

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- 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 Повышение производительности процессов синтеза и дистилляции карбамида на
ПАО «Тольяттиазот»

Обучающийся

Р.И. Биктимиров

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент, В.С. Гончаров

(ученая степень, ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)



Тольятти 2022



Росдистант

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ ДИСТАНЦИОННО

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнил: Биктимиров Р.И.

Тема работы: «Повышение производительности процессов синтеза и дистиляции карбамида на ПАО «Тольяттиазот»».

Научный руководитель: Гончаров В.С.

Цель бакалаврской работы – увеличение объемов выпуска карбамида на ПАО «Тольяттиазот» за счет повышения надежности и производительности узлов его синтеза и дистиляции.

Пояснительная записка работы состоит из введения, двух разделов, заключения, списка использованных источников.

В введении рассмотрена актуальность проводимых в работе исследований, сформулирована цель и поставлены решаемые задачи. Первый раздел работы посвящен анализу литературно-патентных данных в области мировых трендов и текущего состояния производства карбамида, технологий и кинетики протекания процессов его синтеза. Рассмотрена схема производства карбамида на ПАО «Тольяттиазот», возможность совершенствования ее технологических и конструктивных параметров. Во втором разделе проведен анализ термодинамики, кинетики и гидродинамики работы существующего реактора, определены ключевые технологическими параметрами, влияющими на его производительность. Выполнены материальный, тепловой и прочностной расчеты реактора, на основании скорректированных технологических параметров. Предложены конструктивные решения по модернизации узла дистиляции среднего давления направленные на повышение надежности и бесперебойной работы всей технологической схемы синтеза карбамида на ПАО «Тольяттиазот».

Пояснительная записка бакалаврской работы изложена на 73 страницах, включает 14 рисунков, 18 таблиц, 46 источников используемой литературы.

Содержание

Введение.....	4
1 Анализ технологий получения карбамида. технологическая схема производства на примере ПАО «Тольяттиазот».....	6
1.1 Краткая характеристика применяемого сырья, полупродуктов, вспомогательных материалов и готовой продукции.....	6
1.2 Кинетика процесса образования карбамида.....	11
1.3 Применение карбамида	13
1.4 Анализ технологического процесса производства карбамида.....	17
1.5 Описание и характеристика технологического оборудования	20
1.6 История производства ПАО «Тольяттиазот».....	23
1.7 Технологическая схема производства карбамида на ПАО «Тольяттиазот»	25
2 Модернизация конструктивных элементов и технологических параметров узлов синтеза и дистилляции карбамида	31
2.1 Анализ термодинамики, кинетики и гидродинамики реактора синтеза карбамида R-1	31
2.2 Материальный баланс.....	40
2.3 Тепловой баланс	47
2.4 Расчет реактора на прочность.....	50
2.5 Расчет дополнительного оборудования.....	54
2.6 Модернизация сборника V-1 узла дистилляции среднего давления	63
Заключение	66
Список используемой литературы и используемых источников.....	66

Введение

Карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – выпускающееся в промышленном масштабе азотное удобрение, находящееся на втором месте по объемам производства после аммиачной селитры (NH_4NO_3) (лидера среди азотных удобрений). Ежегодное увеличение объемов выпуска карбамида обусловлено растущими темпами промышленности и сельского хозяйства, где наиболее распространено применение данного удобрения. Карбамид, используемый в промышленности, в основном используется в качестве продуктов его конденсации с формальдегидом – карбамидоформальдегидных полимеров (КФП), смол, клеев качественный состав и свойства которых различны и зависят от условий протекания синтеза.

Фармацевтическая промышленность применяет карбамид при изготовлении снотворных и седативных препаратов (бромурал, люминал и др.), мочегонных, ранозаживляющих, дезинфицирующих и косметических средств, что приведено в работах [42], [43].

Представляя собой высококонцентрированное азотное удобрение, карбамид легко усваивается и под действием почвенных бактерий, быстро преобразуется в углекислый аммоний $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$, с последующим окислением до азотнокислых соединений, что приведено в работах [6], [37], [38], [45], [46].

В отличие от большинства твердых удобрений карбамид содержит 46,6 % азота, что в свою очередь определяет экономическую целесообразность его применения в качестве удобрения для растений. Ввиду того, что карбамид не вызывает химических ожогов (в отличие от аммиачной селитры), он может широко применяться, не только для корневого удобрения, но и для листьев стебельков растений. Азот карбамида также применяют в качестве исходного компонента в биологическом процессе синтеза животного белка (служит как синтетический заменитель белка).

Объемы выпуска карбамида имеют устойчивую тенденцию к дальнейшему росту, что обуславливает необходимость в постоянном качественном совершенствовании технологии его производства (технических экономических и экологических показателей) [6], [23].

Научно-технический потенциал в целом и в области химического производства, в частности, находится на высочайшем уровне, что при эффективном его использовании может привести к качественно новым изменениям технико-экономических показателей при производстве карбамида. Следует отметить, что ввиду масштаба отрасли, имеет значение даже небольшое усовершенствование технологического процесса или аппаратного обеспечения в производстве карбамида. В связи с выше изложенным **целью данной работы является:** увеличение объемов выпуска карбамида на ПАО «Тольяттиазот» за счет повышения надежности и производительности узлов его синтеза и дистилляции.

Достижение поставленной в работе цели выполняется решением следующих **задач:**

- Провести литературно-патентный анализ существующих промышленных технологий, оборудования и аппаратного обеспечения применяемых при производстве карбамида, направленных на увеличение объемов его производства.

- Спроектировать технологические и конструктивные решения направленные на совершенствование узлов синтеза и дистилляции карбамида ПАО «Тольяттиазот».

Из выше изложенного следует, что тема данной работы: Повышение производительности процессов синтеза и дистилляции карбамида на ПАО «Тольяттиазот» является актуальной.

Анализ технологий получения карбамида. Технологическая схема производства на примере ПАО «Тольяттиазот»

1.1 Краткая характеристика применяемого сырья, полупродуктов, вспомогательных материалов и готовой продукции

1.1.1 Аммиак и аммиачная вода

Аммиак (NH_3) является неорганическим соединением, состоящим из одного атома азота, ковалентно связанного с тремя атомами водорода, который является ингибитором амидазы и нейротоксином. При атмосферном давлении и температуре 0°C , NH_3 характеризуется как бесцветный газ обладающий острым удушливым запахом, плотностью $0,771 \text{ кг/см}^3$. Охлаждение NH_3 до $-33,5^\circ\text{C}$ приводит к его превращению из газообразного состояния в бесцветную жидкость плотностью 682 кг/м^3 . При температуре ниже $-77,8^\circ\text{C}$, NH_3 кристаллизуется в виде кристаллов кубической формы.

Критическая температура, при которой NH_3 независимо от давления переходит в газообразное состояние, равна $132,9^\circ\text{C}$, при этом газ находится под критическим давлением насыщенных паров NH_3 , равным $11,3 \text{ МПа}$. В таблице 1 представлена зависимость давления от температуры, отображающая линию равновесного состояния жидкости и газа в интервале температур между точками сжижения при атмосферном давлении и критической [3], [22], [38].

Таблица 1 – Зависимость давления от температуры NH_3

Температура, $^\circ\text{C}$	Давление паров над жидкостью, МПа	Температура, $^\circ\text{C}$	Давление паров над жидкостью, МПа
1	2	3	4
-33,5	0,10	+60	2,70
-30	0,12	+70	3,42
-20	0,20	+80	4,29
-10	0,30	+90	5,29
0	0,44	+100	6,48
+10	0,64	+110	7,84

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
+20	0,89	+120	9,42
+30	1,21	+130	11,21
+40	1,61	+132,4	11,67
+50	2,1	–	–

Газообразный NH_3 отличается хорошей растворимостью в воде, образуя при этом аммиачную воду. При давлении 0,1 МПа и температуре 200 °С в одном литре воды растворяется порядка 700 литров газа. Снижение температуры, как и повышение давления, приводит к росту растворимости газа [3], [22], [38].

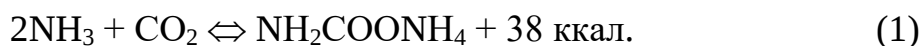
1.1.2 Двуокись углерода

Двуокись углерода (CO_2) – бесцветный, почти не обладающий запахом газ, плотностью 1,98 кг/м³, что в 1,57 раза больше плотности воздуха. «При увеличении давления до 3,6 МПа и температуре 0 °С CO_2 превращается в жидкость, а при резком снижении давления до атмосферного жидкая углекислота переходит в твердое состояние в виде снегообразной массы, которая, испаряясь, переходит в газообразное состояние. Температура CO_2 при этом снижается до -78,5 °С. Плавление твердой CO_2 происходит при давлении не менее 0,54 МПа. Повышение давления до 10,13 МПа приводит к значительному повышению температуры плавления до -54 °С. Критическая температура CO_2 = +31 °С, давление = 7,64 МПа.

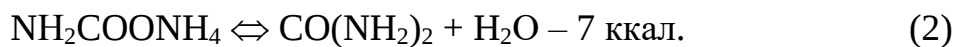
Растворимость газообразной CO_2 в воде при атмосферном давлении и температуре 20 °С = 0,9 л/л воды. При понижении температуры растворимость увеличивается до 1,71 л/л» [3].

1.1.3 Растворы карбамата аммония и углеаммонийных солей (УАС)

Карбамат аммония ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$) является полупродуктом процесса синтеза карбамида и получается при повышенном давлении и температуре по реакции:



В результате дегидратации карбамата получается карбамид:

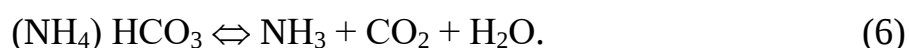
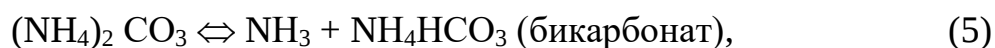
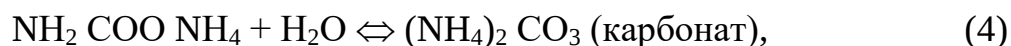


Скорость последней реакции значительна лишь в жидкой фазе. Поскольку чистый карбамат – твёрдое вещество с температурой плавления 152 °С, то вначале скорость последней реакции невелика, а затем, по мере растворения карбамата в выделяющейся воде, температура плавления его понижается и скорость реакции увеличивается. Так, при содержании воды в растворе 20 % вес. температура плавления его равна 120 °С, при 35 % вес. 60 °С. Увеличению скорости реакции способствует избыточный аммиак, смешение с образующимся карбамидом. В дальнейшем, из-за накопления воды скорость дегидратации вновь замедляется и наступает равновесное состояние. При наличии избыточного аммиака температура плавления карбамата снижается и доходит до 118,5 °С, что приведено в работах [3], [28], [29].

При нормальных условиях чистый $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ – нестойкое вещество белого цвета, разлагающееся по реакции:



Водный раствор карбамата при нормальных условиях – также нестойкое соединение сметанообразного вида, разлагающееся по реакциям:



УАС (карбонат и бикарбонат) являются полупродуктами разложения (гидролиза) $\text{NH}_2\text{COONH}_4$, а также образуются при конденсации газов дистиляции среднего и низкого давления, десорбции и гидролиза по реакциям, обратным реакциям разложения $\text{NH}_2\text{COONH}_4$. При нормальных условиях УАС – нестойкие быстроразлагающиеся соединения [3], [28].

1.1.4 Карбамид

«Чистый карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (7) представляет собой бесцветные, не имеющие запаха кристаллы в форме длинных игл или ромбических призм. Плотность при 20 °С – 1335 кг/м³.

Гранулированный карбамид, получаемый в производственных условиях, имеет белый, желтоватый или розоватый цвет и насыпную плотность 670-740 кг/м³.

Карбамид обладает высокой гигроскопичностью, слёживаемостью, хорошо растворяется в воде и жидком аммиаке. Температура плавления чистого карбамида при атмосферном давлении равна 132,7 °С, водного раствора – зависит от концентрации и с её уменьшением значительно снижается. Так, 10% раствор имеет температуру плавления 100 °С.

Карбамид хорошо растворяется в воде, данное свойство усиливается с повышением температуры. Водный раствор $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ имеет слабощелочные свойства» [6].



Основные физико-химические свойства $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические свойства $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [6], [23].

Наименование	Значение
1	2
Молекулярный вес	60,06
Истинная плотность при 20 °С, г/см ³	1,335
Насыпной вес гранулированного $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, г/см ³	0,7-0,8
Температура плавления, °С	132,7
Удельная теплоемкость при 20 °С, ккал/г·°С	0,321
Теплота плавления, кал/г	57,8
Теплота образования $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ из простых веществ, ккал/моль	79,6
Вязкость при 150 °С, сп	2,16
Теплота растворения в воде, кал/г	57,8
Электропроводность (жидк.) при 135 °С, 1/Ом·см	0,00346

«Взаимодействие $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с кислотами приводит к образованию солеобразных соединений, так взаимодействие $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с азотной кислотой приводит к образованию нитратов $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{HNO}_3$ – кристаллов, которые плохо растворимы в воде и при нагревании приводят к взрыву» [6].

1.1.5 Азот

При нормальных условиях – бесцветный газ, не имеющий запаха, плотность 1,28 кг/м³, что составляет 0,97 плотности воздуха. Химически и физически инертный газ. Пожаровзрывобезопасен, не токсичен, может применяться для тушения пожара, что приведено в работе [3].

1.1.6 Насыщенный водяной пар среднего и низкого давления

Насыщенный пар среднего давления применяется в узле синтеза и дистилляции высокого давления в качестве теплоносителя в отпарных колоннах. Пар среднего давления имеет следующие параметры: давление 24-27 кгс/см² и температуру 225-230 °С.

Насыщенный водяной пар низкого давления получается в кожухе конденсатора карбамата из парового конденсата и имеет следующие параметры: давление 3,3-4,5 кгс/см² и температуру 145-152 °С. Применяется в пароспутниках для обогрева трубопроводов, оборудования, для пропаривания оборудования и трубопроводов, что приведено в работах [3], [33].

1.1.7 Паровой конденсат

Образуется при конденсации насыщенного пара среднего и низкого давления, его температура может достигать температуры пара. Паровой конденсат используется как питательная вода для получения пара низкого давления в кожухе конденсаторов карбамата, как теплоноситель, для промывок оборудования и трубопроводов.

Вызывает термические ожоги. Средства защиты – спецодежда, рукавицы, что приведено в работах [3], [33].

1.1.8 Воздух технологический

Представляет собой сжатый до 5-7 атм и отфильтрованный атмосферный воздух, который применяется для продувки оборудования и трубопроводов, дозируется в CO_2 для пассивации оборудования.

1.1.9 Воздух КИП

Представляет собой сжатый до 5-7 атм отфильтрованный и осушенный до точки росы – 40 °С атмосферный воздух.

1.2 Кинетика процесса образования карбамида

Протекание реакции образования $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ в нормальных условиях (атмосферное давление и комнатная температура) идет очень медленно. Поэтому с целью ускорения реакции образования $\text{NH}_2\text{COONH}_4$, ее проводят при повышенных температуре (160-170 °С) и давлении (18-20 МПа) [12].

Влияние температуры на степень конверсии $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ в $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ представлена на рисунке 1.

«Ввиду того, что аммиак (NH_3) обладает способностью связывания реакционной воды, тем самым удаляя её из реакции, происходит смещение равновесия реакции в направлении образования $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, при этом избыток NH_3 по сравнению со стехиометрическим его количеством повышает выход $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ по CO_2 , а выход по NH_3 при этом уменьшается (рисунок 2).

Рост давления в реакторе увеличивает степень конверсии $\text{NH}_2\text{COONH}_4$, ввиду того, что повышенное давление препятствует диссоциации конверсии $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ » [1].

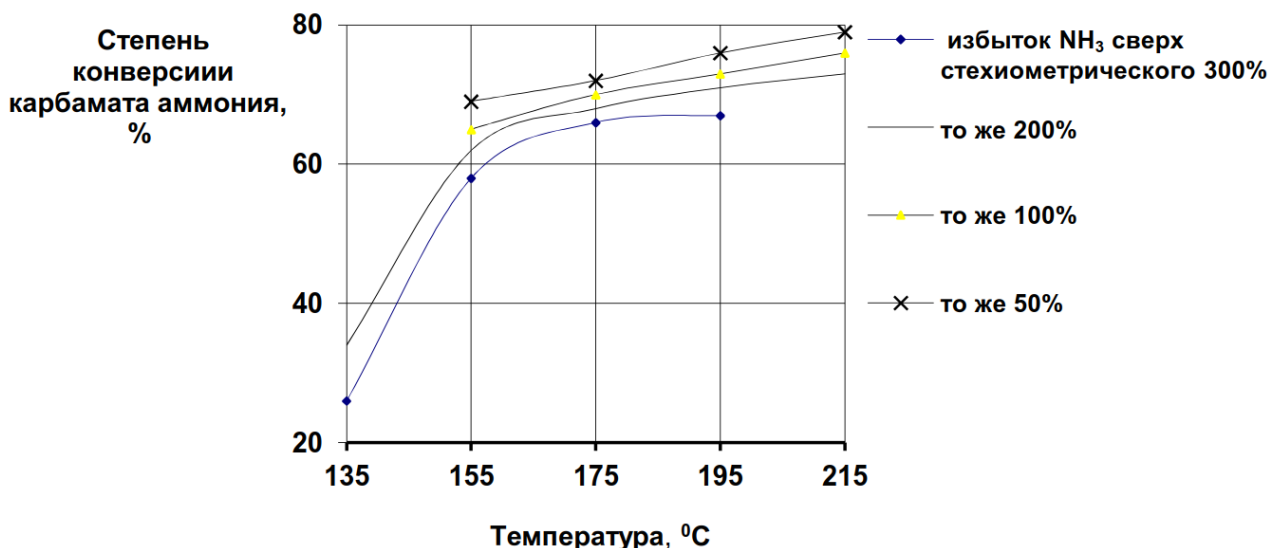


Рисунок 1 – Влияние температуры на степень конверсии $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ в $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Реакция образования $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при нагревании твердофазного $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ протекает крайне медленно, наиболее интенсивное протекание реакции наблюдается в жидкой фазе, поэтому факторы, способствующие увеличению объемов жидкой фазы, ускоряют образование $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

«Совместное присутствие $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ снижает температуру плавления этих соединений в отдельности» [2]. Наибольшее влияние на температуру плавления смеси $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ оказывает NH_3 . На диаграмме состояния системы $\text{NH}_2\text{COONH}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_3$ отображено равновесное состояние этих трех компонентов (рисунок 2), что приведено в работах [5], [6], [20].

«Присутствие в реакционной смеси воды также способствует образованию жидкой фазы. Однако по мере накопления воды в системе наступает равновесное состояние и образование $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ прекращается» [12].

Ввиду того, что $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ превращается в $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ только в жидкой фазе, лимитирующую роль имеет степень наполненности реактора исходными компонентами. Выход $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ возрастает с увеличением степени заполнения реактора, так как уменьшение свободного объема реактора приводит к уменьшению объема газовой фазы, образующейся от разложения $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ с выделением NH_3 и CO_2 .

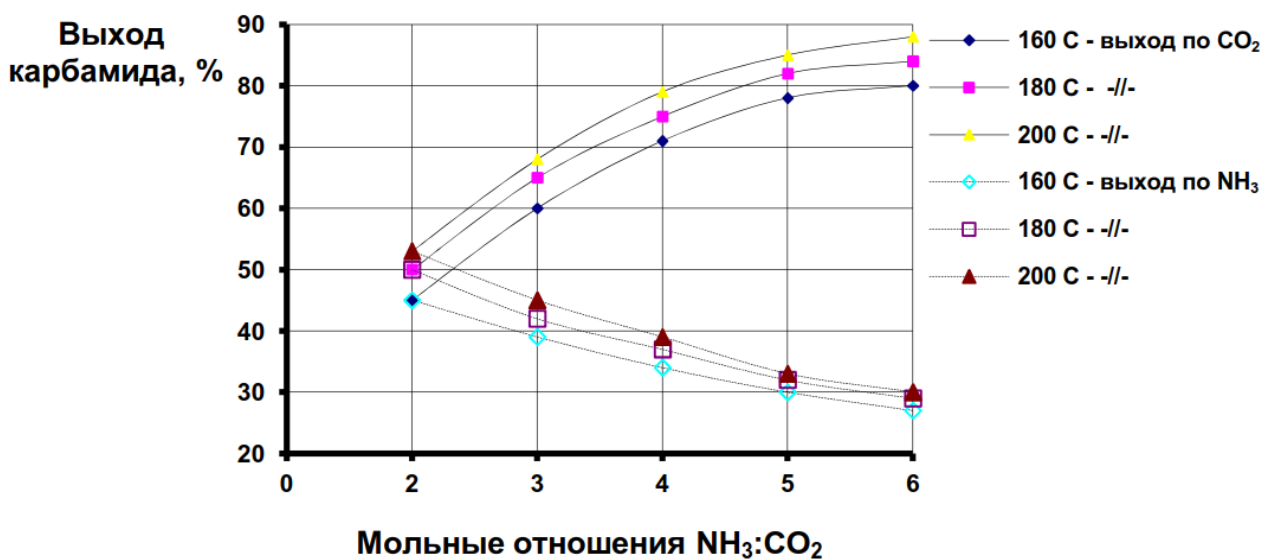


Рисунок 2 – Равновесный выход $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в зависимости от избытка NH_3 при различных температурах

1.3 Применение карбамида

Обработка $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ фосфорной кислотой приводит к образованию фосфата карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{H}_3\text{PO}_4$, в виде воднорастворимых ромбических кристаллов, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{H}_3\text{PO}_4$ применяют для производства сложных удобрений [45], [46].

Смешение $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с аммиачной селитрой, в определенных прапорциях, приводит к образованию комплексных соединений, обладающих лучшей растворимостью, чем каждый компонент в отдельности [6], [15].

В нефтяной промышленности при очистке масел используют свойство $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, позволяющее количественно выделять каждый компонент

комплексного соединения, образующегося в процессе реакции $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с насыщенными углеводородами.

При изготовлении различного рода пластмасс, в промышленности применяют высокомолекулярные соединения, образующиеся в реакциях $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с формальдегидом в присутствии щелочи.

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ разделяют на два основных вида – «А» и «Б»:

««А» нашел широкое применение в промышленности. Он эффективно используется для изготовления карбамидоформальдегидного клея, смолы, пластмассы, лекарственных препаратов и косметических средств» [6]. Также массовое применение КФП нашел в деревообрабатывающей промышленности при изготовлении ДСП, МДФ, ДВП, фанеры и т.д. КФП повсеместно используется в лакокрасочном производстве при изготовлении лаков. В текстильной промышленности КФП служит в качестве пропитки тканей, обеспечивая эластичность и прочность текстильным изделиям. При производстве бумаги КФП применяется с целью повышения ее прочностных показателей, а также для влагоустойчивости и прозрачности бумажных изделий. Применяются КФП и в кожевенной промышленности для дубления кожи [6], [37], [38].

««Б» широко применяется в сельском хозяйстве как удобрение. Он отличается самым высоким содержанием азота по сравнению с другими удобрениями, благодаря чему эта добавка успешно применяется на любых типах почв, для всех видов сельскохозяйственных культур (рисунок 3). Кроме того, карбамид используется для внекорневой подкормки растений, не вызывая ожогов листьев растений. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ также используется в животноводстве, где его применяют в качестве эффективной кормовой добавки» [15].

Одним из инновационных направлений использования $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ является его применение для глубокой очистки выбросов ТЭЦ, где в качестве восстановителя оксидов азота служат продукты термического разложения $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. При этом $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ применяется в твердом и жидком агрегатном

состоянии. Данная технология уже внедряется в мусоросжигательной отрасли [13], [15].



Рисунок 3 – Содержание азота в азотсодержащих удобрениях

На рисунке 4 представлено применение $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в различных отраслях и сферах жизнедеятельности человека.

В связи с введением стандарта Euro 6, который с 1 сентября 2015 года является обязательным для всех вновь зарегистрированных транспортных средств, еще одним направлением использования $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ является производство продукта AdBlue. В технологии SCR (Selective Catalytic Reduction) применяется жидкость для дизельных выхлопных газов AdBlue® (на основе 32,7% - го раствора $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), которая впрыскивается в поток выхлопных газов [41], [44]. Выделяющийся при этом NH_3 , в каталитическом нейтрализаторе SCR восстанавливает до 80% оксидов азота (NO_x) до безвредных азота (N_2) и воды (H_2O). Дизельные модели, оборудованные таким образом, соответствуют требованиям стандарта выбросов выхлопных газов Euro 6. Технология SCR и AdBlue® используются на подавляющем большинстве коммерческого автотранспорта с дизельным ДВС в Евросоюзе, Северной Америке, Японии и др. индустриально развитых странах [41], [44].

Промышленность и транспорт

Очистка от азотосодержащих
отходящих газов
Очистка нефтепродуктов

Антипирены
Текстильная и бумажная
промышленность
Фанеро-мебельное производство
Пластики, лаки, клеи

Древесно-слоистые пластики
Минора-изоляция

Аппретирование тканей
Получение жестких пен
Связывание песчаных грунтов,
получение линейных стержней в
металлургии
Изготовление пленок мембран

Очистка котлов
Порофоры

Меламин

Карбамидо-
формальдегидные смолы

Полимочевины, поликарбамиды

Гидразин-гидрат

Карбамид

Циануровая кислота

Урилон

Замещение мочевины: моноурон, диурон и др.

Лекарства и косметика
Дезинфицирующие средства
Моющие средства
Эпоксидные смолы

Искусственное
волокно

Гербициды
Кормовая добавка для животных
Удобрения

Пищевые препараты

Здравоохранение и товары народного потребления

Сельское хозяйство

Рисунок 4 – Применение $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в различных отраслях и сферах жизнедеятельности человека

1.4 Анализ технологического процесса производства карбамида

«В 1954 году в Дзержинском филиале ГИАП была создана научно-исследовательская лаборатория. В ней были разработаны и проведены испытания установки двухступенчатой дистилляции плава $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с дальнейшим выпариванием раствора $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ до 92% в выпарном аппарате, а затем проведено выпаривание в одну ступень с получением 98% раствора в выпарном аппарате конструкции ГИАП. Это послужило основой для создания агрегатов с частичным рециклом аммиака и полным жидкостным рециклом фирмы Stamicarbon. Помимо фирмы Stamicarbon в настоящее время в мире эксплуатируются агрегаты, поставленные еще тремя фирмами-лицензиарами (Snamprogetti, Tecnimont, TEC). Технологии этих агрегатов отличаются друг от друга. Главное различие в установках получения $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – различие в использовании непрореагирующих газов дистилляции, таких как NH_3 и CO_2 » [23]. Блок-схема процесса представлена на рисунке 5.

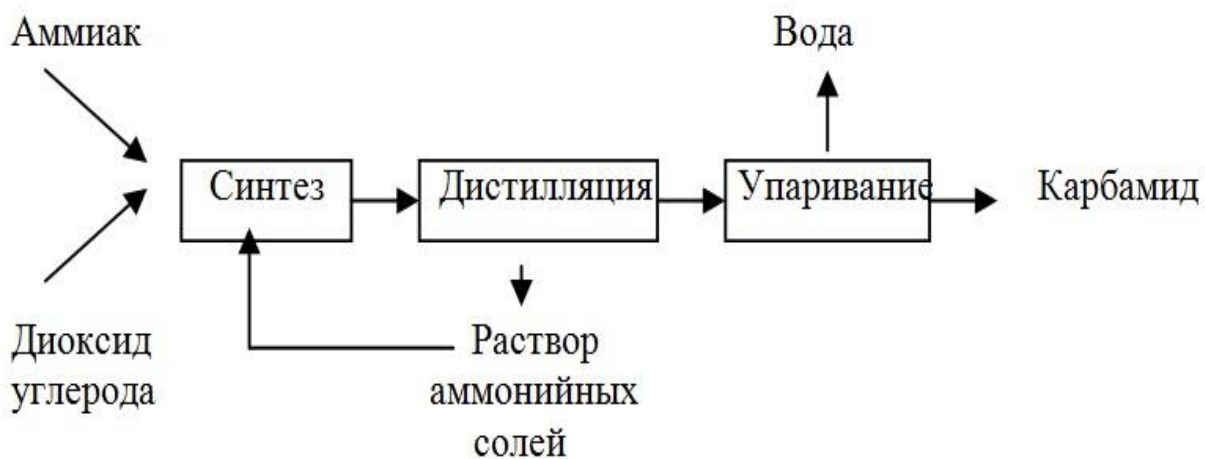


Рисунок 5 – Схема производства азотных удобрений

Технологические схемы делятся на разомкнутые, полужамкнутые и замкнутые схемы процесса.

«Разомкнутые схемы являются самыми примитивными, малозатратными схемами для производств с небольшой мощностью. Не

превращённые в $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_3$ и CO_2 после их извлечения из плава $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в процессе дистилляции не возвращаются на вторичное использование их для синтеза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, они направляются как отходы производства и на переработку в различные вещества.

В полузамкнутых схемах часть непрореагировавшего NH_3 возвращается в реактор. Эта технология дает возможность разрабатывать более совершенные схемы с полным возвратом NH_3 и CO_2 в производственную схему» [25].

Внедренный в последние годы стриппинг-процесс позволяет проводить разложение $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ в плаве при давлении, близком к давлению синтеза, путем продувки плава сжатым CO_2 . В подобных условиях $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ диссоциирует за счет снижения парциального давления аммиака и сдвига равновесия реакции влево, что приведено в работах [1], [2], [12], [16], [17].

1.4.1 Описание поэтапного технологического процесса

Принципиальная технологическая схема процесса представлена в Приложении. Общая схема производства представлена на рисунке 6.

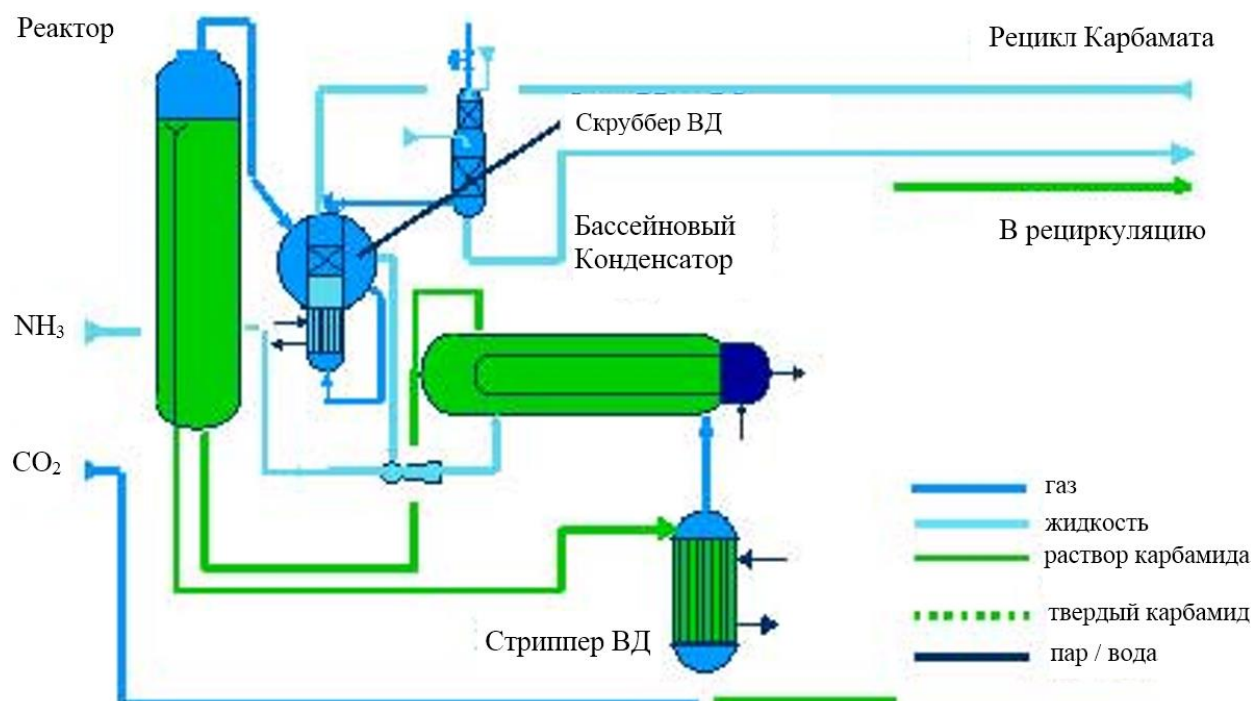


Рисунок 6 – Схема производства карбамида

«Ключевые стадии процесса: 1) компримирование газообразной CO_2 с подачей в колонну синтеза; 2) подача жидкого NH_3 в реактор; 3) синтез $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и дистилляция высокого давления; 4) дистилляция среднего давления; 5) дистилляция низкого давления; 6) двухступенчатая вакуум-выпарка; 7) гранулирование $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; 8) захолаживание гранул в аппарате «кипящего слоя»; 9) очистка сточной воды; 10) складирование $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ насыпью и отгрузка; 11) фасовка $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в мягкие контейнеры.

Получение карбамида за счет взаимодействия NH_3 и CO_2 в присутствии кислорода происходит при повышенной температуре и повышенном давлении.

На первой ступени давления разложение производится в двух последовательных зонах. Одна зона – при 1,8-2,2 МПа и 150-160 °С. Вторая зона – при 1,7-1,9 МПа и 165-180°С. В первой зоне образующиеся газы отделяются без изменения давления в водный раствор солей углерода аммония при том же неизменном давлении. Затем, на следующем этапе, эти газы возвращаются в зону синтеза, где участвуют в очищении газообразного аммиака от примесей. В результате очистки, аммиак NH_3 разжижается и происходит отделение его от неконденсированных газов (газов, содержащих кислород). Напомним, что именно кислород поступает во вторую зону первой стадии разложения $\text{NH}_2\text{COONH}_4$. Во второй же зоне, выделяемые танковые газы вместе с остальными газами, выделяемыми в первой зоне, конденсируются в раствор солей углерода аммония. Раствор непосредственно возвращается на стадию разделения газов, выделяемых в первой зоне первой стадии разложения $\text{NH}_2\text{COONH}_4$.

Водный раствор $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (очищенный от NH_3 , очищенный от NH_3 и $\text{NH}_2\text{COONH}_4$) далее превращают в твердый $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ » [29].

Описанный выше способ широко реализуется на химических предприятиях и относится к стабильным, понятным процессам, протекающим в штатном режиме.

Степень конверсии CO_2 в $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ определяет количество CO_2 , которое

не вступит в реакцию и вернется в реактор синтеза в составе раствора УАС. Таким образом, выдерживается пропорция: меньше возвратного CO_2 – меньше затраты на электроэнергию. Степень конверсии – важный показатель эффективности проводимого процесса [1], [6], [40].

1.5 Описание и характеристика технологического оборудования

Принципиальная технологическая схема производства представлена в Приложении.

1 Реактор – аппарат цилиндрической формы, внутренние стенки которого облицованы молибденистой нержавеющей сталью. Для осуществления процесса размешивания реакционной смеси, в реактор установлены тарелки. Процесс реализуется при давлении 14-16,7 МПа и температуре 180-189 °С. Упрощенная схема работы реактора представлена на рисунке 7.

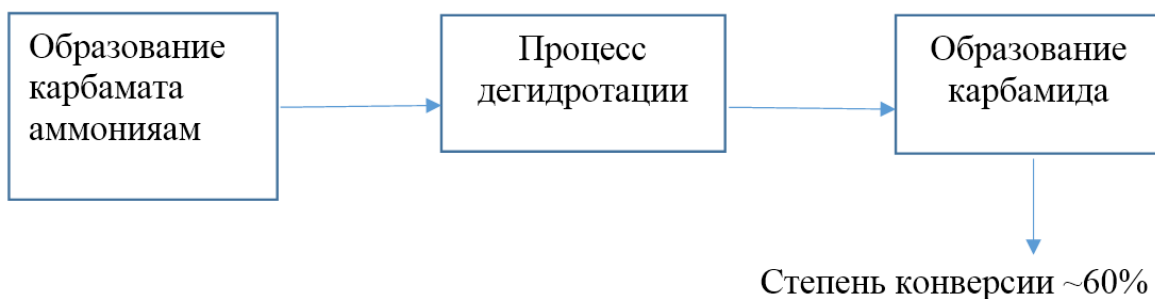


Рисунок 7 – Упрощенная схема работы реактора

2 Отпарная колонна – «вертикальный кожухотрубный теплообменник пленочного типа (таблица 3, рисунок 8).

По трубному пространству облицован титаном, имеет кольцевой распределитель плава и патрубки, которые расположены тангенциально боковым отверстиям для создания равномерной пленки плава на поверхности трубы. Содержание NH_3 на данном этапе не больше 7,5%, CO_2 не больше 2% и 60% карбамида» [12].

Таблица 3 – Технические характеристики аппарата – отпарная колонна Е-1

Наименование	Размер, мм
1	2
Высота аппарата	14470
Диаметр межтрубного пространства	1750
Диаметр верха и низа аппарата	2187
Диаметр трубок	27х3,5
Материал трубок	Zn и 25-22-2 Cr-Ni-Mo
Длина трубок	7400
Температура рабочая	185-210 °С (трубное пространство)

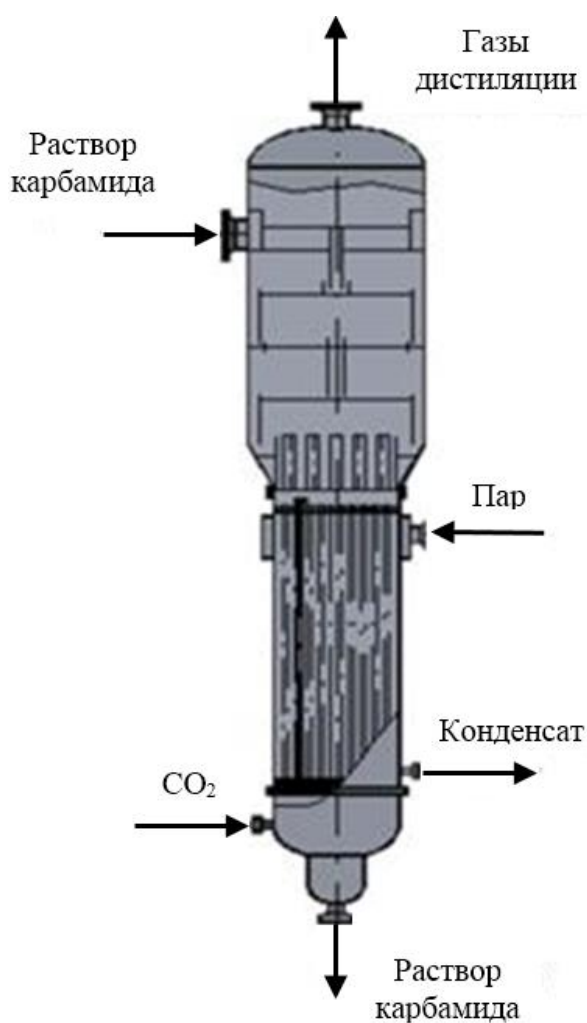
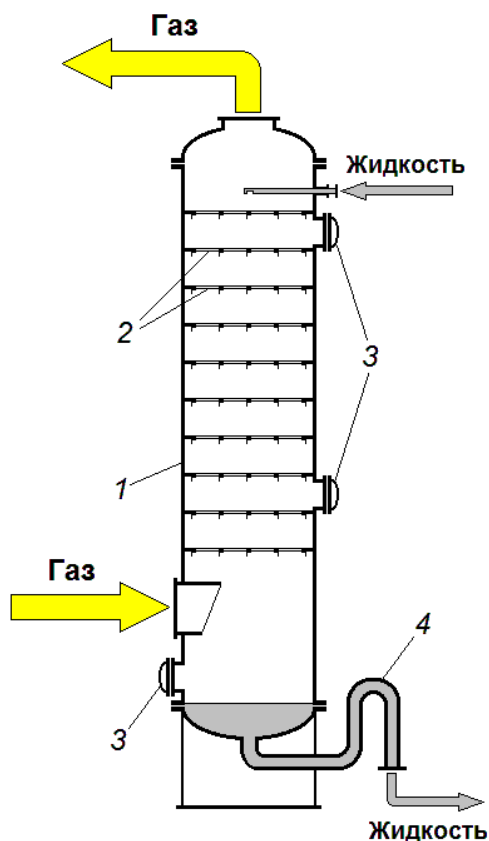


Рисунок 8 – Выпарной пленочный аппарат со свободно стекающей пленкой

3 Колонна дистиляции – плав карбамида после отпарной колонны поступает в колонну дистиляции низкого давления Е-3, проходя через конденсатор.

4 Конденсатор – «кожухотрубный теплообменник, в трубки которого подается охлаждающая вода. В межтрубном пространстве конденсатора при температуре 70-90 °С происходит частичная абсорбция в растворе УАС и конденсация газов дистилляции. Из конденсатора газожидкостная смесь направляется в промывную колонну» [12].

5 Промывная колонна – «состоит из барботера, предназначенного для распределения газожидкостной смеси и пяти тарелок, четыре из которых – колпачковые и одна распределительная. Барботер расположен в нижней части, а тарелки в верхней. Типичная схема абсорбера представлена на рисунке 9.



1 – корпус, 2 – тарелки, 3 – люки для обслуживания, 4 – гидрозатвор

Рисунок 9 – Тарельчатый абсорбер

Промывная колонна предназначена для абсорбции CO_2 из газожидкостной смеси с образованием углеаммонийных солей. Из нижней части промывной колонны газообразный аммиак с остатками CO_2 с инертами

направляется вверх от барботера через колпачковые тарелки в сборник. В нем происходит окончательная отмывка аммиака от двуокиси углерода аммиачной водой. Таким образом, карбамид получается путем синтеза из газообразной двуокиси углерода с последующей трехступенчатой дистилляцией плава (с полным рециклом непрореагировавших NH_3 и CO_2) и двухступенчатой вакуум выпаркой раствора карбамида» [29].

«Перевод произведенного $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в гранулированное состояние осуществляется путем подачи плава на узел грануляции в специальную грануляционную башню, где процесс гранулирования и охлаждения осуществляется потоком восходящего воздуха. Финишное остывание гранулированного $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ происходит в аппарате «кипящего слоя» или аэроохладителе» [2].

1.6 История производства ПАО «Тольяттиазот»

ПАО «Тольяттиазот» («ТоАЗ») – публичное акционерное общество, один из крупнейших производителей аммиака в России и мире. Компания может похвастаться производительностью более 3 миллионов тонн аммиака в год, что делает ее третьим по величине производителем этого вещества в мире. ТОАЗ также производит карбамидоформальдегидный концентрат и ряд других химикатов, которые потребляются на пяти континентах. ТОАЗ входит в число крупнейших работодателей и налогоплательщиков Самарской области и по данным журналов Forbes, РБК и «Эксперт» входит в число крупнейших компаний России. В 2019 году ТОАЗ отметил свое 40-летие: он начал работу 7 апреля 1979 года.

История ТОАЗ берет свое начало в 1960-х годах, когда во многих странах начали экспериментировать с получением аммиака из азота. Это идеальная основа для других химических веществ, которые могут быть использованы в сельскохозяйственной и промышленной сферах.

В 1973 году между структурами СССР и США было подписано

соглашение о поставке оборудования. В течение следующих нескольких лет было начато строительство завода в Тольятти и аммиачного трубопровода Тольятти-Одесса. В 1979 году компания произвела – первую тонну аммиака.

С начала 80-х годов на предприятии были построены и введены в эксплуатацию производственные мощности с использованием новейших технологических достижений. Производство новой продукции растет в ответ на потребности сельхозпроизводителей внутри страны и в рамках реализации соглашений с зарубежными партнерами, поставки которых осуществляются по уникальному аммиачному трубопроводу протяженностью более 2400 км.

В 1981-1986 годах был осуществлен ввод в эксплуатацию аммиачного трубопровода Тольятти-Одесса, завода карбамидоформальдегидной смолы и аммиачной установки № 7. В 1983 году была произведена первая партия жидкого CO₂. В 1990 году заработала установка по производству аммиачной воды.

Переход в новое тысячелетие совпал с 30-летием начала работы ТОАЗ. Преодоление исторического рубежа и ускоренное экономическое развитие России в начале 2000-х годов потребовали внедрения новых технологий, модернизации и расширения производственных мощностей для удовлетворения спроса на мировом рынке. Эта идея нашла отражение в комплексной программе модернизации, принятой в 2012 году. В начале 2000-х годов ТОАЗ начал крупный инфраструктурный проект – на Черном море в порту Тамань строится терминал по перевалке аммиака и карбамида.

В 2003 году было начато строительство порта в Краснодарском крае. В 2008 году на очистных сооружениях начала работать установка ультрафиолетового обеззараживания. «Программа модернизации на 2011-2020 годы» была запущена в 2010 году.

В 2015 году была завершена модернизация 4-го и 6-го блоков аммиака. В 2016 году был завершен первый этап капитального ремонта блока № 2 CO(NH₂)₂ и блоков № 2 и № 3 2016 NH₃. Компания запустила проект по строительству третьего блока карбамида. В 2018 году на установке № 2 по

производству $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ был завершен масштабный капитальный ремонт, включающий установку автоматической системы управления технологическим процессом, замену реактора, замену пароводяного контура котла. В 2018 году отмечается увеличение пропускной способности собственных железных дорог, завершение строительства аммиачной установки №. 7 капитальный ремонт и строительство установки № 3 по производству $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

1.7 Технологическая схема производства карбамида на ПАО «Тольяттиазот»

В данной работе рассматривается применяемая в цехе №8 ТоАЗ полузамкнутая схема производства $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Данная технология, основанная на процессе стриппинга, в настоящее время наиболее актуальна и широко применяется в азотной промышленности на агрегатах большой единичной мощности. Процесс стриппинга, где часть непрореагировавшего NH_3 возвращается в реактор, существенно упрощает технологическую схему производства $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и значительно снижает затраты энергоресурсов [23].

1.7.1 Технологический процесс получения карбамида с полузамкнутым рециклом на ПАО «Тольяттиазот»

На рисунке 10 представлена, используемая на установках 11 и 14 (агрегаты № 1 и № 2 соответственно) технологическая схема получения $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с полузамкнутым рециклом. «Основные стадии процесса производства $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$:

- подготовки CO_2 (сжатие) и подача в колонну синтеза;
- подача жидкого NH_3 в реактор;
- синтез $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с дистилляцией высокого давления;
- дистилляция среднего давления;
- дистилляция низкого давления;
- двухступенчатая вакуум-выпарка;

- гранулирование $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;
- охлаждение гранулированного $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в аппарате «кипящего слоя»;
- очистка сточных вод;
- складирование, отгрузка и фасовка $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ » [23].

Согласно схеме (рисунок 10) с помощью центробежного двухкорпусного компрессора с приводом от паровой турбины CO_2 под давлением в диапазоне от 14 до 17 МПа и температурой не более 135°C подается в вертикальный цилиндрический реактор (R-1), оборудованный ситчатыми тарелками (14 шт) для размешивания реакционной смеси и отделанный изнутри молибденистой нержавеющей сталью.

NH_2 в жидком состоянии из изотермического хранилища насосами под давлением 16-24 МПа и температурой минус ($20-34^\circ\text{C}$) подается в эжектор карбамата, где служит в качестве рабочего потока для подачи карбамата из сепаратора в R-1 (см. рисунок 10).

В сборнике (V-1) свежий NH_2 предварительно смешивается с возвратным.

Смесь $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ с NH_3 от эжектора и CO_2 от компрессора в жидком состоянии поступают в нижний отдел R-1, где при давлении 14,0-16,0 МПа и температуре $185-190^\circ\text{C}$ образуется $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ с последующей его дегидратацией и образованием $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Время пребывания смеси в R-1 зависит от нагрузки по CO_2 на агрегат (45-60 мин). Оптимальное мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = (3,2-3,6) : 1 : (0,5-0,7)$. Степень конверсии CO_2 в $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ составляет около 60% (см. рисунок 10) [23].

«В верхнюю часть вертикальной отпарной колонны дистилляции высокого давления (E-1), представляющей из себя кожухотрубный теплообменник пленочного типа, попадают продукты, содержащие $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NH}_2\text{COONH}_4$, NH_3 в избытке и H_2O , с температурой $180-189^\circ\text{C}$, где при температуре $185-210^\circ\text{C}$ происходит разложение $\text{NH}_2\text{COONH}_4$, отгонка CO_2 , NH_3 и H_2O » [23].

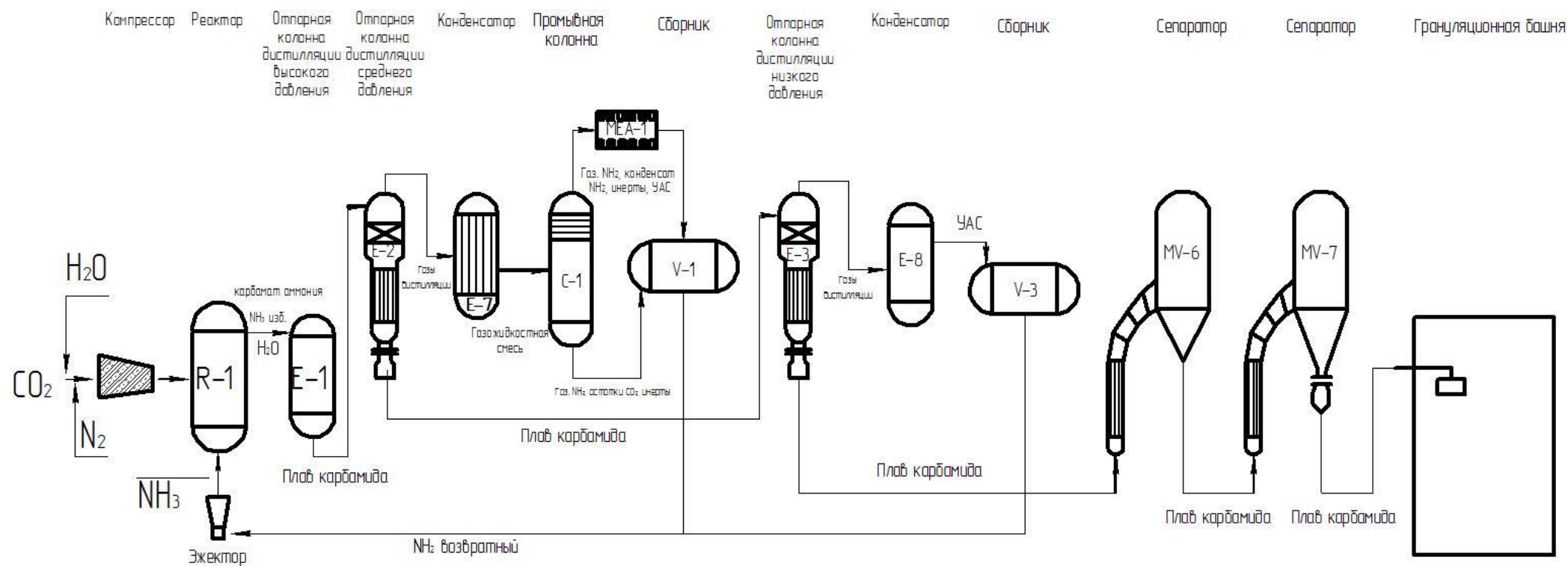


Рисунок 10 – Технологическая схема получения $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с полужамкнутым рециклом

«По трубному пространству E-1 отделана титаном, имеет кольцевой распределитель плава и патрубки, которые расположены тангенциально боковым отверстиям для создания равномерной пленки плава на поверхности трубы (см. рисунок 10). Плав $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при этом содержит: 25% NH_3 ; $\leq 7\%$ CO_2 ; 43% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Из нижней части E-1 плав $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при давлении 1,4-1,8 МПа и температуре 155-165 °С, попадает в колонну дистилляции среднего давления (E-2). При дальнейших стадиях дистилляции плав $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ разлагается на NH_3 , $\text{NH}_2\text{COONH}_4$, H_2O и CO_2 » [23]. Содержание реагентов на данном этапе: $\leq 7,5\%$ NH_3 ; $\leq 2\%$ CO_2 и 60% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

«Затем плав $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ поступает в колонну дистилляции низкого давления (E-3), проходя через конденсатор (E-7), представляющий собой вертикальный кожухотрубный теплообменник, в трубки которого подается охлаждающая вода (см. рисунок 10).

Газы из верхней части E-2 при температуре 138-150 °С направляются в межтрубное пространство E-7. В межтрубном пространстве E-7 при температуре 70-90 °С происходит частичная абсорбция в растворе УАС и конденсация газов дистилляции» [23].

Из E-7 газожидкостная смесь направляется в вертикальную промывную колонну (C-1), состоящую из барботера расположенного в нижней части C-1 и служащего распределителем газожидкостной смеси, и пяти тарелок (4-х колпачковых и одной распределительной) в верхней части колонны (см. рисунок 10).

«C-1 служит в качестве абсорбера CO_2 из газожидкостной смеси с образованием УАС. Температура процесса в пределах 63-78 °С [23].

Из нижней части C-1 газообразный NH_3 с остатками CO_2 и инертами поступает вверх от барботера через колпачковые тарелки через холодильник (МЕА-1) в горизонтальный сборник (V-1), в котором происходит окончательная отмывка NH_3 от CO_2 аммиачной водой. При давлении 1,4-1,8 МПа возвратный жидкий NH_3 смешивается с свежим, поступающим со склада, а газообразный с инертами направляется в межтрубное пространство

теплообменника (Е-10)» [23] (см. рисунок 10).

Следует отметить, что на практике существует следующая проблема: NH_3 с возможно низким содержанием CO_2 из-за нестабильного режима С-1, подается через МЕА-1 в сборник V-1. УАС, имея большую плотность чем NH_3 , оседают на дне, после чего попадают на всас Р-5 насосов. Р-5 насосы не предназначены для перекачки УАС и поэтому заgasовываясь перестают работать. NH_3 перестает поступать к насосам Р-1 и происходит блокировка агрегата, данная проблема существенно влияет на производительность всего процесса.

«Остатки NH_3 в газообразном состоянии, вместе с инертами поступают в нижнюю часть скруббера среднего давления (С-3), представляющего собой колонну, оборудованную в верхней части тремя ситчатыми тарелками и теплообменником пленочного типа в средней части. С-3 служит в качестве абсорбера NH_3 (при восхождении газа по трубкам и через тарелки происходит абсорбция NH_3 конденсатом), температура процесса 30-80 °С» [23].

Выходящий из Е-2 плав $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ снижает свое давление до 0,2-0,4 МПа и поступает в верхнюю часть Е-3 (138-145 °С).

Состав плава $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при этом следующий: 25% NH_3 ; $\leq 7\%$ CO_2 ; 43% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

«Раствор $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ из Е-3 поступает в первый сепаратор (MV-6), где при давлении 0,3-0,5 атм и температуре 122-138 °С происходит разделение жидкой и газовой смеси. После первой ступени сепарации содержание $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 95\%$ (см. рисунок 10).

Выходящий плав из MV-6 поступает во второй сепаратор (MV-7), где при давлении 0,03-0,05 атм из него выделяется соковый пар. После второй ступени сепарации содержание $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 99\%$ (см. рисунок 10)» [22].

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ из MV-7, имеющий температуру 134-140°С поступает в узел грануляции (башню). Плав, поступивший в башню, вращаясь равномерно разбрызгивается по всей ее области, затем капли, падая в восходящем потоке воздуха, кристаллизуется (гранулируются) размером порядка 1-4 мм [23] (см. рисунок 10).

«Гранулы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ охлаждаются и падают на ленты транспортеров, а далее на склад готовой продукции.

В теплое время года производят дополнительное охлаждения гранул $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в аэроохладителе» [23].

«Газовая фаза, содержащая непрореагировавшие NH_3 , CO_2 , H_2O и инертные газы направляется в нижнюю часть отпарной колонны, где двигаясь снизу вверх, покрывают оксидной пленкой внутреннюю часть аппарата, тем самым предохраняя ее от коррозии» [23].

«Таким образом, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ получается путем синтеза из газообразной CO_2 с последующей трехступенчатой дистилляцией плава (с полным рециклом непрореагировавших NH_3 и CO_2) и двухступенчатой вакуум выпаркой раствора $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Гранулирование $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ осуществляется в грануляционной башне в потоке восходящего воздуха. Окончательное остывание гранул до температуры отгрузки происходит в аппарате «кипящего слоя» или аэроохладителе» [23].

Выводы по разделу 1

Согласно проведенного в первом разделе анализа, поставленным целям и задачам бакалаврской работы и опираясь на практический опыт работы на ТоАЗ в цехе №8 «Производство карбамида» следует, что для определения конструкционных и технологических решений, влияющих на производительность узла синтеза карбамида, необходимо произвести термодинамический, кинетический и гидродинамический расчеты существующего реактора синтеза карбамида R-1 (см. раздел 2).

Повышение надежности и бесперебойной работы узла дистилляции среднего давления, также существенно влияет на производительность всей технологической цепи при производстве $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Ввиду того, что аварийная остановка, с целью промывки насосов и разбавления УАС, происходит периодически и занимает в среднем от 4 до 9 часов – это приводит к снижению производительности до 500 т/сутки. Поэтому в работе предлагается решение проблемы выхода из строя всасывающих насосов сборников V-1 (см. раздел 2).

Модернизация конструктивных элементов и технологических параметров узлов синтеза и дистилляции карбамида

2.1 Анализ термодинамики, кинетики и гидродинамики реактора синтеза карбамида R-1

Достижение максимальной эффективности и производительности реактора синтеза карбамида зависит от множества факторов: термодинамических, кинетических и гидродинамических, в частности немалое значение имеет характер движения и фазовая структура потока компонентов, влияющих на распределение времени пребывания частиц в реакторе, что в свою очередь влияет на степень превращения сырья в карбамид. «Основными факторами, обуславливающими отклонение режимов работы реактора от модели идеального вытеснения, являются: осевое смещение, градиенты скорости и температуры. Распределение скорости потока по сечению реактора зависит от отношения поперечного сечения реактора к площади сечения ввода исходных веществ» [32].

Произведем расчет вышеуказанных параметров для существующего реактора синтеза карбамида R-1. Данные для расчета представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Исходные данные для расчета

Параметр	Значение
Внутренний диаметр реактора (D_{BH}), м	2,20
Высота реакционной части (H_C), м	40
Диаметр входного штуцера жидкого NH_3 (DNH_3), м	0,22
Диаметр входного штуцера CO_2 (DCO_2), м	0,12

Площадь поперечного сечения реактора рассчитывается по формуле:

$$F = S_p = 0,785 \cdot D_{BH}^2. \quad (8)$$

$$F = 0,785 \cdot 2,20^2 = 5,76 \text{ м}^2.$$

По (8) площадь поперечного сечения входного штуцера жидкого NH_3 :

$$S_{\text{NH}_3} = 0,785 \cdot 0,22^2 = 0,038 \text{ м}^2. \quad (9)$$

По (8) площадь поперечного сечения входного штуцера CO_2 :

$$S_{\text{CO}_2} = 0,785 \cdot 0,12^2 = 0,011 \text{ м}^2. \quad (10)$$

Суммарная площадь входных штуцеров:

$$F_0 = S_{\text{NH}_3} + S_{\text{CO}_2}. \quad (11)$$

$$F_0 = 0,038 + 0,011 = 0,049 \text{ м}^2.$$

Отношение площади поперечного сечения реактора к площади сечения ввода исходных веществ рассчитывается по формуле, что приведено в работах [13], [18], [23], [24], [32]:

$$F_1 = \frac{F}{F_0}, \quad (12)$$

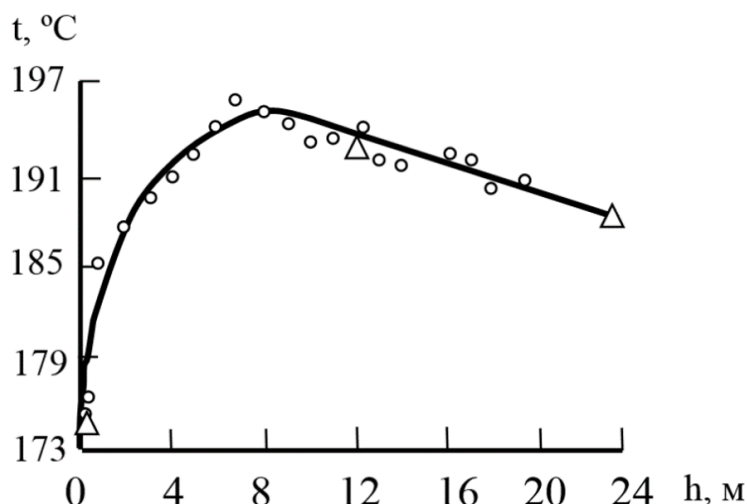
где F – площадь поперечного сечения реактора, м^2 ;

F_0 – площади сечения ввода исходных веществ (NH_3 и CO_2), м^2 .

$$F_1 = \frac{5,76}{0,049} = 117,551 \text{ м}^2 > 3.$$

«При $F/F_0 > 3$ скорости потока распределяются не равномерно.

Для оценки гидродинамического режима воспользуемся критерием распределения температуры по высоте аппарата, представленного для промышленного аппарата на графике (рисунок 11)» [32].



(Δ) – наружная поверхность реактора (O) – внутренняя поверхность реактора

Рисунок 11 – Зависимость температуры от высоты реактора

В соответствии с графиком, представленным на рисунке 11, можно отметить, что при общей высоте промышленного реактора более 20 метров, температурный максимум находится в диапазоне 6-10 метров. Неравномерное распределение температуры по высоте реактора указывает на отклонение гидродинамического режима работы аппарата от модели идеального смешения, ввиду того, что процесс образования $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ протекает быстрее скорости осевого перемешивания. Кривая на графике (рисунок 11) также свидетельствует о том, что образование карбамида в реакторе протекает в течении длительного времени.

Отсюда следует, что исследование процессов, поиск путей и разработка средств для оптимизации температурного режима работы ректора, являются одной из основных задач, решаемых в данной работе.

2.1.1 Аналитический расчет существующего реактора

Сводные данные по материальному балансу существующего реактора, выполненному в соответствии с полузакнутой технологической схемой производства $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ мощностью 480 тыс. т/год, представлен в таблицах 5, 6.

Таблица 5 – Вход компонентов

Наименование	Формула	Молярная масса, кг/моль	Поток, кг/ч
1	2	3	4
Аммиак	NH ₃	17	35251,30
Диоксид углерода	CO ₂	44	78511,77

Таблица 6 – Выход продуктов

Наименование	Формула	Молярная масса, кг/моль	Поток, кг/ч
1	2	3	4
Карбамид	CO(NH ₂) ₂	60	57990,02
Вода	H ₂ O	18	18662,45
Диоксид углерода	CO ₂	44	32827,68
Аммиак	NH ₃	17	2502,79

Расчет средней плотности смеси в реакторе производится по формуле [24]:

$$\rho_{\text{см}} = v_1 \cdot \rho_1 + v_2 \cdot \rho_2, \quad (13)$$

где v_1 – объемная доля веществ смеси потока №1 на входе в реактор [24];

v_2 – объемная доля веществ смеси потока №2 на входе в реактор [24];

ρ_1 – плотность веществ смеси потока №1 на входе в реактор [24];

ρ_2 – плотность веществ смеси потока №2 на входе в реактор [24].

$$\rho_{\text{см}} = 0,389 \cdot 240 + 0,599 \cdot 785 = 563,575 \text{ кг/м}^3 = 0,563575 \text{ г/см}^3.$$

Минимальное количество молей NH₃ определяется по формуле [24]:

$$L_{\text{MIN}} = -0,11743t + 10^{-4} \cdot 3,6715t^2 - 3,9041\rho_{\text{см}} - 0,10319\rho_{\text{см}}^{-1} + \\ + 1,9401\rho_{\text{см}}^2 + 0,907W - 0,20307W^2 + 13,665, \quad (14)$$

где t – температура смеси, равная 190 °C [24];

W – количество молей воды, на основании аналитических данных,

$$W = 0,5 [24].$$

$$L_{\text{MIN}} = -22,3117 + 13,2541 - 2,2 - 0,1831 + \\ + 0,6162 + 0,4535 - 0,0507675 + 13,665 = 3,249 \text{ моль.}$$

Степень превращения всего исходного количества CO_2 в $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [24]:

$$\chi^* = 0,0411t - 13,99\rho_{\text{CM}} - 11,198L - 16,29W + \\ 0,02374Lt - 6,208\rho_{\text{CM}}^{-1} + 44,51\ln L + 7,399L\rho_{\text{CM}} + 30,6, \quad (15)$$

где L – количество молей NH_3 , в диапазоне 2-5 и принятое равным 3,50 на основании неравенства $L > L_{\text{MIN}}$, $3,50 > 3,249$ [24].

$$\chi^* = 7,809 - 7,8844 - 39,193 - 8,145 + \\ 15,7871 - 11,0154 + 55,7604 + 14,5946 + 30,60 = 58,31 \text{ \%}.$$

Значение константы скорости (K) в зависимости от температуры, определяем по графику [24], для этого определяем значение коэффициента $\frac{1}{t} \cdot 10^3$, $K^{-1} = \frac{1}{t} \cdot 10^{-3}$, $K = \frac{1}{273+190} \cdot 10^{-3} = 2,16$.

Согласно графику $Lg\kappa_c = 1,26$, откуда $\kappa_c = 18,2$.

Равновесное значение давления в реакторе синтеза равно [24]:

$$P = -1,5799t + 10^{-3} \cdot 5,1725t^2 + 3,513\rho_{\text{CM}} + 1,701L - \\ - 0,4565W - 0,98066W^2 + 120,9. \quad (16)$$

$$P = -300,181 + 186,7272 + 1,9798 + 5,9535 - \\ - 0,2282 - 0,2452 + 120,9 = 14,906 \text{ МПа.}$$

Рабочий объем реактора синтеза рассчитывается по формуле:

$$V_p = 0,785 \cdot D_{\text{BH}}^2 \cdot H_c, \quad (17) \\ V_p = 0,785 \cdot 2,2^2 \cdot 40 = 155 \text{ м}^3.$$

Расход CO_2 по материальному балансу с учетом конверсии на производительность 480 тыс. т/год равен: $m_{\text{CO}_2} = 78511,77 \text{ кг/час.}$

Удельная нагрузка реактора синтеза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ по CO_2 равна:

$$q_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{V_p}. \quad (18)$$

$$q_{\text{CO}_2} = \frac{78511,77}{155} = 518,5248 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{ч}.$$

Время протекания реакции в реакторе синтеза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ составляет [24]:

$$\tau_{\Pi} = \frac{\rho_{\text{см}}}{\left(q_{\text{CO}_2} \left(1 + \frac{17L}{44} + \frac{18W}{44} \right) \right)}. \quad (19)$$

$$\tau_{\Pi} = \frac{0,563575}{\left(518,5248 \cdot \left(1 + \frac{59,5}{44} + \frac{9}{44} \right) \right)} = 0,427 \text{ часа}.$$

«Степень превращения исходных веществ в $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ » [24]:

$$x_B = \frac{(-1 - Z_1)}{(2AZ_1) + \left(\left(\frac{(1+Z_1)^2}{4A^2Z_1^2} \right) + \frac{1}{A} \right)^{0,5}}, \quad (20)$$

где коэффициенты Z_1 и A рассчитываются по формулам [24]:

$$Z_1 = \frac{k_c \rho_{\text{см}} P_c}{q_{\text{CO}_2} (1 + 0,386L) P}. \quad (21)$$

где P_c – давление в реакторе, согласно регламенту [24], $P_c = 16$ МПа.

$$A = \frac{1 - x^*}{x^{*2}}. \quad (22)$$

$$Z_1 = \frac{18,2 \cdot 0,563575 \cdot 16}{518,5248 \cdot (1 + 1,351) \cdot 14,906} = 9,06.$$

$$A = \frac{1 - 0,5831}{0,5831^2} = 1,2261.$$

$$x_B = \frac{(-1-9,06)}{(2 \cdot 1,2261 \cdot 9,06) + \left(\left(\frac{(1+9,06)^2}{4 \cdot 1,2261^2 \cdot 9,06^2} \right) + \frac{1}{1,2261} \right)^{0,5}} = 0,5381 \text{ (долей)}, \text{ что}$$

составляет $0,5381 \cdot 100 = 53,81 \%$.

«Удельная производительность реактора по $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ равна» [12]:

$$P_{\text{уд}} = 0,01364 \cdot x_B \cdot q_{\text{CO}_2}. \quad (23)$$

$$P_{\text{уд}} = 0,01364 \cdot 53,81 \cdot 518,5248 = 380,5808 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч}).$$

«Производительность реактора синтеза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ равна» [24]:

$$P_{\text{КС}} = P_{\text{уд}} \cdot V_P. \quad (24)$$

$$P_{\text{КС}} = 380,5808 \cdot 155 = 57990,024 \text{ кг/час.}$$

Соответственно $57990,024 \text{ кг/час} \cdot 24 \text{ (часа)} \cdot 335 \text{ (суток/год)} / 10000 = 480000 \text{ т/год.}$

Ключевыми переменными параметрам влияющими на производительность работы реактора и степень превращения исходного вещества в конечный продукт ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), являются температура и давление. Для анализа работы существующего реактора, зададимся переменными функциями этих двух параметров.

Проанализируем эффективность работы реактора в заданном интервале температур – 100-240 °С Подставляя, с интервалом 20 °С, значения температуры в расчетные формулы, найдем значения производительности реактора ($P_{\text{КС}}$, т/ч) и степени превращения исходных веществ в $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (x_B , %). Результаты расчетов сведем в таблицу 7.

Таблица 7 – Сводные данные

$t, ^\circ\text{C}$	$\Pi_{\text{КС}}, \text{т/ч}$	$x_{\text{В}}, \%$
1	2	3
100	57,751	43,34
120	59,009	46,74
140	59,816	49,76
160	59,887	51,25
170	59,874	52,97
180	59,078	53,12
200	57,954	55,26
220	55,970	55,64
240	53,398	55,26

На основании полученных данных построим график зависимости производительности и степени превращения исходных веществ от температурного режима в реакторе (рисунок 12).

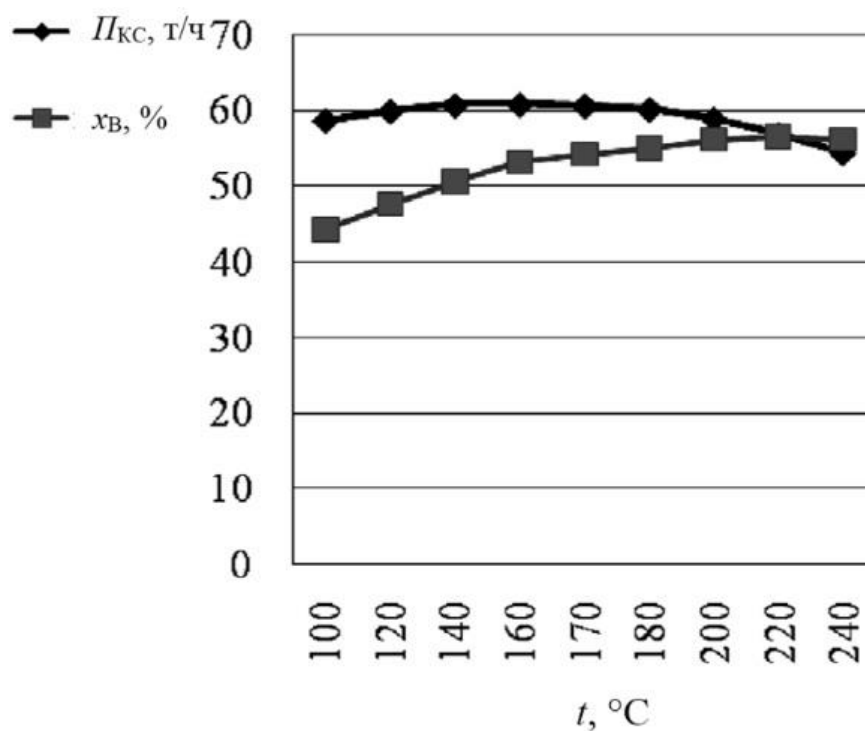


Рисунок 12 – Зависимость производительности реактора и степени превращения исходного вещества от температуры

Проанализировав полученные результаты, видно, что оптимальным температурным режимом протекания процессов синтеза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в реакторе, является $170 ^\circ\text{C}$. Работа реактора при данной температуре, отличается

оптимальным балансом, по выходу продукта, $\Pi_{\text{КС}} = 59,874$ т/ч и степени превращения, $x_{\text{В}} = 52,97$ %.

Зададим интервал изменения давления 14-22 МПа и подставляя заданные значение давления в расчетные формулы, найдем значения $\Pi_{\text{КС}}$, т/ч и $x_{\text{В}}$, %. Полученные результаты сведем в таблицу 8.

Таблица 8 – Производительность реактора синтеза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

$P_{\text{С}}$, МПа	$\Pi_{\text{КС}}$, т/ч	$x_{\text{В}}$, %
1	2	3
14	58,354	53,46
15	58,537	53,63
16	58,702	53,81
17	58,844	54,32
18	58,973	55,04
19	60,018	55,15
20	60,212	55,25
21	60,229	55,31
22	60,253	55,40

На основании полученных данных построим график зависимости производительности реактора и степени превращения исходных веществ от давления (рисунок 13).

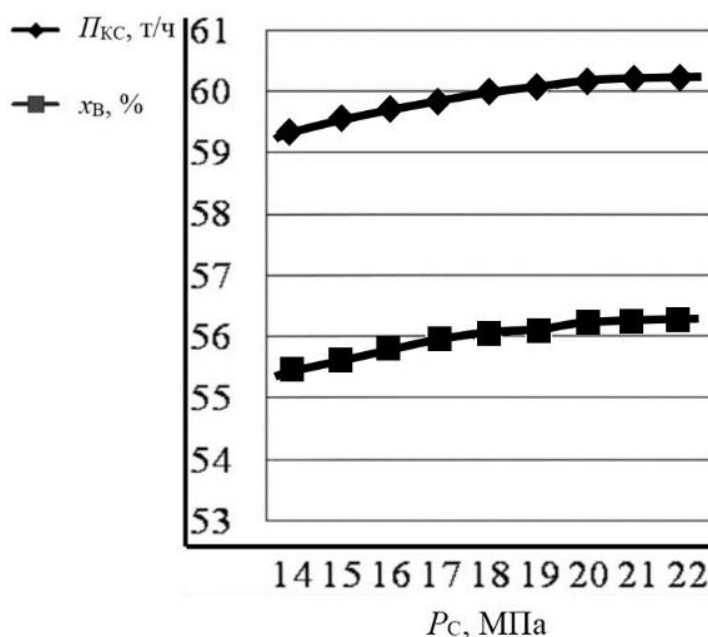


Рисунок 13 – Зависимость производительности реактора и степени превращения исходного вещества от давления

Проанализировав полученные результаты, видно, что интенсивный рост выхода $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и степени превращения исходных веществ в $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, происходит до 20 МПа, при дальнейшем увеличении давления в реакторе – их интенсивность значительно снижается. Высокое значение $\Pi_{\text{кс}} = 60,212$ т/ч и оптимальное $x_{\text{в}} = 55,25$ %, достигается при давлении в реакторе синтеза = 20 МПа и дальнейшее его увеличение энергетически и экономически нецелесообразно.

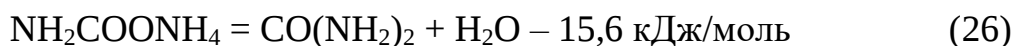
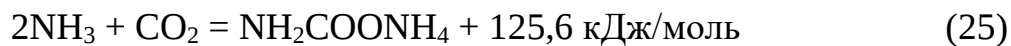
Из проведенного анализа термодинамики, кинетики и гидродинамики реактора можно сделать вывод, что основными технологическими параметрами, влияющими на его производительность (без внесения существенных конструктивных изменений) являются температура и давление в процессе синтеза, а именно:

1. Оптимальная температура в реакторе = 170 °С, снижение температуры до оптимального значения, возможно подачей CO_2 в реактор с более низкой температурой.

2. Оптимальное давление в реакторе = 20 МПа, увеличение давления возможно установкой более высокопроизводительного компрессора.

2.2 Материальный баланс

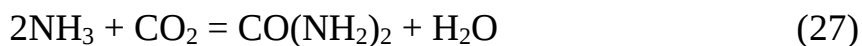
«Образование $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ с последующей его гидратацией и образованием $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ протекает по следующим основным реакциям:



Равновесие экзотермической реакции образования карбамата сдвинуто вправо повышенным давлением и избытком аммиака. Реакция превращения карбамата в карбамид – эндотермическая, в целом же процесс превращения

аммиака и двуокиси углерода в карбамид экзотермический, т.е происходит выделение тепла» [18].

При расчете материального баланса $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ используем суммарную реакцию:

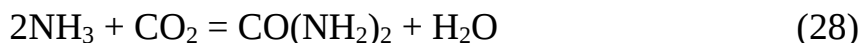


Рассчитаем материальный баланс на производительность $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ по реакции (62208,18 кг/час), согласно принятых в п. 2.1.1 оптимальных значений температуры и давления ($t = 170^\circ\text{C}$, $P_C = 20$ МПа). Мольные массы веществ представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Мольные массы входящих в реакции веществ

Формула	Мольная масса, кг/моль
1	2
M_{NH_3}	17
M_{CO_2}	44
$M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$	60
$M_{\text{H}_2\text{O}}$	18

Стехиометрический расход NH_3 и CO_2 на 62208,18 кг/час $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ определяем по суммарной реакции:



Количество NH_3 :

$$m_{\text{NH}_3} = n \frac{M_{\text{NH}_3} \cdot m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}{M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}} \quad (29)$$

где n – стехиометрический коэффициент;

M_{NH_3} – мольная масса NH_3 ;

$m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$ – расход $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;

$M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$ – мольная масса $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

$$m_{\text{NH}_3} = 2 \frac{17 \cdot 62208,18}{60} = 35251,302 \text{ кг/ч.}$$

Количество CO_2 и H_2O рассчитывается аналогично:

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{44 \cdot 62208,18}{60} = 45619,332 \text{ кг/ч.}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{18 \cdot 62208,18}{60} = 18662,454 \text{ кг/ч.}$$

Согласно (13) средняя плотность смеси в реакторе, равна [18], [23]:

$$\rho_{\text{см}} = 0,389 \cdot 246 + 0,599 \cdot 789 = 568,305 \text{ кг/м}^3 = 0,568305 \text{ г/см}^3.$$

Степень превращения всего исходного количества CO_2 в $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, согласно выражению (15) равна [18], [23]:

$$\begin{aligned} x^* = & 0,0411 \cdot 170 - 13,99 \cdot 0,568305 - 11,198 \cdot 3,5 - 16,29 \cdot 0,5 + \\ & + 0,02374 \cdot 3,5 \cdot 170 - 6,208 \cdot 0,568305^{-1} + 44,51 \ln 3,5 + 7,399 \cdot 3,5 \cdot 0,568305 + \\ & + 30,6 = 55,808 \%, \text{ что составляет } 55,808/100 = 0,55808 \text{ (долей)}. \end{aligned}$$

где L принимаем равным 3,5, исходя из неравенства $L > L_{\text{MIN}}$, $3,50 > 2,945$ [18], [23].

$$\begin{aligned} L_{\text{MIN}} = & -0,11743 \cdot 170 + 10^{-4} \cdot 3,6715 \cdot 170^2 - 3,9041 \cdot 0,568305 - 0,10319 \cdot \\ & \cdot 0,568305^{-1} + 1,9401 \cdot 0,568305^2 + 0,907 \cdot 0,5 - 0,20307 \cdot 0,5^2 + 13,665 = 2,945. \end{aligned}$$

Следовательно 55,808% CO_2 участвует в реакции образования $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Необходимое количество CO_2 , с учетом x^* :

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{m_{1\text{CO}_2}}{x^*} \cdot 100. \quad (30)$$

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{45619,332}{55,808} \cdot 100 = 81743,356 \text{ кг/ч.}$$

Количество CO_2 вступившего в реакцию:

$$m_P = \frac{m_{\text{CO}_2}}{100} \cdot X^* . \quad (31)$$

$$m_P = \frac{81743,356}{100} \cdot 55,808 = 45619,332 \text{ кг/ч.}$$

Количество не прореагировавшего:

$$m_H = m_{\text{CO}_2} - m_P . \quad (32)$$

$$m_H = 81743,356 - 45619,332 = 36124,024 \text{ кг/ч.}$$

Суммарный приход веществ в реактор:

$$m_{\text{BX}} = m_{\text{NH}_3} + m_{\text{CO}_2} . \quad (32)$$

$$m_{\text{BX}} = 35251,302 + 81743,356 = 116994,658 \text{ кг/ч.}$$

«По графику [18, с. 45] определяем значение константы скорости (K) в зависимости от вновь заданной температуры процесса» (170°C), для этого определяем значение коэффициента $\frac{1}{t} \cdot 10^3$, $K^{-1} = \frac{1}{t} \cdot 10^{-3}$, $K = \frac{1}{273+170} \cdot 10^{-3} = 2,256$.

Согласно графику $Lg\kappa_c = 1,253$, откуда $\kappa_c = 17,88$.

Согласно (16) находим равновесное значение давления [18], [23]:

$$P = -268,583 + 149,485 + 1,996 + 5,953 - 0,228 - 0,245 + 120,9 = 9,278 \text{ МПа.}$$

Согласно (18) удельная нагрузка реактора синтеза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ по CO_2 равна:

$$q_{\text{CO}_2} = \frac{81743,356}{155} = 527,3764 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{ч.}$$

По формуле (19) произведем расчет времени протекания реакции в реакторе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [18], [23]:

$$\tau_{\text{П}} = \frac{0,568305}{\left(527,3764 \cdot \left(1 + \frac{59,5}{44} + \frac{9}{44}\right)\right)} = 0,421 \text{ часа.}$$

По формуле (20) произведем расчет степени превращения исходных веществ в $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, для этого по (21) и (22) рассчитаем коэффициенты Z_1 и A [18], [23]:

$$Z_1 = \frac{17,88 \cdot 0,568305 \cdot 20}{527,3764 \cdot (1 + 0,386 \cdot 3,5) \cdot 9,278} = 17,6665.$$

$$A = \frac{1 - 0,55808}{0,55808^2} = 1,4189.$$

$$x_{\text{В}} = \frac{(-1 - 17,6665)}{(2 \cdot 1,4189 \cdot 17,6665) + \left(\left(\frac{(1 + 17,6665)^2}{4 \cdot 1,4189^2 \cdot 17,6665^2} \right) + \frac{1}{1,4189} \right)^{0,5}} = 0,5509 \text{ (долей),}$$

что составляет $0,5509 \cdot 100 = 55,09 \%$.

Производительность реактора синтеза по $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, согласно (23) равна:

$$П_{\text{УД}} = 0,01364 \cdot 55,09 \cdot 527,3764 = 396,2851 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч}).$$

По (24) рассчитаем производительность реактора синтеза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$:

$$П_{\text{КС}} = 396,2851 \cdot 155 = 61424,1905 \text{ кг/час, что составляет } 61424,1905 \text{ кг/час} \cdot \\ \cdot 24 \text{ (часа)} \cdot 335 \text{ (суток/год)} / 100000 = \mathbf{493,659 \text{ тыс. т/год.}}$$

Расход NH_3 , с учетом выхода $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$:

$$m_{2\text{NH}_3} = n \frac{M_{\text{NH}_3} \cdot П_{\text{КС}}}{M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}. \quad (33)$$

44

$$m_{2\text{NH}_3} = 2 \frac{17 \cdot 61424,1905}{60} = 34807,041 \text{ кг/час.}$$

Количество не прореагировавшего NH_3 :

$$m_{\text{NH}_3} = m_{1\text{NH}_3} - m_{2\text{NH}_3} . \quad (34)$$

$$m_{\text{NH}_3} = 35251,302 - 34807,041 = 444,261 \text{ кг/час.}$$

Суммарный расход веществ из реактора:

$$m_{\text{ВЫХ}} = m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} + m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{H}} + m_{\text{NH}_3} . \quad (35)$$

$$m_{\text{ВЫХ}} = 61424,1905 + 18662,454 + 36124,024 + 444,261 = 116654,9295 \text{ кг/ч.}$$

Так как количество воды, поступающее из эжектора в реактор минимально, расчет материального баланса реактора $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ проводим по двухкомпонентной системе $\text{NH}_3^\Sigma - \text{CO}_2^\Sigma$, где вода в системе присутствует лишь в следствии протекания реакции синтеза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [18], [23].

Процентное содержание реагентов % (вес.):

$m_{\text{ВХ}}$ составляет 116994,658 кг/ч.

Количество NH_3 :

$$\begin{aligned} m_{\text{ВХ}} - 100 \% \\ m_{1\text{NH}_3} - x1 \% . \end{aligned} \quad (36)$$

$$x1 = \frac{35251,302}{116994,658} \cdot 100 = 30,13 \% (\text{вес.}).$$

Количество CO_2 :

$$\begin{aligned} m_{\text{ВХ}} - 100 \% \\ m_{\text{CO}_2} - x2 \% . \end{aligned} \quad (37)$$

$$x_2 = \frac{81743,356}{116994,658} \cdot 100 = 69,87 \% \text{ (вес.)}.$$

$m_{\text{ВЫХ}}$ составляет 116654,9295 кг/ч.

Количество $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$:

$$\begin{aligned} m_{\text{ВЫХ}} - 100 \% \\ m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} - x_3 \%. \end{aligned} \quad (38)$$

$$x_3 = \frac{61424,1905}{116654,9295} \cdot 100 = 52,656 \% \text{ (вес.)}.$$

Количество H_2O :

$$\begin{aligned} m_{\text{ВЫХ}} - 100 \% \\ m_{\text{H}_2\text{O}} - x_4 \%. \end{aligned} \quad (39)$$

$$x_4 = \frac{18662,454}{116654,9295} \cdot 100 = 15,998 \% \text{ (вес.)}.$$

Количество непрореагировавшего CO_2 :

$$\begin{aligned} m_{\text{ВЫХ}} - 100 \% \\ m_{\text{H}} - x_5 \%. \end{aligned} \quad (40)$$

$$x_5 = \frac{36124,024}{116654,9295} \cdot 100 = 30,965 \% \text{ (вес.)}.$$

Количество непрореагировавшего NH_3 :

$$\begin{aligned} m_{\text{ВЫХ}} - 100 \% \\ m_{\text{NH}_3} - x_6 \%, \end{aligned} \quad (41)$$

$$x_6 = \frac{444,261}{116654,9295} \cdot 100 = 0,381 \% \text{ (вес.)}.$$

Сводные данные полученных результатов приведены в таблицах 10, 11.

Таблица 10 – Вход веществ

Наименование	Формула	Молярная масса, кг/моль	Состав, % (вес.)	Поток, кг/ч
1	2	3	4	5
Аммиак	NH ₃	17	30,13	35251,302
Диоксид углерода	CO ₂	44	69,87	81743,356
Суммарный расход ($m_{\text{ВХ}}$)	—	—	100	116994,658

Таблица 11 – Выход продукта

Наименование	Формула	Молярная масса, кг/моль	Состав, % (вес.)	Поток, кг/ч
1	2	3	4	5
Карбамид	CO(NH ₂) ₂	60	52,656	61424,1905
Вода	H ₂ O	18	15,998	18662,454
Диоксид углерода (непрореагировавший)	CO ₂	44	30,965	36124,024
Аммиак (непрореагировавший)	NH ₃	17	0,381	444,261
Суммарный выход ($m_{\text{ВЫХ}}$)	—	—	100	116654,9295

Отклонение в материальном балансе синтеза CO(NH₂)₂:

$$\mathcal{E} = \frac{m_{\text{ВХ}} - m_{\text{ВЫХ}}}{m_{\text{ВХ}}} \cdot 100 \% . \quad (42)$$

$$\mathcal{E} = \frac{116994,658 - 116654,9295}{116994,658} \cdot 100 = 0,29 \% .$$

2.3 Тепловой баланс

«Количество теплоты рассчитываем по формуле:

$$Q = c \cdot T \cdot m , \quad (43)$$

где Q – количество теплоты, кДж/ч;

c – удельная теплоемкость вещества, кДж/кг·°K

T – температура вещества, °K;

m – расход вещества, кг/ч» [18].

Температура исходной смеси на входе в реактор синтеза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ равна 160 °C, $160 + 273 = 433$ °K.

Свойства поступающих в реактор веществ, при расчетной температуре $T_{p1} = 433$ °K и давлении $P_C = 20$ МПа:

– «удельная теплоемкость NH_3 – $C_{\text{NH}_3} = 2,1158$ кДж/кг·°K» [2];

– «удельная теплоемкость CO_2 – $C_{\text{CO}_2} = 1,845$ кДж/кг·°K» [2].

По (43) рассчитаем количество теплоты, поступающей с NH_3 :

$$Q_{\text{NH}_3} = 2,1158 \cdot 433 \cdot 35251,302 = 32295177,17 \text{ кДж/ч.}$$

Количество теплоты, поступающей с CO_2 :

$$Q_{\text{CO}_2} = 1,845 \cdot 433 \cdot 81743,356 = 65303540,96 \text{ кДж/ч.}$$

Общее количество теплоты поступающей с реагентами:

$$Q_{\text{ВХ}} = Q_{\text{NH}_3} + Q_{\text{CO}_2} . \quad (44)$$

$$Q_{\text{ВХ}} = 32295177,17 + 65303540,96 = 97598718,13 \text{ кДж/ч.}$$

Температура исходной смеси на выходе из реактора синтеза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ равна 170 °C, $170 + 273 = 443$ °K.

Свойства выходящих из реактора веществ, при расчетной температуре $T_{p2} = 443$ °K и давлении $P_C = 20$ МПа:

– «удельная теплоемкость $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – $C_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} = 2,134$ кДж/кг·°K» [2];

– «удельная теплоемкость H_2O – $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1,674$ кДж/кг·°K» [2];

– «удельная теплоемкость CO_2 – $C_{\text{CO}_2} = 1,881$ кДж/кг·°K» [2];

– «удельная теплоемкость NH_3 – $C_{\text{NH}_3} = 2,126 \text{ кДж/кг} \cdot ^\circ\text{К}$ » [2].

По (43) рассчитаем количество теплоты, уходящей с $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$:

$$Q_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} = 2,134 \cdot 443 \cdot 61424,19 = 58068095,58 \text{ кДж/ч.}$$

Количество теплоты, уходящей с H_2O :

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 1,674 \cdot 443 \cdot 18662,454 = 13839739,96 \text{ кДж/ч.}$$

Количество теплоты, уходящей с CO_2 :

$$Q_{\text{CO}_2} = 1,881 \cdot 443 \cdot 36124,024 = 30101535,09 \text{ кДж/ч.}$$

Количество теплоты, уходящей с NH_3 :

$$Q_{\text{NH}_3} = 2,126 \cdot 443 \cdot 444,261 = 418413,09 \text{ кДж/ч.}$$

Реакция протекает с выделением тепла в количестве 110 кДж/моль $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, что составляет:

$$Q_p = 110 \cdot n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}, \quad (45)$$

где $n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$ – количество молей $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, моль/ч и равно:

$$n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} = \frac{m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}{M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}. \quad (46)$$

$$n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} = \frac{61424,1905}{60} = 1023,74 \text{ моль/ч.}$$

$$Q_p = 110 \cdot 1023,74 = 112611,4 \text{ кДж/ч.}$$

Количество теплоты, уходящей с продуктами реакции:

$$Q_{\text{ВЫХ}} = Q_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} + Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{CO}_2} + Q_{\text{NH}_3} + Q_p. \quad (47)$$

$$Q_{\text{ВЫХ}} = 58068095,58 + 13839739,96 + 30101535,09 + 418413,09 + 112611,4 = 102540395,12 \text{ кДж/ч.}$$

Результаты расчетов приведены в сводных таблицах 12 и 13.

Таблица 12 – Вход веществ

Наименование	Формула	Температура, °С	уд. тепл. кДж/кг·°К	Поток, кг/ч	Количество теплоты, кДж
Аммиак	NH ₃	160	2,1158	35251,302	32295177,17
Диоксид углерода	CO ₂	160	1,845	81743,356	65303540,96
Сумма	—	—	—	—	97598718,13

Расчет отклонения в тепловом балансе синтеза CO(NH₂)₂:

$$\xi = \frac{Q_{\text{ВЫХ}} - Q_{\text{ВХ}}}{Q_{\text{ВЫХ}}} \cdot 100 \% . \quad (48)$$

$$\xi = \frac{102540395,12 - 97598718,13}{102540395,12} \cdot 100 = 4,62 \% .$$

Таблица 13 – Выход продуктов

Наименование	Формула	Температура, °С	уд. тепл. кДж/кг·°К	Поток, кг/ч	Количество теплоты, кДж
Карбамид	CO(NH ₂) ₂	170	2,134	61424,19	58068095,58
Вода	H ₂ O	170	1,674	18662,454	13839739,96
Диоксид углерода	CO ₂	170	1,881	36124,024	30101535,09
Аммиак	NH ₃	170	2,126	444,261	418413,09
Теплота реакции	—	—	—	—	112611,4
Сумма	—	—	—	—	102540395,12

2.4 Расчет реактора на прочность

Ввиду того, что используемый реактор рассчитан на рабочее давление в 16 МПа, необходимо провести его прочностной расчет на оптимальное давление в 20 МПа. «В качестве материала для изготовления реактора

применяется Сталь 12Х18Н10Т, характеристики конструктивных элементов реактора приведены в таблицах 14, 15» [7].

Таблица 14 – Характеристики конструктивных элементов рассчитываемого реактора

Материал	Конструктивные элементы	Допускаемые напряжения, МПа	
		$[\sigma]_{20}$	$[\sigma]_t$
Сталь 12Х18Н10Т	обечайка корпуса, днища, люки, фланцы, патрубки	182	170
Сталь 12Х18Н10Т	болты, гайки	182	170

Таблица 15 – Технические характеристики рассчитываемого реактора

Давление: – $P_{\text{расч.}}$ – $P_{\text{пр}}$	22 МПа 29,5 МПа
Расчетная температура среды, $T_{\text{расч.}}$	170 °С
Внутренний диаметр аппарата, $D_{\text{вн}}$	2200 мм
Допускаемое напряжение [7]: – $[\sigma]_{20}$ – $[\sigma]_t$	182 МПа 170 МПа
Коэффициент прочности цилиндрической стенки в продольном направлении, φ	1

Величина пробного давления рассчитывается по формуле, что приведено в работах [7]-[11]:

$$P_{\text{пр}} = 1,25P \cdot \frac{[\sigma]_{20}}{[\sigma]_t}, \quad (49)$$

где $\frac{[\sigma]_{20}}{[\sigma]_t}$ – отношение допускаемых напряжений принимается для материала, для которого оно является наименьшим, МПа.

$$P_{\text{пр}} = 1,25 \cdot 22 \cdot \frac{182}{170} = 29,5 \text{ МПа.}$$

2.4.1. Расчет обечайки нагруженной внутренним избыточным давлением

«Прибавка на коррозию, эрозию с учетом срока службы аппарата и минусовой допуск по толщине листа равна:

$$C = C_1 + C_2 + C_3, \quad (50)$$

где C_1 – прибавка на коррозию, исходя из условий разъедания материала стенки средой и срока службы аппарата, $C_1 = 1$ мм;

C_2 – прибавка на эрозию, если таковая имеет место при работе аппарата, $C_2 = 0,8$ мм;

C_3 – прибавка на минусовой допуск по толщине листа, из которого изготавливается обечайка, $C_3 = 0,0$ мм» [7].

$$C = 1 + 0,8 = 1,8 \text{ мм} .$$

2.4.2. Расчетная толщина стенки

«Расчетная толщина цилиндрической стенки $S_{\text{РАСЧ.}}$, подверженной внутреннему давлению $P_{\text{РАСЧ.}}$, определяется по формуле» [7]:

$$S_{\text{РАСЧ.}} = \frac{P_{\text{РАСЧ.}} \cdot D_{\text{РАСЧ.}}}{2 \cdot [\sigma]_t \cdot \varphi - P_{\text{РАСЧ.}}} . \quad (51)$$

$$S_{\text{РАСЧ.}} = \frac{22 \cdot 2200}{2 \cdot 170 \cdot 1 - 22} = 155,201 \text{ мм}.$$

Испытание [7]-[11], [34]:

При условии $P_{\text{ПР}} < P_{\text{РАСЧ.}} \cdot 1,35 \cdot \frac{[\sigma]_{20}}{[\sigma]_t}$ – расчет на испытание не требуется. Условие выполняется.

Рассчитаем толщину стенки аппарата [7]-[11]:

$$S_{\text{ИСП.}} = S_{\text{РАСЧ.}} + C . \quad (52)$$

$$S_{\text{исп.}} = 155,201 + 1,8 = 157,001 \text{ мм.}$$

Согласно [7]-[11]: принимаем толщину стенки реактора, $S_{\text{исп.}} = 220$ мм.

«Внутреннее избыточное давление в аппарате рассчитывается по формуле» [7]:

$$[P] = \frac{2 \cdot [\sigma]_t \cdot \varphi(S_{\text{исп.}} - C)}{D_{\text{вн}} + (S_{\text{исп.}} - C)} . \quad (53)$$

$$[P] = \frac{2 \cdot 170 \cdot (220 - 1,8)}{2200 + (220 - 1,8)} = 30,95 \text{ МПа.}$$

«Согласно условию применения формул для обечаек и труб ≥ 200 мм» [30]:

$$\frac{S_{\text{исп.}} - C}{D_{\text{вн}}} \leq 0,1. \quad (54)$$

$$\frac{220 - 1,8}{2200} = 0,099 \leq 0,1, \text{ условие выполняется.}$$

Диаметр одиночного отверстия [4], [30], [31]:

$$d_0 = 2 \cdot \left(\frac{S_{\text{исп.}} - C}{S_{\text{расч.}}} - 0,8 \right) \cdot \sqrt{D_{\text{вн}} \cdot (S_{\text{исп.}} - C)} . \quad (55)$$

$$d_0 = 2 \cdot \left(\frac{220 - 1,8}{155,201} - 0,8 \right) \cdot \sqrt{2200 \cdot (220 - 1,8)} = 839,62 \text{ мм.}$$

Сводные данные приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Технические характеристики рассчитываемого реактора

Наименование	Ед. изм.	Значение
Материал обечайки	–	сталь 12Х18Н10Т
Внутренний диаметр реактора, $D_{\text{вн}}$	мм	2200

Продолжение таблицы 16

1	2	3
Допускаемое напряжение, $[\sigma]_t$ [7]	МПа	170
Давление расчетное, $P_{\text{расч.}}$	МПа	22
Прибавка на коррозию и эрозию, C	мм	1,8
Коэффициент прочности цилиндрической стенки в продольном направлении, φ	–	1,0
Толщина стенки, $S_{\text{исп.}}$	мм	220

2.5 Расчет дополнительного оборудования

С целью подачи CO_2 в реактор с более низкой температурой рассчитаем вспомогательный теплообменник для охлаждения дополнительного количества CO_2 подаваемого в реактор синтеза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, в котором теплоносителем служит теплофикационная вода [14], [19], [21], [27], [35].

Исходные данные для расчета приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Исходные данные для расчета теплообменника

Параметры CO_2			
Расход продукта	G_1	3199,248	кг/ч
Начальная температура	$t_{1\text{H}}$	5	°C
Конечная температура	$t_{1\text{K}}$	45	°C
Давление	P_1	2,5	ат
Коэффициент загрязнения	κ_1	2800	$\text{Вт/м}^2 \cdot \text{K}$
Параметры конденсата			
Начальная температура	$T_{2\text{H}}$	90	°C
Конечная температура	$T_{2\text{K}}$	80	°C
Давление	P_2	3,5	ат
Коэффициент загрязнения	κ_2	2400	$\text{Вт/м}^2 \cdot \text{K}$

Согласно схемы процесса теплопередачи [27]:

$$\frac{\begin{matrix} 5 \rightarrow 45 \\ 90 \rightarrow 80 \end{matrix}}{\Delta t_{\text{Б}}=85 \quad \Delta t_{\text{М}}=35}, \quad (56)$$

где $\Delta t_{\text{Б}}$, $\Delta t_{\text{М}}$ – большая и меньшая разности температур системы.

Рассчитаем среднюю разность температур [27]:

$$\Delta t_{CP} = \frac{\Delta t_B - \Delta t_M}{2,3 \cdot \lg\left(\frac{\Delta t_B}{\Delta t_M}\right)}. \quad (57)$$

$$\Delta t_{CP} = \frac{85 - 35}{2,3 \cdot \lg\left(\frac{85}{35}\right)} = 56,42 \text{ }^{\circ}\text{C} = 329,42 \text{ }^{\circ}\text{K}.$$

Рассчитаем среднюю температуру CO₂ [27]:

$$t_1 = \frac{t_{1K} + t_{1H}}{2}. \quad (58)$$

$$t_1 = \frac{45 + 5}{2} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C} = 298 \text{ }^{\circ}\text{K}.$$

Рассчитаем среднюю температуру теплоносителя [19], [27]:

$$t_2 = t_1 + \Delta t_{CP}. \quad (59)$$

$$t_2 = 25 + 56,42 = 81,42 \text{ }^{\circ}\text{C} = 354,42 \text{ }^{\circ}\text{K}.$$

Рассчитаем требуемое количество теплоты, для нагрева CO₂ [27]:

$$Q_{CO_2} = \frac{G_1}{3600} \cdot C_1(t_{1K} - t_{1H}), \quad (60)$$

где C_1 – теплоемкость CO₂ при t_1 , $C_1 = 2569 \text{ Дж/кг} \cdot \text{K}$ [27].

$$Q_{CO_2} = \frac{3199,248}{3600} \cdot 2569 \cdot (318 - 278) = 91320,76 \text{ Вт}.$$

Рассчитаем расход конденсата [27]:

$$G_2 = \frac{Q_{CO_2}}{C_2 \cdot (t_{2H} - t_{2K})}, \quad (61)$$

где C_2 – теплоемкость теплоносителя при t_1 , $C_2 = 4230$ Дж/кг·К [27].

$$G_2 = \frac{91320,76}{4230 \cdot (363 - 353)} = 2,159 \text{ кг/сек.}$$

Рассчитаем максимальную величину площади поверхности теплообмена:

$$F_{MAX} = \frac{Q_{CO_2}}{K_{MIN} \cdot \Delta t_{CP}}, \quad (62)$$

где K_{MIN} – коэффициент теплопередачи, при поперечном обтекании воздухом пучка труб, $K_{MIN} = 70$ Вт/м²·К [27].

$$F_{MAX} = \frac{91320,76}{70 \cdot 329,42} = 23,123 \text{ м}^2.$$

Условию $F < 23,123 \text{ м}^2$ «удовлетворяет одноходовой кожухотрубчатый теплообменник, с характеристиками представленными в таблице 18» [39]:

Таблица 18 – Характеристика подбираемого теплообменника

Наименование параметра	Обозначение	Значение
Диаметр кожуха аппарата, мм	D_A	426
Число труб, шт.	n	110
Площадь поперечного сечения в вырезе перегородки, м ²	$S_{СЖ}$	0,0244
Расстояние от диагонали до хорды сегмента, мм	h_1	66
Внутренний диаметр труб, м	$d_{ВН}$	0,018
Наружный диаметр труб, м	d_H	0,020
Шаг труб в трубной решетке, м	t	0,032
Длина труб, м	L	3
Толщина стенки труб, м	s	0,002
Коэффициент теплопроводности стали, Вт/м ² ·К	$\lambda_{СТ}$	46,5
Исполнение по материалу	—	M8

Площадь проходного сечения по трубам определяется по формуле [27]:

$$S_T = n \cdot 0,785 \cdot d_H^2. \quad (63)$$

$$S_T = 110 \cdot 0,785 \cdot 0,02^2 = 0,04179 \text{ м}^2.$$

2.5.1 Расчет межтрубного пространства

Размер стрелки сегмента рассчитывается по формуле [27], [36]:

$$b = \frac{D_A}{2} - h_1. \quad (64)$$

$$b = \frac{426}{2} - 66 = 0,134 \text{ м.}$$

Расстояние между перегородками рассчитывается по формуле [27]:

$$I = \frac{b}{1,415 \cdot \psi}, \quad (65)$$

где ψ – коэффициент, зависящий от наружного диаметра и шага труб, в свою очередь рассчитывается по формуле [19], [27]:

$$\psi = \frac{1 - \left(\frac{d_H}{t}\right)}{1 - 0,9 \cdot \left(\frac{d_H}{t}\right)^2}. \quad (66)$$

$$\psi = \frac{1 - \left(\frac{0,02}{0,032}\right)}{1 - 0,9 \cdot \left(\frac{0,02}{0,032}\right)^2} = 0,5436.$$

$$I = \frac{0,134}{1,415 \cdot 0,5436} = 0,1742 \text{ м.}$$

Находим объемный расход CO_2 в межтрубном пространстве [19], [27]:

$$V_1 = \frac{G_1}{3600 \cdot \rho_1}, \quad (67)$$

где ρ_1 – плотность CO_2 в рабочих условиях, $\rho_1 = 1,48 \text{ кг/м}^3$.

$$V_1 = \frac{3199,248}{3600 \cdot 1,48} = 0,6004 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Скорость CO_2 в межтрубном пространстве рассчитывается по формуле [27]:

$$\omega_1 = \frac{V_1}{S_{\text{СЖ}}}. \quad (68)$$

$$\omega_1 = \frac{0,6004}{0,0244} = 24,6 \text{ м/с}.$$

Критерий Рейнольдса для CO_2 рассчитывается по формуле [19], [27]:

$$Re_1 = \frac{\omega_1 \cdot d_H \cdot \rho_1}{\mu_1}, \quad (69)$$

где μ_1 – динамический коэффициент вязкости CO_2 , $\mu_1 = 0,0000165 \text{ Па} \cdot \text{с}$ [27].

$$Re_1 = \frac{24,6 \cdot 0,022 \cdot 1,48}{0,0000165} = 48544,001.$$

П

р

и

$$N_{u_1} = 0,356 \cdot \varepsilon_\varphi \cdot Re_1^{0,6}, \quad (70)$$

где ε_φ – коэффициент, зависящий от угла атаки, $\varepsilon_\varphi = 1$ [27].

R

e

$$N_{u_1} = 0,356 \cdot 48544,001^{0,6} = 230,744.$$

Коэффициент теплопередачи рассчитывается по формуле [19], [27]:

>

$$a_1 = \frac{N_{u_1} \cdot \lambda_1}{d_H}, \quad (71)$$

1

0

где λ_1 – коэффициент теплопроводности CO_2 , $\lambda_1 = 0,014 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ [19], [27].

0

0

$$a_1 = \frac{230,744 \cdot 0,014}{0,02} = 146,837 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$$

к

р

2.5.2 Расчет трубного пространства

Критерий Рейнольдса для теплоносителя рассчитывается по формуле [27]:

$$Re_2 = \frac{\omega_2 \cdot d_{BH}}{\nu_2}, \quad (72)$$

где ω_2 – скорость теплоносителя, м/с – рассчитывается по формуле [27]:

$$\omega_2 = \frac{G_2}{S_T \cdot \rho_2}, \quad (73)$$

где ρ_2 – плотность теплоносителя в рабочих условиях, $\rho_2 = 951 \text{ кг/м}^3$ [27]:

$$\omega_2 = \frac{2,159}{0,04179 \cdot 951} = 0,0543 \text{ м/с.}$$

ν_2 – кинематический коэффициент вязкости теплоносителя, $\nu_2 = 2,68 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$.

$$Re_2 = \frac{0,0543 \cdot 0,018}{2,68 \cdot 10^{-7}} = 3614,4411 < 10\ 000.$$

Произведем расчет значения произведения $(Gr_2 P_2)$, согласно формуле:

$$(Gr_2 P_2) = \frac{d_{BH}^3 \cdot \rho_2^2 \cdot \beta_2 \cdot \Delta t_2 \cdot 9,81}{\mu_2^2}, \quad (74)$$

где β_2 – коэффициент для теплоносителя $\beta_2 = 6,95 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ [26];

Δt_2 – разность температур. Так как при теплопередаче от жидкости к газу, коэффициент теплоотдачи от жидкости к стенке выше, чем от стенки к газу, Δt_2 рассчитывается по формуле:

$$\Delta t_2 = 0,15 \cdot \Delta t_{CP}. \quad (75)$$

$$\Delta t_2 = 0,15 \cdot 329,42 = 49,413 \text{ }^\circ\text{К.}$$

μ_2 – динамический коэффициент вязкости теплоносителя, $\mu_2 = 0,000236 \text{ Па}\cdot\text{с}$ [27].

$$(Gr_2 P_2) = \frac{0,018^3 \cdot 951^2 \cdot 6,95 \cdot 10^{-4} \cdot 49,413 \cdot 9,81}{0,000236^2} = 31904326,2077$$

Так как $Re_2 < 10000$, то определяющая температура рассчитывается как:

$$t = 0,5 \cdot (t_{CT,2} + t_2), \quad (76)$$

где $\Delta t_{CT,2}$ рассчитывается по формуле:

$$\Delta t_{CT,2} = t_2 + \Delta t_2. \quad (77)$$

$$\Delta t_{CT,2} = 354,42 + 49,413 = 403,833 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

Ввиду того, что t_{CT} будет определена в конце расчета, зададимся величиной Δt_2 рассчитанной по формуле (75).

$$t = 0,5 \cdot (403,833 + 354,42) = 379,1265 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

Расчет критерия производится по формуле:

$$\left(Re_2 \cdot \frac{d_{BH}}{L} \right) = Re_2 \cdot Pr_2 \cdot \frac{d_{BH}}{L}, \quad (78)$$

где Pr_2 – коэффициент для теплоносителя, $Pr_2 = 1,95$ [40].

$$\left(Re_2 \cdot \frac{d_{BH}}{L} \right) = 3614,4411 \cdot 1,95 \cdot \frac{0,018}{3} = 42,289.$$

П

р

и

$$Nu_2 = 0,37 \cdot Re_2^{0,75} \cdot Pr_2^{0,4} \cdot \left(\frac{\mu_2}{\mu_{CT,2}} \right)^{0,25}, \quad (79)$$

где $\mu_{CT,2}$ – динамический коэффициент вязкости теплоносителя при температуре $t_{CT,2} = 403,833 \text{ } ^\circ\text{K}$, $\mu_{CT,2} = 0,00029 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

R

e

2

$$Nu_2 = 0,37 \cdot 3614,4411^{0,75} \cdot 1,95^{0,4} \cdot \left(\frac{0,000236}{0,00029} \right)^{0,25} = 213,9808$$

>

Коэффициент теплопередачи теплоносителя аналогично (71):

$$a_2 = \frac{N_{u2} \cdot \lambda_2}{d_{BH}}, \quad (80)$$

где λ_2 – коэффициент теплопроводности теплоносителя при $t = 379,1265$ °K,
 $\lambda_2 = 0,685$ Вт/м·K [27].

$$a_2 = \frac{213,9808 \cdot 0,685}{0,018} = 8143,158 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{K}.$$

Коэффициент теплопроводности системы [27]:

$$\frac{1}{\sum r_{CT}} = \frac{1}{\frac{1}{k_1} + \frac{s}{\lambda_{CT}} + \frac{1}{k_2}}. \quad (81)$$

$$\frac{1}{\sum r_{CT}} = \frac{1}{\frac{1}{2800} + \frac{0,002}{46,5} + \frac{1}{2400}} = 1224,489 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{K}.$$

Коэффициент теплопередачи системы [27]:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{a_1} + \frac{1}{\frac{1}{\sum r_{CT}}} + \frac{1}{a_2}}. \quad (82)$$

$$K = \frac{1}{\frac{1}{146,837} + \frac{1}{1224,489} + \frac{1}{8143,158}} = 129,036 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{K}.$$

Поверхностная плотность потока рассчитывается по формуле [27]:

$$q = K \cdot \Delta t_{CP}. \quad (83)$$

$$q = 129,036 \cdot 329,42 = 42507,039 \text{ Вт/м}^2.$$

Корректировка Δt_2 производится по формуле:

$$\Delta t_2 = \frac{q}{a_2} . \quad (84)$$

$$\Delta t_2 = \frac{42507,039}{8143,158} = 5,22 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

Значение произведения (Gr_2P_2) после корректировки, согласно (74):

$$(Gr_2P_2) = \frac{0,018^3 \cdot 951^2 \cdot 6,95 \cdot 10^{-4} \cdot 5,22 \cdot 9,81}{0,000236^2} = 3370379,92$$

Значение определяющей температуры [27]:

$$t = t_2 + \frac{\Delta t}{2} . \quad (85)$$

$$t = 354,42 + \frac{5,22}{2} = 378,03 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

Ранее было принято $t = 379,1265 \text{ } ^\circ\text{K}$, значит расчет q произведен верно.

2.5.3 Расчет поверхности теплообмена

«Площадь поверхности теплообмена определяется по формуле» [27]:

$$F = \frac{Q}{q} . \quad (86)$$

$$F = \frac{91320,76}{42507,039} = 15,148 \text{ м}^2.$$

Средний диаметр труб:

$$d_{\text{CP}} = \frac{d_{\text{H}} + d_{\text{BH}}}{2} . \quad (87)$$

$$d_{\text{CP}} = \frac{0,02 + 0,018}{2} = 0,02 \text{ м.}$$

Поверхность теплообмена [27]:

$$F = \pi \cdot d_{\text{CP}} \cdot n \cdot L . \quad (88)$$

$$F = 3,14 \cdot 0,02 \cdot 110 \cdot 3 = 20,724 \text{ м}^2 .$$

Запас площади поверхности теплообмена [27]:

$$\frac{20,724 - 15,148}{15,148} \cdot 100 \% = 36,81 \%, \text{ запас поверхности достаточен.}$$

На основании проведенных расчетов, в частности превышения разницы температур кожуха и труб более 20 °С, в качестве дополнительного теплообменника применим аппарат с U-образным трубным пучком типа ТУ.

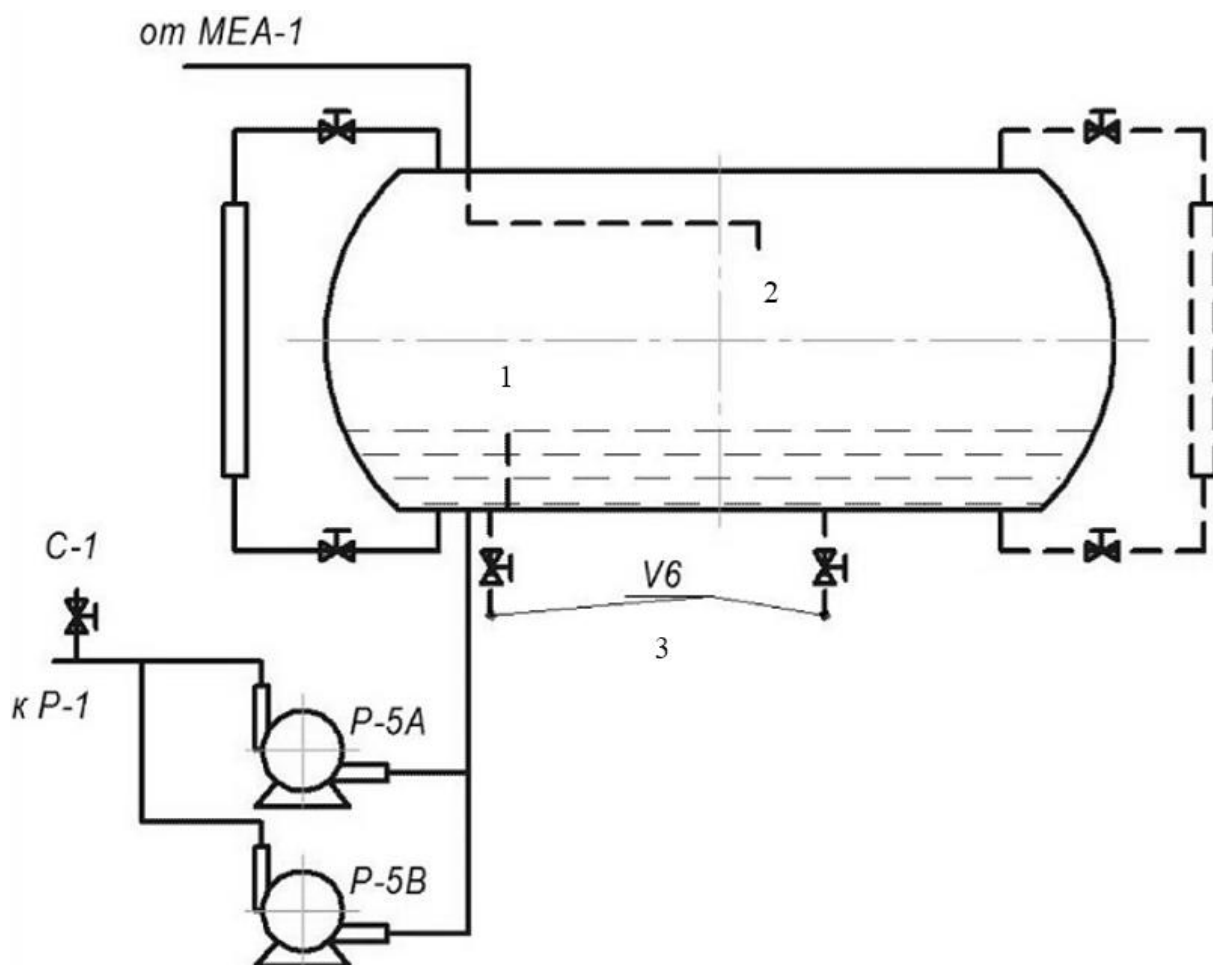
Из каталога «Аппараты теплообменные кожухотрубчатые с неподвижными трубными решетками и кожухотрубчатые с температурным компенсатором на кожухе» [39], проведем подбор теплообменного аппарата вертикального типа – **426ТУВ-2,5-2,5-М8/20-3-1**, с характеристиками, представленными ранее в таблице 18.

2.6 Модернизация сборника V-1 узла дистилляции среднего давления

Для обеспечения безаварийной, бесперебойной работы проблемного узла дистилляции среднего давления - сборника V-1 (см. п. 1.7.1), предлагается следующие конструктивные решения (рисунок 14):

- В сборнике V-1 сделать отстойную зону, для этого установить перегородку. Через перегородку на всас Р-5 насосов будет переливаться NH_3 .
- Подачу NH_3 с промывной колонны С-1 производить над отстойной зоной для этого нарастить трубопровод.

– Для периодического сброса УАС предусмотреть дренаж с нижней точки отстойной зоны сборника V-1 в V-6.



1 – перегородка; 2 – удлиненный трубопровод; 3 – дренаж

Рисунок 14 – Сборник V-1 узла дистилляции среднего давления

В настоящее время простои производства, в связи с отказом Р-5 насосов происходят с различной периодичностью (зависящей от режимов работы агрегата), что приведет к ощутимым материальным и временным затратам. Модернизация сборника V-1 узла дистилляции среднего давления, позволит наряду с модернизацией предложенных агрегатов узла синтеза существенно повысить производительность всей технологической цепи при производстве карбамида на ТоАЗ.

Выводы по разделу 2

Согласно проведенного во втором разделе анализа действующего реактора синтеза карбамида, были определены оптимальные значения температуры и давления протекания процесса синтеза, способствующие его максимальной производительности. Был произведен прочностной расчет существующего реактора, удовлетворяющий требованиям его работы при повышенном расчетном давлении. С целью охлаждения дополнительного количества CO_2 подаваемого в реактор, произведен расчет и подбор вспомогательного теплообменника и предложен проект модернизация сборника узла дистилляции среднего давления, позволяющей наряду с совершенствованием технологических параметров узла синтеза существенно снизить потери производительности всей технологической цепи при производстве карбамида. Предложенные технологические и конструктивные решения, согласно проведенных в разделе расчетов, позволят увеличить производительность всей технологической цепи по выпуску карбамида на 83 т/сутки.

Заключение

На основании проведенного в работе анализа термодинамики, кинетики и гидродинамики действующего реактора синтеза карбамида, были определены основные технологические параметры, а именно оптимальные значения температуры (170 °С) и давления (20 МПа) протекания процесса синтеза, способствующие максимальной производительности реактора.

Проведенный, на основании предложенных оптимальных технологических параметров, расчеты материального и теплового баланса процесса синтеза карбамида, показали приемлемые значения отклонений, составляющие 0,29 % и 4,62 % соответственно.

На основании предложенного в работе оптимального значения давления протекания реакции, был произведен прочностной расчет существующего реактора, удовлетворяющий требованиям его работы при повышенном расчетном давлении – 22 МПа.

Для охлаждения дополнительного количества CO_2 подаваемого в реактор, в работе был произведен конструкторско-технологический расчет и подбор вспомогательного теплообменника, для интеграции его в существующую технологическую схему синтеза карбамида.

В работе предложен проект модернизация сборника V-1 узла дистилляции среднего давления, позволяющей наряду с совершенствованием технологических параметров узла синтеза снизить потери производительности всей технологической цепи при производстве карбамида на ТоАЗ (до 520 т/сутки), за счет повышения надежности и сокращения временных затрат на аварийную остановку.

Совокупность предложенных технологических и конструктивных решений, согласно приведенных в работе расчетных данных, позволит увеличить производительность технологической цепи по выпуску карбамида с 1391 до 1474 т/сутки, снизив затраты энерго- и ресурсозатраты на получение 1 т карбамида.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Ануфриенко, А.Л. Процессы и аппараты химической технологии. Массообменные процессы : учебное пособие / А.Л. Ануфриенко, В.С. Калекин. – Омск : ОмГТУ, 2017. – 105 с. – ISBN 978-5-8149-2378-3. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/149055> (дата обращения: 29.04.2022).1
2. Баранов, Д.А. Процессы и аппараты химической технологии : учебное пособие / Д.А. Баранов. – 3-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2020. – 408 с. – ISBN 978-5-8114-4984-2. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/130186> (дата обращения: 05.05.2022).2
3. Белозерова, О.В. Химия нефти и газа : учебное пособие / О.В. Белозерова. – Иркутск : ИРНИТУ, 2019. – 126 с. – ISBN 978-5-8038-1416-0. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/216995> (дата обращения: 29.03.2022).3
4. Вязьмин, А.В. Расчеты химико-технологических процессов: теория и практика : учебно-методическое пособие / А.В. Вязьмин, Ю.Г. Пикулин. – Москва : РТУ МИРЭА, 2019. – 77 с. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/171501> (дата обращения: 13.04.2022).5
5. Гужель, Ю.А. Процессы и аппараты химической технологии. Ч. 3. Массообменные процессы и аппараты : учебное пособие для СПО / Ю.А. Гужель. – Саратов : Профобразование, 2021. – 144 с. – ISBN 978-5-4488-1148-7 (ч. 3), 978-5-4488-1167-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/105154.html> (дата обращения: 10.04.2022).6
6. ГОСТ 2081-2010 Карбамид. Технические условия [Текст]. – Взамен ГОСТ 2081-92; Введ. с 01.03.2011. – Москва: Стандартинформ, 2020. – 19 с.7

7. ГОСТ 14249-89 Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность [Текст]. – Взамен ГОСТ 14249-80; Введ. с 01.01.1990. – Москва: Стандартиформ, 2008. – 53 с.8

8. ГОСТ 22161-76. Машины, механизмы, паровые котлы, сосуды и аппараты судовые. Нормы и правила гидравлических и воздушных испытаний. [Текст]. – Переизд. Март 1986 с изм. 1,2,3,4. – Взамен ГОСТ 1999-60, ГОСТ 2029-70, ГОСТ 7718-55 кроме двигателей внутреннего сгорания ; введ. 01.01.78. – М : Изд-во стандартов, 1986. – 16 с. 9

9. ГОСТ 25822-83 (СТ СЭВ 3649-82) Сосуды и аппараты. Аппараты воздушного охлаждения. Нормы и методы расчета на прочность [Текст]. – Введ. 01.01.84. – М : Изд-во стандартов, 1983. – 19 с. 10

10. ГОСТ 26303-84 (СТ СЭВ 4350-83). Сосуды и аппараты. высокого давления. Шпильки. Методы расчета на прочность [Текст]. – Введ. 01.07.85. – М : Изд-во стандартов, 1985. – 10 с. 11

11. ГОСТ 25859-83 (СТ СЭВ 3648-82), Сосуды и аппараты стальные. Нормы и методы расчета на прочность при малоцикловых нагрузках [Текст]. – Введ. с 01.07.1984. – М : Изд-во стандартов, 2008. – 30 с. 12

12. Громов, П.Б. Процессы и аппараты химической технологии. Краткий курс : учебное пособие / П.Б. Громов. – Мурманск : МГТУ, 2017. – 222 с. – ISBN 978-5-86185-924-0. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/142674> (дата обращения: 29.04.2022).13

13. Дюкова, И.Н. Термодинамический цикл теплофикационной паросиловой установки : учебное пособие / И.Н. Дюкова. – Санкт-Петербург : СПбГЛТУ, 2018. – 80 с. – ISBN 978-5-9239-1040-7. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/111125> (дата обращения: 13.04.2022). 14

14. Золотоносов, Я.Д. Трубчатые теплообменники. Моделирование, расчет : монография / Я.Д. Золотоносов, А.Г. Багоутдинова, А.Я. Золотоносов. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 272 с. – ISBN 978-5-8114-3411-4. – Текст :

электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/213233> (дата обращения: 29.03.2022). 15

15. Исляйкин, М.К. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Материальные расчеты, термодинамика, кинетика и катализ органических реакций : учебное пособие / М.К. Исляйкин. – Иваново : ИГХТУ, 2018. – 137 с. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/127515> (дата обращения: 11.05.2022).16

16. Корытцева, А.К. Химические реакторы. Введение в теорию и практику : учебное пособие / А.К. Корытцева, В.И. Петьков. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 112 с. – ISBN 978-5-8114-3501-2. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/206207> (дата обращения: 10.04.2022).17

17. Классификация и конструкция реакторов, применяемых в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности : учебно-методическое пособие / Х.Х. Ахмадова, Ж.Т. Хадисова, Э.У. Идрисова [и др.]. – Грозный : ГГНТУ, 2021. – 208 с. – ISBN 978-5-6047711-4-3. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/222851> (дата обращения: 02.03.2022).18

18. Козадерова, О.А. Расчеты материальных и тепловых балансов в технологии минеральных удобрений : учебное пособие / О.А. Козадерова, С.И. Нифталиев. – Воронеж : ВГУИТ, 2018. – 55 с. – ISBN 978-5-00032-318-2. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/106901> (дата обращения: 13.04.2022).19

19. Некрасов, Д.А. Тепловые процессы. Теплопроводность материалов : учебное пособие / Д.А. Некрасов, Н.С. Захаров. – Москва : РТУ МИРЭА, 2021. – 70 с. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/226595> (дата обращения: 29.03.2022).22

20. Орлов, Ю.Н. Процессы и аппараты в химической технологии и биотехнологии: практикум : учебное пособие / Ю.Н. Орлов. – Тольятти : ТГУ, 2021. – 94 с. – ISBN 978-5-8259-1514-2. – Текст : электронный // Лань :

электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/172629> (дата обращения: 11.05.2022).23

21. Павлов, К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. – Л.: Химия, 1987, – 576 с. 24

22. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки : учебник / В.М. Потехин, В.В. Потехин. – 3-е изд., испр. и доп. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 896 с. – ISBN 978-5-8114-1662-2. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/211751> (дата обращения: 13.04.2022).25

23. ПОСТОЯННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ производства карбамида мощностью 960 тыс. тонн в год поставки фирмы «Снампрожетти» (Италия) / ПАО «Тольяттиазот», 1999 г. – 402 с. 26

24. ПОСТОЯННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ производства карбамида мощностью 960 тыс. тонн в год поставки фирмы «Снампрожетти» (Италия) / ПАО «Тольяттиазот», 1999 г. Прил. 1 – материальный баланс.27

25. Попов, Ю.В. Химические реакторы (теория химических процессов и расчет реакторов) : учебное пособие / Ю.В. Попов, Т.К. Корчагина, В.С. Лобасенко. – 2-е изд., перераб. и доп. — Волгоград : ВолгГТУ, 2017. – 240 с. – ISBN 978-5-9948-2027-8. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/157211> (дата обращения: 11.05.2022).28

26. Разинов, А.И. Процессы и аппараты химической технологии / А.И. Разинов, А.В. Клинов, Г.С. Дьяконов. – 3-е изд., испр. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 688 с. – ISBN 978-5-507-44090-0. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/214823> (дата обращения: 05.05.2022).29

27. Расчет и проектирование теплообменников : учебное пособие для вузов / А.Н. Остриков, И.Н. Болгова, Е.Ю. Желтоухова [и др.] ; Под редакцией

профессора А. Н. Острикова. – 2-е изд., испр. и доп. – Санкт-Петербург : Лань, 2021. – 372 с. – ISBN 978-5-8114-7769-2. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/180777> (дата обращения: 02.03.2022).30

28. Расчет основных процессов и аппаратов химической технологии : учебное пособие / О.П. Банных, Е.И. Борисова, В.А. Константинов [и др.]. – Санкт-Петербург : НИУ ИТМО, 2017. – 82 с. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/110440> (дата обращения: 13.05.2022).31

29. Романков, П.Г. Массообменные процессы химической технологии : учебное пособие / П.Г. Романков, В.Ф. Фролов, О.М. Флисюк. – Санкт-Петербург : ХИМИЗДАТ, 2020. – 440 с. – ISBN 978-5-93808-289-2. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/67361.html> (дата обращения: 13.04.2022).32

30. РД 26-15-88. Нормы и методы расчета на прочность и герметичность фланцевых соединений. [Текст]. – Взамен ОСТ 26-373-78, ОСТ 26-01-396-78, ОСТ 26-01-54-77; Введ. с 07.01.1989. – Москва: ВНИИНефтеМаш, 1988. – 72 с.33

31. РД 26-14-88. Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. Элементы теплообменных аппаратов. [Текст]. – Взамен ОСТ 26-1185-81; Введ. с 07.01.1989. – Москва: ВНИИНефтеМаш, 1988. – 68 с.34

32. Соловьева, Е.Б. Методы расчета процессов массо- и теплообмена : учебно-методическое пособие / Е.Б. Соловьева, А.А. Малышева. – Москва : МИСИ-МГСУ, ЭБС АСВ, 2020. – 42 с. – ISBN 978-5-7264-2138-4. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/99739.html> (дата обращения: 29.04.2022). 35

33. Сахин, В.В. Теплообмен при фазовых превращениях теплоносителей (теплопередача) : учебное пособие / В.В. Сахин. – Санкт-Петербург : БГТУ «Военмех» им. Д.Ф. Устинова, 2018. – 123 с. – ISBN 978-5-906920-95-9. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/122089> (дата обращения: 29.04.2022).36

34. Семакина, О.К. Технология химического машиностроения : учебное пособие / О.К. Семакина. – Томск : ТПУ, 2017. – 144 с. – ISBN 978-5-4387-0766-0. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/106771> (дата обращения: 14.04.2022).37

35. Теоретические основы теплотехники : методические указания / составители Е.Е. Корочкина [и др.] ; под редакцией Т.Е. Созиновой. – Иваново : ИГЭУ, 2020. – 40 с. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/183947> (дата обращения: 13.04.2022).39

36. Теплообмен: теория и практика : учебник / В.В. Карнаух, А.Б. Бирюков, С.И. Гинкул [и др.]. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 332 с. – ISBN 978-5-9729-0702-1. — Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114977.html> (дата обращения: 29.03.2022). 40

37. Технология основного органического и нефтехимического синтеза : учебное пособие : в 3 частях / Р.Б. Султанова, Р.Р. Рахматуллин, В.М. Бабаев, В.Ф. Николаев. – Казань : КНИТУ, [б. г.]. – Часть 3 – 2017. – 128 с. – ISBN 978-5-7882-1609-6. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/102106> (дата обращения: 02.03.2022).41

38. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Определение констант ионизации органических соединений и констант скорости химических реакций : учебное пособие / А.С. Косицына, П.О. Краснов, А.А. Кукушкин, М.С. Товбис. – Красноярск : СибГУ им. академика М.Ф. Решетнёва, 2018. – 80 с. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/147470> (дата обращения: 13.04.2022).42

39. ТУ 3612-024-00220302-02. Аппараты теплообменные кожухотрубчатые с неподвижными трубными решетками и кожухотрубчатые с температурным компенсатором на кожухе. [Текст]. – Взамен ТУ 26-02-925-

81, ТУ 26-02-1090-88 ; Введ. с 01.01.2003. – Москва: ВНИИНефтеМаш, 2002. – 112 с.43

40. Химические реакторы : учебное пособие / В.Ю. Долуда, А.В. Быков, М.Е. Григорьев [и др.]. – Тверь : ТвГТУ, 2019. – 160 с. – ISBN 978-5-7995-1061-9. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/171336> (дата обращения: 29.04.2022).46

41. Bornhorst, M. Advances and challenges of ammonia delivery by urea-water sprays in SCR systems / M. Bornhorst, O. Deutschmann // Progress in Energy and Combustion Science. – 87 (2021) 100949 – P. 1-36.4

42. Carmen Llena. The application of casein phosphopeptide and amorphous calcium phosphate with fluoride (CPP-ACPF) for restoring mineral loss after dental bleaching with hydrogen or carbamide peroxide: An in vitro study / Llena Carmen [et al.] // Annals of Anatomy-Anatomischer Anzeiger. – Volume 225, September 2019, Pages 48-53.20

43. Fadi, A. Effect of carbamide peroxide bleaching on enamel characteristics and susceptibility to further discoloration / A. Fadi [et al.] // The Journal of Prosthetic Dentistry. – Volume 121, Issue 2, February 2019, Pages 340-346.45

44. Lieber C, Koch R, Bauer H-J. Microscopic Imaging Spray Diagnostics under High Temperature Conditions: Application to Urea–Water Sprays. Applied Sciences 2019;9(20):4403.21

45. Sarma, P. Adoption and impact of super granulated urea (guti urea) technology on farm productivity in Bangladesh: A Heckman two-stage model approach / P. Sarma // Environmental Challenges. – Volume 5, December 2021, 100228.38

46. Tengfei Lyu. Hybrid rice yield response to potted-seedling machine transplanting and slow-release nitrogen fertilizer application combined with urea topdressing / Lyu Tengfei [et al.] // The Crop Journal. – Volume 9, Issue 4, August 2021, Pages 915-923. 44