

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) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Оптимизация процесса дистилляции раствора карбамида крупнотоннажного агрегата синтеза карбамида

Студент

А. А. Смыгин
(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2021

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнил: Смыгин А.А.

Тема бакалаврской работы: Оптимизация процесса дистилляции раствора карбамида крупнотоннажного агрегата синтеза карбамида.

Научный руководитель: Чариков Ю.В.

Бакалаврская работа изложена на 55 листах, включает 4 таблицы, 15 рисунков, использовано 27 источников литературы.

Целью работы являются повышение производительности и снижение удельных энергозатрат действующего производств карбамида.

Актуальность данной темы обусловлена постоянно растущим спросом на минеральные удобрения в мире и техническим несовершенством процессов их производства.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, четырех разделов, заключения и списка использованных источников.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, поставлена цель и задачи работы.

В первом разделе проведен анализ применяемых технологий для синтеза карбамида и возможностей их оптимизации.

Во втором разделе описана технология, применяемая на производстве карбамида ПАО «Тольяттиазот».

В третьем разделе предложено и обосновано техническое решение для повышения производительности стадии синтеза.

В четвертом разделе предложено и обосновано техническое решение для оптимизации технологического процесса стадии дистилляции.

В заключении приведены выводы о проделанной работе.

Содержание

Введение	4
1 Аналитическая часть	5
1.1 Характеристика действующих и новейших технологий производства карбамида	5
1.2 Интенсификация работы узла синтеза	9
1.3 Анализ возможности совершенствования технологии узла дистилляции	13
2 Обзор технологии синтеза карбамида	17
2.1 Отделение компримирования газообразной двуокиси углерода	17
2.2 Отделение подачи жидкого аммиака в реактор	18
2.3 Отделение синтеза карбамида и дистилляции высокого давления	19
3 Разработка конструкции узла синтеза карбамида	21
3.1 Обоснование выбора конструкции внутренних устройств реактора карбамида	21
3.2 Описание технического решения оптимизации конструкции реактора	31
4 Оптимизация работы узла дистилляции на основе модернизации дистилляционной колонны	36
4.1 Результаты обследования работы дистилляторов в промышленных цехах карбамида	35
4.2 Моделирование неравномерности распределения орошающей жидкости по трубам пленочного дистиллятора	36
4.3 Математическая модель движения жидкости на распределительной решетке дистиллятора	38
4.4 Разработка пленочного дистиллятора с усовершенствованным распределителем плава карбамида	41
4.5 Расчет теплообменника дистилляционной колонны	44
Заключение	51
Список используемой литературы и используемых источников	52

Введение

«Производство карбамида, получившего всеобщее признание в качестве наиболее эффективной формы азотных удобрений, по сравнению с производствами других продуктов азотной промышленности развивалось наиболее интенсивно. В связи с этим на первый план выходят вопросы себестоимости карбамида, экономии сырья и энергоресурсов. Актуальность этих вопросов обусловлена и тем, что при современных крупнотоннажных объемах выпуска карбамида даже незначительные усовершенствования дают существенный экономический эффект.

В настоящее время возможности снижения расхода сырья на передовых предприятиях практически исчерпаны, поэтому наиболее перспективны изыскания средств снижения энергетических затрат в действующих производствах карбамида. Одним из путей решения поставленной задачи является усовершенствование стадий синтеза и дистилляции высокого давления, направленное на увеличение выхода продукта, снижение доли энергозатрат» [22].

Цель данной работы: повышение производительности и снижение удельных энергозатрат действующего производств карбамида.

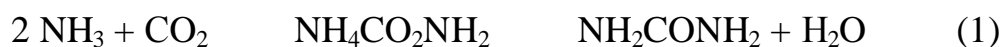
Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- анализ работы технологии синтеза карбамида, взаимосвязи отдельных ее стадий
- исследование процесса синтеза карбамида
- исследование процесса дистилляции для системы с полным жидкостным рециклом;
- разработка рекомендаций по интенсификации работы узлов дистилляции и синтеза.

1 Аналитическая часть

1.1 Характеристика действующих и новейших технологий производства карбамида

«Известно более пятидесяти способов получения карбамида, однако в промышленности применяется единственный способ, открытый в 1868г. русским химиком А.И. Базаровым, осуществляемый по химической реакции:



Первая промышленная установка производства карбамида из аммиака и двуокиси углерода была пущена в 1922 г. фирмой «И.Г.Фарбениндустри» (Германия) [5], [26].

В 1933-1934г.г. Миллером была запатентована схема, включающая двухступенчатую дистилляцию и рецикл водного раствора углеаммонийных солей. Элементы этой схемы применяются до настоящего времени во всех способах производства карбамида с полным жидкостным рециклом.

В конце 50-х годов фирма «Стамикарбон» (Голландия) разработала технологию производства карбамида с полным жидкостным рециклом на базе агрегатов производительностью 250-300 т/сут, и с этого времени способ получения карбамида прямым воздействием жидкого аммиака и газообразного диоксида углерода с рециклом неконвертированных реагентов в виде водного раствора утвердился как доминирующий, которому нет альтернативы и на сегодня» [19].

Основные характеристики технологии и ее стадий:

- синтез карбамида в полых реакторах при давлении 18,0-19,0 МПа и температуре 185 °С. Соотношение реагентов на входе (моль / моль): $L = \text{NH}_3 / \text{CO}_2 = 3,6-4,0$; $W = \text{H}_2\text{O} / \text{CO}_2 = 0,65-1,1$. Степень превращения CO_2 в карбамид (X) 62-64 %;

- двухступенчатая дистилляция плава карбамида при давлении 1,6-1,8 и 0,3-0,4 МПа соответственно;
- выпарка в две ступени с достижением концентрации карбамида 99,7% масс.;
- грануляция (приллирование) с охлаждением в процессе свободного падения гранул в гранбашне;
- система абсорбции-десорбции технологического конденсата сокового пара выпарки. Впоследствии узел очистки сточных вод дооборудован системой гидролиза карбамида в сточных водах [6].

«В СССР создание отрасли промышленности карбамида началось с закупки по импорту четырех производств, состоящих из 2-х агрегатов производительностью от 90 до 135 тыс.т/год (так называемые агрегаты АК-70). Эти агрегаты, модернизированные в той или иной степени, работают по настоящее время.

Недостатки этой схемы:

- низкая степень разложения карбамата аммония и отгонки аммиака на первой ступени дистилляции, не достигающая проектной величины (85+88% вместо 92), что является причиной переобводнения стадии синтеза и приводит к невозможности работы агрегатов автономно с замкнутым рециклом;
- отсутствие использования внутреннего тепла процесса.

Все это предопределило высокий уровень энергопотребления. Удельные затраты энергетических ресурсов по усредненным данным работы всех агрегатов АК-70 за 1991 год составляют 0,3484 тонн условного топлива на 1 т карбамида (тут/т).

В 60-70-х годах на мировом рынке появились новые разработки и в числе ведущих разработчиков технологии карбамида выдвигаются фирмы: «Стамикарбон» (Голландия), «Снам Проджетти», «Монтэдисон» (обе Италия), «Мицуи Тоацу» (Япония)» [11].

Особо выделяются стриппинг-процессы фирмы «Стамикарбон» и фирмы «Снам Проджетти».

«В результате применения стриппинг-дистилляции плава карбамида при давлении синтеза в токе газообразного диоксида углерода (процесс фирмы «Стамикарбон») или в токе отгоняемого из плава газообразного аммиака (процесс фирмы «Снам Проджетти») удалось резко снизить уровень энергетических затрат с 0,3 0,4 туг/т до 0,25 - 0,28 туг/т/

Основные характеристики процесса «Стамикарбон»: синтез карбамида в реакторах с перфорированными перегородками при $P = 14,0$ МПа, $T = 183$ °С с соотношением реагентов на входе $NH_3 / CO_2 / H_2O = (2,8 - K3,2) : 1 : (0,4 - 0,5)$. Степень превращения CO_2 в карбамид (X) 54-57 %;

двухступенчатая дистилляция плава карбамида: первая осуществляется при давлении стадии синтеза в токе газообразного свежего диоксида углерода, вторая - при давлении 0,4 МПа.

Преимущества стриппинг-технологии «Стамикарбон»: разделение жидкой и газовой составляющих плава карбамида осуществляется при давлении синтеза, что позволяет снизить энергопотребление; применение перфорированных перегородок в реакторе синтеза обеспечивает более высокую степень конверсии CO_2 по выходному потоку плава карбамида для данных условий синтеза;

- высотное расположение оборудования позволяет рециркулировать на стадию синтеза расплав карбамата аммония с высоким содержанием CO_2 (39% масс.) без использования насосов высокого давления;

- применение стриппинг-дистилляции при давлении стадии синтеза с разложением около 70 % всего количества карбамата, содержащегося в плаве на выходе из реактора, позволяет использовать тепло конденсации газов, отогнанных на первой ступени обработки плава при давлении стадии синтеза для выработки собственного пара» [13], [14].

«Основные характеристики стриппинг-технологии «Снам Проджетти»:

- синтез карбамида в реакторах с перфорированными перегородками при $P = 15,1$ МПа, $t = 190$ °С с соотношением реагентов на входе $\text{NH}_3 / \text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O} = 3,6 : 1 : (0,68 \text{ } 0,7)$. Степень превращения CO_2 в карбамид 60 %;

- трехступенчатая дистилляция плава карбамида: первая осуществляется при давлении стадии синтеза в токе отгоняемого избыточного аммиака, вторая (промежуточная) - при давлении 1,8 МПа, третья - при 0,35 МПа.

Дополнительная ступень дистилляции необходима для вывода и рецикла избыточного аммиака, т.к. стриппинг в токе аммиака менее эффективен, чем в токе диоксида углерода. В плаве после стриппера при стриппинговании NH_3 молярное соотношение $L > 11$, в то время как стриппинг в токе CO_2 обеспечивает практически полное удаление избыточного NH_3 ($L \sim 2$) [15].

Показатели процесса «Снам Проджетти» уступают по сравнению с процессом «Стамикарбон» в доле затрат тепловой энергетики и составляют 89% всех затрат. Однако низкие затраты электроэнергии и оборотной воды позволяют достигать низких суммарных затрат энергетики.

Большинство многотоннажных агрегатов в мире построено по технологиям фирм «Стамикарбон» и «Снам Проджетти». На территории РФ и стран СНГ действует 15 агрегатов по стриппинг-технологии «Стамикарбон» и 3 агрегата по технологии фирмы «Снам Проджетти».

Анализ рассматриваемых выше действующих и новейших технологий карбамида позволяет выделить следующий набор энергосберегающих приемов:

- применение перфорированных перегородок в реакторе синтеза;
- проведение синтеза карбамида в двух зонах;
- разделение плава синтеза на жидкую и паровую составляющие перед дросселированием;

- максимальное снижение количества инертных газов, подаваемых в реактор для пассивации;

- дистилляция плава карбамида с применением стриппинг-технологии; максимальное использование тепла процесса на всех стадиях производства карбамида.

Следует отметить, что приемы энергосбережения используются в основном в узле синтеза, поскольку вся дальнейшая технологическая цепочка строится по эффективности работы узла синтеза.

Таким образом, проблема интенсификации стадии синтеза и связанной с ней стадией дистилляции производства карбамида остается актуальной и на сегодня» [16], [22].

1.2 Интенсификация работы узла синтеза

Многочисленными исследованиями процесса синтеза карбамида была выявлена связь между массообменными и химическими явлениями, протекающими в реакционной массе. Сильное влияние на интенсивность всех процессов оказывает нестационарность объема реакционной зоны. Гидродинамические факторы оказывают определяющее влияние на скорость процесса синтеза. Степень превращения реагентов напрямую зависит от времени пребывания реакционно массы в объеме реактора. Чем уже разброс времени пребывания относительно оптимума, тем большей конверсии можно достичь [24].

Исследования [17] показывают, что промышленно используемые реакторы синтеза карбамида работают в режиме близком к идеальному смешению. Это отрицательно сказывается на достигаемой конверсии, порядка 60-65%. Реактор синтеза карбамид по сути является пустотельными аппарата колонного типа и гидродинамический режим идеального вытеснения принципиально может быть достигнут. Однако уровень давления характерный для процесса ниже давления диссоциации-образования

карбамата аммония при достигаемых температурах процесса. Карбамат аммония в реакторе может образоваться только при растворении пузырьков сырьевой газовой смеси, содержащей аммиак и диоксид углерода в жидкой фазе расплава. Этот процесс достаточно долгий занимает 10-15 мин. Фактически в реакторе газовые пузыри поднимаются на достаточно большую высоту в движущемся плаве. Объемная доля газовой фазы в плаве уменьшается на 10% к моменту завершения синтеза карбамата. Это приводит к тому что часть реакционного объема занимается прореагировавшим сырьем и не участвует в синтезе продукта. То есть фактически наблюдается явление эквивалентное противотоку реагентов и продуктов реакции и или циркуляции плава [18], [25].

Для того чтобы реализовать режим близкий к идеальному вытеснению можно применить следующие технологические приемы:

- диоксид углерода может предварительно превращен в карбамат аммония. Карбамат имеет большую плотность по сравнению с плавом синтеза. Это сгладит эффект рассеивания сырья по реакционному объему.

- повышения давления в реакторе выше 30 МПа приведет к ускорению реакции образования карбамата. Время реакции в этих условиях значительно сокращается, реакция протекает практически мгновенно.

- введение в конструкцию реактора устройств, уменьшающих продольное перемешивание потока. Таким образом осуществляется секционирование реактора с локализацией зон всплытия пузырьков содержащих сырьевых компоненты. Наиболее распространённый вариант - это использование тарелок

Наиболее широко в промышленности применяется третий способ.

На рисунке 1 приведена типовая конструкция применяемых реакторов.

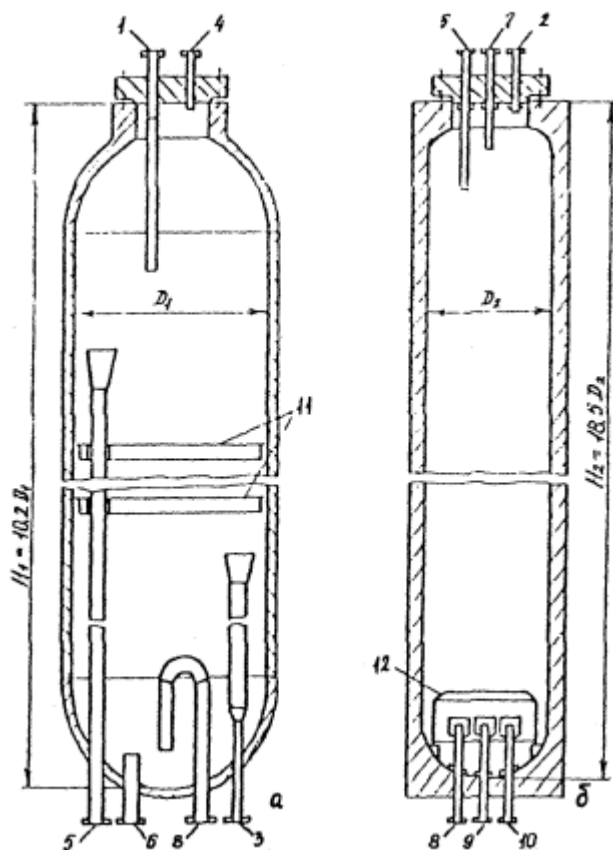


Рисунок 1 – Конструкция пустотелых колонн синтеза карбамида

Согласно общей теории химических реакторов режим идеального вытеснения способствует максимальной производительности реакторного блока. Но для работы реальных реакторов характерны отклонения от идеальной модели. Причинами возникновения отклонений являются градиенты скорости потока, наличие температурных градиентов в реакционном объеме, осевое и радиальное диффузионное перемешивание реакционных потоков [7], [13].

Для приближения режима работы колонны к модели идеального вытеснения в промышленности опробован прием введения тарелок в реакционное пространство. Ввод тарелок привел к повышению конверсии процесса. Это подтверждает теоретические рекомендации [23].

Прием связывания диоксида углерода в карбамат аммония также применяется в промышленности. Для его реализации применяется

форреактор. Он устанавливается перед основной колонной синтеза. Результаты модернизации полых реакторов, осуществленных в промышленности можно увидеть на рисунке 2.

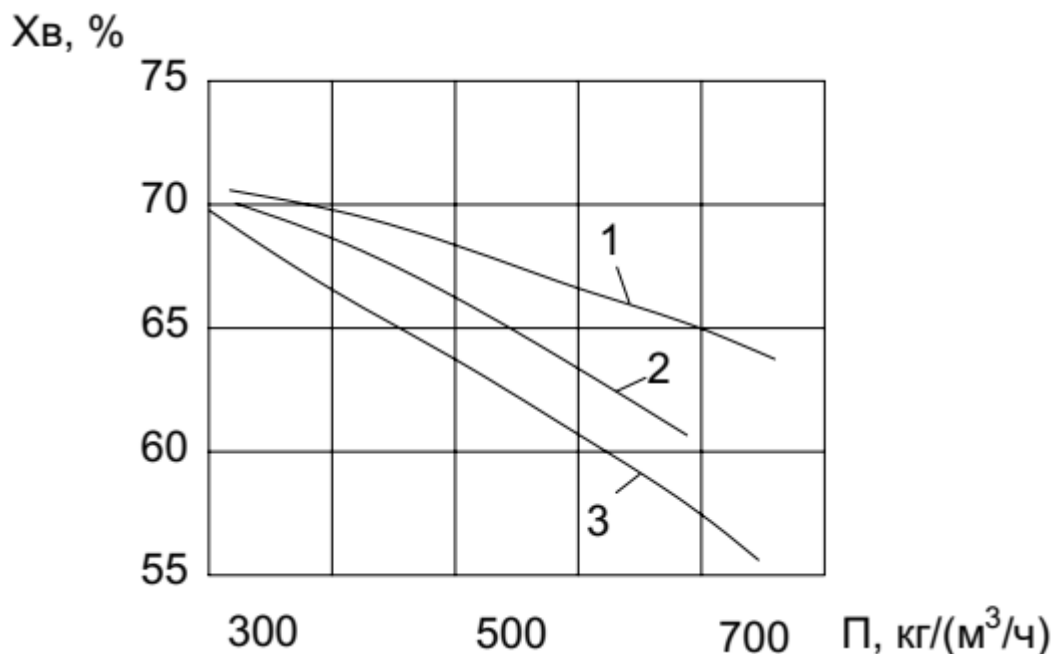


Рисунок 2 - Результаты промышленных испытаний блока синтеза карбамида

На рисунке 2 линией 1 обозначены данные для тарельчатой колонны синтеза с установкой форреактора. Как видно такая конструкция дает наиболее высокое сочетание параметров конверсии и производительности. Линия 2 характеризует соотношение конверсии и производительности при модернизации реактора тарельчатыми устройствами. Линия 3 показывает соотношение тех же характеристик для полого реактора. Условия проведения процесса: температура 185-190°C, давление 18,5-19,5МПа. Из графиков видно, что даже при обычных условиях синтеза можно добиться повышения производительности реакторного блока, при сохранении допустимого уровня конверсии. Также можно проследить явление снижения конверсии при повышении производительности, даже при использовании

тарельчатых аппаратов. Это можно объяснить влиянием каналообразования и обратного перемешивания. Каналообразование приводит к локальному повышению скорости газового потока, проходящего через реактор, то есть сырье не успевает прореагировать должным образом. Обратное перемешивание приводит к снижению движущей силы процесса, из-за выравнивания концентраций продуктов в объеме реактора [13-15].

Организация режима работы реактора близкого к идеальному вытеснению является ключевой задачей для повышения его производительности.

1.3 Анализ возможности совершенствования технологии узла дистилляции

Стриппинг-технология в узле дистилляции агрегатов синтеза карбамида применяется в агрегатах синтеза карбамида проектов «Снам Проджетии» и «Стамикарбон». Суть технологии заключается в нагреве плава карбамида в токе одного из сырьевых компонентов или CO_2 или NH_3 . Дело в том, что если плавы при давлениях синтеза нагревать с целью удаления из него сырьевых компонентов, не используя дополнительного потока сырьевого компонента наблюдаются негативные явления: ускоренная коррозия, гидролиз карбамида, рост выхода продуктов побочных реакций. Важным показателем работы аппаратов данного типа является равномерность распределения плава по поверхности труб. Она зависит от конструкционного исполнения оросителя и распределительного устройства. Для обеспечения равномерности распределения жидкости необходимо соблюсти условие равенства коэффициентов гидравлического сопротивления оросительных устройств и постоянства гидростатический давлений [12].

Добиться равномерности распределения жидкости по поверхности труб можно несколькими способами:

- использовать кольцевой коллектор для подачи жидкости на верхнюю решетку через центральную трубу

- дополнительно перераспределять жидкость между тарелками с помощью дополнительных распределительных устройств

- использовать энергию газового потока для «распределения жидкости

Анализ литературных данных показал, что равномерное распределение жидкости по отдельным трубам можно обеспечить тремя способами:

- применением распределительных устройств с дополнительными перераспределительными тарелками;

- подводом жидкости на верхнюю трубную решетку из кольцевого коллектора при помощи центрального патрубка, а также за счет разбрызгивания жидкости над распределительными устройствами;

- распределением жидкости по отдельным трубам аппарата за счет использования энергии газового (парового) потока.

Конструкции распределителей жидкости» [8] отличает разнообразие и малая исследованность закономерностей их работы. Контурный способ ввода жидкости обеспечивает большую равномерность распределения по сравнению с центральным. Определяющим фактором, влияющим на распределение жидкости, является точность изготовления оросителей. Также выявлено что равномерность имеет экстремальную зависимость от плотности орошения. Наблюдается оптимум плотности орошения, при котором неравномерность распределения жидкости минимальна. Также отмечается что наблюдается повышенный коррозионный износ трубок отгонной колонны при эксплуатации ее в режиме неравномерного орошения. Что также негативно сказывается на производительности агрегата в целом [1] - [4].

Исходя из вышеизложенного можно выделить основной фактор, влияющий на эффективность работы стадии дистилляции – это равномерное распределение плава по трубкам. Следует стремиться к максимально равномерному распределению. Этому способствуют повышенные

требования к точности изготовления трубок. Трубки изготавливаются с определенным допуском. Отклонение от номинально значения диаметра может приводить колебаниям нагрузки по жидкости на каждую трубку до 10%. Также причиной неравномерности может быть колебание уровня жидкости на трубной решетке. На рисунке 3 представлены графические зависимости нагрузки по жидкости отдельной трубки от количества углекислого газа проходящего через неё.



Рисунок 3 – Расчетная зависимость содержания сырьевых компонентов в газе от количества жидкости в трубке

Из графика видно, что увеличение нагрузки по жидкости приводит к снижению нагрузки по газу из-за роста гидравлического сопротивления. Зависимость можно описать следующим соотношением. При изменении нагрузки по жидкости на 10%, на 2,5% изменяется нагрузка по диоксиду углерода, также меняется концентрация аммиака в плаве на 2,5%. Если число труб в аппарате не велико, то неравномерность нагрузки в одной из них не

приводит к существенным изменениям распределения жидкости по трубкам. Но если число неравномерно работающих трубок значительно, может значительно снизиться эффективность процесса. Например, если нагрузка по жидкости в трети трубок выше нормы на 30%, а в другой трети выше на те же 30%, то содержание аммиака в жидкости выходящей из аппарата становится выше на 1,5%. В промышленных аппаратах число трубок достигает нескольких тысяч и соответственно влияние неоднородности распределения жидкости на эффективность работы аппарат усугубляется. С целью снижения металлоёмкости выбираются минимально возможный с точки зрения технологии изготовления аппаратов диаметры. Трубки располагаются в трубной решетке с максимальной плотностью. расстояние между трубками может достигать 2мм. Такая конструкция дает значительное сопротивление потоку плава при движении его по решетке. Это обстоятельство в сочетании с большим «диаметром аппарата приводит к возникновению градиента уровня жидкости на трубной решетке, что влияет на равномерность распределения плава по трубкам и эффективность работы» [8] аппарата. То есть решение проблемы равномерности распределения плава по трубкам позволит повысить эффективность работы узла дистилляции.

На эффективность работы агрегата синтеза карбамида влияет технологическая связка узла синтеза и узла дистилляции. Повышение эффективности работы одного из них приведет к повышенной нагрузке на другой соответственно для достижения цели работы необходимо оптимизировать работу как стадии синтеза, так и дистилляции [9]. Можно сделать следующие выводы:

- технология синтеза карбамида требует высоких затрат энергии;
- применяемое оборудование имеет потенциал для оптимизации своей работы, с возможностью увеличения производительности и снижения энергозатрат.

2 Обзор технологии синтеза карбамида

В состав производства карбамида входят:

Установки 11 (агрегат № 1) и 14 (агрегат № 2), в том числе для каждого агрегата:

- отделение компримирования газообразной двуокиси углерода;
- узел подачи жидкого аммиака в реактор;
- синтез карбамида и дистилляция высокого давления;
- дистилляция среднего давления;
- дистилляция низкого давления;
- двухступенчатая вакуум-выпарка;
- узел гранулирования карбамида и система обеспыливания воздуха;
- установка захлаживания гранул в аппарате "кипящего слоя" (КС)
- узел очистки сточной воды;
- системы сброса и выброса газов в атмосферу;
- сеть технологического азота и воздуха;
- пароконденсатное хозяйство;
- система обогрева КИПиА;
- узел ввода карбамидоформальдегидной смолы в плав карбамида.

Сырьем для получения карбамида служат газообразная двуокись углерода и жидкий аммиак.

2.1 Отделение компримирования газообразной двуокиси углерода.

«Двуокись углерода из коллектора подается в нижнюю часть скруббера-охладителя поз. 11/14-1. В верхнюю часть скруббера-охладителя, а также в трубопровод двуокиси углерода перед скруббером, подается циркулирующая вода. При охлаждении двуокиси углерода происходит конденсация содержащейся в газе влаги. Отсепарированные влага и циркуляционная вода забирается из скруббера центробежным насосом поз.

11/14-2 и через холодильник поз. 11/14-3 подаются на орошение скруббера. Охлаждение циркуляционной воды производится в холодильнике поз. 11/14-3 речной водой» [20]. «Двуокись углерода через находящуюся в верхней части скруббера каплеотбойную насадку с избыточным давлением не ниже 200 мм.вод.ст. и температурой н/б 45 °С, направляется во влагоотделитель 11/14-MV-11. На входе во влагоотделитель в газообразную двуокись углерода дозируется технологический азот, для обеспечения взрывобезопасности процесса. Во влагоотделителе газ сепарируется от влаги и направляется на всас компрессора 11/14-К-1. Уровень во влагоотделителе регулируется автоматически, сбросом конденсата в канализацию.

«Поток газообразной двуокиси углерода» [20] проходит дополнительный каплеотбойник, откуда конденсат водоструйным эжектором поз. 11/14-EJ-6 даляется во влагоотделитель и поступает на всас компрессора 11/14-К-1. Сжатый газ с давлением 0,3-0,4 МПа после первой ступени, 1,8-2,1 МПа после второй ступени, 7,5-8,1 МПа после третьей ступени поступает в межступенчатые воздушные холодильники 11/14-EA-5, 11/14-EA-6, 11/14-EA-7 и сепараторы 11/14-MV-14, 11/14-MV-15, 11/14-MV-16 соответственно для каждой ступени» [20].

С нагнетания четвертой ступени CO₂ с давлением 14-17 МПа (140-170 кгс/см²) и температурой до 135 °С через буфер 11/14-MV-10 подается в реактор 11/14-R-1.

2.2 Отделение подачи жидкого аммиака в реактор

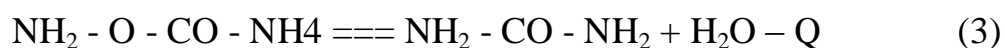
Жидкий аммиак из изотермического хранилища с температурой 20 -34 °С поступает на всас центробежного насоса 11/14-P-6A/B, которым через теплообменник 11/14-E-10 подается в сборник 11/14-V-1. Проходя по трубам теплообменника, аммиак нагревается за счет тепла конденсации возвратного аммиака. В сборнике свежий аммиак смешивается с возвратным и центробежным насосом 11/14-P-5A/B подается на всас насосов 11/14-P-1A-C.

Часть аммиака с нагнетания насоса 11/14-P-5A/B подается на орошение промывной колонны 11/14-C-1.

Насосами 11/14-P-1A/B/C аммиак с давлением 16-24 МПа подается в эжектор карбамата 11/14-EJ-1, где служит рабочим потоком для подачи карбамата из сепаратора 11/14-MV-1 в реактор 11/14-R-1.

2.3 Отделение синтеза карбамида и дистилляции высокого давления

«Двуокись углерода от компрессора 11/14-K-1 и смесь аммиака с карбаматом аммония от эжектора 11/14-EJ-1 вводятся в нижнюю часть реактора 11/14-R-1. Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, футерованный изнутри молибденистой нержавеющей сталью и снабженный четырнадцатью ситчатыми тарелками для перемешивания реакционной смеси. В реакторе при давлении 14-16,7 МПа и температуре 180-189 °С и времени пребывания реакционной смеси в зависимости от нагрузки по CO₂ на агрегат (от 45 минут до 1 часа) происходит образование карбамата аммония с последующей его дегидратацией и образованием карбамида по реакциям:



Продукты реакции, содержащие карбамид, карбамат аммония, избыточный аммиак, воду, с температурой 180-189 °С поступают в верхнюю часть отпарной колонны 11/14-E-1» [20].

«Отпарная колонна представляет собой вертикальный кожухотрубный теплообменник пленочного типа, футерованный по трубному пространству титаном, имеющий кольцевой распределитель плава и патрубки с

тангенциально расположенными боковыми отверстиями, служащими для создания равномерной пленки плава на стенке трубы. При стекании плава по трубкам за счет массообмена с восходящими газами и тепла насыщенного пара среднего давления, подаваемого в межтрубное пространство, при температуре 185-210 °С происходит разложение карбамата аммония и отгонка CO₂, аммиака и воды. Раствор карбамида из нижней части отпарной колонны отводится в колонну дистилляции среднего давления 11/14-Е-2. Конденсат из кожуха отпарной колонны сливается в конденсатоотводчик 11/14-MV-4. Пар, выделяющийся из конденсата, возвращается в отпарную колонну; часть конденсата подается в качестве теплоносителя в подогреватель колонны дистилляции 11/14-Е-2, оставшаяся часть, отводится в межтрубное пространство конденсатора карбамата 11/14-Е-5В. Газы дистилляции из верхней части отпарной колонны с температурой 185-200 °С направляются в смеситель 11/14-МЕ-1, где смешиваются с раствором углеаммонийных солей (далее УАС), подаваемым насосом 11/14-Р-2А/В из промывной колонны 11/14-С-1, после чего газожидкостная смесь поступает в трубное пространство конденсатора карбамата 11/14-Е-5А, а затем в трубное пространство конденсатора карбамата 11/14-Е-5В. В них происходит абсорбция газов в растворе УАС и их конденсация с образованием карбамата аммония. Тепло абсорбции и конденсации используется для получения насыщенного пара давлением 0,33-0,45 МПа» [20].

Карбамат аммония из конденсатора 11/14-Е-5В направляется в сепаратор 11/14-MV-1, отделяется от газов и с температурой 150-160°С эжектором 11/14-EJ-1 подается в реактор 11/14-R-1.

Выводы по разделу:

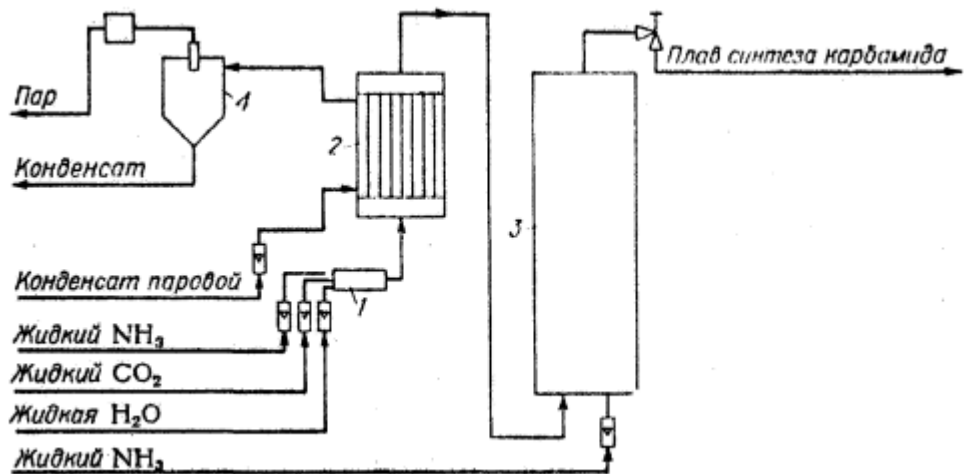
- основные энергетические затраты приходятся на стадии синтеза и дистилляции;
- условия процесса не отличаются от проектных значений, характерных для агрегатов данного типа

3. Разработка конструкции узла синтеза карбамида

3.1. Обоснование выбора конструкции внутренних устройств реактора карбамида

Это утверждение положено в основу оптимизации работы реактора синтеза предлагаемое к внедрению. Предполагается что снижение проявления указанных градиентов в реакционном объеме даст положительный эффект. Достичь этого предполагается за счет перераспределения реакционной массы по объему реактора через множество труб небольшого диаметра. Таким образом предполагается приблизить гидродинамический режим к модельному [8].

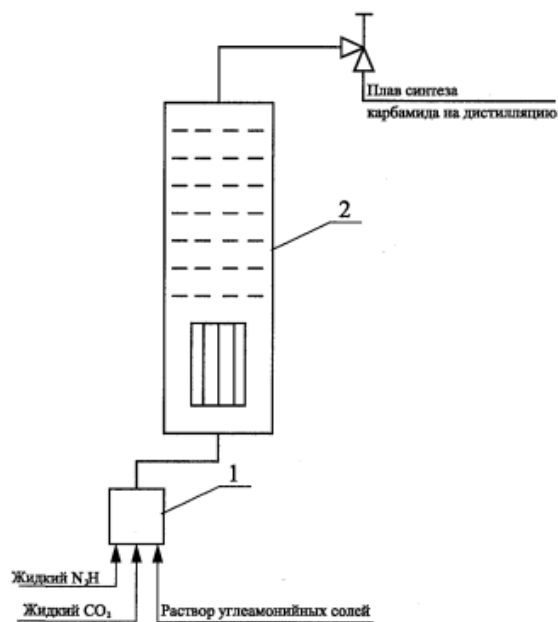
В работе [10] проводились исследования по возможности использования в качестве форреактора теплообменного устройства. Были проведены исследования работы лабораторной установки, работающей в таком режиме. То есть фактически синтез осуществлялся в двух зонах. Причем реакция в первой зоне протекала с малой конверсией, но высокой производительностью и скоростью движения реакционной смеси. Исследования показали повышение производительности реактора синтеза в 2 раза, при оценке работы лабораторной установки. Ее схема приведена на рисунке 4.



1- смеситель, 2-форреактор, 3 колонна синтеза, 4 сепаратор

Рисунок 4 – схема лабораторной установки

На основании этих данных были проведены испытания промышленных реакторов, измененных конструкций. Схема узла синтеза представлена на рисунке 5



1-смеситель, 2 – реактор

Рисунок 5– Схема промышленного реакторного блока

Были выбраны и испытаны в промышленных условиях доработанная конструкция реактора. Он был оснащен перегородками перегородками и насадкой в нижней части. Устройство реактора приведено на рисунке 6.

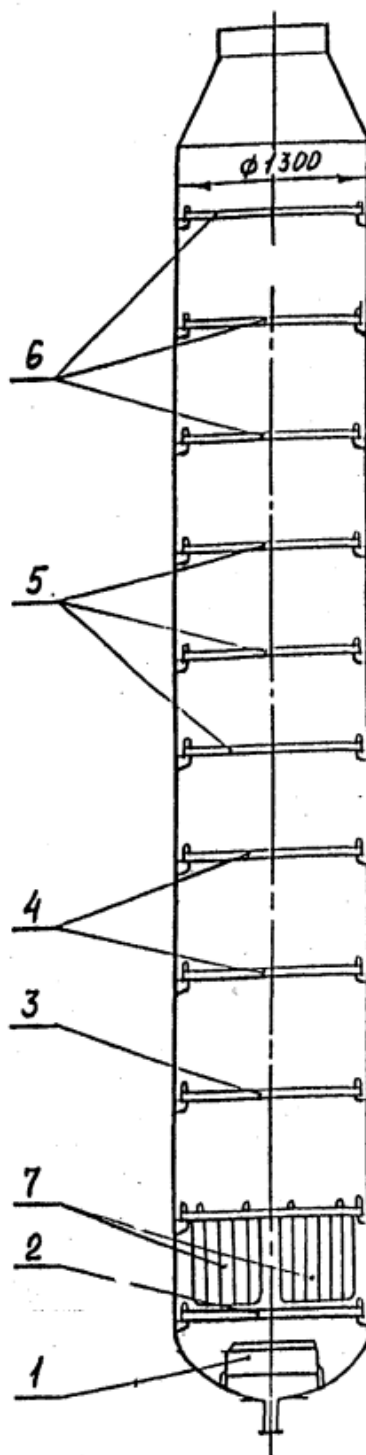


Рисунок 6– Колонна синтеза карбамида

Испытания проводили в промышленных условиях синтеза. Соотношение $\text{NH}_3:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ менялось в пределах 3,4-4:1:(0,6-1,1), нагрузка по раствору карбамида 14-33 м³/ч, выработка по газовому продукту 14-19 т/ч. Синтез проводили в стационарном режиме, что подтверждалось непрерывным аналитическим контролем концентраций компонентов в плаве, в потоке углеаммонийных солей из промывной колонны [10].

По алгоритму, описанному в [11] были рассчитаны значения степени превращения при изменении параметров в указанном диапазоне. Алгоритм выглядит следующим образом:

1. Содержание карбамида в растворе углеаммонийных солей A .

$$A = \frac{B \cdot g}{f} \quad (4)$$

2. Количество синтезированного карбамида

$$A' = c - A \quad (5)$$

3. Количество CO_2 , пошедшего на синтез

$$C = \frac{A' \cdot 44}{60} \quad (6)$$

4. Суммарное количество CO_2 на входе в колонну синтеза, % масс

$$C' = B + c \quad (7)$$

5. Число молей CO_2 на входе в колонну синтеза

$$n \text{ CO}_2 = \frac{C'}{44} \quad (8)$$

6. Количество NH_3 , пошедшего на синтез карбамида

$$B' = \frac{A' \cdot 34}{60} \quad (9)$$

7. Суммарное количество NH_3 на входе в колонну синтеза

$$B' = B + a \quad (10)$$

8. Суммарное число молей NH_3

$$n \text{NH}_3 = \frac{B'}{17} \quad (11)$$

9. Число молей карбамида в растворе углеаммонийных солей

$$n M = \frac{A}{60} \quad (12)$$

10. Число молей H_2O , выделившейся по реакции синтеза

$$D = \frac{A' \cdot 18}{60} \quad (13)$$

11. Число молей H_2O в углеаммонийных солях

$$D^1 = d - D \quad (14)$$

12. Суммарное число молей H_2O

$$n \text{H}_2\text{O} = \frac{D'}{18} \quad (15)$$

13. Мольное соотношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$

$$L = \frac{nNH_3}{nCO_2} \quad (16)$$

14. Мольное соотношение $H_2O:CO_2$

$$W = \frac{nH_2O}{nCO_2} \quad (17)$$

15. Мольное соотношение $M:CO_2$

$$M = \frac{nM}{nCO_2} \quad (18)$$

16. Степень конверсии CO_2 с учетом рецикла

$$X_{\text{обраб}} = \frac{c}{C} \cdot 100\% \quad (19)$$

Таким образом были обработаны опытные данные и получены степени превращения характерные для реальных режимов в реакторах синтеза карбамида. Полученные данные сравнивались с теоретической конверсией процесса синтеза карбамида, рассчитанной по следующей формуле:

$$X^* = 34,3L - 1,77L^2 - 29,3W + LW + 0,913t - 0,0748Lt - 5,5 \cdot 10^{-6}t^3 + 0,0234P - 112,1 \quad (20)$$

, где L - мольное отношение аммиака к диоксиду углерода;

W - мольное отношение воды к диоксиду углерода;

t - температура в реакторе, °С;

P - давление в блоке синтеза, МПа.

Результаты расчетов полученных на основе промышленных испытаний и уравнению равновесной концентрации приведены в таблице 1. Результаты расчетов приведены в таблице. Видно, что величины степеней превращения крайне близки. Можно сделать вывод о достижении равновесных концентраций в реакторе синтеза

Таблица 1 – Сравнение результатов расчетов теоретической равновесной конверсии и данных промышленных испытаний

№	T, К	P, МПа	W	L	X	X*
1	465,5	203	0,71	3,95	69,6	68,9
2	465,5	201	0,77	4,01	65,7	68,5
3	465,5	201	0,77	4,01	65,7	68,5
4	464,3	24,8	0,76	3,84	67,2	68,5
5	465,5	205	0,66	3,85	67,3	69,2
6	465,5	205	0,62	3,91	66,8	67,1
7	466,8	203	0,8	3,92	66,9	67,1

Были получены зависимости между параметрами процесса. Данные в графическом виде представлены на рисунках 7, 8, 9.

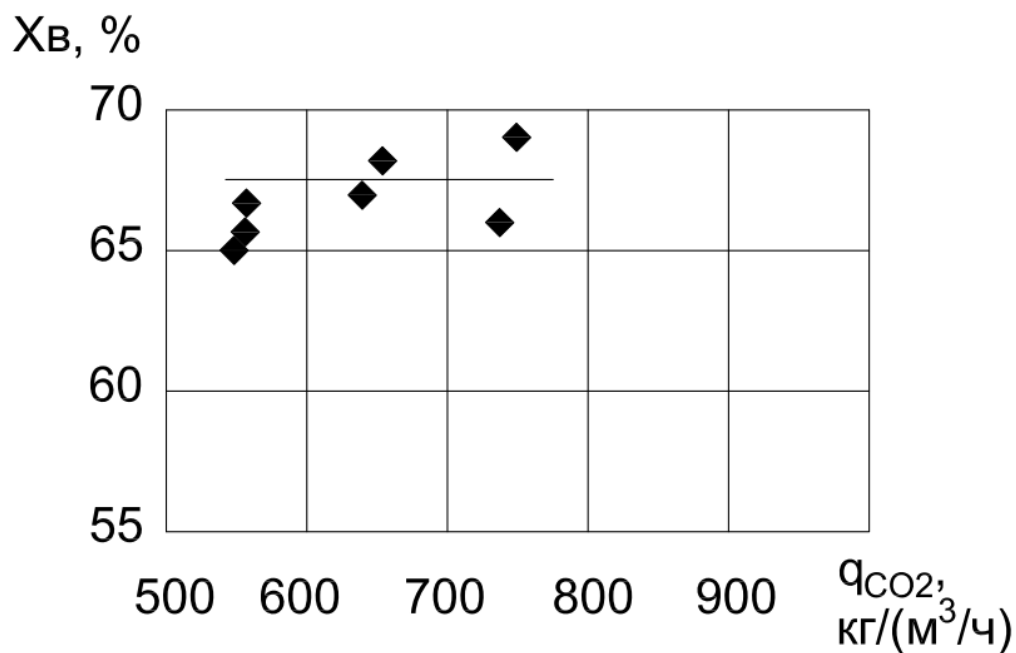


Рисунок 7 - Зависимость конверсии диоксида углерода в карбамид от удельной нагрузки

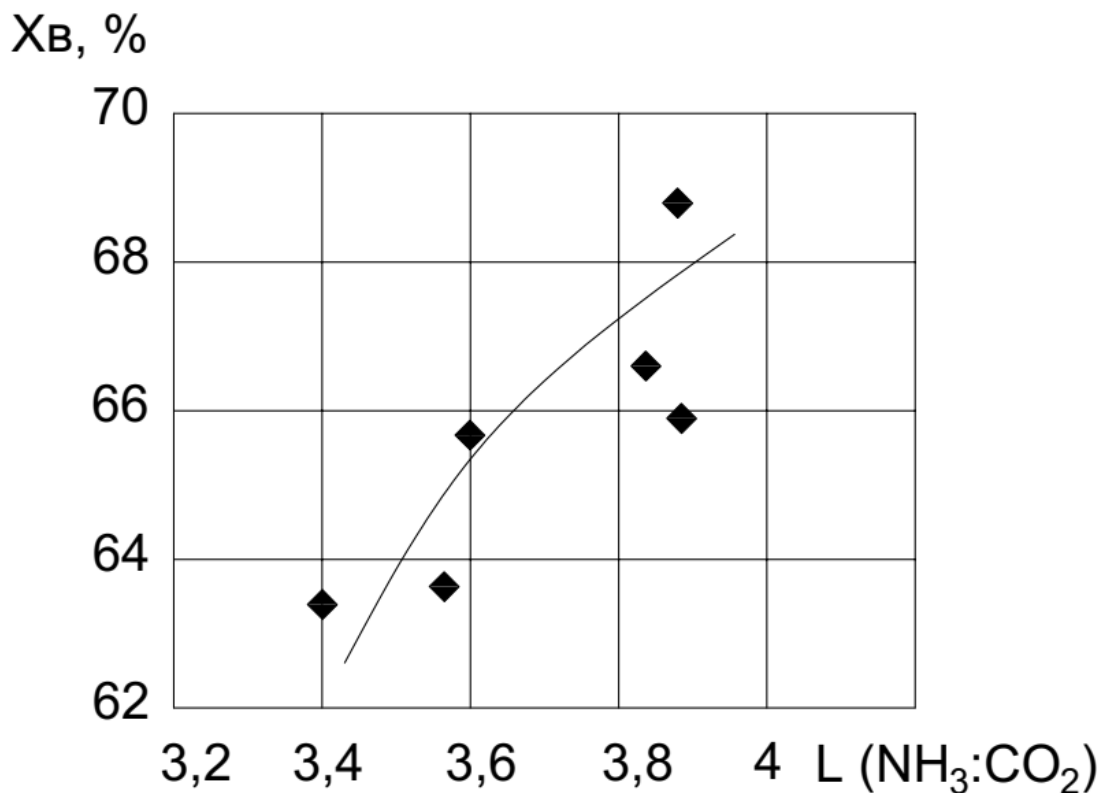


Рисунок 8 – Зависимость конверсии от мольного отношения аммиака к диоксиду углерода

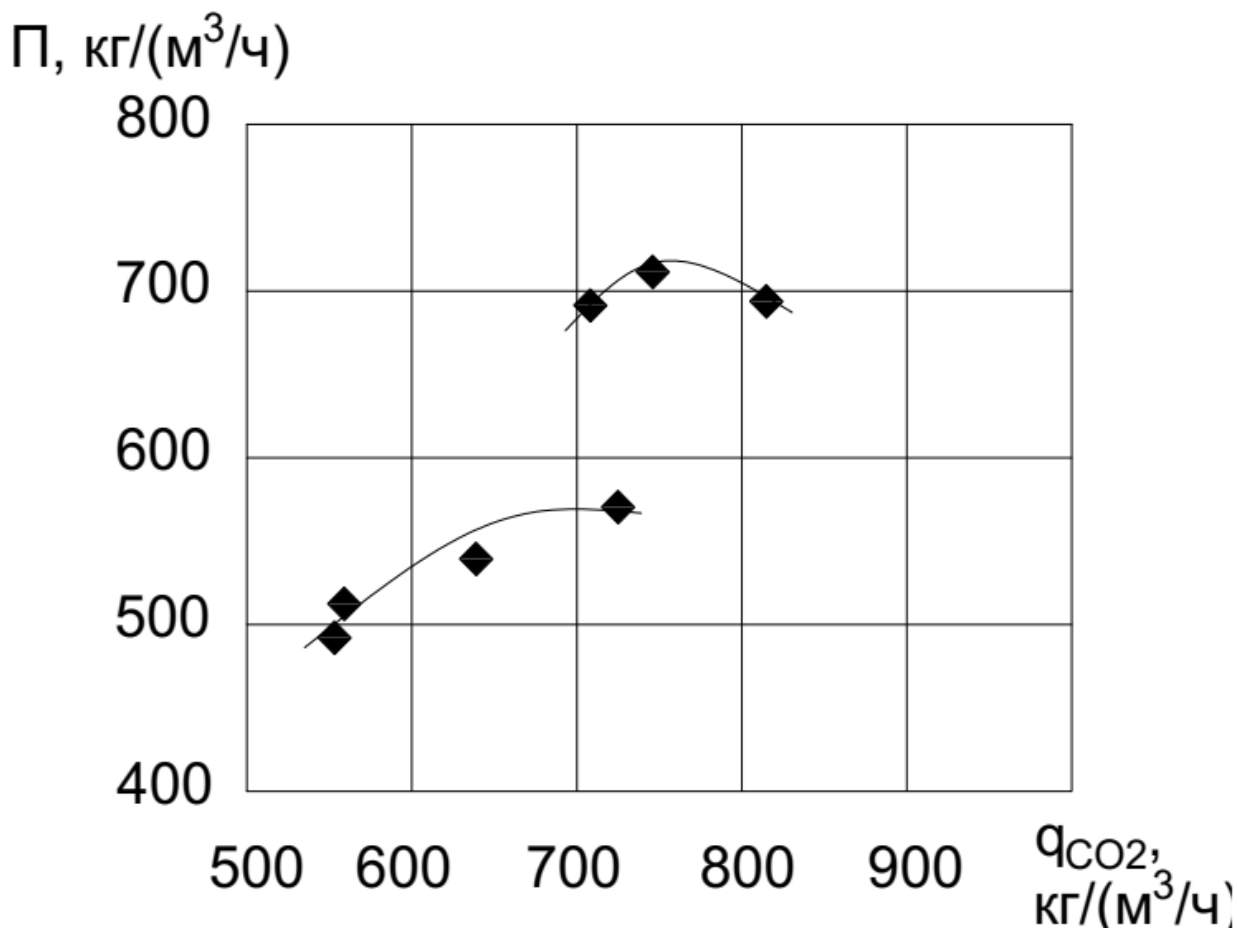


Рисунок 9 - Зависимость производительности реактора от нагрузки по диоксиду углерода

На рисунке 7 зависимость конверсии от удельной нагрузки по диоксиду углерода имеет линейный характер. Линия практически параллельно оси абсцисс, что говорит о приближении к конверсии к равновесному значению.

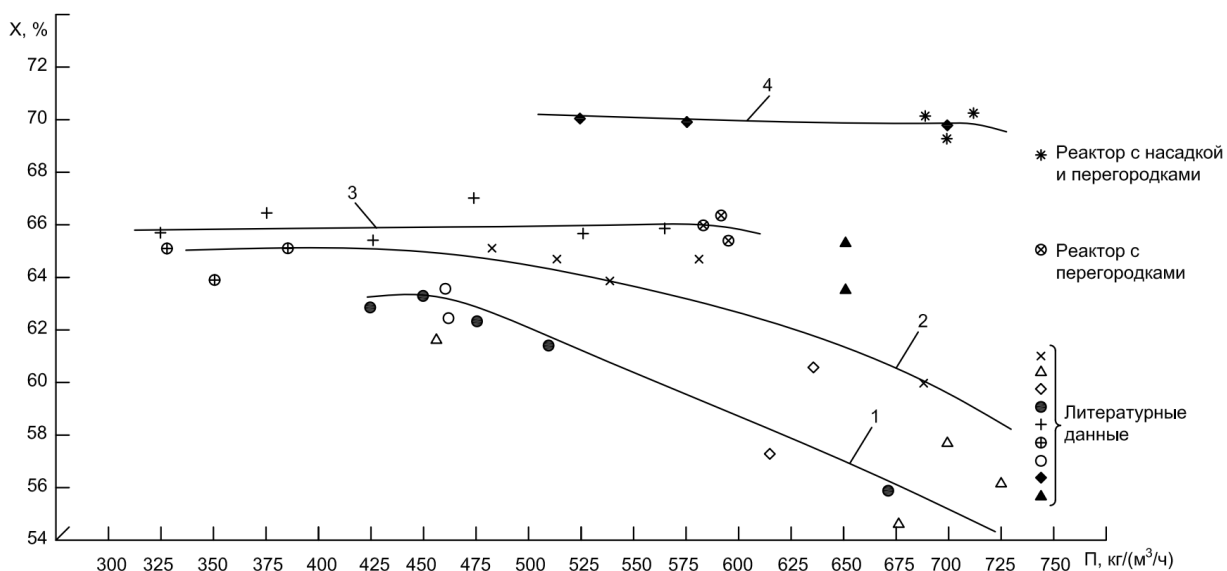
Прямо пропорциональная зависимость конверсии диоксида углерода от мольного отношения аммиака к диоксиду углерода хорошо согласуется с теоретическими данными. Она приведена на рисунке 8.

Интересен вид зависимости удельной производительности от нагрузки по диоксиду углерода, представленной на рисунке 9. Она изменяется скачкообразно. Наблюдается резкий рост при достижении диапазона нагрузок по диоксиду углерода 700-720 кг/(м³*ч). Дело в том, что в режиме относительно низких нагрузок насадочный блок работает также как обычная

перегородка(тарелка). Реактор в этом случае единое пространство без деления на зону, имеет место быть некоторое выравнивание параметров потока при прохождении перегородок. Но при превышении критического значения реакционное пространство разделяется на две зоны. Смеситель, распределительная тарелка, насадочный блок – первая зона, остальное реакционное пространство – вторая. Это явления объясняется увеличением константы скорости реакции синтеза. В условиях характерных для промышленного реактора процесс протекает в диффузионной области и зависит от гидродинамического режима. Соответственно при переходе режима движения среды к модели идеального вытеснения резко возрастает производительность.

На рисунке 9 обобщены данные по зависимости конверсии диоксида углерода в карбамид от удельной производительности. Представлены данные для промышленного реактора оборудованному перегородками(тарелками) и по реактору с дополнительным насадочным блоком и данные различных исследований других конструкций реакторов.

Из графиков видно, что при увеличении производительности для всех типов реакторов характерно снижение конверсии, но для реактора с перегородками и насадочным блоком она выражена значительно меньше. Также значение степени превращения выше. По гидродинамики данный реактор попадает в зону каскада реакторов, характерную для использования форреактора.



1- полный реактор, 2- реактор с 6 тарелками, 3 - реактор с 10 перегородками, 4 - реактор с насадочным блоком и 10 перегородками.

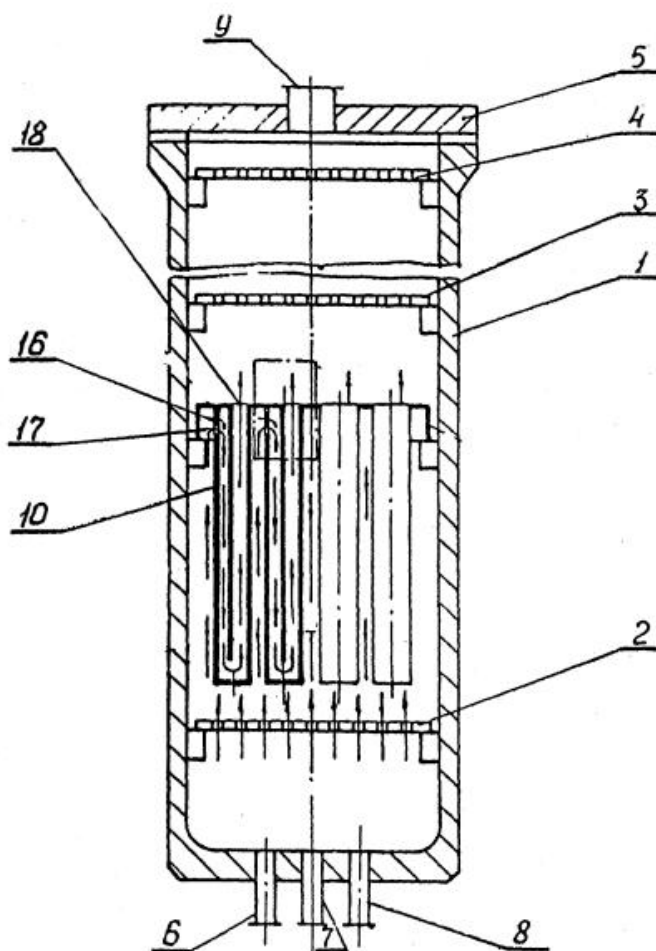
Рисунок 10 - Зависимость степени превращения от удельной производительности узла синтеза карбамида

Стоит отметить в что зоне характерной для эксплуатации промышленных реакторов, эксплуатируемых на ПАО «Тольяттиазот» значение конверсии выше на 3%. А при увеличении производительности разница увеличивается.

3.2 Описание технического решения оптимизации конструкции реактора

Исходя из данных полученных при исследовании особенностей связи конструкций реакторов с гидродинамикой движения реакционных, степенями превращений и удельными производительностями можно предложить усовершенствованную конструкцию реактора синтеза. Она представлена на рисунке. Основным элементом является контактные цилиндрические устройства, расположенные в нижней трети колонны. Это обусловлено преобладанием потока газовой фазы в данной части аппарата.

Реакционное пространство разделено тарельчатыми перегородками 2,3,4 на отдельные зоны. Сверху реакционное пространство ограничивается крышкой 5. Штуцера 6, 7, 8 служат для ввода реагентов. Через штуцер 9 выводится готовый плав карбамида. Контактные цилиндрические устройства нижней части колонны состоят из плоской перегородки и стакана 10. Внутри стакана располагаются каналы 12,13. Нижние кромки перегородок – зубчатые. На боковой поверхности стакан имеют отверстия 16, 17 для течения жидкой и газовой фазы. Контактные элементы крепятся к опорным элементам 15



1 - корпус; 2,3,4 - тарелки; 5 - крышка; 6,7,8 - штуцера ввода реагентов; 9 -штуцер вывода плава; 10 - контактные цилиндрические устройства; 11 - отверстия для ввода газовой фазы; 12 - отверстия для ввода жидкости

Рисунок 11– Предлагаемая конструкция реактора

В рабочем режиме сырьевые потоки аммиака, диоксида углерода и раствор углеаммонийных солей поступают в аппарат через соответствующие штуцера. На высоте равной диаметру колонны эти потоки проходят через отверстия перфорированной тарелки, где происходит их перемещение и распределение по сечению аппарата.

Далее газожидкостная смесь поступает в контактное устройство. В устройстве газовый поток образует подушку под опорным элементом, через отверстия поступает в опускные каналы. Наличие газовой подушки позволяет равномерно распределить газовый поток по контактному устройству. Туда же поступает жидкостный поток.

Газожидкостная смесь направляется в нижнюю часть контактного устройства и поступает в подъемные каналы. и далее через отверстия в опорном элементе направляется в следующую секцию реактора. Пройдя все секции смеси удаляется из аппарата через верхний штуцер. Данная конструкция «позволяет приблизить гидродинамический режим движения среды в реакторе к режиму идеального вытеснения что обеспечивает повышение степени превращения реагентов и производительности реактора» [10]. Используя данные исследований, приведенных выше составим материальный баланс процесса, исходя из увеличения производительности и увеличения степени превращения

Таблица 2 - Материальный баланс реактора синтеза

Компонент	Приход	Расход кг/ч, базовый	Расход кг/ч, проектный
NH ₃	105771	71941	70874
H ₂ O	22416	40326	40891
CO ₂	75093	31313	29933

Продолжение таблицы 2

N ₂	331	331	331
O ₂	83	83	83
CO(NH ₂) ₂	3072	62772	64655
Итого	206776	206766	206766

Повышенная производительность реактора влечет за собой увеличение нагрузки на стадию последующей дистилляции. Необходимо предложить техническое решение для оптимизации ее работы

Выводы по разделу:

- выявленные закономерности процессов, протекающих в реакторе, позволяют предложить эффективную конструкцию реактора;

- внедрение новой конструкции позволит повысить производительность реактора и поднять степень превращения сырья.

4. Оптимизация работы узла дистилляции на основе модернизации дистилляционной колонны.

4.1 Результаты обследования работы дистилляторов в промышленных цехах карбамида

Назначение первой стадии дистилляции – выделение непрореагировавших газов из плава аммиака и возврат их в производственный цикл. В рамках оптимизации работы предполагается заменить существующую конструкцию колонны на новую. Устройство аппарата показано на рисунке

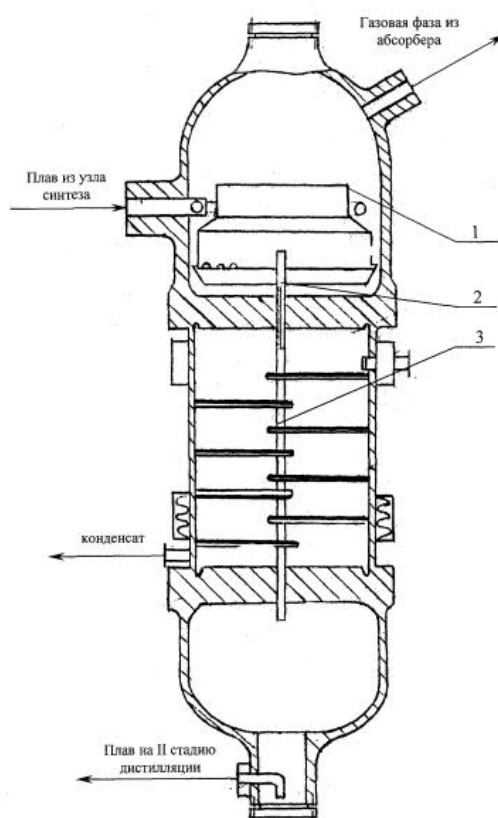


Рисунок 12 – Конструкция колонны дистилляции

На основании регламентных данных составлен материальный баланс процесса дистилляции, представленный в таблице 3.

Таблица 3 - Материальный баланс аппарата дистилляции

Компонент	Плав из реактора, кг/ч	Плав из колонны, кг/ч	Газовая фаза из колонны, кг/ч
NH ₃	70874	43705	27169
H ₂ O	40891	35862	5029
CO ₂	29933	9070	20863
N ₂	331	27	304
O ₂	83	3	80
CO(NH ₂) ₂	64655	64655	0
Итого	206766	153322	53445

Доля отгона аммиака не составляет 38,3% что укладывается в проектные показатели, но этот показатель может повышен. Причина столь небольшого значения доли отгона разобрана подробно в первом разделе. Это неравномерность распределения газо-жидкостных потоков по трубам дистилляционной колонны.

4.2 Моделирование неравномерности распределения орошающей жидкости по трубам пленочного дистиллятора

Были изучены данные исследования [11], в нем изучались закономерности распределения газожидкостных потоков на достаточно масштабной модели промышленной дистилляционной колонны. в аппарате 120 труб, все размеры и расположение основных конструктивных элементов пропорционально аналогичным параметрам промышленного аппарата.

Целью исследования было уточнение коэффициента расхода жидкости в отверстия распределительного устройства и определение закономерностей течения жидкостного потока через распределительные патрубки. При исследовании коэффициентов расхода сравнивали значения для одиночной трубки отдельно от трубного пучка и для труб в составе установки. Значения достаточно сильно различались. Для одиночной трубки $\mu = 0,79$, для трубки в составе пучка $\mu = 0,64$. Причиной различия является взаимное влияние отверстий в распределительном устройстве.

Распределительные трубки были условно разделены на три группы: центральные, периферийные и промежуточные. Измерялся расход по среднему расходу по трубкам каждого сектора q и общий расход на группу труб. Далее по количеству труб в группе и общему расходу жидкости на группу вычислялось среднее значение расхода q_{cp} . Далее сравнивалось отношение q/q_{cp} . Была выявлена неоднородность распределения потоков, которая обобщается следующей зависимостью:

$$\frac{q}{q_{cp}} = 0,845 + 0,235R \quad (21)$$

где r - расчетное расстояние от оси аппарата

R - радиус аппарата.

Исследования показывают, что существующая неоднородность уровня жидкости существует по всему сечению аппарата. Существует большая разница по распределению между центральными и периферийными трубками. Для достижения равномерности необходимо установить входные отверстия в распределительных патрубках используя полученное математическое уравнение, изменить диаметр входных отверстий пользуясь закономерностью

$$\frac{d^2}{d_{cp}^2} = 0,845 + 0,235 \frac{r}{R} \quad (22)$$

$$\text{откуда } d = \sqrt{0,845 + 0,235 \frac{r}{R}} d_{cp} \quad (23)$$

4.3 Математическая модель движения жидкости на распределительной решетке дистиллятора

Рассмотрим колонну, схематически изображенную на рисунке. Внутри цилиндрического кожуха радиуса R в шахматном порядке расположены N вертикальных трубок диаметром s с расстоянием между осями I (рис.3.5 б). Жидкость на распределительную тарелку подается из оросителя через щелевое отверстие, которое находится на высоте h_1 (по всему периметру колонны) над распределительной решеткой.

Предположим, что в стационарных условиях орошения колонны ни одна из распределительных трубок не заливается жидкостью сверху, а орошение их внутренней поверхности осуществляется с помощью небольших отверстий, расположенных на уровне h_1 относительно решетки.

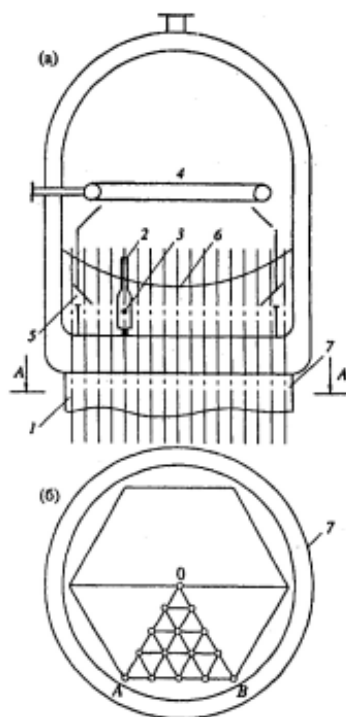


Рисунок 13 - Схематическое изображение распределителя жидкости дистиллятора I ступени (а) и поперечное сечение AA' распределительной решетки (б)

Обследование реальных промышленных колонн показало, что в общем случае при подобной подаче жидкости уровень ее на тарелке не остается постоянным, а постепенно возрастает по мере удаления от центра к периферии колонны. Поскольку геометрическая форма каналов движения жидкости на распределительной решетке является сложной, то точное решение уравнений движения жидкости на ней не представляется возможным.

Упрощенную математическую модель распределительного устройства можно представить в следующем виде [11]:

$$z(x) = z_{\text{мин}} + \Delta z_{\text{макс}} (u^{(0)}(x))^2 \quad (24)$$

$$z_{\text{мин}} = 1 - 8EC \left[\left[1 - \frac{2}{5}(C - 2) \right] / 18(C - 2)^2 \right] \quad (25)$$

$$\Delta z_{\text{макс}} = z(0) - z_{\text{мин}} = EC/2(C - 2) \quad (26)$$

где $z_{\text{мин}}$ - минимальный уровень жидкости на решетке;

Δz - общий перепад уровня жидкости на тарелке.

«Функция $(z - z_{\text{мин}})/E$ для ряда значений параметра C представлена на рисунке 14. В рассматриваемом приближении отклонение $(z - z_{\text{мин}})$ прямопропорционально E . С увеличением Рейнольдса Re_0 (уменьшением C) это отклонение увеличивается в любой точке на распределительной решетке, при этом область «возмущения» становится соизмеримой с поперечным размером распределительной решетки при $C \sim 4$. Необходимо отметить, что минимальное значение уровня в общем случае всегда меньше единицы и при увеличении Re_0 падает в соответствии с формулой» [11]

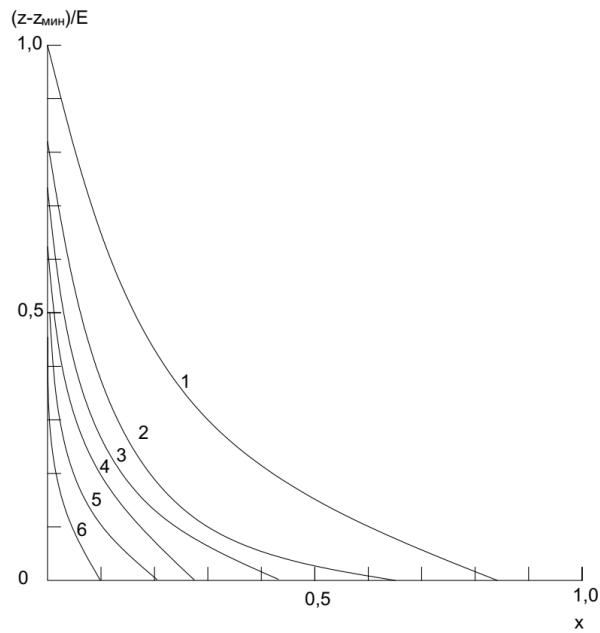


Рисунок 14 – Зависимость отклонения уровня жидкости от минимума

«При стационарных режимах движения продольная составляющая скорости в струе значительно больше поперечной, однако и она затухает на расстояниях от входа $x \sim 1 / (C - 2)$. При дальнейшем увеличении Re_0 ($C < 4$)

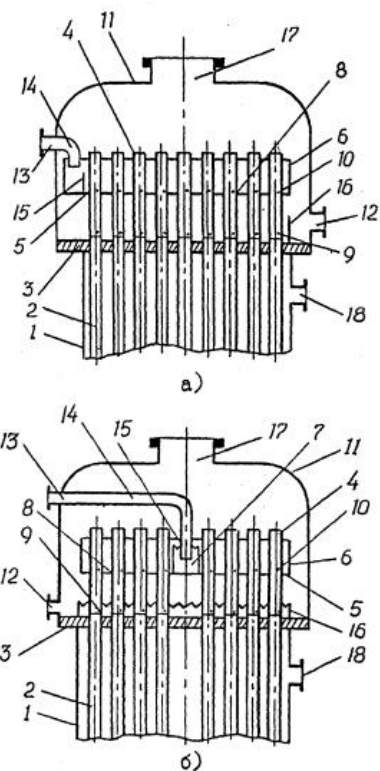
обе составляющие скорости, по-видимому, уже нельзя считать несоизмеримыми, вектор скорости в струе вблизи оси тарелки становится отличным от нуля и, как следствие этого, в системе возникает циркуляционное движение, т.е. нестационарность»[11].

В заключении стоит отметить, что как следует из рисунка, при $C > 10$ распределение жидкости практически можно считать невозмущенным.

4.4 Разработка пленочного дистиллятора с усовершенствованным распределителем плава карбамида

Для ликвидации отрицательных последствий градиента уровня, а не его самого, нами был предложен пленочный трубчатый теплообменник аппарат, обеспечивающий автокомпенсацию градиента.

Сущность реализуемого в данном устройстве способа распределения жидкости заключается в том, что подаваемую жидкость делят на равные части и подают к распределителям в виде попарно-встречных потоков, текущих, по крайней мере, на двух различных уровнях. Встречные потоки жидкости имеют противоположно направленные градиенты, которые дают над каждой трубой одинаковый суммарный уровень жидкости и, соответственно, равные расходы жидкости в трубках. Очевидным преимуществом такой конструкции является то, что благодаря автокомпенсации градиентов, отпадает необходимость их учета, т.е. отношение 1 на всей длине радиуса аппарата.



1 - корпус; 2 - труба; 3 - трубная решетка; 4 - распределитель; 5 - полка; 6 - борт, 7 - стакан; 8 - уплотнение; 9 - отверстия; 10 - дополнительные отверстия; 11 - корпус распределительной камеры; 12,13 - штуцера подвода жидкости; 14 - отвод; 15,16 - пороги; 17 - штуцер подвода газа; 18 - штуцер подвода (отвода) теплоносителя

Рисунок 15 - Пленочный трубчатый теплообменный аппарат с диаметральным (а) и радиально-аксиальным (б) встречным течением парных потоков жидкости

«Таким образом, проведенные экспериментальные и теоретические исследования характера распределения жидкости по площади трубной решетки позволяют сделать вывод о том, что при подборе размеров распределителей жидкости под установившийся уровень или автокомпенсацией градиента можно увеличить степень отгона непрореагировавших компонентов на 2-2,5%» [21] - [27].

Материальный баланс дистилляционной колонны с модернизированным распределительным устройством, с учетом повышения доли отгона на 2% полученный расчетным путем, приведен в таблице 4

Таблица 4 - Состав плава карбамида из дистилляционной колонны

Компонент	Плава из реактора, кг/ч	Плава из колонны, кг/ч	Газовая фаза из колонны, кг/ч
NH ₃	70874	42288	28586
H ₂ O	40891	35044	5847
CO ₂	29933	8471	21462
N ₂	331	26	305
O ₂	83	3	80
CO(NH ₂) ₂	64655	64655	0
Итого	206766	150487	56280

Рассчитаем экономию энергозатрат на последующих стадиях дистилляции из-за оптимизации работы узла дистилляции и связанной с этим повышением доли отгона.

$$\Delta Q_{NH_3}^{исп} = \Delta G_{NH_3} \cdot r_{NH_3} \quad (27)$$

$$\Delta Q_{NH_3}^{исп} = 1417 \cdot 773 = 1095712 \text{кДж/ч}$$

$$\Delta Q_{H_2O}^{исп} = \Delta G_{H_2O} \cdot r_{H_2O} \quad (28)$$

$$\Delta Q_{H_2O}^{исп} = 818 \cdot 1888 = 1544044 \text{кДж/ч}$$

$$\Delta Q_{CO_2}^{исп} = \Delta G_{CO_2} \cdot r_{CO_2} \quad (29)$$

$$\Delta Q_{CO_2}^{исп} = 599 \cdot 387 = 231681 \text{кДж/ч}$$

$$\Sigma \Delta Q^{исп} = 1095712 + 1544044 + 231681 = 2871438 \text{кДж/ч}$$

4.5 Расчет теплообменника дистилляционной колонны

Основные теплофизические величины характеризующие параметры теплоносителя приведены ниже

$$v_1 = 0,2720 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$$

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

$$\text{Pr}_1 = 1,62$$

Определимся с начальным значением температуры стенки

$$t_{(\text{ст})} = \frac{t_1+t_2}{2} \quad (30)$$

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

По $t_{(\text{ст})}$ найдем число Прандтля

$$\text{Pr}_1 = 1,62$$

Зададимся значением скорости потока теплоносителя исходя из рекомендаций $\omega_1 = 1 - 3 \text{ м/с}$. Выберем $\omega_1 = 2 \text{ м/с}$

Тогда число Рейнольдса для теплоносителя определим по формуле

$$\text{Re}_1 = \frac{\omega_1 \cdot d_B}{v_1} \quad (31)$$

$$\text{Re}_1 = \frac{2 \cdot 26,5 \cdot 10^{-3}}{0,2719 \cdot 10^{-6}} = 297904$$

Число Рейнольдса находится в закритической области $\text{Re}_1 \geq 2300$.

Режим турбулентный. Соответственно рассчитаем число Нуссельта для этого случая

$$Nu_1 = 0.027 \cdot Re_1^{0.8} \cdot Pr_1^{0.4} \cdot \frac{Pr_1^{0.25}}{Pr_{cr}} \quad (32)$$

$$Nu_1 = 0.027 \cdot 277904^{0.8} \cdot 1,6^{0.4} \cdot \frac{1,6^{0.25}}{1,73} = 587,15$$

Тогда коэффициент теплоотдачи будет равен

$$\alpha_1 = \frac{Nu_1 \lambda_1}{d_B} \quad (33)$$

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

Основные параметры нагреваемой среды приведены ниже

$$\rho_2 = 963,55 \text{ кг/м}^3$$

$$\lambda_1 = 68,075 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$$

$$Pr_2 = 1,9$$

Зададимся значением скорости потока теплоносителя исходя из рекомендаций $\omega_1 = 1 - 3 \text{ м/с}$. Выберем $\omega_1 = 2 \text{ м/с}$

Тогда число Рейнольдса для теплоносителя определим по формуле

$$Re_2 = \frac{\omega^2 \cdot d_H}{\nu_2} \quad (34)$$

$$Re_1 = \frac{2 \cdot 27 \cdot 10^{-3}}{0,325 \cdot 10^{-6}} = 166154$$

Число Рейнольдса находится в закритической области $Re_2 \geq 1000$.

Режим турбулентный. Соответственно рассчитаем число Нуссельта для этого случая:

$$Nu_2 = 0,24 \cdot Re_2^{0.6} \cdot Pr_2^{0.36} \cdot \frac{Pr_2^{0.25}}{Pr_{ст}} \quad (35)$$

$$Nu_2 = 0,24 \cdot 166154^{0.6} \cdot 1,9^{0.36} \cdot \frac{1,9^{0.25}}{1,73} = 431,3$$

Тогда коэффициент теплоотдачи будет равен

$$\alpha_2 = \frac{Nu_2 \lambda_2}{d_H} \quad (36)$$

$$\alpha_2 = \frac{418.6 \cdot 68.075 \cdot 10^{-2}}{27 \cdot 10^{-3}} = 10875.6 \text{ Вт/м}^3 \cdot \text{К}$$

Найдем количество труб в теплообменнике

$$n = \frac{F_c}{\pi \cdot d_h \cdot L_c} \quad (37)$$

$$n = \frac{1694}{3,14 \cdot 0,027 \cdot 7,4} = 2700 \text{ шт}$$

Трубы в трубной решетке теплообменника располагаются по вершинам равносторонних треугольников и образуют шестиугольник в сечении. Количество труб на гранях этого шестиугольника

$$a = \frac{2 \cdot \frac{n-1}{3} + 0.25 - 1}{2} \quad (38)$$

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

На диагонали шестиугольника располагается трубок:

$$b = 2 \cdot a + 1 \quad (39)$$

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

Число труб в крайних рядах найдем примем 300 шт

Найдем шаг между вершинами треугольников по которым расположены трубы

$$t = 1,3 \div 1,6 \cdot d_H \quad (40)$$

$$t = 1,3 \cdot 26,5 = 34,5 \text{ мм}$$

Внутренний диаметр кожуха определим по формуле:

$$D_B = 1,1 \cdot \frac{n}{\psi} \quad (41)$$

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

где $\psi = 0,8 \div 0,9$ -коэффициент заполнения трубной решетки

Рассчитаем гидравлическое сопротивление теплообменника.

Общие гидравлические потери напора при движении теплоносителя в трубах теплообменника определяются по формуле:

$$\Delta P_1 = \Delta P_{TP1} + \Delta P_{M1} \quad (42)$$

где $\Delta P_{\text{ТР1}}$ - потери давления на преодоление трения;

$\Delta P_{\text{М1}}$ - потери давления на преодоление местных сопротивлений.

Потери давления на преодоление трения в трубном пространстве определяются по формуле:

$$\Delta P_{\text{ТР1}} = \lambda \cdot \frac{L_c}{d_B} \cdot \frac{\omega_1^2 \cdot \rho_1}{2} \cdot z \quad (43)$$

Коэффициент трения λ найдем по формуле:

$$\lambda = 0,25 \lg \frac{e}{3,7} + \frac{6,81^{0,9-2}}{Re_1} \quad (44)$$

$$\lambda = \lg \frac{0,0096}{3,7} + \frac{6,81^{0,9-2}}{231702} = 0,0623$$

где $e = \frac{\Delta}{d_B} = \frac{0,2}{21} = 0,0096$ - шероховатость труб

$$\Delta P_{\text{ТР1}} = 0,0623 \cdot \frac{3}{20 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{3^2 \cdot 95,98}{2} \cdot 2 = 76942,8 \text{ Па}$$

Потери давления на преодоление местных сопротивлений трубного пространства определяется по формуле:

$$\Delta P_{\text{М1}} = \xi_{\text{М1}} \times \frac{\omega_1^2 \cdot \rho_1}{2} \quad (45)$$

где $\xi_{\text{М1}}$ - суммарные сопротивления трубного пространства

Найдем местные сопротивления

$$\xi_{M1} = \xi_{BX} + z \times \xi_{BX TP} + \xi_{ВЫХ TP} + \xi_{ПОВ} + z - 1 + \xi_{ВЫХ K} \quad (46)$$

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

$$\xi_{BX} = \xi_{ВЫХ K} = \xi_{ПОВ} = 1,5$$

$$\xi_{BX TP} = \xi_{ВЫХ TP} = 1$$

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

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

Найдем сопротивление межтрубного пространства

$$\Delta P_2 = \xi_{M2} \cdot \frac{\omega_2^2 \cdot \rho_2}{2} \quad (47)$$

$$\xi_{M2} = \xi_{BX} + \xi_{TP} \times x + 1 + \xi_{ВЫХ} + \xi_{СЕГМ} \times x \quad (48)$$

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

$$\xi_{BX} = \xi_{ВЫХ} = 1,4$$

$$\xi_{СЕГМ} = 1,5$$

Число сегментных перегородок $x = 2$

$$\xi_{TP} \approx \frac{3 \cdot n^3}{Re_2^{0,2}} \quad (49)$$

$$\xi_{TP} \approx \frac{3 \cdot 666^3}{153846^{0,2}} \approx 3,1$$

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

Выводы по разделу:

- проанализирована работа дистилляционной колонны, выявлена зависимость между уровнем жидкости на распределительном устройстве и степенью отгона непрореагировавшего сырья;

- предложена и обоснована расчетами новая конструкция дистилляционной колонны.

Заключение

В работе проанализированы распространённые крупнотоннажные промышленные технологии синтеза карбамида. Выявлены их особенности – высокие удельные энергозатраты, металлоёмкость, низкая конверсия по реагентам. Вместе с тем эти технологии имеют большой потенциал для интенсификации.

В работе рассмотрены основные технологические стадии синтеза карбамида оказывающие значительное влияние на производительность всего производства в целом. Проанализирована работа реакторного блока агрегата синтеза карбамида и связанной с ним технологически дистилляционной колонной. Описаны закономерности, влияющие на их работу и предложены способы повышения производительности. Проанализирована работа дистилляционной колонны, выявлена зависимость между уровнем жидкости на распределительном устройстве и степенью отгона непрореагировавшего сырья, а также предложена и обоснована расчётами новая конструкция дистилляционной колонны.

Выявлено что на работу реактора синтеза решающее влияние оказывает гидродинамический режим движения реакционной массы в нём. Наиболее оптимальным является режим близкий к идеальному вытеснению. Предложенная конструкция реактора синтеза позволяет повысить конверсию по углекислому газу на 3%. С соответствующим ростом производительности по карбамиду.

При увеличении конверсии растёт нагрузка на стадию дистилляции. Так как существует рецикл непрореагировавшего сырья. В работе были рассмотрены особенности ее работы и предложена новая конструкция дистилляционной колонны, способствующая снижению неравномерности распределения жидкой фазы по трубам. Внедрение предлагаемой конструкции позволит снизить энергетические затраты на процесс на стадиях дистилляции и выпарки на 0,04-0,05 Гкал/т.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Артеменко В. Г. Система карбамид-ацетамид -нитрат аммония - вода//Мат. междунар. научно-техн. конференции «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов», 25-27 ноября 2009 г. Минск. Ч. 1. С. 321.
2. Афанасьев С.В., Сергеев С.П., Волков В.А. Современные направления производства и переработки диоксида углерода//Химическая техника. 2016. № 11. С. 30-33.
3. Бесков В. С. Общая химическая технология. М.: Академкнига, 2006. 452 с.
4. Вилесов Н.Г. Процессы гранулирования в промышленности. -М.: Техника, 1976. -192с.
5. Горбовский К. Г., Норов А. М., Малявин А. С., Михайличенко А. И. Физико-химические свойства комплексных карбамидсодержащих НРК-удобрений уравновешенных марок//Мир серы, N, P, K. 2012. № 4. С. 13-18.
6. Горловский Д. М., Альтшулер Л. Н., Кучерявый В. И. Технология карбамида.-М.-Л.: Химия, 1981.-432 с.
7. Жестков С.В. Разработка высокоинтенсивной энергосберегающей технологии карбамида. [Электронный ресурс]. URL: <http://tekhnosfera.com/razrabotka-vysokointensivnoy-energoberegayuschey-tehnologii-karbamida> (дата обращения 30.11.2020).
8. Классен П.В., Основы техники гранулирования (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии)/П.В. Классен, И.Г. Гришаев. -М.: Химия, 1982. -272с.
9. Кононов А. В., Стерлин В. Н., Евдокимова Л. И. Основы технологии комплексных удобрений. М.: Химия, 1988. 320 с.
10. Кочетков В.Н. Гранулирование минеральных удобрений. Химия, Москва, 1975. 224 с.

11. Кувшинников И. М. Минеральные удобрения и соли: Свойства и способы их улучшения. М.: Химия, 1987. 256 с.
12. Курылев А.Ю., Бесков В.С.//Катализ в про мышленности.-М.: ЗАО «КАЛВИС».-2007.-№4.-С. 26-30.
13. Кучерявый, В. И. Синтез и применение карбамида/В. И. Кучерявый, В. В. Лебедев-Л.: Химия, 1970. -448 с.
14. Лавренченко Г.К., Копытин А.В., Федчун А.Ю., Лисовский Л.В., Бабкин В.Ю. Повышение эффективности компрессорной линии подачи диоксида углерода на производство карбамида//Технические газы, 2013, № 3.
15. Лавренченко Г.К., Копытов А.В., Афанасьев С.В., Рощенко О.С. Повышение эффективности подачи диоксида углерода на синтез карбамида//Технические газы. 2011. № 2. С. 27-31.
16. Лобачёва М. П. Совершенствование технологии комплексных удобрений на основании результатов изучения ряда физико-химических свойств системы $\text{NH}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-KCl-H}_2\text{O}$: Дисс. канд. техн. наук. Москва, 1990.
17. Островский С.В. Совершенствование технологической схемы производства карбамида с целью снижения производственных потерь карбамида и сырья//Вестник Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. Химическая технология и биотехнология, 2009, Т.9.
18. Петров В.И.,Мадьяров Р.Р., Хайруллин Р.Р., Аюпов И.М. Анализ технологических схем производства карбамида//Вестник технол. ун-та, 2015, Т.18, № 8.
19. Рассел Дж., Кон Р. Мочевина. М., 2012. 166 с.
20. Справочник азотчика. 2-е изд. перераб.-М.: Химия, 1987.-464 с.
21. Тихонов В.А., Куликов М.А. анализ показателей качества карбамида, произведенного в летнее и зимнее время//Вестник технол. ун-та, 2016, Т.19, № 21.
22. Шабаров Ю. С. Органическая химия. СПб: Лань, 2011.
23. Brelsford R. Rising demand, low-cost feed spur ethylene capacity growth // Oil and Gas Journal. – 2014, July 7. – P. 93

24. András Perl, Power to ammonia and urea, *Power to Fuel*, 10.1016/B978-0-12-822813-5.00007-2, (153-167), (2021).
25. Esmail Koohestanian, Jafar Sadeghi, Davod Mohebbi-Kalhari, Farhad Shahraki, Abdolreza Samimi, A novel process for CO₂ capture from the flue gases to produce urea and ammonia, *Energy*, 10.1016/j.energy.2017.12.034, 144, (279-285), (2018).
26. Hanfei Zhang, Ligang Wang, Jan Van herle, François Maréchal, Umberto Desideri, Techno-economic comparison of 100% renewable urea production processes, *Applied Energy*, 10.1016/j.apenergy.2020.116401, 284, (116401), (2021).
27. Stefan Schlüter, Christian Geitner, Simulation of Methanol and Urea Production from Catalytic Conversion of Steel Mill Gases, *Chemie Ingenieur Technik*, 10.1002/cite.202000068, 92, 10, (1403-1415), (2020).