах $390 \div 530^\circ\text{C}$ протекает экзотермическая реакция образования аммиака из азотоводородной смеси по реакции:



Циркуляционный газ после колонны синтеза в зависимости от применяемой технологии выходит с температурой до 350°C и содержанием аммиака до 19,9 %. «Тепло реакции синтеза аммиака используется для нагрева питательной воды, подаваемой в котел-утилизатор для получения пара высокого давления. Конденсация аммиака производится в две ступени» [6]. При этом охлаждение газа проводят водой, воздухом, испаряющимся аммиаком. Сконденсировавшийся аммиак отделяется в сепараторе, а газ

направляется на всас циркуляционного компрессора. Часть циркуляционного газа после первичного сепаратора постоянно выводится из системы, обеспечивая содержание инертных в газе на входе колонны синтеза не более 18 об. %. «Обеспечение холодом агрегатов производится абсорбционными холодильными установками. Производственный аммиак может выдаваться потребителям как в жидком, так и в газообразном виде» [8]

Ниже в таблице 1 приведены показатели расходов используемого сырья, основных материалов и энергоресурсов в расчёте на 1 тонну аммиака.

Таблица 1 - Показатели расходов используемого сырья

| Наименование | Единица измерения | Минимальное | Максимальное |
|-------------------|-------------------|-------------|--------------|
| Природный газ | нм ³ | 1073 | 1275 |
| Азот | нм ³ | 20 | 38 |
| Электроэнергия | кВт*ч | 52 | 159 |
| Метилдиэтаноламин | кг | 0,05 | 0,2 |
| Подпиточная вода | кг | 0,43 | 3,15 |

1.3 Характеристика производимой продукции

Техническое наименование продукта: аммиак жидкий синтетический
химическая формула NH₃, ГОСТ 6221- 90Е.

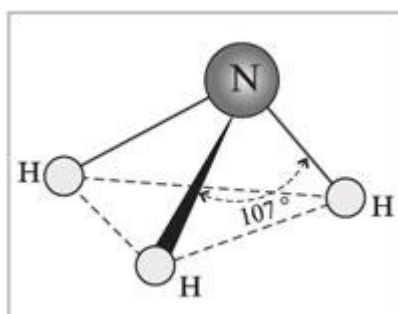


Рисунок 1 – Молекула аммиака

В таблице 2 показаны данные готового продукта.

Таблица 2 – Показатели готового продукта

| Наименование показателей | Нормы для марок | | |
|---|-----------------|---------|---------|
| | А | Ак | Б |
| Массовая доля аммиака, % не менее | 99,9 | 99,6 | 99,6 |
| Массовая доля воды /остаток после испарения/, % | | 0,2-0,4 | 0,2-0,4 |
| Массовая доля воды /метод Фишера/%, не более | 0,1 | | |
| Массовая концентрация масла, мг/дм ³ , не более | 2,0 | 2,0 | 8,0 |
| Массовая концентрация железа, мг/дм ³ , не более | 1,0 | 1,0 | 2,0 |
| Массовая доля азота, % не менее | - | 82 | 82 |
| Массовая доля общего хлора, мг/кг, не более | - | 0,5 | - |
| Массовая концентрация двуокиси углерода, мг/кг, не более | - | 30/+10/ | |

Аммиак выпускают трех марок:

А - для производства азотной кислоты, для азотирования, в качестве хладоагента, для создания защитных атмосфер,

Ак - для поставок на экспорт и для транспортирования по магистральному аммиакопроводу,

Б - для переработки на удобрения и для использования в сельском хозяйстве в качестве азотного удобрения.

«Аммиак при нормальной температуре и атмосферном давлении - бесцветный газ с удушливым резким запахом. Свойства аммиака хорошо изучены и представлены в справочной литературе» [3].

2 Характеристика исходного сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов

Таблица 2 – Характеристика исходного сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов

| Наименование сырья, материалов и полупродуктов | Гос. или отраслевой стандарт, СТП, технические условия, регламент или методика на подготовку сырья | Показатели по стандарту обязательные для проверки | Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями |
|---|--|--|--|
| <p>1. Природный газ Состав расчетный, в % объем. CH_4 - 94,47 C_2H_6 - 3,0 C_3H_8 - 0,6 C_4H_{10} - 0,24 C_5H_{12} - 0,1 C_6H_{14} - 0,09 CO_2 - 0,6 H_2 - 0,9 Теплотворная способность - 8810 ккал/ нм³ (при нормальных условиях)</p> | ОСТ - 51.40-83 | <p>Общее содержание серосоединений (в пересчете на серу), в том числе: -органических соединений, содержащих серу (в пересчете на серу)-сероводорода (в пересчете на серу)-содержание газового конденсата (жидкие углеводороды), в мг/м³Механические примеси, в мг/м³Давление на входе: -при работе с компрессором природного газа; -при работе на газе высокого давления (ГВД) Температура</p> | <p>не более 80 мг/м³ не более 60 не более 20 не более 15 не более 1 мг/м³ 1,0 – 1,2 МПа (10 - 12 кгс/см²) 4,4 – 5,1 МПа (44-51 кгс/см²) минус40 ÷(+)40°С</p> |
| 2. Воздух технологический | | <p>Содержание: -сернистых соединений (в пересчете на серу), в мг/м³ -хлора и др. галоидов (в пересчете на хлор), в мг/м³ -фосфора (в пересчете на PO_4^{-3}), мг/м³ масла и механических примесей. Давление на входе в компрессию</p> | <p>не более 0,05 не более 0,01 не более 0,01 отсутствие не менее 0,97 кгс/см²</p> |

Продолжение таблицы 2

| Наименование сырья, материалов и полупродуктов | Гос. или отраслевой стандарт, СТП, технические условия, регламент или методика на подготовку сырья | Показатели по стандарту обязательные для проверки | Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями |
|---|--|---|--|
| 3. АВС для восстановления катализаторов и гидрирования сернистых соединений природного газа из сети. | Регламент цеха производства аммиака | Содержание водорода Давление на входе в установку Температура | не менее 70% об 12 ÷ 28 кгс/см ² минус 40 ÷ + 35°С |
| 4. Азот для пуска и остановок агрегата, поддержания восстановленных катализаторов под инертной средой, создания азотных подушек и для продувок и тушения местных очагов пожаров | Регламент цеха № 16-МЦК | Содержание: кислорода масла влаги Давление Температура | не более 0,02 % об. отсутствие отсутствие не менее 0,2 МПа минус 40 ÷ + 40°С |
| 5. Азот для опрессовки аппаратов и трубопроводов Периодическое при пуске, для восстановления катализаторов при аварийных остановках. | Регламент цеха № 16-МЦК | Давление Температура Содержание: кислорода масла влаги | не более 32 МПа минус 40 ÷ + 35°С не более 0,02 %об. отсутствие отсутствие |
| 6. Воздух сжатый (для продувок) | Регламент цеха № 16-МЦК | Содержание масла Механические примеси Температура Давление | отсутствие отсутствие не более + 35°С 0,35 ÷ 0,6 МПа |

Продолжение таблицы 2

| Наименование сырья, материалов и полупродуктов | Гос. или отраслевой стандарт, СТП, технические условия, регламент или методика на подготовку сырья | Показатели по стандарту обязательные для проверки | Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями |
|---|--|---|--|
| 7. Катализатор для гидрирования органических соединений серы (алюмо кобальтмолибденовый). Марка НИАП 01-01 | ТУ 113-03-00209510-86-2001 | Наличие паспорта, маркировка тары, внешний вид и размеры, насыпной вес, механическая прочность, содержание пыли и крошки, содержание кобальта и молибдена | Согласно ТУ |
| 8. Цинковый поглотитель сернистых соединений, марка НИАП 02-01 | «ТУ 2165-001-00209510-2006» [10]. | «Наличие паспорта, маркировка тары, внешний вид и размеры, насыпной вес, механическая прочность, содержание пыли и крошки, содержание цинка и серы, сероёмкость» [6]. | Согласно ТУ |
| 9. Катализаторы конверсии метана I-й ступени, никелевый. марка НИАП 03-01 а) НИАП-22, НИАП-18,К-15 б) никелевый кольцо (К-20) (Засыпка необязательна) | ТУ 113-03-00209510-93-2001 | Наличие паспорта, маркировка тары, внешний вид и размеры, насыпной вес, механическая прочность, содержание пыли и крошки содержание пыли и крошки | Согласно ТУ |

Продолжение таблицы 2

| Наименование сырья, материалов и полупродуктов | Гос. или отраслевой стандарт, СТП, технические условия, регламент или методика на подготовку сырья | Показатели по стандарту обязательные для проверки | Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями |
|---|---|---|--|
| <p>10. Катализаторы конверсии метана II степени а) алюмохромовый термостойкий марки ГИАП-14 (Ц-15) б) никелевые: RKS 2-7 ф. Халдер Топсе G-90B. G-31K ф.Зюд Хеми</p> | <p>ф.Халдер Топсе ф.Зюд Хеми ф.Халдер Топсе ф.Зюд Хеми</p> | <p>«Наличие паспорта, маркировка тары, внешний вид и размеры, насыпной вес, механическая прочность, содержание пыли и крошки содержание пыли и крошки содержание хрома Наличие паспорта, маркировка тары, внешний вид и размеры, насыпной вес, механическая прочность, содержание пыли и крошки содержание пыли и крошки содержание никеля» [22].</p> | |
| <p>11. Катализатор конверсии окиси углерода I-й степени. Среднетемпературный (СТК) железохромовый. Марки: -СТК-СМФ (агр.5А) -SK 201-2 (агр.6А) - G -3C (агр.7А)</p> | <p>ф.Алвиго ТУ 246-31337612-052-2001 ф.Халдор Топсе ф.Зюд Хеми</p> | <p>Наличие паспорта, маркировка тары, внешний вид и размеры, насыпной вес, механическая прочность, содержание пыли и крошки содержание пыли и крошки содержание железа, хрома, серы</p> | |
| <p>12. Низкотемпературный катализатор конверсии окиси углерода II степени (НТК). Марки: - СНК-2 (агр.5А, 6А) - LR/LSK 821-2 (агр.7А)</p> | <p>ф.Алвиго ТУ 6-04687873-047-2000 ф. Халдер Топсе</p> | <p>Наличие паспорта, маркировка тары, внешний вид и размеры, насыпной вес, механическая прочность, содержание пыли и крошки содержание пыли и крошки содержание меди, цинка, хрома, алюминия</p> | |

Продолжение таблицы 2

| Наименование сырья, материалов и полупродуктов | Гос. или отраслевой стандарт, СТП, технические условия, регламент или методика на подготовку сырья | Показатели по стандарту обязательные для проверки | Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями |
|--|--|---|--|
| 13. Катализатор метанирования никельалюминиевый (НКМ) Марки: -НИАП 07-01 - ТО-2 - марки РК-7R (agr.7A) | ТУ 113-03-2003-92 ТУ 113-03-398-87 ф.Халдер Топсе | Наличие паспорта, маркировка тары, внешний вид и размеры, насыпной вес, механическая прочность, содержание никеля | |
| 14. Катализатор синтеза аммиака, железный промотированный Марки: -СА-1 (agr.5A) -А-301 (agr.6A) -S-6-10 (agr.7A) | ТУ 113-03-394-88 пр-во (Китай) фирма ICI | Наличие паспорта, маркировка тары, внешний вид и размеры, насыпной вес, содержание железа, механическая прочность | |
| 15. Пар на пусковой период для обогрева аппаратов и трубопроводов | | Давление на входе в объединенный корпус Температура | не менее 0,5 МПа 160 ÷ 190 °С |

Продолжение таблицы 2

| Наименование сырья, материалов и полупродуктов | Гос. или отраслевой стандарт, СТП, технические условия, регламент или методика на подготовку сырья | Показатели по стандарту обязательные для проверки | Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями |
|---|--|---|---|
| 16. Питательная недеаэрированная вода (из установки приготовления питательной воды) | Регламент АМ-76. Книга 4 | Содержание примесей: кремниевой кислоты (на SiO ₂) нитратов и нитритов соединений железа (на Fe) соединений меди (на Cu) масел и тяжелых нефтепродуктов Общая жесткость Удельная электропроводность рН Давление Температура | не более 20 мкг/кг не более 20 мкг/кг не более 30 мкг/кг не более 20 мкг/кг не более 0,3 мг/кг н/б 1мкг-экв/кг н/б 0,5 мкСим/см 6,5 ÷ 7,5 0,5 ÷ 0,6 МПа 40 ÷ 50 °С |
| 17. Питательная вода для котлов деаэрированная (после впрыска гидразингидрата и аминирования) | Регламент АМ-76. Книга 4 | Состав аналогичен воде недеаэрированной, кроме: рН Растворенный кислород Содержание свободного гидразин-гидрата (агр.5А, 6А) Содержание трилона Б (агр.7А) Содержание аммиака Температура Давление | 9,0 ÷ 9,5 не более 7 мкг/кг 30 ÷ 100 мкг/кг не более 1 мг/л н/б 1000 мкг/кг 21. ÷ 104 °С н/б 14 МПа |
| 18. Газовой конденсат для увлажнения воздуха в конденсаторах и холодильниках | | Удельная электропроводность Давление Температура рН | н/б 10 мкСим/см не менее 1,8МПа не более 35 °С 6,5 ÷ 7,5 |
| 19. Пар водяной (из пускового котла) | Регламент АМ-76. Книга 3 | Соединений натрия Соединений железа Кремниевой кислоты (на SiO ₂) | н/б 15 мкг/кг не более 10 мкг/кг не более 20 мкг/кг |

Продолжение таблицы 2

| Наименование сырья, материалов и полупродуктов | Гос. или отраслевой стандарт, СТП, технические условия, регламент или методика на подготовку сырья | Показатели по стандарту обязательные для проверки | Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями |
|---|--|--|--|
| 20. Вода оборотная | Регламент ВОЦ (АМ-76). Книга 6. | «Температура Напор Карбонатная жесткость Аммиак свободный Фосфаты Р ₂ О ₅ Медь Нитраты и нитриты Хлор свободный Взвешенные вещества Общее солесодержание рН Полное отсутствие гидробиологических обрастаний, с нормальными коррозионными свойствами» [10] | не выше 27 °С 0,3 ÷ 0,43 Мпа н/б 3,5 мг-экв/л н/б 3 мг/л 1,5 ÷ 2 мг/л 0,1 ÷ 0,5 мг/л не более 100 мг/л 0,5 ÷ 1,0 мг/л не более 50 мг/л не более 700 мг/л 7,0 ÷ 8,7 |
| 21. Умягченная вода (для подпитки водооборотных циклов) | Регламент цеха №12ХВО. | Жесткость общая Солесодержание общее Аммиак свободный Нитриты и нитраты Взвешенные вещества рН Напор воды Щелочность (карбонатная жесткость) | не более 3,5 мг-экв/л не более 350 мг/л не более 0,4 мг/л не более 4,4 мг/л не более 50 мг/л 7,5 ÷ 10,2 не менее 60 м вод.ст 0,5 ÷ 1 мг-экв/л |
| 22. Моноэтаноламин технический | ТУ 2423-065-05807977-2004 | Бесцветная или слегка желтоватая жидкость Содержание: МЭА не менее 98,0 %, диэтаноламина не более 1,0 %, воды не более 1 % | Соответствие ТУ I сорту |

Продолжение таблицы 2

| Наименование сырья, материалов и полупродуктов | Гос. или отраслевой стандарт, СТП, технические условия, регламент или методика на подготовку сырья | Показатели по стандарту обязательные для проверки | Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями |
|---|--|---|--|
| 23. Метилдиэтаноламин марка "Г" | ТУ 2423-001-43009543-2001 | Бесцветная или слегка желтоватая жидкость с аминным запахом. Содержание МДЭА –80 - 85 % вес. Содержание пиперазина -10-12 | Соответствие ТУ |
| 24. Активатор – пиперазин C ₄ H ₁₀ N ₂ . | ТУ 2423-001-43009543-2001 | Патентованные производные (активатор) 30 - 32 % вес. (можно применять и более высокое содержание) | |
| 25. Антивспениватель ПМС-200 | ТУ | Соответствие ТУ Внешний вид | |
| 26. Силикагель марки КСМ | ГОСТ 3956-76 | Согласно ГОСТу | Соответствие ГОСТу |
| 27. Масло турбинное ТП-22 | ГОСТ 9972-74 | Согласно ГОСТу | Соответствие ГОСТу |

2.1 Описание технологического процесса узла танкопродувочных газов в отделении синтеза

Синтез аммиака основан на обратимой экзотермической реакции:



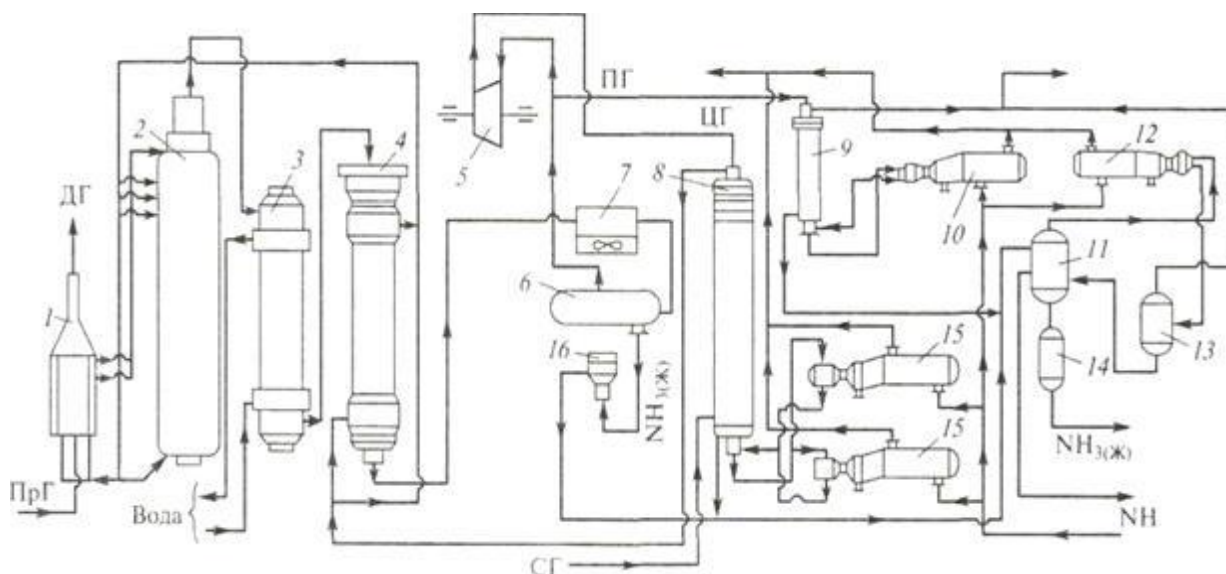
Теоретические основы синтеза аммиака подробно изучены и освещены в технической литературе [4] - [8].

Процесс с заметной скоростью протекает только в присутствии катализаторов [11]. В соответствии с уравнением химической реакции соотношение водорода к азоту должно соответствовать 1:3.

Азотоводородная смесь предварительно подогревается, кроме того, реакция протекает с выделением тепла, поэтому дополнительного подвода тепла не требуется.

На процесс синтеза большое влияние оказывает используемое при этом давление [8]. В принятой схеме согласно технологическому регламенту АМ-76 [1] «процесс синтеза аммиака ведется при давлении не более 320 кгс/см^2 и температуре н/б - 530°C .

Принципиальная технологическая схема отделения синтеза агрегата аммиака АМ-76 показана на рисунке 2 [8].



«1- подогреватель газа, 2 - колонна синтеза аммиака, 3 - подогреватель воды, 4 - выносной теплообменник, 5 - циркуляционное колесо компрессора, 6 - сепаратор жидкого аммиака, 7- блок аппаратов воздушного охлаждения (АВО), 8- конденсационная колонна, 9- конденсационная колонна продувочных газов, 10 - испаритель жидкого аммиака на линии продувочных газов, 11 - сборник жидкого аммиака, 12 - испаритель жидкого аммиака на линии танковых газов, 13 - сепаратор, 14 - промежуточная дренажная емкость, 15 - испарители жидкого аммиака, 16 - магнитный фильтр, ПрГ – газ природный, ДГ - дымовой газ, ПГ- продувочный газ, СГ - свежий газ, ЦГ- циркуляционный газ, ТПГ - танково- продувочные газы» [6]

Рисунок 2 - Принципиальная схема блока синтеза аммиака

Из технологического регламента цеха №07-А. «Свежая азотоводородная смесь после сжатия в четвертой ступени центробежного компрессора поз. 401 до давления не более 32 МПа (320 кгс/см²) и охлаждения в конечном воздушном холодильнике поз. 124-С до температуры 40 ÷ 50°С направляется в нижнюю часть конденсационной колонны поз. 605, где, барботируя через слой жидкого аммиака, промывается от следов влаги и углекислот и смешивается с циркуляционным газом из испарителя жидкого аммиака» [12].

«Смесь свежего и циркуляционного газа, пройдя по трубкам теплообменника конденсационной колонны, направляется в межтрубное пространство выносного теплообменника поз. 602, где нагревается до температуры не более 195°С теплом встречного газа, идущего по трубкам, и далее поступает в нижнюю часть колонны синтеза поз. 601 и проходит снизу-вверх по кольцевому зазору между корпусом колонны и кожухом насадки и далее поступает в межтрубное пространство верхнего встроенного теплообменника. «Колонна синтеза представляет собой вертикальный аппарат высокого давления с обжатой горловиной. В корпусе высокого давления располагается насадка, состоящая из катализаторной коробки, теплообменника, расположенного на обжатой горловине и встроенного межполочного теплообменника» [13]. Здесь он нагревается, охлаждая газ, выходящий с 3-й полки катализатора и покидающий колонну» [5].

«Пройдя межтрубное пространство верхнего теплообменника, свежий циркуляционный газ смешивается с газом, выходящим из трубного пространства, встроенного межполочного теплообменника, и с температурой не более 427 °С поступает аксиально и радиально на первую катализаторную полку. Регулирование температуры в зоне катализа на 1-й полке осуществляется подачей газа по холодному байпасу, TIRC-604.

Циркуляционный газ с 1-й полки, пройдя через перфорацию, с температурой не более 445 °С поступает на 2-ю полку катализатора. Регулирование температуры в зоне катализа 2-й полки осуществляется

подачей газа по холодному байпасу, TIRC-605. Циркуляционный газ со второй полки, пройдя через перфорацию, поступает в межтрубное пространство встроенного межполочного теплообменника и далее аксиально и радиально поступает на 3-ю катализаторную полку с температурой не более 395 °С.

Регулирование температуры в зоне катализа 3-й полки осуществляется подачей газа по байпасам TIRC-608,611 в трубное пространство встроенного межполочного теплообменника» [14].

С 3-й полки газ, пройдя через перфорацию, по центральной трубе с температурой не более 456 °С поступает в трубное пространство встроенного верхнего теплообменника. Охлаждаясь до температуры не более 344 °С, газ поступает в подогреватель воды поз. 603.



«Максимальная температура газа TRAh-615 перед подогревателем поз. 603 сигнализируется в ЦПУ. Также сигнализируется в ЦПУ максимальная температура нагреваемой воды TRAh-625. Управление подачей воды производится из ЦПУ с помощью клапана HCVI-607» [1].

«Перепад давления циркуляционного газа между входом в колонну синтеза поз.601 и выходом из подогревателя воды поз.603, характеризующий сопротивление колонны синтеза, замеряется прибором dPRAhS-602 с сигнализацией максимального значения 0,6 МПа (6 кгс/см²) в ЦПУ и автоматическим переводом компрессора поз. 401 на байпасный режим при росте сопротивления до 0,7 МПа (7 кгс/см²)» [22].

«Для защиты насадки колонны синтеза и трубчатки выносного теплообменника поз. 602 от превышения расчетного перепада давления установлены перепускные клапаны SV-22, соединяющие линию входа газа в межтрубное пространство теплообменника поз. 602 и линию входа газа в сепаратор поз.621 при достижении перепада 2,3 МПа (23 кгс/см²). Из газовой

смеси аммиак выделяется путем его конденсации при охлаждении газа сначала воздухом, а затем испаряющимся аммиаком» [1].

«После подогревателя воды поз.603 газ с температурой не более 240°С проходит трубное пространство выносного теплообменника поз.602, охлаждаясь до 65 ÷ 75°С газом, идущим по межтрубному пространству, и поступает в аппараты воздушного охлаждения поз. 604, где из газа конденсируется часть аммиака» [1].

«Сконденсировавшийся аммиак отделяется в сепараторе поз. 621, а газовая смесь, содержащая 11 ÷ 12% аммиака, направляется на всас циркуляционного колеса компрессора АВС поз. К-401, где дожимается до давления не более 31,9 МПа (319 кгс/см²), компенсируя потери давления в системе» [14].

«Из циркуляционного колеса газовая смесь поступает на вторичную конденсационную систему, состоящую из конденсационной колонны поз.605 и испарителя жидкого аммиака поз.606. Газ подается сверху в конденсационную колонну поз. 605, проходит межтрубное пространство теплообменника, охлаждаясь газом, идущим по трубкам, до 18 ÷ 25°С, и поступает в испаритель жидкого аммиака поз. 606, где, проходя по U – образным трубкам высокого давления, охлаждается до температуры не более 3°С за счет аммиака, кипящего в межтрубном пространстве испарителя при температуре минус 12°С.

Газообразный аммиак из межтрубного пространства испарителя поз. 606 направляется на две абсорбционно-холодильные установки с температурой испарения минус 12 °С, где он сжижается и жидкий аммиак подается обратно в испаритель поз. 606» [15].

«Уровень жидкого аммиака в испарителе поз. 606 поддерживается автоматически регулятором LIRCA-610 подачей аммиака. Крайние положения (максимум, минимум) сигнализируются. Так как в испаритель поз. 606 поступает жидкий аммиак, содержащий влагу, а постепенное накапливание ее в испарителе ухудшает работу испарителя, в схеме

предусмотрена линия для постоянного дренирования флегмы из испарителя обратно в АХУ» [16].

«Из трубного пространства испарителя поз.606 смесь охлажденного циркуляционного газа и сконденсировавшегося аммиака поступает в сепарационную часть конденсационной колонны поз. 605, где происходит отделение жидкого аммиака от газа. В сепарационной части конденсационной колонны циркуляционный газ смешивается со свежим газом, смесь проходит корзину с кольцами Рашига, где дополнительно сепарируется от капель жидкого аммиака, и цикл циркуляции газа в системе повторяется» [1].

«Жидкий аммиак с температурой $21 \div 43^{\circ}\text{C}$ (температура первичной конденсации), отделившийся в сепараторе поз. 621, проходит фильтры жидкого аммиака поз. 609, где очищается от катализаторной пыли, далее дросселируется до давления 2 МПа (20 кгс/см^2) и поступает в сборник жидкого аммиака поз. 610. Жидкий аммиак с температурой не более минус 1°C , отделившийся в конденсационной колонне поз. 605, после дросселирования до давления $1,8 \div 2$ МПа ($18 \div 20 \text{ кгс/см}^2$) направляется в сборник поз. 610» [17].

Уровень в сборнике поддерживается автоматически регулятором LIRCA-605 выдачей жидкого аммиака в АХУ для переохлаждения до температуры $(-)28 \div (-) 34^{\circ}\text{C}$. Предусмотрена сигнализация крайних положений уровня (минимум, максимум).

«При максимально значении уровня открывается отсечной клапан HCVА-608 на выдаче жидкого аммиака в аварийное хранение цеха подготовки аммиака к транспортировке» [22].

«В сепараторе поз. 621 в конденсационной колонне поз. 605 автоматически поддерживается постоянный уровень жидкого аммиака регуляторами уровня LIRCAS-603 и LIRCAS-601. Предусмотрена сигнализация положений уровня - предмаксимум, предминимум, а также аварийная сигнализация - максимум, минимум» [22].

Для предотвращения прорыва газа из сепаратора поз.621 и конденсационной колонны поз.605 по линии выдачи жидкого аммиака из этих аппаратов в сборник жидкого аммиака поз. 610, и для исключения заброса жидкого аммиака в линию газа при переполнении сепаратора поз.621 и конденсационной колонны поз.605 жидким аммиаком предусмотрены блокировки LS-603 и LS-601, отсекающие линию спуска жидкого аммиака при минимальном уровне в сепараторе или конденсационной колонне отсекателями: HCV-615 (HCV-616) и HCV-601 (HCV-602), а при максимальном уровне в них открыть отсекатели: HCV-616 (HCV-615) и HCV-602 (HCV-601) на так называемых «резервных» линиях выдачи жидкого аммиака из сепаратора поз.621 и конденсационной колонны поз.605

«При уровне аммиака в сепараторе поз. 621 «сверхмаксимум» срабатывает блокировка на отключение азотоводородного компрессора поз. 401 для предотвращения попадания жидкого аммиака в циркуляционное колесо компрессора. В результате дросселирования жидкого аммиака с высокого давления до $1,8 \div 2,0$ МПа ($18 \div 20$ кгс/см²) происходит выделение танковых газов, содержащих растворенные газы (H₂, N₂, CH₄, Ar) и аммиак» [22].

«Конденсация аммиака из танковых газов происходит в трубном пространстве испарителя поз. 613 за счет холода испаряющегося аммиака при $t_{\text{исп.}} = (-) 28 \div (-)34^{\circ}\text{C}$. Из испарителя поз. 613 танковые газы и сконденсировавшийся аммиак поступает в сепаратор поз. 614, где жидкий аммиак отделяется и подается в сборник поз. 610.

Предусмотрен автоматический регулятор PIRCAh-603, поддерживающий постоянное давление $1,8 \div 2,0$ МПа ($18 \div 20$ кгс/см²) в сборнике жидкого аммиака поз. 610 выдачей танковых газов. Повышение давления в сборнике максимум сигнализируется на ЦПУ.

В свежем газе, поступающем в агрегат синтеза, содержатся инертные газы (CH₄, Ar), которые, накапливаясь в системе, снижают эффективное давление азотоводородной смеси и, следовательно, степень превращения

азота и водорода в аммиак. Для регулирования концентрации инертных газов в системе синтеза и поддержания инерттов на определенном уровне предусматривается постоянная продувка газа после первичной конденсации аммиака на выходе циркуляционного газа из сепаратора поз. 621» [22], [38].

С помощью постоянной продувки поддерживается также давление в агрегате синтеза регулятором PIS-601, установленным на линии выдачи продувочных газов после конденсационной колонны поз. 611.

Количество продувочного газа может меняться на протяжении пробега колонны синтеза, увеличиваясь к концу пробега. В начале работы, когда катализатор наиболее активный, требуемая производительность достигается при меньшем эффективном давлении, т.е. при более высоком содержании примесей. В конце пробега колонны требуется снижение содержания инертных примесей.

«Продувочные газы под давлением не более 30 МПа (300 кгс/см²) с температурой 21 ÷ 43°С направляются на вымораживание аммиака, для чего поступают в межтрубное пространство теплообменника конденсационной колонны продувочных газов поз. 611, охлаждаются за счет теплообмена с газом, идущим из испарителя поз. 612, проходят по трубкам испарителя поз. 612, в межтрубном пространстве которого кипит аммиак при температуре (-) 28 ÷ (-) 34°С. Из испарителя продувочные газы возвращаются в сепарационную часть конденсационной колонны поз. 611, где происходит отделение сконденсировавшегося аммиака от газа.

Продувочные газы поднимаются по трубкам теплообменника, нагреваясь до 35 ÷ 40°С вновь поступающим продувочным газом, и направляется на использование» [18].

«Продувочные газы из конденсационной колонны продувочных газов поз. 611 с давлением не более 31,9 МПа (319 кгс/см²) и температурой 35 ÷ 40°С в количестве не более 8400 м³/ч проходят дросселирующие клапана PCV-603 смешиваются с танковыми газами. Далее поступают на сжигание в

трубчатую печь поз. 107 или на факельную установку» [19]. Составы технологических газов на стадии синтеза аммиака представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Состав технологических газов

| Наименование пробы | H ₂ , % | Ar, % | N ₂ , % | CH ₄ , % | NH ₃ , % |
|--------------------|--------------------|-------|--------------------|---------------------|---------------------|
| Продувочный газ | 59,72 | 5,59 | 17,23 | 16,16 | 1,3 |
| Танковый газ | 47,29 | 5,76 | 14,54 | 26,61 | 5,8 |
| Циркуляционный газ | 60...62 | 3...4 | 20...21 | 11...14 | 4,7 |

2.2 Анализ процесса утилизация продувочных газов колонны синтеза аммиака

Из описания технологического процесса делаем вывод о том, что постоянные и периодические газовые сбросы отделения синтеза содержат ценные сырьевые компоненты, которые могут быть использованы в технологическом процессе. Танковые и продувочные газы стадии синтеза аммиака утилизируется не оптимальным способом в технологическом процессе.

«Смесь танковых и продувочных газов в большинстве отечественных установок синтеза аммиака используют как топливный газ в печи риформинга, что способствует образованию больших количеств высокотоксичных окислов азота, углекислого газа, водяного пара, которые являются причинами образования фотохимического смога в атмосфере, так как его появление негативно отражается на здоровье населения и состоянии растительности» [21].

При сжигании танковых и продувочных газов в стране ежегодно теряется водород, аргон, метан и др., что в ситуации ресурсодефицита неприемлемо. Технология утилизации танковых и продувочных газов должны обеспечивать наиболее полное использование всех компонентов

отходящих газов и их энергетического потенциала. Представляет собой интерес не только максимальное удаление целевого продукта – аммиака, но и вовлечение метана, водорода, аргона в технологический цикл.

Рациональным методом улучшения технологии производства аммиака является полное прекращение подачи танковых и продувочных газов на сжигание в печь риформинга, что позволит полностью исключить необходимость проведения гомогенного восстановления оксидов азота. Это в свою очередь приведёт к: снижению себестоимости продукции; повышению производительности агрегата; исключению выбросов оксидов азота в атмосферу.

Также танковые и продувочные газы являются ценным сырьем для производства редких газов, потому что в них не только содержится водород. Метан и азот но и до 10% аргона и в сотни больше криптона и ксенона, чем в воздухе. Свойства этих газов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Физические свойства основных компонентов продувочных газов и танковых газов установок синтеза аммиака

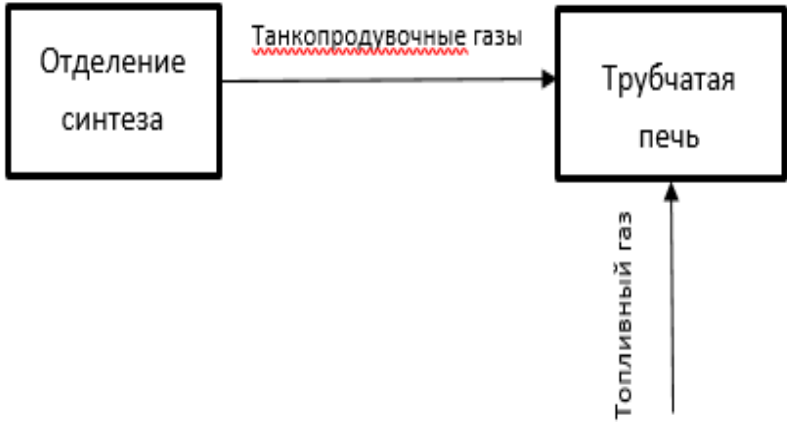
| Параметр | He | H ₂ | Ne | N ₂ | Ar | CH ₄ | Kr | Xe | NH ₃ |
|---|------|----------------|------|----------------|-------|-----------------|--------|--------|-----------------|
| Температура кипения при атмосферном давлении, К | 4,2 | 20,4 | 27,1 | 77,4 | 87,3 | 111,7 | 119,8 | 165 | 239,7 |
| Критическая температура, К | 5,2 | 33,18 | 44,4 | 126,2 | 150,8 | 190,77 | 209,39 | 289,75 | 405,6 |
| Критическое давление, МПа | 0,23 | 1,3 | 2,65 | 3,4 | 4,9 | 4,63 | 5,49 | 5,82 | 11,3 |

В настоящее время существует множество способов переработки танковых и продувочных газов стадии синтеза аммиака, среди которых наибольшее распространение получили селективное прохождение различных газов через мембраны и криогенный способ. «Изобретены современные установки, отличающиеся друг от друга не только конструктивно, но и по принципу действия, характеру и назначению: установка по переработке продувочных газов с образованием аммиака» [28]; «установки отделения аммиака» [29]; «установки одновременного отделения аммиака из продувочных и танковых газов» [30]; установки выделения инертных примесей [12]; установки выделения водорода [11].

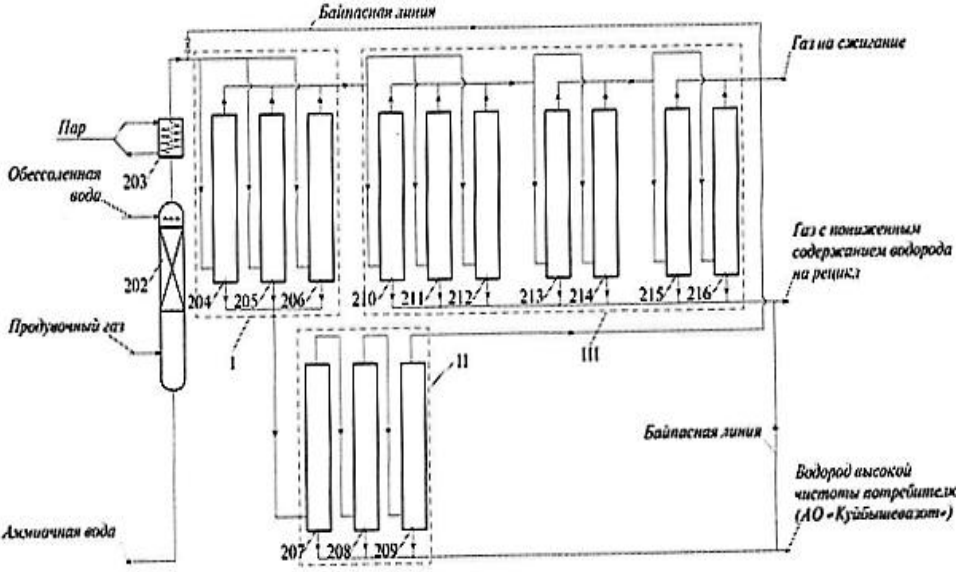
Важно, что танковые и продувочные газы являются ценным сырьем для производства редких газов, потому что в них не только содержится водород, который возвращается на производство, тем самым увеличивается мощность предприятия.

В таблице 5 представлены и проанализированы способы переработки танковых и продувочных газов, рассмотрены их достоинства и недостатки.

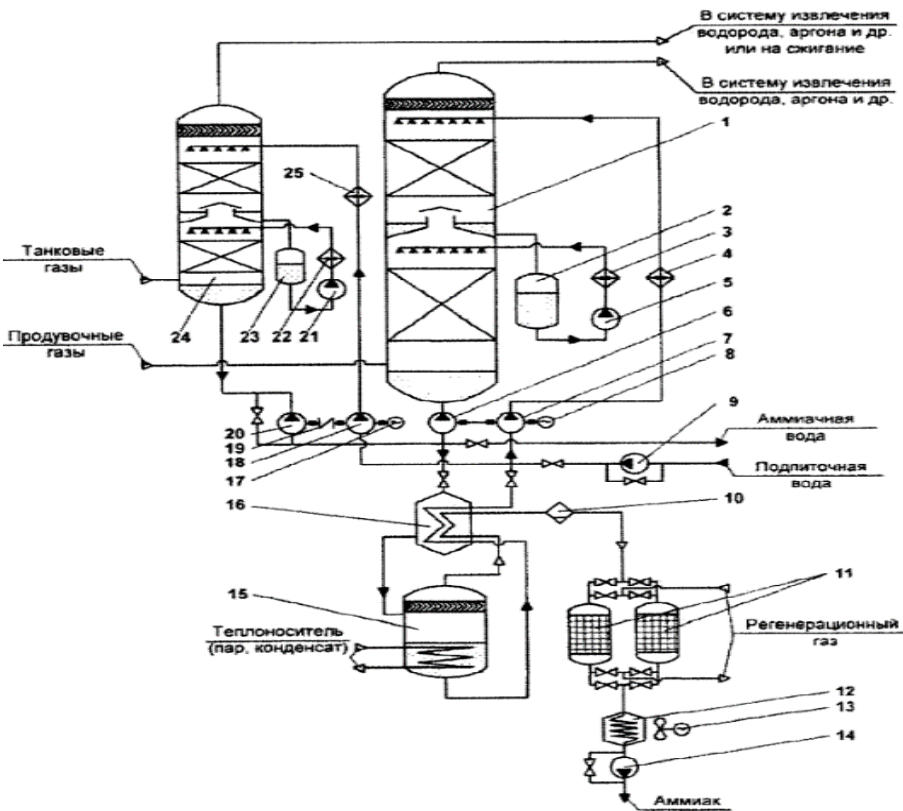
Таблица 5 Способы переработки танковых и продувочных газов достоинства и недостатки.

| Способ переработки | Достоинства способа | Недостатки способа |
|---|---------------------|--|
| <p>1. Сжигание продувочных и танковых газов в трубчатой печи риформинга.</p>  <pre> graph LR A[Отделение синтеза] -- "Танкопродувочные газы" --> B[Трубчатая печь] C[Топливный газ] --> B </pre> | <p>Нет</p> | <ol style="list-style-type: none"> 1. В результате сжигания в дымовых газах увеличивается содержание высокотоксичных окислов азота, углекислого газа, водяного пара. Что приводит к загрязнению атмосферы и к ухудшению экологической обстановки. 2. Очистка образовавшихся оксидов азота осуществляется подачей аммиакосодержащих газов в зону реакции, что приводит к дополнительным затратам, соответственно снижению производительности, увеличению себестоимости продукта. 3. Увеличивается расход природного (топливного) газа на сжигание в печи риформинга». 4. При сжигании теряются ценные ресурсы водород, аргон, метан и др. |

Продолжение таблицы 5

| Способ переработки | Достоинства способа | Недостатки способа |
|--|--|--|
| <p>2. Мембранный способ. Установка Монсанто.</p>  <p>Рисунок 3. 202 – скруббер, 203 – подогреватель, 204...216 – мембранные картриджи «Prism», I, II, III – первая, вторая, третья соответственно ступени извлечения водорода.</p> | <ol style="list-style-type: none"> 1. Простота и компактность оборудования. 2. Непрерывный процесс. 3. Выделение ценного ресурса водорода, который возвращается на производство, тем самым увеличивается мощность и экономическая эффективность производства. | <ol style="list-style-type: none"> 1. Образуется аммиако-содержащая вода в процессе. Спрос ограничен сезонностью. Большая часть сбрасывается в канализацию, приводит к ухудшению экологической ситуации и потере ценного продукта. 2. Срок службы 5-10 лет в результате естественного старения и разрушения мембран. |

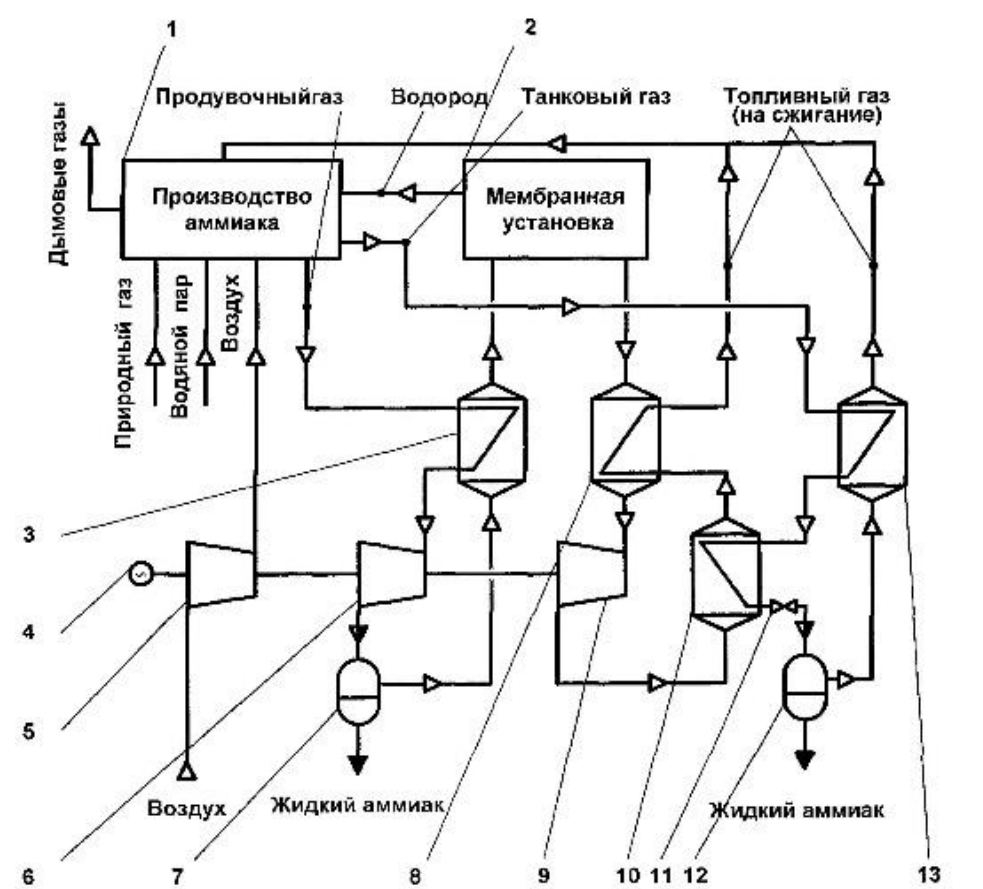
Продолжение таблицы 5

| Способ переработки | Достоинства способа | Недостатки способа |
|---|---|---|
| <p>3. Способ одновременного извлечения аммиака из продувочных и танковых газов [27]. Пат. RU №2372567.</p>  <p>Рисунок 4. 1, 24 – скрубоер, 2, 23 – оуферная емкость, 3, 4, 22, 25 – охладитель, 5, 7, 9, 14, 18, 21 – насос, 6, 20 – гидравлическая турбина, 8, 17 – электродвигатель, 10 – влагоотделитель, 11 – блок осушки, 12 – воздушный конденсатор, 13 – вентилятор, 15 – выпарной аппарат, 16 – рекуперативный теплообменник, 19 – муфта.</p> | <ol style="list-style-type: none"> 1. Подвергаются очистке сразу оба потока газов. 2. Исключается образование оксидов азота в печи риформинга, следовательно, гомогенную очистку проводить не нужно. 3. Возможность выдачи аммиака в жидком виде. 4. Снижается себестоимость готовой продукции. 5. Повышается производительность агрегата аммиака. | <ol style="list-style-type: none"> 1. Образуется аммиако-содержащая вода в процессе. Спрос ограничен сезонностью. Большая часть сбрасывается в канализацию, приводит к ухудшению экологической ситуации и потере ценного продукта. |

Продолжение таблицы 5

| Способ переработки | Достоинства способа | Недостатки способа |
|---|--|---|
| <p>4. Способ извлечения аммиака из продувочных газов [32]. Пат RU №237568</p> <p>Рисунок 5. 1 – скруббер, 2 – буферная емкость, 3, 4 – охладитель, 5 – насос, 6 – гидравлическая турбина, 7 – муфта, 8 – насос, 9 – электродвигатель, 10 – блок осушки, 11 – вентиль, 12 – насос, 13 – теплообменник (выпарной аппарат), 14 – рекуперативный теплообменник, 15 – влагоотделитель.</p> | <ol style="list-style-type: none"> 1. Исключается образование оксидов азота в печи риформинга, следовательно, гомогенную очистку проводить не нужно. 2. Возможность выдачи аммиака в жидком виде. 3. Снижается себестоимость готовой продукции. 4. Повышается производительность агрегата аммиака. | <ol style="list-style-type: none"> 1. «Подвергается очистке только продувочный газ» 2. Танковый газ отправляется на сжигание в следствие увеличивается расход топливного газа на сжигание, теряются ценные ресурсы такие как водород аммиак и др. 3. Возникает необходимость дополнительной очистки от оксидов азота, соответственно снижение производительности и увеличению себестоимости продукции. 4. Образуется аммиако-содержащая вода в процессе. Спрос ограничен сезонностью. Большая часть сбрасывается в канализацию, приводит к ухудшению экологической ситуации и потере ценного продукта» [6]. |

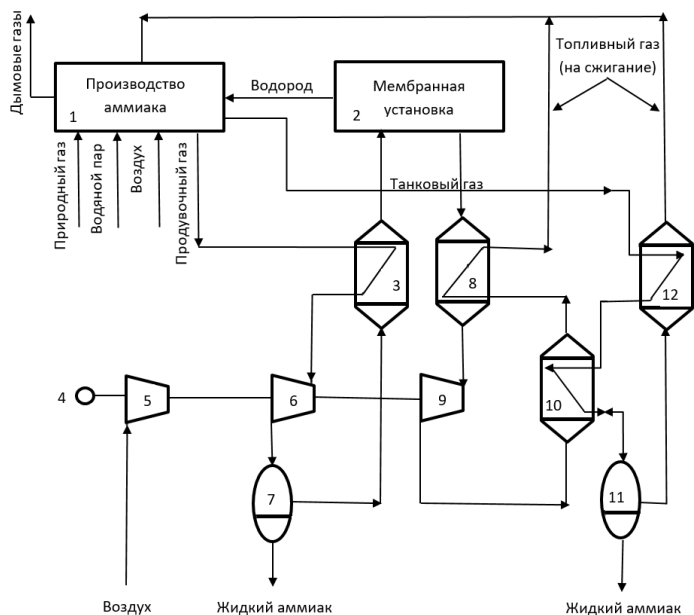
Продолжение таблицы 5

| Способ переработки | Достоинства способа | Недостатки способа |
|---|--|--|
| <p>5. Способ переработки продувочных и танковых газов с целью извлечения жидкого аммиака и водорода [22]. Пат RU №87504</p>  <p>Рисунок 6. 1 – производство аммиака (агрегат), 2 – мембранная установка, 3,10 – теплообменник, 4 – электрогенератор, 5 – турбокомпрессорная ступень, 6,9 – турбодетандер, 7,12 – сепаратор, 8 – рекуперативный теплообменник, 13 – регенеративный теплообменник.</p> | <ol style="list-style-type: none"> 1. «Подвергаются очистке сразу оба потока газов. 2. Исключается образование оксидов азота в печи риформинга, следовательно, гомогенную очистку проводить не нужно. 3. Возможность выдачи аммиака в жидком виде. 4. Снижается себестоимость готовой продукции. 5. Повышается производительность агрегата аммиака. 6. Дополнительно производится воздух, который используется в процессе риформинга». | <ol style="list-style-type: none"> 1. Мембранная установка срок службы 5-10 лет в результате естественного старения и разрушения мембран. |

Анализ рассмотренных способов переработки танковых и продувочных газов показывает, что техническое решение №5 Пат RU №87504 позволяет:

- перерабатывать, с высокой эффективностью продувочные, танковые и топливные газы для извлечения из них водорода и жидкого аммиака, который ранее сжигался с образованием высокотоксичных оксидов азота, которые приводят к загрязнению атмосферы;

- полностью исключить сбросы в канализацию аммиаксодержащей воды, что способствует улучшению экологической обстановки и снижению затрат на переработку стоков; произвести дополнительное количество воздуха без энергозатрат, тем самым обеспечить увеличение производительность агрегата на 5%, особенно в летний период времени эксплуатации, когда остро чувствуется нехватка воздуха, обусловленной высокой температурой окружающей среды; снизить себестоимость готовой продукции. На рисунке 7 показано выбранное техническое решение.



1 – производство аммиака (агрегат), 2 – мембранная установка, 3,10 – теплообменник, 4 – электрогенератор, 5 – турбокомпрессорная ступень, 6,9 – турбодетандер 7,12 – сепаратор, 8 – рекуперативный теплообменник, 13 – регенеративный теплообменник

Рисунок 7 - Схема технического решения

Продувочные газы, содержащие до 7% об. NH_3 , из коллектора производства аммиака 1 поступают на охлаждение в регенеративный теплообменник 3 и далее в турбодетандер 6, где расширяются от 21 МПа до 12 МПа. В результате этого их температура понижается и происходит конденсация аммиака, который отделяется в сепараторе 7, а продувочные газы с содержанием NH_3 не более 1,1% направляются обратным потоком в регенеративный теплообменник 3, в котором подогреваются перед подачей в мембранную установку 2.

«Танковые газы, с содержанием NH_3 , до 12% об. поступают из коллектора производства аммиака 1 проходя последовательно в регенеративный теплообменник 12 и теплообменник 10, в которых охлаждаются до температуры минус 70°C . Из них конденсируется жидкий аммиак, собираемый в сепараторе 11 и отводимый на склад. Танковые газы с содержанием аммиака до 0,6% направляются в регенеративный теплообменник 12 и далее на сжигание» [22].

«Топливные газы от мембранной установки 2 предварительно проходят рекуперативный теплообменник 8 и расширяются в турбодетандере 9 от 12 МПа до 1 МПа. При этом их температура снижается до -78°C . Далее они направляются в теплообменник 10 для конденсации паров аммиака, а затем в рекуперативный теплообменник 8 с выводом на сжигание» [24].

За счет работы расширения продувочных и топливных газов можно получить значительные количества сжатого воздуха, если турбокомпрессорную ступень 5 разместить на одном валу с турбодетандерами 6, 9 и электрогенератором 4.

3. Расчетная часть

3.1 Материальный баланс установки, предназначенной для переработки продувочных, танковых газов, содержащих аммиак и водород

«Материальный баланс – вещественное выражение закона сохранения массы вещества. Согласно этому закон. Во всякой замкнутой системе масса веществ, вступивших во взаимодействие. Равна массе веществ, образовавшихся в результате взаимодействия. Это означает, что масса веществ, поступивших на технологическую операцию – приход, равна массе полученных веществ – расходу» [3]. Ввиду того, что наряду с основной протекают и побочные, материальный баланс имеет приближенный характер. Допускается, что приход материалов не всегда точно равен расходу.

«Объясняется это тем, что из-за сложности химического процесса не все образующиеся примеси имеют точные методики определения. Нередко составляют баланс для какой-либо одной фазы технологического процесса или для каждого из участвующих в нем веществ. Балансы составляют в виде уравнений, таблиц, схем или диаграмм» [6].

Рассчитаем материальный баланс установки, предназначенной для переработки танковых и продувочных газов, содержащих аммиак на производительность продувочных газов при расходе 4000 м³/час и танковых газов при расходе 1000 м³/час. Состав газов и молярные массы веществ представлены в таблицах 6 и 7.

Таблица 6 – Состав технологических газов

| Компонент | H ₂ , % | Ar, % | N ₂ , % | CH ₄ , % | NH ₃ , % |
|-----------------|--------------------|-------|--------------------|---------------------|---------------------|
| Продувочный газ | 59,72 | 5,59 | 17,23 | 16,16 | 1,3 |
| Танковый газ | 47,29 | 5,76 | 14,54 | 26,61 | 5,8 |

Таблица 7 – Мольные массы компонентов, входящих в состав газа

| | | |
|------------|----|---------|
| M_{H_2} | 2 | КГ/МОЛЬ |
| M_{Ar} | 40 | КГ/МОЛЬ |
| M_{N_2} | 14 | КГ/МОЛЬ |
| M_{CH_4} | 16 | КГ/МОЛЬ |
| M_{NH_3} | 17 | КГ/МОЛЬ |

Рассчитаем состав продувочного газа исходя из того. Что на установку поступает 4000 м³/час.

Определим количество и состав каждого компонента поступающего на установку переработки:

$$V_i = (V \cdot n_i)/100, \quad (18)$$

где V – общий объем газовой смеси, м³/ч;

V_i – объем компонента газовой смеси, м³/ч;

n_i – концентрация компонента газовой смеси, % об.

$$m_i = \frac{V_i \cdot M_i}{22,4}, \quad (19)$$

где m_i – расход компонента газовой смеси, кг/ч;

V_i – объем компонента газовой смеси, м³/ч;

M_i – мольная масса компонента газовой смеси, кг/моль [23].

Подставим данные из таблиц 1 и 2 в формулы (18), (19) [24]:

Водород:

$$V_{H_2} = \frac{4000 \times 59,72}{100} = 2388,8 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{H_2} = \frac{2388,8 \cdot 2}{22,4} = 213,285 \text{ кг/ч}$$

Аргон:

$$V_{Ar} = \frac{4000 \times 5,59}{100} = 223,6 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{Ar} = \frac{223,6 \cdot 40}{22,4} = 399,285 \text{ кг/ч}$$

Азот:

$$V_{N_2} = \frac{4000 \times 17,23}{100} = 689,2 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{N_2} = \frac{689,2 \cdot 14}{22,4} = 430,75 \text{ кг/ч}$$

Метан:

$$V_{CH_4} = \frac{4000 \times 16,16}{100} = 646,4 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{CH_4} = \frac{646,4 \cdot 16}{22,4} = 461,714 \text{ кг/ч}$$

Аммиак:

$$V_{NH_3} = \frac{4000 \times 1,3}{100} = 52 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{NH_3} = \frac{52 \cdot 17}{22,4} = 39,464 \text{ кг/ч}$$

Данные расчета продувочного газа представим в итоговой таблице.

После прохождения продувочного газа через турбодетандер происходит его охлаждение и в итоге конденсация содержащегося в нем аммиака. В результате 98,9% содержащегося в нем аммиака переходит в жидкую форму который отделяется в сепараторе и отправляется на склад, а продувочные газы с содержанием NH_3 не более 1,1% согласно данным патента направляются обратным потоком на мембранную установку.

Составим пропорцию с учетом полученных данных:

$$52 - 100$$

$$x - 98,9$$

Тогда

$$x = \frac{52 \times 98,9}{100} = 51,428$$

Соответственно потери составили:

$$V = V_i - V_e \quad (20)$$

где V – объем потери компонента, м³/ч;

V_i – объем компонента газовой смеси, м³/ч;

V_e – объем сконденсированного компонента газовой смеси, % об.

Подставим полученные данные и вычислим объем потерь.

$$V = 52 - 51,428 = 0,572 \text{ м}^3/\text{ч} = 1\%$$

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{0,572 \cdot 17}{22,4} = 0,434 \text{ кг/ч}$$

На мембранную установку поступает газ следующего состава.

$$V_{\text{H}_2} = 2388,8 - 0 = 2388,8 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{Ar}} = 223,6 - 0 = 223,6 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{N}_2} = 689,2 - 0 = 689,2 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{CH}_4} = 646,4 - 0 = 646,4 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{NH}_3} = 52 - 51,428 = 0,572 \text{ м}^3$$

После конденсации аммиака продувочные газы поступают на мембранную установку где выделяется водород не менее 91 % согласно данным патента от поступившего объема.

Составим пропорцию с учетом полученных данных:

$$2388 - 100$$

$$x - 91$$

Тогда

$$x = \frac{2388 \times 91}{100} = 2173,08$$

Определим потери для водорода вычислим по формуле (3):

$$V = 2388 - 2173,08 = 213,92 \text{ м}^3/\text{ч} = 9\%$$

$$m_{\text{H}_2} = \frac{213,08 \cdot 2}{22,4} = 7,64 \text{ кг/ч}$$

Газ состава поступает на сжигание в печь риформинга или на факел.

$$V_{\text{H}_2} = 2388,8 - 2173,08 = 213,92 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{Ar}} = 223,6 - 0 = 223,6 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{N}_2} = 689,2 - 0 = 689,2 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{CH}_4} = 646,4 - 0 = 646,4 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{NH}_3} = 0,52 - 0 = 0,52 \text{ м}^3$$

Водород выделившийся после мембранной установки объемом 2317,136 м³/ч поступает на производство.

Посчитаем приход танкового газа на установку при расходе равным 1000м³/час.

Определим количество и состав каждого компонента поступающего на установку переработки по формулам (18) и (19). Подставим данные из таблиц 1 и 2 в формулы (18), (19) [24]:

Посчитаем сколько м³ в каждом элементе при расходе 1000 м³/час

Водород:

$$V_{\text{H}_2} = \frac{1000 \times 47,29}{100} = 472,9 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{\text{H}_2} = \frac{472,9 \cdot 2}{22,4} = 42,223 \text{ кг/ч}$$

Аргон:

$$V_{\text{Ar}} = \frac{1000 \times 5,76}{100} = 57,6 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{\text{Ar}} = \frac{57,6 \cdot 40}{22,4} = 102,857 \text{ кг/ч}$$

Азот:

$$V_{N_2} = \frac{1000 \times 14,54}{100} = 145,4 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{N_2} = \frac{145,4 \cdot 14}{22,4} = 91,5 \text{ кг/ч}$$

Метан:

$$V_{CH_4} = \frac{1000 \times 26,61}{100} = 266,1 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{CH_4} = \frac{266,1 \cdot 16}{22,4} = 190,071 \text{ кг/ч}$$

Аммиак:

$$V_{NH_3} = \frac{1000 \times 5,8}{100} = 58 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{NH_3} = \frac{58 \cdot 17}{22,4} = 44,017 \text{ кг/ч}$$

Данные расчета танкового газа представим в итоговой таблице.

«После прохождения танкового газа через турбодетандер происходит его охлаждение и в итоге конденсация содержащегося в нем аммиака. В результате 99,4% содержащегося в нем аммиака переходит в жидкую форму который отделяется в сепараторе и отправляется на склад, а танковые газы с содержанием NH_3 не более 0,6% согласно данным патента направляются на сжигание в печь риформинга или на факел, смешиваясь перед этим с газом после мембранной установки» [6].

Составим пропорцию с учетом полученных данных:

$$58 - 100$$

$$x - 99,4$$

Тогда

$$x = \frac{58 \times 99,4}{100} = 57,652$$

Потери вычислим по формуле (20). Подставим полученные данные:

$$V = 58 - 57,652 = 0,348 \text{ м}^3/\text{ч} = 0,6\%$$

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{0,348 \cdot 17}{22,4} = 0,26 \text{ кг/ч}$$

Газ состава направляется на сжигание в печь риформинга или на факел.

$$V_{\text{H}_2} = 472,9 - 0 = 472,9 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{Ar}} = 57,6 - 0 = 57,6 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{N}_2} = 145,4 - 0 = 145,4 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{CH}_4} = 266,1 - 0 = 266,1 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{NH}_3} = 58 - 57,652 = 0,348 \text{ м}^3$$

Полученные результаты расчёта данных приведены в таблицах 8 и 9.

Таблица 8 – Материальный баланс продувочного газа

| Продувочный газ | | | | | | | |
|-------------------|-------------------|-------|---------|-----------------|-------------------|-------|---------------------------|
| Приход | | | | Расход | | | |
| Исходное вещество | м ³ /ч | % об. | кг/ч | Продукт | м ³ /ч | кг/ч | Потери, м ³ /ч |
| NH ₃ | 52 | 1,3 | 39,464 | NH ₃ | 51,428 | 0,434 | 0,572 |
| CH ₄ | 646,4 | 16,16 | 461,714 | CH ₄ | 646,4 | 0 | 0 |
| N ₂ | 689,2 | 17,23 | 430,75 | N ₂ | 689,2 | 0 | 0 |
| Ar | 223,6 | 5,59 | 399,285 | Ar | 223,6 | 0 | 0 |
| H ₂ | 2388,8 | 59,72 | 213,285 | H ₂ | 2173,08 | 7,64 | 213,92 |
| Итого: | 4000 | 100 | 1544,5 | Итого: | 3785,508 | 8,074 | 214,492 |

Таблица 9 – Материальный баланс танкового газа

| Танковый газ | | | | | | | |
|-------------------|-------------------|-------|---------|-----------------|-------------------|------|---------------------------|
| Приход | | | | Расход | | | |
| Исходное вещество | м ³ /ч | % об. | кг/ч | Продукт | м ³ /ч | кг/ч | Потери, м ³ /ч |
| NH ₃ | 58 | 5,8 | 44,017 | NH ₃ | 57,652 | 0,26 | 0,348 |
| CH ₄ | 266,1 | 26,61 | 190,071 | CH ₄ | 266,1 | 0 | 0 |
| N ₂ | 145,4 | 14,54 | 91,5 | N ₂ | 145,4 | 0 | 0 |
| Ar | 57,6 | 5,76 | 102,857 | Ar | 57,6 | 0 | 0 |
| H ₂ | 472,9 | 47,29 | 42,223 | H ₂ | 472,9 | 0 | 0 |
| Итого: | 1000 | 100 | 470,668 | Итого: | 999,652 | 0,26 | 0,348 |

В таблицах 8 и 9 приведен материальный баланс установки, предназначенной для переработки продувочных, танковых и топливных газов, содержащих аммиак и водород, при расходе продувочных газов 4000 м³/час и танковых газов при расходе 1000 м³/час.

В случае реализации заявленной схемы переработки газов на примере в составе аммиачного агрегата можно извлечь из них аммиака 955540,8 м³/год, и водорода 19035480,14 м³/год.

3.2 Расчёт теплообменника

Произведем расчет вспомогательного аппарата теплообменника для подогрева исходного продувочного газа после 1 ступени расширения его в турбодетандере.

Исходные данные:

- Количество продувочного газа $G = 1544,5$ кг/ч (из материального баланса);
- Плотность продувочного газа $\rho = 0,75$ кг/м³ [33];

– Теплоемкость продувочного газа C_p - 2,02 кДж/кг×град [24].

Теплообменник предназначен для подогрева исходного продувочного газа после 1 ступени расширения его в турбодетандере до 40⁰С.

Определим тепловую нагрузку аппарата.

$$Q = G \cdot C \cdot (t_2 - t_1) \quad (21)$$

где G - количество продувочного газа, подаваемого в теплообменник, кг/ч;

C – теплоемкость продувочного газа, кДж/кг×град;

t_1 – начальная температура, °С;

t_2 – конечная температура, °С.

$$Q = 1544 \cdot 2,02 \cdot (40 - 30) = 31188 \text{ кДж/ч}$$

Определим средний температурный напор:

$$T_H = 45 \text{ °С};$$

$$T_K = 35 \text{ °С};$$

$$t_H = 25 \text{ °С};$$

$$t_K = 30 \text{ °С}.$$

Теплообменник работает по противотоку по схеме:

$$45 \rightarrow 35$$

$$30 \leftarrow 25$$

$$\Delta t_{\delta} = 15, \Delta t_M = 10$$

$$\Delta t_{cp} = \frac{\Delta t_{\delta} - \Delta t_M}{\ln\left(\frac{\Delta t_{\delta}}{\Delta t_M}\right)} \quad (22)$$

$$\Delta t_{cp} = \frac{15 - 10}{\ln\left(\frac{15}{10}\right)} = 12,5$$

В соответствии с таблицей 4.8 [24] принимаем ориентировочное значение коэффициента теплопередачи $K_{op.} = 30 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К}$ и определяем ориентировочное значение поверхности теплопередачи:

$$F_{op} = \frac{Q}{K_p \cdot \Delta t_{cp}} \quad (23)$$

$$F_{op} = \frac{31188}{30 \cdot 12,5} = 83 \text{ м}^2$$

Определяем число труб:

$$\frac{n}{z} = \frac{4G_x}{\pi \cdot d_{вн} \cdot \mu_{см} \cdot Re} \quad (24)$$

где z - число ходов по трубному пространству, $z = 2$;

G_x – расход газа, $(1544/3600 = 0,43 \text{ кг/с})$;

$\pi = 3,14$;

$d_{вн} = 20 \text{ мм}$ – внутренний диаметр труб (25x2мм);

$\mu_{см}$ – вязкость газа, $\text{Па}\times\text{с}$;

$\mu_{см} = 12,4 \times 10^{-5} \text{ Па}\times\text{с}$ (определено экспериментально, практические данные);

$Re_{op} = 10000$ – ориентировочное значение критерия Рейнольдса.

$$n = \frac{4 \cdot 0,43 \cdot 2}{3,14 \cdot 0,02 \cdot 12,4 \cdot 10^{-5} \cdot 10000} = 44 \text{ шт}$$

Принимаем стандартный теплообменный аппарат согласно ТУ [26]:

$F = 98 \text{ м}^2$;

$$D = 800\text{мм};$$

Трубки 25x2x3000 мм;

$$n = 240\text{шт.}$$

Определяем критерий Рейнольдса для трубного пространства из формулы (24):

$$Re_1 = \frac{4 \cdot G \cdot z}{\pi \cdot d_{\text{вн}} \cdot n \cdot \mu_{\text{см}}} \quad (25)$$

где G – расход продувочного газа, кг/с;

$z = 2$ (число ходов по трубкам);

$$\pi = 3,14;$$

$$d_{\text{вн}} = 0,02 \text{ м};$$

$$n = 240;$$

$$\mu_{\text{см}} = 12,4 \times 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с};$$

$$Re_1 = \frac{4 \cdot 0,43 \cdot 2}{3,14 \cdot 0,02 \cdot 240 \cdot 12,4 \cdot 10^{-5}} = 1840$$

Определяем критерий Прандтля для трубного пространства:

$$Pr = \frac{\mu \cdot c}{\lambda} \quad (26)$$

где λ – коэффициент теплопроводности газа;

$$\lambda = 0,18 \text{ Вт/м}\cdot\text{К};$$

μ – вязкость продувочного газа, Па·с;

$$\mu = 12,4 \times 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

$$Pr = \frac{12,4 \cdot 10^5 \cdot 2,05}{0,18} = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

Определим критерий Нуссельта для трубного пространства:

$$Nu_1 = 0,008 \cdot Re^{0,9} \cdot Pr^{0,43} \quad (27)$$

$$Nu_1 = 0,008 \cdot 1840^{0,9} \cdot (1,4 \cdot 10^{-3})^{0,43} = 0,35$$

Определяем коэффициент теплоотдачи в трубках:

$$\alpha_1 = \frac{\lambda_1 \cdot Nu_1}{d_{\text{вн}}} \quad (28)$$

$$\alpha_1 = \frac{0,18 \cdot 0,35}{0,02} = 3,15 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$$

Определим критерий Рейнольдса для межтрубного пространства:

$$Re_2 = \frac{G \cdot d_{\text{н}}}{S_{\text{мтр}} \cdot \mu_2} \quad (29)$$

$$Re_2 = \frac{0,43 \cdot 0,02}{0,13 \cdot 26 \cdot 10^{-5}} = 2544$$

где G – расход теплого потока газа, кг/с;

$S_{\text{мтр}}$ – площадь самого узкого сечения потока в межтрубном пространстве, м²;

$S_{\text{мтр}} = 0,13$ (из данных по теплообменнику);

μ_2 – вязкость теплого потока, Па×с;

$\mu_2 = 26 \times 10^{-5}$ Па×с (определено экспериментально).

Определяем критерий Прандтля для межтрубного пространства по формуле (9):

$$Pr = \frac{26 \cdot 10^{-5} \cdot 2,05}{0,31} = 1,8 \cdot 10^{-3}$$

где λ_2 – коэффициент теплопроводности теплого продувочного газа;

$$\lambda_2 = 0,31 \text{ Вт/м}\cdot\text{К};$$

μ_2 – вязкость теплого газа, Па \cdot с;

$\mu_2 = 28 \times 10^{-5}$ Па \cdot с (определено экспериментально).

Определим критерий Нуссельта для межтрубного пространства:

$$Nu_2 = 0,24 \cdot Re^{0,6} \cdot Pr^{0,36} \quad (30)$$

$$Nu_1 = 0,24 \cdot 2905^{0,6} \cdot (1,8 \cdot 10^{-3})^{0,36} = 2,9$$

Определяем коэффициент теплоотдачи теплого газа:

$$\alpha_2 = \frac{\lambda_2 \cdot Nu_2}{d_{\text{вн}}} \quad (31)$$

$$\alpha_2 = \frac{0,31 \cdot 2,9}{0,02} = 45 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$$

Определяем сумму термических сопротивлений:

$$\sum \frac{\delta}{\lambda} = r_{\text{ст}} + r_{1\text{загр}} + r_{2\text{загр}} \quad (32)$$

где $r_{\text{ст}}$ – термическое сопротивление стенки трубы;

$r_{1\text{загр}}$ – термическое сопротивление со стороны смеси газов;

$r_{2\text{загр}}$ - термическое сопротивление загрязнений теплого газа.

$$\sum \frac{\delta}{\lambda} = \frac{0,002}{17,5} + \frac{1}{5800} + \frac{1}{1800} = 0,00083 \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$$

Определяем коэффициент теплопередачи:

$$K = \left(\frac{1}{\alpha_1} + \sum \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \right)^{-1} = \left(\frac{1}{3,15} + 0,00083 + \frac{1}{45} \right)^{-1} = 3 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$$

Определяем требуемую поверхность теплопередачи аналогично по формуле (6):

$$F_{\text{тр}} = \frac{31188}{3 \cdot 12,5} = 831 \text{ м}^2$$

Запас поверхности составит:

$$\frac{F_{\text{прин}} - F_{\text{треб}}}{F_{\text{треб}}} \cdot 100 = \frac{98 - 83}{83} \cdot 100 = 18\%$$

Расчет толщины обечайки по формуле:

$$S_R = \frac{p_p \cdot D}{2\phi[\sigma] \cdot p_p} \quad (33)$$

$$S \geq S_R + C \text{ (мм)}$$

где S_R – расчетная толщина обечайки мм;

P_p – расчетное давление МПа (равно рабочему), $P_p = 21$ МПа;

D – Внутренний диаметр аппарата, $D = 1000$ мм;

ϕ - коэффициент прочности сварного шва, $\phi = 1$;

$[\sigma]$ - допускаемое напряжение (находится по таблице в зависимости от марки стали и температуры в аппарате), $[\sigma] = 147$ МПа, (50 °С, сталь - 12Х18Н10Т);

$$S_R = \frac{21 \cdot 1000}{2 \cdot 1 \cdot [147] - 21} = 77 \text{ мм}$$

S - Исполнительная толщина обечайки мм.

C - Суммарная прибавка.

$$C = C_1 + C_2,$$

C_1 – прибавка на коррозию, $C_1 = 1$ мм.

C_2 – конструктивная прибавка до целого числа.

$$S \geq 77 + 1 + 0 = 78 \text{ мм}$$

Проверка:

$$[P] = \frac{2\phi[\sigma] \cdot (S - C)}{D + (S - C)} = \frac{2 \cdot 1 \cdot 147 \cdot (78 - 1)}{800 + (78 - 1)} = 21 \text{ МПа}$$

Принимаем исполнительную толщину обечайки равной 78 мм. Толщину боковых крышек принимаем равной 78 мм. Диаметры штуцеров принимаются по сортаменту выбранного стандартного теплообменного аппарата. $D_{\text{вход}} = D_{\text{выход}} = 300 \text{ мм}$.

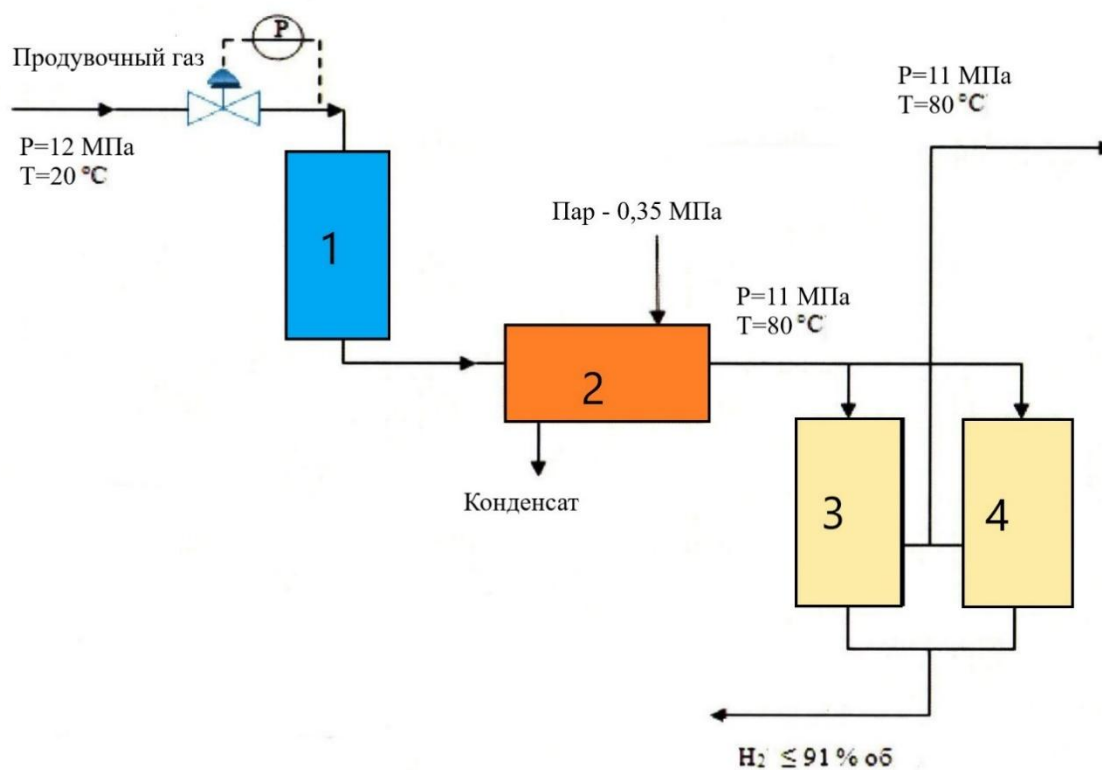
С учетом расчетных и заводских данных по ТУ (сортаменту) принимаем аппарат со следующими характеристиками, которые представлены в таблице 10 [26].

Таблица 10 – Характеристика теплообменного аппарата

| Параметр | Ед. измерения | Значение |
|---|----------------|----------|
| Поверхность теплообмена | м ² | 98 |
| Диаметр обечайки внутренний | мм | 800 |
| Толщина обечайки | мм | 78 |
| Длина аппарата | мм | 6630 |
| Число труб – 25x2x6000мм | шт | 44 |
| Трубное пространство рабочая среда – продувочный газ | | |
| рабочее давление – P_{max} | МПа | 21 |
| рабочая температура – T_{max} | °С | +40 |
| Межтрубное пространство рабочая среда – продувочный газ | | |
| рабочее давление P_{max} | МПа | 21 |
| рабочая температура T_{max} | °С | +30 |
| Диаметр входа и выхода теплого продувочного газа | мм | 300 |
| Диаметр входа и выхода холодного продувочного газа | мм | 300 |
| Материал – сталь 12X18Н10Т. | | |

3.3 Расчёт мембранной установки

Мембранная установка предназначена для разделения продувочных газов с возвратом получаемого водорода (пермеата) в узел синтеза аммиака или на производство показана на рисунке 8.



1 – фильтр, 2 – теплообменник, 3,4 – мембранный модуль

Рисунок 8 - Мембранная установка

Исходные данные:

Концентрация водорода в продувочном газе – 59,72 % об.

Концентрация водорода в пермеате – 91 % об.

Количество продувочного газа $Q = 2173 \text{ кг/ч}$ (из материального баланса);

Толщина мембраны – 1 мкм

Давление до мембраны – 11 МПа

Температура – 80°C

Для расчета мембраны определим два основополагающих значения для ее подбора: рабочую поверхность мембраны и ее производительность [7].

Сам процесс мембранного разделения систем подчиняется основным законам массопередачи, и массовый поток Q вещества определяется кинетическим уравнением:

$$Q = \frac{K_M \cdot S \cdot \Delta P}{d} \quad (34)$$

где Q – количество вещества, проходящего через мембрану, кг;

S – рабочая поверхность мембраны (площадь), м²;

K_M – коэффициент водородопроницаемости, см³(H₂)мм/(см²·с·кПа)^{1/2};

d – толщина мембраны;

ΔP – движущая сила процесса мембранного разделения, кПа.

Из формулы выше определим рабочую поверхность мембраны:

$$S = \frac{Q \cdot K_M \cdot \Delta P}{d} \quad (35)$$

Коэффициент водородопроницаемости K_M при переносе водорода на никелевом сплаве равен $6,6 \cdot 10^{-6}$ см³(H₂)мм/(см²·с·кПа)^{1/2} [33].

Определим движущую силу мембранного разделения систем следующим образом:

$$\Delta P = P_1 - P_2 \quad (36)$$

где P_1 – избыточное (рабочее) давления до мембраны, кПа;

P_2 – избыточное давление после мембраны, кПа.

$$\Delta P = 11 - 10,9 = 0,1 \text{ МПа} = 9,5 \cdot 10^3 \text{ кПа}$$

Определим рабочую поверхность мембраны подставив значения в формулу (18):

$$S = \frac{2600 \cdot 6,6 \cdot 10^{-6} \cdot 10^2}{0,2} = 8,6 \text{ м}^2$$

Удельная производительность G мембраны при данном давлении определяется следующим образом:

$$G = \frac{Q}{F} \quad (37)$$

где V – объем пермеата, м³/час;

F – поверхность мембраны, м².

$$G = \frac{2600}{8,6} = 302,3 \text{ м/час}$$

3.4 Расчёт вспомогательного аппарата

Произведем расчет вспомогательного аппарата пароподогревателя для подогрева исходного продувочного газа на мембранную установку [44].

Исходные данные:

1. Плотность продувочного газа $\rho = 0,65 \text{ кг/м}^3$ [24];
2. Количество продувочного газа $G=1493 \text{ кг/ч}$ (из материального баланса);
3. Теплоемкость продувочного газа $C_p - 14,2 \text{ кДж/кг} \times \text{град}$ [24].
4. Температура продувочного газа на входе $T=21^\circ\text{C}$

Теплообменник предназначен для подогрева исходного продувочного газа до 80°C паром.

Определим тепловую нагрузку аппарата.

$$Q = G \cdot C \cdot (t_2 - t_1) \quad (38)$$

где G - количество продувочного газа, подаваемого в теплообменник, кг/ч;

C – теплоемкость продувочного газа, кДж/кг×град;

t_1 – начальная температура, °C;

t_2 – конечная температура, °С.

$$Q = 1493 \cdot 14,2 \cdot (80 - 21) = 1250835 \text{ кДж/ч}$$

Температура конденсации водяного пара с избыточным давлением $P=3,5 \text{ кгс/см}^2$ составляет 147°C [34].

Теплообменник работает по противотоку по схеме:

$$147 \rightarrow 147$$

$$80 \leftarrow 21$$

$$\Delta t_6 = 126, \Delta t_m = 67$$

$$\Delta t_{cp} = \frac{\Delta t_6 - \Delta t_m}{\ln\left(\frac{\Delta t_6}{\Delta t_m}\right)} \quad (39)$$

$$\Delta t_{cp} = \frac{126 - 67}{\ln\left(\frac{126}{67}\right)} = 93,6$$

В соответствии с таблицей 4.8 [33] принимаем ориентировочное значение коэффициента теплопередачи $K_{op.} = 120 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$ и определяем ориентировочное значение поверхности теплопередачи:

$$F_{op} = \frac{Q}{K_p \cdot \Delta t_{cp}} \quad (40)$$

$$F_{op} = \frac{1250835}{120 \cdot 93,6} = 111 \text{ м}^2$$

Определяем число труб:

$$\frac{n}{z} = \frac{4G_x}{\pi \cdot d_{\text{вн}} \cdot \mu_{\text{см}} \cdot Re} \quad (41)$$

где z - число ходов по трубному пространству, $z = 2$;

G_x – расход газа, (1493/3600=0,4 кг/с);

$\pi = 3,14$;

$d_{\text{вн}} = 20$ мм – внутренний диаметр труб (25x2мм);

$\mu_{\text{см}}$ – вязкость газа, Па×с;

$\mu_{\text{см}} = 0,88 \times 10^{-5}$ Па×с (определено экспериментально, практические данные);

$Re_{\text{ор}} = 10000$ – ориентировочное значение критерия Рейнольдса.

$$n = \frac{4 \cdot 0,4 \cdot 2}{3,14 \cdot 0,02 \cdot 0,88 \cdot 10^{-5} \cdot 10000} = 57 \text{ шт}$$

Принимаем стандартный теплообменный аппарат согласно ТУ [26]:

$F = 139 \text{ м}^2$;

$D = 800$ мм;

Трубки 25x2x4000 мм;

$n = 240$ шт.

Определяем критерий Рейнольдса для трубного пространства из формулы (24):

$$Re_1 = \frac{4 \cdot G \cdot z}{\pi \cdot d_{\text{вн}} \cdot n \cdot \mu_{\text{см}}} \quad (25)$$

где G – расход продувочного газа, кг/с;

$z = 2$ (число ходов по трубкам);

$\pi = 3,14$;

$d_{\text{вн}} = 0,02$ м;

$n = 240$;

$\mu_{\text{см}} = 0,88 \times 10^{-5}$ Па×с;

$$Re_1 = \frac{4 \cdot 0,4 \cdot 2}{3,14 \cdot 0,02 \cdot 240 \cdot 0,88 \cdot 10^{-5}} = 24126$$

Определяем критерий Прандтля для трубного пространства:

$$Pr = \frac{\mu \cdot c}{\lambda} \quad (42)$$

где λ – коэффициент теплопроводности газа;

$$\lambda = 0,18 \text{ Вт/м} \cdot \text{К};$$

μ – вязкость продувочного газа, Па \cdot с;

$$\mu = 0,88 \times 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

$$Pr = \frac{0,88 \cdot 10^{-5} \cdot 14,2}{0,18} = 6,9 \cdot 10^{-3}$$

Определим критерий Нуссельта для трубного пространства:

$$Nu_1 = 0,008 \cdot Re^{0,9} \cdot Pr^{0,43} \quad (43)$$

$$Nu_1 = 0,008 \cdot 24126^{0,9} \cdot (6,9 \cdot 10^{-3})^{0,43} = 8,22$$

Определяем коэффициент теплоотдачи в трубках:

$$\alpha_1 = \frac{\lambda_1 \cdot Nu_1}{d_{\text{вн}}} \quad (44)$$

$$\alpha_1 = \frac{0,18 \cdot 8,22}{0,02} = 73,98 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$$

Определим критерий Рейнольдса для межтрубного пространства:

$$Re_2 = \frac{G_2 \cdot d_{\text{н}}}{S_{\text{мтр}} \cdot \mu_2} \quad (45)$$

$$Re_2 = \frac{1,1 \cdot 0,02}{0,13 \cdot 13 \cdot 10^{-5}} = 13018$$

где G_2 – расход пара, кг/с;

$S_{\text{мтр}}$ – площадь самого узкого сечения потока в межтрубном пространстве, м²;

$S_{\text{мтр}} = 0,13$ (из данных по теплообменнику);

μ_2 – вязкость теплого потока, Па×с;

$\mu_2 = 13 \times 10^{-5}$ Па×с (определено экспериментально).

Определим расход греющего пара по формуле:

$$G_2 = \frac{Q}{r} \quad (46)$$

где r - удельная теплота конденсации пара $r = 2160 \cdot 10^3$ Дж/кг

$$G_2 = \frac{1250835}{2160 \cdot 10^3} = 0,58 \text{ кг/с}$$

Определяем критерий Прандтля для межтрубного пространства по формуле (26):

$$Pr = \frac{13 \cdot 10^{-5} \cdot 14,2}{3,52} = 0,52 \cdot 10^{-3}$$

где λ_2 – коэффициент теплопроводности пара;

$\lambda_2 = 3,52$ Вт/м×К;

μ_2 – вязкость пара, Па×с;

$\mu_2 = 13 \times 10^{-5}$ Па×с (определено экспериментально).

Определим критерий Нуссельта для межтрубного пространства:

$$Nu_2 = 0,24 \cdot Re^{0,6} \cdot Pr^{0,36} \quad (47)$$

$$Nu_1 = 0,24 \cdot 13018^{0,6} \cdot (0,52 \cdot 10^{-3})^{0,36} = 4,9$$

Определяем коэффициент теплоотдачи пара:

$$\alpha_2 = 2,02\varepsilon \cdot B_t \sqrt[3]{\frac{nL}{G_2}} \quad (48)$$

$$\alpha_2 = 2,02 \cdot 0,4 \cdot 1120 \sqrt[3]{\frac{240 \cdot 4}{1,1}} = 1123$$

где ε - коэффициент для шахматного расположения труб в пучке по рис.4.7 ($\varepsilon=0,7$) [34];

B_t - значение этой функции определяется по таблице 4.6 ($B_t=1120$) [34];

L - длина трубного пучка ($L=6\text{м}$).

Определяем сумму термических сопротивлений [41], [42]:

$$\sum \frac{\delta}{\lambda} = r_{\text{ст}} + r_{1\text{загр}} + r_{2\text{загр}} \quad (49)$$

где $r_{\text{ст}}$ - термическое сопротивление стенки трубы;

$r_{1\text{загр}}$ - термическое сопротивление со стороны смеси газов;

$r_{2\text{загр}}$ - термическое сопротивление загрязнений теплого газа.

$$\sum \frac{\delta}{\lambda} = \frac{0,002}{17,5} + \frac{1}{5800} + \frac{1}{1800} = 0,00083\text{м}^2 \cdot \text{К/Вт}$$

Определяем коэффициент теплопередачи:

$$K = \left(\frac{1}{\alpha_1} + \sum \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \right)^{-1} = \left(\frac{1}{73,98} + 0,00083 + \frac{1}{1123} \right)^{-1} = 66 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$$

Определяем требуемую поверхность теплопередачи аналогично по формуле (23):

$$F_{\text{тр}} = \frac{1250835}{120 \cdot 93,6} = 193 \text{ м}^2$$

Запас поверхности составит:

$$\frac{F_{\text{прин}} - F_{\text{треб}}}{F_{\text{треб}}} \cdot 100 = \frac{139 - 111}{111} \cdot 100 = 25\%$$

Расчет толщины обечайки по формуле:

$$S_R = \frac{p_p \cdot D}{2\phi[\sigma] \cdot p_p} \quad (50)$$

$$S \geq S_R + C \text{ (мм)}$$

где S_R – расчетная толщина обечайки мм;

P_p – расчетное давление МПа (равно рабочему), $P_p = 21$ МПа;

D – Внутренний диаметр аппарата, $D = 800$ мм;

ϕ - коэффициент прочности сварного шва, $\phi = 1$;

$[\sigma]$ - допускаемое напряжение (находится по таблице в

зависимости от марки стали и температуры в аппарате), $[\sigma] = 147$ МПа, (50

°С, сталь - 12Х18Н10Т);

$$S_R = \frac{21 \cdot 800}{2 \cdot 1 \cdot [147] - 21} = 58 \text{ мм}$$

S - Исполнительная толщина обечайки мм.

C - Суммарная прибавка.

$$C = C_1 + C_2,$$

C_1 – прибавка на коррозию, $C_1 = 1$ мм.

C_2 – конструктивная прибавка до целого числа.

$$S \geq 58 + 1 + 0 = 60 \text{ мм}$$

Проверка:

$$[P] = \frac{2\phi[\sigma] \cdot (S - C)}{D + (S - C)} = \frac{2 \cdot 1 \cdot 147 \cdot (60 - 1)}{800 + (60 - 1)} = 21 \text{ МПа}$$

Принимаем исполнительную толщину обечайки равной 60 мм.

Толщину боковых крышек принимаем равной 60 мм.

Диаметры штуцеров принимаются по сортаменту выбранного стандартного теплообменного аппарата.

$$D_{\text{вход}} = D_{\text{выход}} = 300 \text{ мм.}$$

С учетом расчетных и заводских данных по ТУ (сортаменту) принимаем аппарат со следующими характеристиками, которые представлены в таблице 11. [26], [40], [41],

Таблица 11 – Характеристика теплообменного аппарата

| Параметр | Ед. измерения | Значение |
|--|----------------|----------|
| Поверхность теплообмена | м ² | 57 |
| Диаметр обечайки внутренний | мм | 800 |
| Толщина обечайки | мм | 60 |
| Длина аппарата | мм | 6160 |
| Число труб – 25x2x6000мм | шт | 240 |
| Трубное пространство рабочая среда – продувочный газ | | |
| рабочее давление – P _{max} | МПа | 21 |
| рабочая температура – T _{max} | °С | +21 |
| Межтрубное пространство рабочая среда – водяной пар | | |
| рабочее давление P _{max} | МПа | 0,35 |
| рабочая температура T _{max} | °С | +210 |
| Диаметр входа и выхода теплого продувочного газа | мм | 300 |
| Диаметр входа и выхода холодного продувочного газа | мм | 300 |
| Материал – сталь 12X18Н10Т. | | |

Заключение

В бакалаврской работе был проведен анализ существующих технических решений по переработки продувочных и танковых газов.

Предложенный способ, позволяет с высокой эффективностью извлекать аммиак и водород, а также производить дополнительное количество воздуха без энергозатрат.

Рассчитан материальный баланс потоков установки, предназначенной для переработки продувочных, танковых и топливных газов, содержащих аммиак и водород, при расходе продувочного газа $4000\text{ м}^3/\text{час}$ и танкового газа при расходе $1000\text{ м}^3/\text{час}$., рассчитана мембранная установка, вспомогательный аппарат теплообменник. В случае реализации заявленной схемы переработки газов на примере в составе аммиачного агрегата можно извлечь из них аммиака $956504,4\text{ м}^3/\text{год}$, и водорода $20298111,36\text{ м}^3/\text{год}$.

Данная бакалаврская работа имеет большое экологическое значение, поскольку при переработки танковых и продувочных газов производства синтеза аммиака, взамен на сжигание их в печи риформинга позволяет получить жидкий аммиак и водород с высокой степенью чистоты, с последующим использованием их как вторичного материального ресурса.

На основании выше изложенного можно сделать вывод, что данное техническое решение является перспективным производством в химической промышленности так как снижаются выбросы в атмосферу оксидов азота за счет исключения сжигания аммиакосодержащих газов, происходит увеличение выработки аммиака, снижения расходного коэффициента и энергозатрат, а также существует высокий спрос на выпускаемую продукцию.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Афанасьев С.В. Процессы и аппараты химической технологии: учебник для ВУЗов и специалистов промышленных предприятий. Самара: АНО «издательство СНЦ РАН», 2020. – 407с.
2. Афанасьев С.В. Сергеев С.П. повышение эффективности извлечения водорода из продувочных и танковых газов синтеза аммиака. / Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конф. «Водород. Технологии. Будущее». Томск. 23-24 декабря 2021 г. Томск.: Изд. Томского политехнического Университета. – 2021. – С.13.
3. Афанасьев С.В., Трифионов К.И. Физико-химические процессы в техносфере. Учебник. Самара. Изд-во Самарского научн. центра РАН, 2014. 148с.
4. Афанасьев С.В., Рощенко О.С., Лавреченко Г.К., Копытин А.В. Энергосберегающие технологии переработки продувочных газов производства аммиака. //Вектор науки Тольяттинского Государственного университета.-2012.
5. Бесчастнов, М.В. Предупреждение аварий в химических производствах. М.: Химия. 1979. 392 с.
6. Баромембранные процессы: Учебное пособие/Под. Ред. Г. И. Хараева. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2005 – 126 с.
7. Вакк, Э.Г. Производство аммиака/ Э.Г. Вакк, А.В. Майков. /М. Изд. Галерея Принт. 2017. 239 с.
8. ГОСТ 6221- 90Е Аммиак безводный сжиженный. Технические условия. М.: Стандартиформ. 2011.
9. 10. Горфенкел В. Я., Швандара В. А. Экономика предприятия. М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2018.
10. Голосман Е.З. Волченкова С.А. Катализаторы импортозамещения. Нефтегазохимия, №3, 2017.С. 41-47.

11. Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г. Мембранное разделение газов. – М.: Химия, 1991.
12. Демиденко И.М., Янковский Н.А., Степанов В.А. и др. Аммиак. Вопросы технологии / Под общ.ред. Н.А. Янковского. – Донецк: ГИК «Новая печать», ООО «Лебедь», 2001. – 497 с.
13. Дытнерский Ю. И., Борисов Г. С., Брыков В. П. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Альянс, 2018.
14. Загутин Д.С. Производственная безопасность. - М.: Русайнс, 2018. - 157 с.
15. Инструкция АМ-14 оператору отделения синтеза аммиака и АХУ. ПАО «Тольяттиазот», 2017, 218 с.
16. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 2-2015. Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот. Дата введения 2016-07-01.
17. Кротова, И. В. Прикладная химия : учебное пособие / И. В. Кротова. — Красноярск: СФУ, 2020. — 148 с. — ISBN 978-5-7638-4215-9.— Текст: электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/157660> (дата обращения: 15.05.2021)
18. Леканова Т.Л., Казакова Е.Г. Расчет абсорбционных установок: учебное пособие; под ред. Т.Л. Щербакова, Л.С. Кочева. СЛИ: Сыктывкар, 2010. 81 с.
19. Мельников, Е.Я. Справочник азотчика (в 2-х томах). /Под ред Е.Я. Мельникова. М.: Химия.1986 - 1987 - 2-е изд., перераб. 512 с.
20. Михайлов Ю.М. Промышленная безопасность и охрана труда. Справочник руководителя (специалиста) опасного производств-ого объекта. - М.: Альфа-Пресс, 2014. - 232 с.
21. Никитин, Е.Е. Ресурсосберегающие технологии в нефтехимическом комплексе. /Е.Е. Никитин. СПб. ГИЭУ. 2012. 46 с.
22. Натансон И.П. Расчет и проектирование массообменных аппаратов: учебное пособие. СПб.: Лань, 2015. 352 с.1. Постоянный

технологический регламент № АМ-76-3Р производства аммиака мощностью 450 тыс. тонн в год. ПАО «Тольяттиазот», 2017. 766 с.

23. Никольский Б. П. Справочник химика. Том 2./Под ред. Никольского Б. П., Григорова О. Н., Позина М. Е. [Электронный ресурс] URL: <https://bookree.org/reader?file=371505>

24. Оостеркамп П. ван ден . Достижения в производстве синтез-газа. /П. ван ден Оостеркамп, Эрик Вагнер, Джулиан Росс; Пер В.В. Малярчука / Российский химический журнал, т. XLIV. (2000), №1/www/chen.msu/su. С.34-42.

25. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. М.: Альянс, 2018.

26. Пат. RU №87504. МПК F25J 3/06. Установка переработки продувочных и танковых газов /В.Н. Махлай, С.В. Афанасьев, Г.К. Лавреченко А.В. Кобылин и др. Заявл.:28.04.09. опубл. 10.10.09. Бюл.№28.

27. Пат. RU №129416. МПК B01D 53/22, B01D 71/02. Мембрана для выделения водорода из газовых смесей. /А. И. Лившиц, М. Е. Ноткин и др. Заявл.: 11.09.2012 опубл. 27.06. 2013

28. Пат. RU 2217669. МПК F25J 3/06. Способ утилизации аммиака из продувочных и танковых газов. Заявитель и патентообладатель ОАО «Концерн Стирол» – № 2001103788/06; заявл. 13.02.2001; опубл. 27.11.2003. – 9 с.

29. Пат. RU №2314255. МПК C01C1/02, B01D 53/04. Извлечение аммиака из продувочного газа. Заявитель и патентообладатель ХальдорТопсеэ А/С – № 2003106981/15; заявл. 14.03.2003; опубл. 10.01.2008, Бюл. № 1. – 7 с.

30. Пат. RU №2372567. МПК F25J3/06. Способ извлечения аммиака из продувочных и танковых газов. Заявитель и патентообладатель ОАО «Тольяттиазот» – № 2008111663/06; заявл. 26.03.2008; опубл. 10.11.2009, Бюл. № 31. – 6 с.

31. Пат. RU №2372568. МПК F25J3/06. Способ извлечения аммиака из продувочных газов. Заявитель и патентообладатель ОАО «Тольяттиазот» – № 2008111664/06; заявл. 26.03.2008; опубл. 10.11.2009, Бюл. № 31. – 6 с.
32. Разделение изотопов водорода диффузией через металлические мембраны: (Метал. диффуз. мембраны и процессы фильтрации изотопов водорода) / В. В. Латышев, С. А. Федоров, В. В. Румянцев и др. – Донецк: ДонФТИ, 1989. - 18 с.: ил.; 20 см. [Электронный ресурс] URL: http://elib.biblioatom.ru/text/atomnaya-energiya_t68-1_1990/go,40/
33. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода. /Пер. с англ. Под ред. В.П. Семенова. Л.: ГИАП. Химия. 1973. 248 с.
34. Сосна М.Х., Голдобина М.А. Современное состояние и перспектива развития производства аммиака в России. / Нефтегазохимия, №4, 2018. С- 17-21.
35. Сосна М.Х., Касым О.Н. Основные тенденции в развитии технологии производства аммиака. / Нефтегазохимия, №4, 2017. С.17-20.
36. Тимофеева, С.С. Производственная безопасность: Учебное пособие / С.С. Тимофеева, Ю.В. Шешуков. - М.: Форум, 2019. - 216 с.
37. Химия азотсодержащих соединений [Электронный ресурс]: учебное пособие / А.Н. Гафаров, Г.В. Андреева. — Электрон. текстовые данные. — Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016. 96 с. — ISBN: 978-5-7882-1906-6. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/62340.html>
38. James R. Fair, Stenmeyer D.E., Penney W.R., Crocker B.B., Gas Absorbtion and Gas-Liquid System Design // Section 14. The McGraw-Hill Companies, Inc. 1999. 98 с.
39. Perry J.H. Chemical Engineers Handbook. Fourth Edition. Volume 2; edited by C.H. Chilton, S.D. Kirkpatrick. New York: Toronto: London: Sydney: McGRAW-HILL BOOK COMPANY, 2018. 504 с.

40. [Mark Brandon](#), [Calvin Cain](#), [Bruce Primrose](#) F25J3/061 - Natural gas or substitute natural gas.
41. PetroSkills. The Sounders-Brown Approach. [Электронный ресурс] URL: http://www.jmcampbell.com/tip-of-the-month/wp-content/uploads/2015/09/Sep_2015_Gas-Liquid-Separators-Sizing-Parameter-MM083015.pdf (Дата обращения 26.06.2021).
42. Sulzer. Gas/Liquid Separation Technology. [Электронный ресурс] URL: https://www.sulzer.com/-/media/files/products/separation-technology/feed-inlet-devices/gas_liquid_separation_technology.ashx?la=en (Дата обращения 26.06.2021).
43. Araner. Applications of Refrigeration in 7 Different Industries. [Электронный ресурс] URL: <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/ammonia-market-101716> (дата обращения 26.06.2021).