

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 ресурсосбережения»

(наименование)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Оптимизация проведения аналитического контроля объединённого производства
карбамида и меламина

Обучающийся

И.А. Лапшина

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

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

Тольятти 2022

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1 Литературный обзор в области использования технологий производств карбамида и меламина на ПАО «Тольяттиазот». Схема интеграции производства карбамида и меламина	8
1.1 Описание технологии производства карбамида на ПАО «Тольяттиазот»	8
1.1.1 Метод получения.....	10
1.1.2 Описание технологической схемы производства карбамида.....	10
1.2 Интеграция производства карбамида с производством меламина	13
1.3 Общая характеристика производства меламина.....	17
1.3.1 Краткое описание принципиальной технологической схемы производства меламина	18
Глава 2 Оптимизация аналитического контроля объединенного производства карбамида и меламина	27
2.1 Недостатки аналитического контроля производства карбамида ПАО «ТОАЗ» и возможные пути их оптимизации	27
2.2 Экспериментальное определения карбамида и меламина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	52
2.2.1 Определение меламина методом ВЭЖХ	53
2.2.2 Проведение метрологической оценки метода.....	56
2.2.3 Определение параметров валидации методики	58
2.2.4 Определение карбамида методом ВЭЖХ.....	60
Заключение	65
Список используемой литературы	67

Введение

Актуальность и научная значимость настоящего исследования:

Карбамид (мочевина), в настоящее время, является высоколиквидным продуктом. Среди азотных минеральных удобрений карбамид занимает первое место, так как главным компонентом мочевины является азот – 46,2%. Это самое концентрированное азотное минеральное удобрение. В связи, с чем произошли изменения структуры мирового рынка азотных удобрений, уменьшился спрос на такие азотные удобрения, как аммиак и аммиачная селитра и увеличилось потребление карбамида.

Повышенный спрос на карбамид обусловлен так же увеличением промышленного применения данного продукта. «Помимо традиционных направлений использования в химической промышленности для получения меламина (и его производных), карбамидо-формальдегидных смол, гербицидов, в фармацевтической промышленности и в медицине, очистке нефтепродуктов, изготовлении порофоров, пленок и мембран в последние годы очень активно развивается направление использования растворов карбамида для очистки от NO_x отходящих газов на тепловых электростанциях, мусоросжигательных заводах и в особенно больших количествах – для очистки выхлопов дизельных двигателей транспортных средств» [27].

В настоящее время предлагаются к реализации различные способы получения приллированного или гранулированного карбамида с различными технологическими схемами и условиями проведения синтеза (соотношение исходного сырья, давление, температура и т.д.) и методами переработки и возвращения в цикл побочных продуктов реакции.

В Самарской области одним из лидеров в производстве карбамида является ПАО «Тольяттиазот». На ПАО «ТООАЗ» на данный момент имеются два действующих крупнотоннажных агрегата по производству карбамида и в перспективе пуск третьего агрегата в 2023 г.

Большое внимание на данном предприятии уделяется качеству карбамида. Так как, данный продукт гигроскопичен, существуют проблемы в его хранении и транспортировки до покупателей. Также основным недостатком производства карбамида на ПАО «ТООЗ» является недостаточная оснащённость технологического процесса типовыми средствами контроля и управления, например, нет автоматического контроля мольного соотношения компонентов смеси в реакторе. Концентрацию же реагентов необходимо идеально контролировать в узком диапазоне, чтобы достичь оптимального качества и максимального выхода продукта.

Для решения существующих проблем необходимо дооснащение технологического процесса минимально необходимым количеством измерителей параметров жидких и газообразных сред и разработка производственного оборудования.

Техническая возможность ПАО «Тольяттиазот» позволяет рассмотреть интеграцию уже имеющегося производства карбамида с производством меламина. И реализовать проект, который был разработан ТИАП и ОАО НИИК в 2010г - «Техническое перевооружение производства карбамида с организацией производства меламина в ОАО «Тольяттиазот»».

В связи с возможностью создания объединенного производства и запуском новой линии производства карбамида актуально модифицирование существующей схемы аналитического контроля производства карбамида и разработка метода анализа меламина.

Объект исследования: производство карбамида ПАО «Тольяттиазот».

Предмет исследования: технологический поток плава карбамида, отходящие газы установки производства карбамида, готовая продукция карбамида и меламина.

Цель исследования: оптимизация аналитического контроля объединенного производства карбамида и меламина на ПАО «Тольяттиазот».

Гипотеза исследования: предлагаемая оптимизация схемы аналитического контроля производства карбамида и меламина позволит

повысить точность и экспрессность анализа, сокращая (исключая) процедуры пробоотбора и передачи образцов в лаборатории для последующего анализа. Способствует внедрению в аналитический контроль современных методов физико-химического исследования и обеспечит непрерывный мониторинг технологического процесса, что позволит улучшить качество выпускаемой продукции.

Для реализации поставленной цели нами были рассмотрены следующие задачи:

- изучить особенности технологической схемы производства карбамида и меламин.
- рассмотреть особенности технологической схемы интеграции данных производств;
- изучить график аналитического контроля, внутренние методики производства карбамида ПАО «Тольяттиазот», выявить их недостатки;
- предложить альтернативные, более современные, точные и экономичные методы анализа;
- ознакомиться с методами аналитического контроля готовой продукции карбамида и меламина;
- разработать методики анализа меламина и карбамида методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Теоретико-методологическую основу исследования составили научные труды и изобретения отечественных и зарубежных ученых: Ю.А. Сергеева, Н.М. Кузнецова, А.В. Чиркова, М., Бертини Паоло, Ди-Карло Габриэле, Мухамбетказина Е.С., Захарычев В.В., Марцынкевич А.М. и другие.

Базовыми для настоящего исследования явились также: работа Луки Руньоне «Способ оперативного количественного анализа потока в промышленной установке синтеза мочевины», работа Черроне К., Карлесси Л., Серраферо А., Виола Ф. «Система и способ анализа отходящего газа установки для получения мочевины».

Методы исследования: литературный и патентный поиск, проведение сравнительного анализа технологий производств карбамида и меламина, выявление недостатков графика аналитического контроля производства карбамида, его оптимизация с использованием современного измерительного оборудования. Рассмотрена интеграция производства карбамида с производством меламина. Показана возможность аналитического контроля карбамида и меламина методом ВЭЖХ в гидрофильном режиме с использованием амино-фазы.

Опытно-экспериментальная база исследования: экспериментальные данные для разработки методики были наработаны в ходе проведения анализа карбамида и меламина методом ВЭЖХ на базе ТГУ.

Научная новизна исследования: впервые разработана методика анализа карбамида методом гидрофильной ВЭЖХ и последовательно рассмотрена оптимизация технологического процесса производства карбамида за счет внедрения дистанционных, автоматических, более точных и современных датчиков по контролю содержания мочевины и реагентов (аммиак и двуокись углерода) в плаве карбамида и датчиков по контролю содержания горючих веществ в составе отходящих газов.

Теоретическая значимость исследования заключается в развитии положений метода гидрофильной хроматографии на примере нового объекта исследования.

Практическая значимость исследования: разработанные методики определения меламина и карбамида, а также предложения по внедрению дистанционного, постоянного контроля мольного соотношения мочевины и реагентов в реакторе и стадиях дистилляции могут быть рекомендованы в аналитический контроль производства карбамида и меламина, что улучшит качество готовой продукции и сократит время, затраченное на анализ.

Достоверность и обоснованность результатов исследования обеспечена применением современных физико-химических методов и подтверждается

лабораторным анализом меламина и карбамида методом высокоэффективной жидкостной хроматографии и расчетом параметров валидации методики.

Личное участие автора заключается в постановке цели и задач, выполнении патентного и литературного поиска материала, на основе которого написана магистерская диссертация. Обсуждаемые результаты анализов методом ВЭЖХ на приборе Agilent 1200 на определение количественного и качественного состава меламина и карбамида получены автором самостоятельно. Автором проведен и расчет параметров валидации.

Апробация и внедрение результатов работы: результаты доложены на XXV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), (г. Нижний Новгород, 2022).

На защиту выносятся:

- предложения по оптимизации аналитического контроля промежуточных продуктов и отходящих газов производства карбамида;
- методики анализа готовой продукции карбамида и меламина методом ВЭЖХ.

Структура магистерской диссертации. Работа состоит из введения, 2 глав, заключения, содержит 15 рисунков, 4 таблицы, список используемой литературы (30 источников). Основной текст работы изложен на 70 страницах.

Глава 1 Литературный обзор в области использования технологий производств карбамида и меламина на ПАО «Тольяттиазот».

Схема интеграции производства карбамида и меламина

1.1 Описание технологии производства карбамида на ПАО «Тольяттиазот»

«Карбамид ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) впервые синтезировал Ф. Велер в 1828г из цианата аммония – первый синтез продукта животного происхождения из неорганического вещества» [7].

«В основе современного синтеза карбамида из газового сырья лежат работы известного ученого Базарова А.И.. Он предложил получать мочевины из двуокси углерода и аммиака» [7].

В настоящее время на мировом рынке азотных удобрений карбамид является высоколиквидным продуктом, который получил широкое применение из-за высокого содержания азота. Таким образом, карбамид – это самое концентрированное азотное удобрение. «Мировые мощности по производству мочевины достигли примерно 200 млн. тонн в год и продолжают расти» [7].

Одним из крупнейших производителей минеральных азотных удобрений в Российской Федерации является ПАО «Тольяттиазот».

Производство карбамида ПАО «Тольяттиазот» представлено двумя однотипными агрегатами с суточной выработкой каждого около 1440 тонн (в зависимости от времени года: зимний период около 1440 т в сутки, летний период 1300-1350т в сутки). Первый агрегат производства карбамида был введен в эксплуатацию в декабре 1979 года, второй агрегат – в сентябре 1980 года.

«Полное наименование производства: производства карбамида мощностью 960 тыс. тонн в год поставки фирмы «Снампрожетти», Италия» [23].

«В состав производства входят также две парокотельные установки (№21 и №24), пар которых используется для приводов паровых турбин части машинного оборудования, и установка химводоподготовки для получения питательной воды системы парообразования» [23].

«Для охлаждения технологических потоков предусмотрены системы охлаждающей оборотной воды и аппараты воздушного охлаждения (установки №41 и №44)» [23].

«Снабжение производства технологическим воздухом производится из общезаводской сети или от установки компримирования воздуха, имеющейся в производстве» [23].

«Для обеспечения воздухом КИП предусмотрены две установки (№ 81) осушки технологического воздуха» [23].

«Для обеспечения взрывобезопасности предусмотрено сжатие азота компрессорами 11/14-К-2 А/В до давления дистилляции II ступени» [23]. Технический азот в цех 08К поступает из цеха № 16, а в цех № 16 поступает с предприятия «КуйбышевАзот», который является поставщиком данного сырья.

«Выброс газов, поступающих от предохранительных клапанов и инертов, сбрасываемых из системы дистилляции и очистки сточных вод, осуществляется через две свечи 11/14 – МЕ- 14,15» [23].

ЦПУ (центральный пункт управления) оснащен компьютерной техникой, за каждым узлом (стадией) закреплен оператор, который ведет технологический режим. Таким образом, с ЦПУ осуществляется управление основными стадиями производства.

«Возникновение аварийных ситуаций предупреждается системами сигнализации, блокировок и защиты» [23].

«Основное оборудование производства (в том числе компрессор углекислого газа (CO₂)) установлено без резерва и рассчитано на работу в течение всего периода между капитальными (остановочными) ремонтами» [23].

1.1.1 Метод получения

«Карбамид получается путем синтеза из газообразной двуокиси углерода и жидкого аммиака при температуре 180-189°C и давлении 14-16 МПа с последующей трехступенчатой дистилляцией плава (с полным рециклом непрореагировавших NH_3 и CO_2) и двухступенчатой вакуум – выпаркой раствора карбамида. Гранулирование карбамида осуществляется в грануляционной башне в потоке восходящего воздуха. Окончательное охлаждение гранул до температуры отгрузки происходит в аппарате «кипящего слоя» или аэроохладителе» [20].

1.1.2 Описание технологической схемы производства карбамида

Технологическая схема производства карбамида показана на рисунке 1.

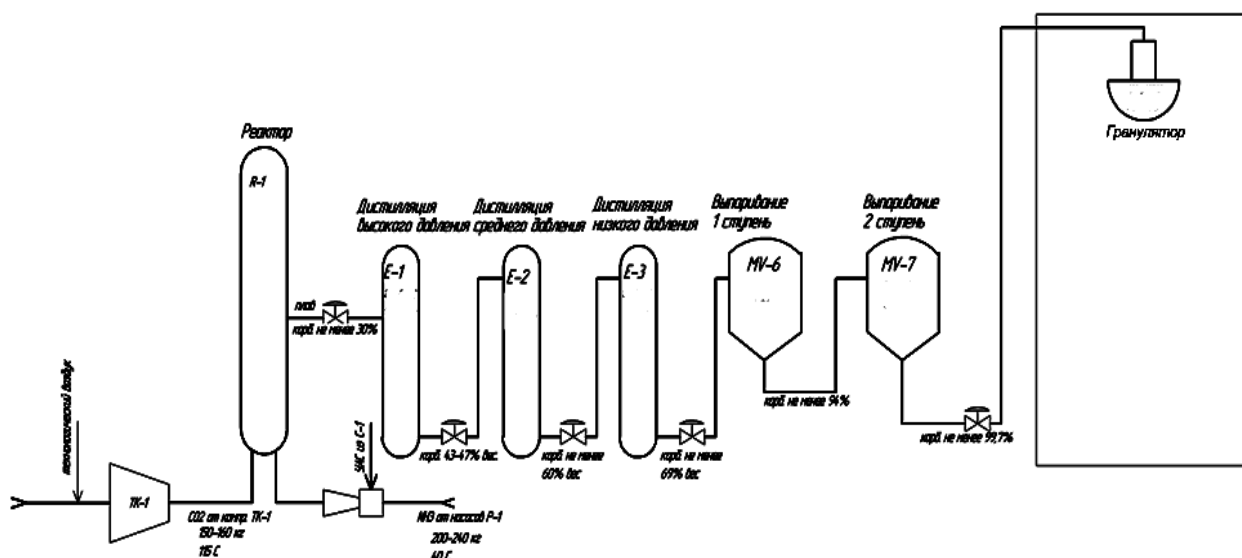
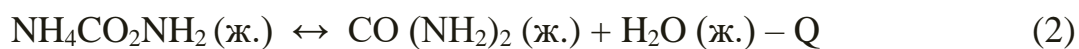
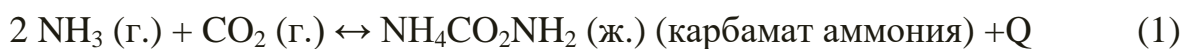


Рисунок 1- Принципиальная технологическая схема производства карбамида процесса Snamprogetti (Снампрожетти)

Углекислый газ и жидкий аммиак поступают в реактор. Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, футерованный изнутри молибденистой нержавеющей сталью, снабжен двенадцатью сетчатыми тарелками для перемешивания реакционной смеси, с достаточным временем пребывания для медленной эндотермической реакции конверсии

карбамата в карбамид [28]. При температуре 180-189 °С и давлении 14-16 МПа происходит синтез мочевины, по реакции Базарова А.И. (1)-(2):



В реакторе R-1 образуется плав с концентрацией карбамида не менее 30%, а также происходит выделение побочных газов: $\text{ NH}_3 = 30 - 34\%$ и $\text{ CO}_2 = 14-17\%$;

«Данная реакционная смесь из реактора с температурой 180-189°С поступает в верхнюю часть отпарной колонны E-1 (первой ступени дистилляции). Отпарная колонна представляет собой вертикальный кожухотрубный теплообменник пленочного типа. При стекании плава по трубкам за счет теплообмена и массообмена с восходящими газами происходит разложение карбамата аммония и отгонка CO_2 , NH_3 и $\text{ H}_2\text{O}$ » [23]. Протекание процесса происходит при температуре 200-204°С и давлении 130-150 кгс/см² [1].

Из отпарной колонны E-1 плав с концентрацией карбамида 43-47% и содержанием побочных газов: $\text{ NH}_3 = 23-25\%$ и CO_2 не более 7% поступает в отделение «дистилляции среднего давления» E-2. «Колонна дистилляции представляет собой вертикальный аппарат, состоящий из трех частей: верхняя - сепарирующая часть заполнена кольцами Рашига и имеет кольцевой распределитель раствора; подогреватель – расположенный в средней части, представляет собой вертикальный кожухотрубный теплообменник пленочного типа; нижняя часть – сборник раствора предназначенный для поддержания уровня в аппарате» [23]. Здесь плав дросселируется до давления 14-18 кгс/см² и при температуре 155-165°С происходит разложение карбамата аммония и отгонка CO_2 , NH_3 и паров $\text{ H}_2\text{O}$.

Из E-2 плав с концентрацией карбамида не менее 60% и содержанием побочных газов: NH_3 не более 7,5% и CO_2 не более 2% поступает в

отделение «дистилляции низкого давления Е-3, аналогичной по устройству и принципу работы колонне дистилляции среднего давления Е-2» [23]. «В Е-2 плав карбамида дросселируется до давления 2-4 кгс/см². При стекании раствора по трубкам и температуре 138-145°С за счет тепла пара 3,3 – 4,5 кгс/см², подаваемого в кожух подогревателя, и массообмена с восходящими газами происходит разложение остатков карбамата аммония и отгонка СО₂, NH₃ и паров Н₂О» [22].

«Плав с концентрацией карбамида не менее 69% и содержанием побочных газов: NH₃ не более 1,8% и СО₂ не более 0,5% поступает в испаритель I ступени выпарки, представляющий собой вертикальный кожухотрубный теплообменник» [23]. При температуре 122-138°С и давлении 0,3-0,5 А происходит разделение жидкой и газовой фазы, отгоняются пары воды и повышается концентрация карбамида в плаве до 95%. С такими параметрами плав карбамида поступает на вторую ступень выпарки, где при температуре 136-140°С и давлении 0,03-0,05 А (вакуум) отгоняются пары воды и повышается концентрация карбамида в плаве до 99% [1].

Далее насыщенный плав карбамида с температурой 134-140°С поступает в корзину гранулятора на гранбашню. Перед подачей плава в корзину гранулятора в него для увеличения прочности гранул закачивают антислеживающий концентрат КФК-85 [11].

За счет вращения корзины плав равномерно разбрызгивается по всему сечению грануляционной башни. Капли плава, падая в восходящем потоке воздуха, кристаллизуются в форме гранул размером 1-4 мм» [23]. Существует летняя и зимняя корзины гранулятора, отличающиеся размерами ячеек в корзине и применяемые в зависимости от времени года [1].

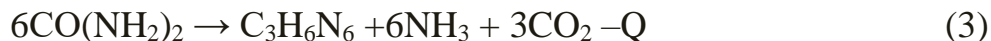
Дополнительное охлаждение гранул карбамида осуществляется специальными установками охлаждения «кипящего слоя» или аэроохладителя, через которые пропускают часть продукта [5]. «Установка охлаждения карбамида в кипящем слое обеспечивает снижение температуры

гранул карбамида с 60-70°C до 30-40°C за счет подачи воздуха в количестве 140-150 тыс. м³/ч» [23]. Количество потоков карбамида, пропускаемых через кипящий слой, определяется температурным режимом и временем года [5].

Далее продукт поступает на транспортер 51-МТ-1 затем на транспортер 51-МТ-2, 51-МТ-3 и складировается на склад приема готовой продукции, который может вместить до 45000 тонн карбамида или же полученный продукт поступает на транспортер 51-МТ-7 и отгружается в подвижные единицы.

1.2 Интеграция производства карбамида с производством меламина

Процесс получения меламина из карбамида описывается следующим суммарным уравнением реакции:



Как следует из общей реакции получения меламина из карбамида, для получения одного моля меламина необходимо 6 молей карбамида. При этом остальными продуктами реакции получения меламина являются аммиак и карбамид в следующем мольном соотношении: из 6 молей исходного карбамида образуется 1 моль меламина, 6 молей аммиака и 3 моля диоксида углерода. Согласно реакции получения карбамида, указанного количества аммиака и диоксида углерода хватает для получения 3 молей карбамида [27].

«Таким образом, логичным является стремление к интеграции производства карбамида и меламина с использованием образующихся аммиака и двуокиси углерода как сырья для производства карбамида» [27].

Схема интеграции производств карбамида и меламина представлена на рисунке 2.

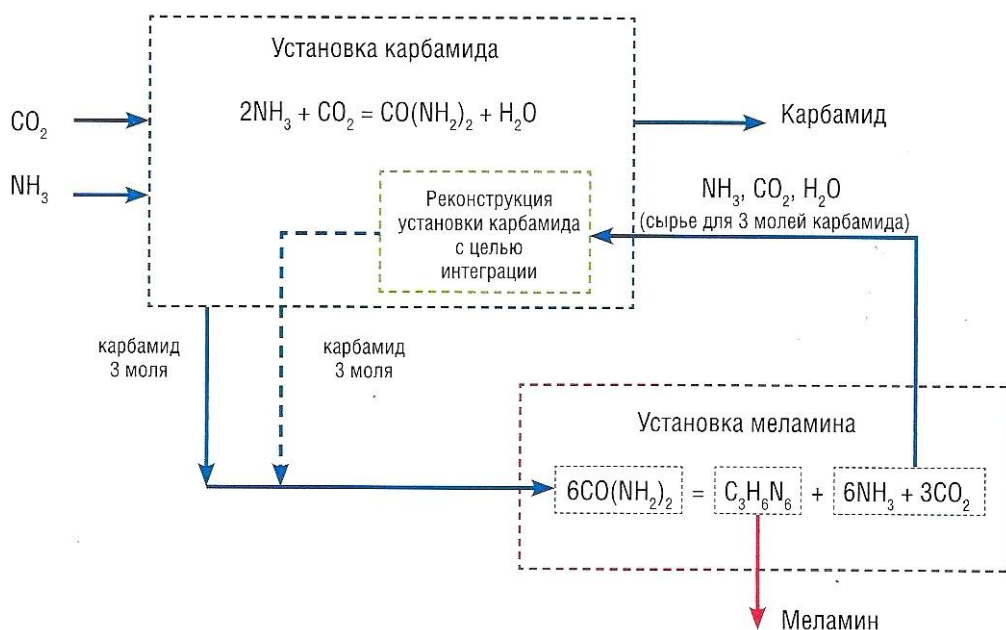


Рисунок 2 - Принципиальная схема интеграции производств карбамида и меламина

В настоящее время предлагают два способа получения меламина:

- технология производства меламина, основанная на пиролизе карбамида при высоком давлении без катализатора ($P=8-10$ МПа, $t=380-400^\circ\text{C}$);

- технология производства меламина, основанная на каталитическом пиролизе карбамида при низком давлении ($P=\text{до } 0,7$ МПа, $t=380-390^\circ\text{C}$) [12].

В 2010 году проектным отделом Тольяттиазот совместно с ОАО «НИИК», г. Дзержинск, был разработан проект двух агрегатов по производству меламина, мощностью 30 тысяч тонн в год. Данный проект был основан на способе получения меламина по технологии пиролиза карбамида при высоком давлении без катализатора. Предложение было основано на собственном пакете «ноу-хау» ОАО «НИИК», накопленном во время исследовательских и проектных работ, по научному сопровождению и совершенствованию технологии действующих промышленных установок.

Технология, предлагаемая ОАО «НИИК» под высоким давлением, имеет свои преимущества перед каталитическими технологиями. Основными преимуществами являются следующее:

- способы высокого давления не требуют применения катализаторов и при их использовании нет необходимости решения ряда проблем, связанных с подбором катализаторов, поддержанием их активности, возможным отравлением, закупкой в связи с потерей активности, измельчения и износа. Последнее обстоятельство может также явиться источником нерастворимых примесей в полученном продукте. Наконец, присутствие катализатора в реакторе неизбежно усложняет его конструкцию в связи с необходимостью равномерного распределения газообразного сырья по всему сечению катализатора (в неподвижном или псевдоожиженном слое);

- значительно меньше объемы реакционной аппаратуры;
- все процессы получения меламина из карбамида сопровождаются образованием большого количества стехиометрической смеси аммиака и двуокси углерода. Наиболее рациональным способом использования этих газов является их рециркуляция в процесс производства карбамида. Способы высокого давления создают наилучшие условия для такой рециркуляции: Смесь NH_3 и CO_2 может быть выделена из реакционной смеси при давлении 1,8-2,5 МПа и непосредственно путем конденсации-абсорбции превращена в концентрированный водный раствор УАС, который может быть подан в реактор синтеза карбамида. В каталитических способах низкого давления конденсация-абсорбция отходящих газов позволяет получить лишь разбавленные водные растворы УАС. Такой раствор не может быть подан в реактор синтеза карбамида, его необходимо предварительно подвергнуть ректификации под давлением с последующей абсорбцией – конденсацией газов ректификации для получения концентрированного раствора УАС;

– время выхода каталитической установки на рабочие параметры процесса и наработку качественного продукта составляет 5-8 суток, для процесса под давлением – 3-5 часов;

Из-за того, что при интеграции производства меламина и карбамида на установку мочевины поступают отходящие газы с установки меламина в виде УАС, увеличивается нагрузка на такие узлы, как синтез, рециркуляцию и дистилляцию производства карбамида [18].

А также на узел очистки сточных вод вследствие подачи на него технологического конденсата от узла концентрирования карбамида.

Технология получения меламина под высоким давлением характеризуется возможностью конденсации отходящих газов производства меламина под давлением с минимальным содержанием в них воды, что позволяет наилучшим образом интегрировать ее с производством карбамида [27].

На рисунке 3 изображен «укрупненный баланс интегрированных установок карбамида и меламина» [27].

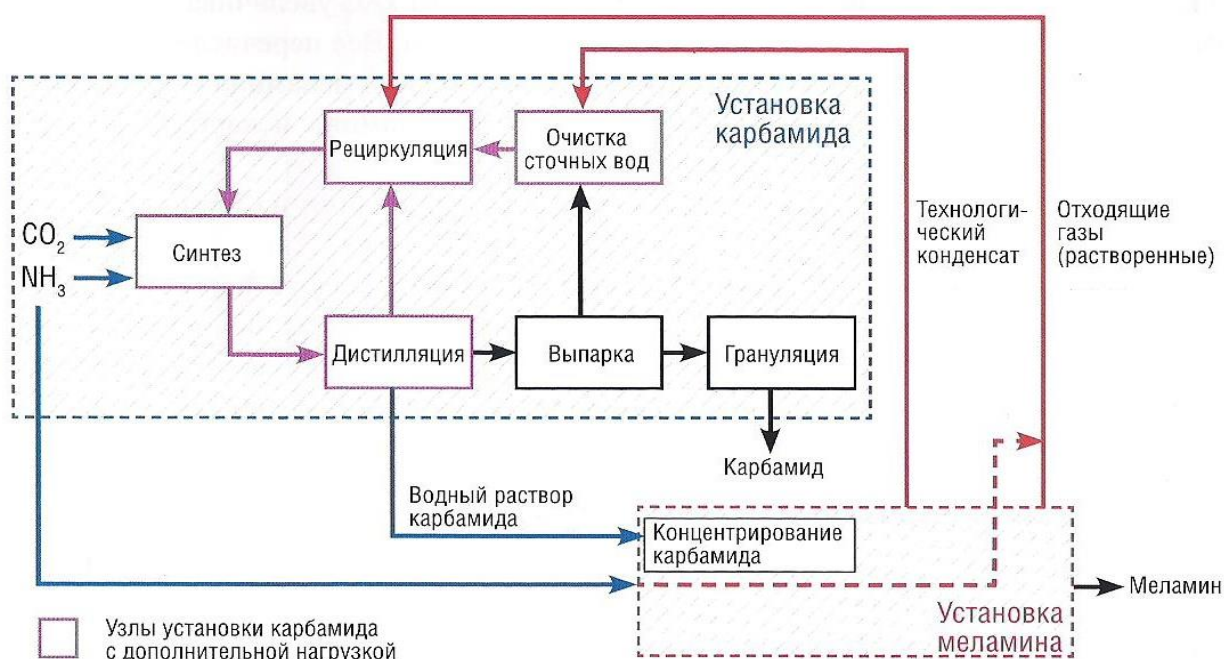
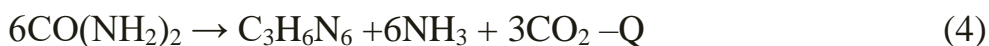


Рисунок 3 - Укрупненный баланс интегрированных установок карбамида и меламина

1.3 Общая характеристика производства меламина

Способ производства меламина по технологии ОАО «НИИК».

Процесс получения меламина из карбамида описывается следующим суммарным уравнением реакции 4:



Реакция протекает в избытке аммиака без катализатора под давлением 7-8МПа и температуре 380-390⁰С [14].

Производства меламина включает в себя следующие основные стадии технологического процесса:

- синтез меламина, включая подготовку и нагрев расплава нитрит-нитратной смеси, используемой на стадии синтеза в качестве теплоносителя (подогрев этого расплава осуществляется в специальной печи за счет тепла сжигания природного газа);
- дросселирование реакционной массы и охлаждение с отделением аммиака и двуокиси углерода;
- отгонка аммиака и двуокиси углерода из раствора меламина, очистка раствора меламина на активном угле;
- абсорбция отогнанных аммиака и двуокиси углерода, с получением раствора углеаммониевых солей, возвращаемого на стадию растворения реакционной массы;
- кристаллизация меламина из раствора в вакуум-кристаллизаторе непрерывного действия;
- фильтрация суспензии меламина на центрифуге;
- сушка меламина воздухом в трубе-сушилке с очисткой воздуха от пыли;
- упаковка готового продукта в мешки и складирования;
- очистка сточных вод производства меламина [14].

Блок-схема производства меламина представлена на рисунки 4.

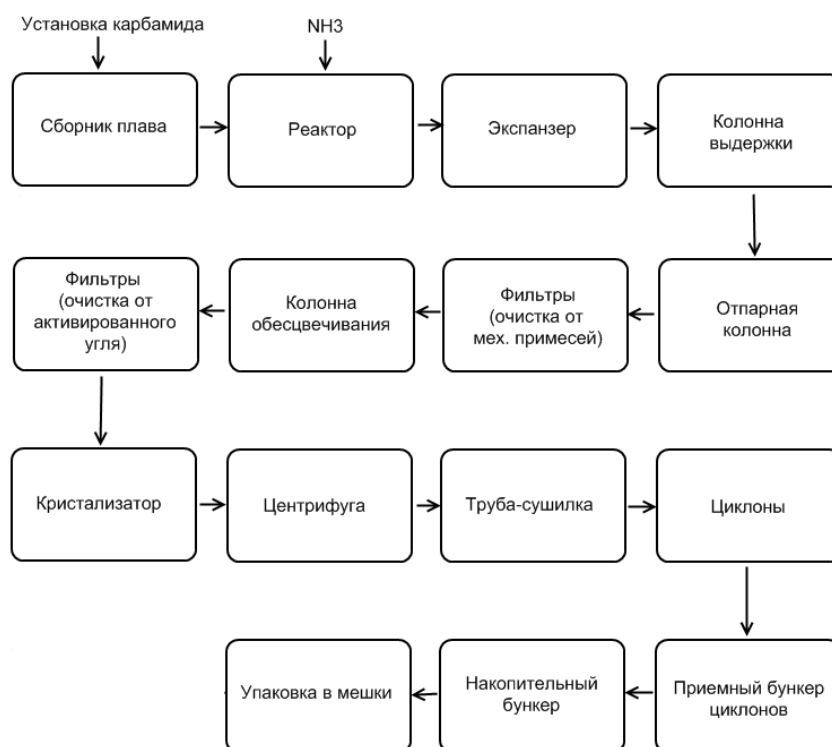


Рисунок 4 - Блок-схема производства меламина

1.3.1 Краткое описание принципиальной технологической схемы производства меламина

Раствор карбамид концентрации 72% масс. из производства карбамида через специальные фильтры для очистки от примесей масла поступает в напорный бак, откуда поступает в испаритель I степени выпарки, работающей при температуре 115-130⁰С и остаточном давлении до 230-300мм.рт.ст.

Из испарителя парожидкостная смесь поступает в сепаратор. Соковый пар, содержащий в своем составе NH₃ и CO₂ из сепаратора поступает в конденсатор, после которого поступает в сборник конденсата далее конденсат сокового пара по переливу поступает в специальную емкость откуда насосом подается в цех карбамида. И вновь идет на производство мочевины.

Раствор карбамида после I ступени выпарки с концентрацией 85-90% масс. поступает в испаритель II ступени выпарки, работающий при температуре 136-140⁰С и остаточном давлении 10-50 мм.рт.ст., где упаривается до остаточного содержания воды в плаве 0,6% масс.

Парожидкостная смесь после испарителя поступает в сепаратор, откуда соковый пар поступает в конденсатор. Из конденсатора конденсат сокового пара собирается в сборник и насосом подается в производство карбамида.

Плава карбамида после II ступени выпарки насосом подается в сборник плава.

Жидкий аммиак с давлением 1,76-2,45 МПа, температурой 40⁰С подается в специальный сборник, из него через холодильник с температурой 20⁰С на всас плунжерных насосов. Далее жидкий аммиак с давлением 7-8 МПа направляется в паровой подогреватель, где нагревается до температуры 190⁰С и переходит в газообразное состояние. Газообразный аммиак идет в солевой подогреватель, в котором греется до температуры 350-380⁰С и поступает в реактор синтеза меламина.

Плава карбамида после II ступени выпарки из сборника плава с температурой 136-140⁰С направляется на всас плунжерных насосов. С нагнетания насосов плава с давлением 7-8 МПа направляется в реактор. На линиях плава предусматриваются рубашки для обогрева, во избежание его кристаллизации.

В нижнюю часть реактора подается реакционная смесь газообразного аммиака и плава карбамида, которая нагревается во встроенном солевом подогревателе. Продукты реакции отводятся из верхней части реактора.

Система высокотемпературного солевого обогрева предназначена для подвода тепла в реактор синтеза меламина, подогреватель аммиака и гидролизер.

В качестве высокотемпературного теплоносителя используется нитрит-нитратная смесь.

Обогрев технологических аппаратов осуществляется путем циркуляции теплоносителя по двум замкнутым контурам: первый контур - емкость для расплава солей, циркуляционные насосы, теплогенератор, подогреватель, реактор, емкость для расплава солей; по второму контуру – емкость расплава солей, циркуляционные насосы, гидролизер, емкость для расплава солей [19].

Теплогенератор предназначен для нагрева теплоносителя продуктами сгорания природного газа до рабочей температуры 455⁰С.

Тепло отходящих газов после теплогенератора используется в воздухо-нагревателе для предварительного нагрева воздуха, подаваемого к горелке теплогенератора, далее отходящие газы выбрасываются через дымовую трубу в атмосферу.

Схема подачи теплоносителя построена с учетом исключения возможности его кристаллизации при снижении температуры ниже 142,3⁰С. Подача расплава солей осуществляется погружными насосами, установленными непосредственно на емкости, последовательно через расположенные каскадом теплогенератор, подогреватель и реактор одним восходящим потоком без непроточных участков. Из реактора расплав с температурой 425⁰С самотеком возвращается в емкость для расплава солей.

По аналогичному принципу организована подача расплава в гидролизер. Емкость для расплава солей разделена на две зоны. Через первую зону осуществляется циркуляция по контуру, обслуживающему реактор, вторая связана с подачей расплава на гидролизер, из которого обратный расплав с температурой 350⁰С стекает в первую зону, повышая температуру расплава в ней до 420⁰С. Соответствующее количество расплава через отверстие в нижней части перегородки перетекает во вторую зону и обеспечивает температуру в ней на уровне 380⁰С.

Продукты реакции после реактора с температурой 380⁰С дросселируются до давления $P_{изб.}=2,5\text{МПа}$ и подаются в экспанзер. Экспанзер предназначен для растворения меламина и для разделения газовой и жидкой фаз.

Газовая фаза, экспансерный газ, содержащий в своем составе NH_3 , CO_2 и пары воды, из экспанзера поступает в промывную колонну тарельчатого типа, орошаемую слабым раствором углеаммониевых солей. Промывные воды после колонны попадают в экспансер, а экспансерный газ направляется в испаритель I ступени выпарки, далее для окончательной конденсации в конденсатор, после которого получившейся раствор УАС подается в цех карбамида.

Раствор меламина из экспанзера при температуре до 160°C и давлении до $2,5\text{МПа}$ подается в колонну выдержки, где происходит гидролиз продуктов конденсации меламина. На трубопроводе в избежание его кристаллизации предусматривается рубашка для обогрева, в которую подводится насыщенный пар давлением $1,6\text{МПа}$ и температурой 203°C [14].

Для повышения коррозионной стойкости стали в аппараты, работающие на неочищенном растворе меламина при температуре до 160°C и давлении до $2,5\text{МПа}$, к данным аппаратам подается воздух для пассивации.

Раствор меламина из колонны выдержки поступает в отпарную колонну тарельчатого типа, где под давлением $0,5\text{МПа}$ и температуре $85\text{--}100^\circ\text{C}$ происходит выделение из раствора меламина газообразных NH_3 и CO_2 . Соковый пар поступает на тарелки колонны, на которых происходит процесс отгонки NH_3 и CO_2 .

Колонна орошается подогретым в теплообменнике до температуры 120°C конденсатом сокового пара, подаваемым со стадии кристаллизации. Паровая фаза из колонны через теплообменник поступает в конденсационную колонну.

Конденсационная колонна насадочного типа предназначена для улавливания из парогазовой фазы NH_3 и CO_2 . Конденсация осуществляется на насадке за счет циркуляции раствора углеаммониевых солей.

Раствор углеаммониевых солей из конденсационной колонны подается на орошение аппаратов - экспанзера и промывной колонны. Парогазовая фаза из кубовой части конденсационной колонны проходит абсорбер,

который орошается конденсатом сокового пара и водным раствором . Окончательное поглощение аммиака и двуокиси углерода происходит в абсорбере.

В раствор меламина добавляется каустическая сода в таком количестве, чтобы рН раствора на выходе из вакуум-кристаллизатора был в пределах 12-12,3 (0,2% свободный NaOH). Добавление щелочи необходимо для того, чтобы все оксиаминотриазины образовали натриевые соли и перешли в растворимые формы и оставались в растворенном виде в процессе кристаллизации меламина.

Из отпарной колонны раствор меламина подается на специальные фильтры для очистки от возможных механических примесей. Фильтры снабжены рубашками для обогрева, в которые подается водяной пар с температурой 143⁰С и давлением 0,3 МПа. После очистке механических примесей меламина поступает в колонны обесцвечивания, заполненные насадкой из активированного угля. Для поддержания температуры раствора меламина колонна снабжена паровой рубашкой. Отработанный активированный уголь вывозится на полигон захоронения отходов.

Очищенный раствор меламина направляется на специальные фильтры для очистки от активированного угля. Фильтры также снабжены рубашкой для обогрева, в которые подается водяной пар.

Раствор меламина с температурой 130⁰С направляется в кристаллизатор непрерывного действия, работающий под давлением $P_{ост.}=0,008$ МПа. Принцип действия кристаллизатора основан на быстром снижении температуры поступающего в кристаллизатор раствора меламина до 40⁰С за счет создания вакуума и частичного испарения воды. В образующемся пересыщенном растворе при смешении его с циркулирующим через кристаллизатор раствором происходит рост кристаллов меламина. Вакуум поддерживается вакуумным насосом, соковый пар конденсируется в конденсаторе. Конденсат сокового пара собирается в специальной емкости и

определенным насосом подается на стадии дистилляции и очистки раствора меламина.

В кристаллизаторе предусматривается многократная циркуляция раствора определенным насосом. Циркуляционный раствор в смеси со свежим раствором меламина подается в верхнюю часть кристаллизатора. Осветленный раствор из верхней части кристаллизатора отводится в емкость для маточника. Поддержание определенного уровня раствора меламина в кристаллизаторе осуществляется за счет перелива в специальную емкость.

Суспензия из нижней части кристаллизатора определенными насосами, через гидроциклон подается на центрифугу, где производится отделение кристаллов меламина от маточника. Для промывки кристаллов подается химочищенная вода из специальной емкости.

Влажный кристаллический меламина с содержанием влаги до 3% подается в трубу – сушилку, в которую вентилятором-дезинтегратором нагнетается воздух. Подогретый в калорифере до температуры 180⁰С. После трубы- сушилки меламина отделяется от воздуха в циклонах и поступает в приемный бункер циклонов. Воздух из циклонов подвергается очистке в рукавном фильтре и далее выбрасывается в атмосферу.

После регенерации фильтрующих элементов меламина также сыпается в приемочный бункер циклонов.

В специальной емкости с помощью встроенного подогревателя поддерживается температура не ниже 50⁰С. Из данной емкости сточные воды направляются на всас плунжерного насоса, откуда под давлением 10 МПа направляются в рекуператор. Уровень данной емкости поддерживается автоматически [16].

Сточные воды проходят рекуператор, нагреваясь в нем с 50 до 290⁰С, и направляются на верхние тарелки гидролизера. В нижней части гидролизера происходит нагрев всей массы сточной воды встроенным кипятильником до 300⁰С и частичное испарение. Кипятильник греется расплавом нитрит-нитратных солей с температурой 380⁰С. Количество подводимого тепла

регулируется за счет изменения температуры циркулирующего расплава солей. Образовавшийся слабый раствор соды поступает из гидролизера в рекуператор и, отдав в нем часть тепла входящей в гидролизер сточной воде, с температурой 80⁰С дросселируется с 10 МПа до атмосферного давления. Давление в гидролизере поддерживается автоматическим регулирующим клапаном, установленным на трубопроводе выходящих газов, которые смешиваются с экспанзерными газами и направляются в производства карбамида [17].

Получившийся в результате гидролиза слабый раствор соды поступает в десорбер на средние тарелки.

После десорбции газовая фаза направляется в конденсатор, где конденсируется в закрепленный РУАС и направляется на верхнюю тарелку десорбера, а небольшое количество несконденсировавшихся газов, содержащих NH₃ – в абсорбер.

В процессе эксплуатации производства образуется значительное количество дренажных и пропарочных вод, содержащих примеси триазинов, карбамида и аммиака, которые совместно с технологическими отходами подвергаются гидролизу. Для сохранения стабильного режима гидролиза сточные воды накапливаются в специальной емкости и небольшим потоком (0,5-1м³/час) подаются на гидролиз с предварительной отгонкой избытка аммиака и углекислоты в десорбере.

После десорбера жидкая фаза при температуре 105⁰С направляется в холодильник, где охлаждается до 50⁰С и подается в емкость сточных вод отделения гидролиза сточных вод, а газовая фаза поступает в санитарный абсорбер [17].

В санитарный абсорбер поступают аммиакосодержащие сдувки десорбера, газовая фаза от конденсатора, газовая фаза от воздушки сборника карбамида. Улавливание аммиака происходит первоначально в барботере кубовой части санитарного абсорбера, и затем оставшийся аммиак

поглощается в тарельчатой части абсорбера подаваемым противотоком соковым конденсатом. Очищенная газовая фаза отводится в атмосферу.

Во избежание переполнения кубовой части абсорбера предусмотрен перелив в накопительную емкость.

Кристаллический меламин из бункера циклонов питателями подается в приемное устройство пневмотранспортной системы. Воздух в приемное устройство подается из атмосферы газодувкой через холодильник и сепаратор.

Из отделения сушки кристаллический меламин пневмотранспортом подается в накопительный бункер, из которого шлюзовым питателем дозируется в мешконаполнительную машину, где фасуется в бумажные клапанные мешки по 25 кг.

Заполненные мешки, по ленточному конвейеру отгружаются потребителю или размещаются на складе. Запыленный воздух из бункера после предварительной очистки в циклоне проходит очистку в рукавных фильтрах и вентиляторами выбрасывается в атмосферу. Этими же вентиляторами отсасывается запыленный воздух растарочного устройства и мешконаполнительной машины.

Для контроля и управления производством меламина используется автоматизированная система управления (АСУТП) на основе микропроцессорной техники.

Программно-технический комплекс АСУТП отвечает всем требованиям, которые предъявляются технологическим процессом и условиями безопасности к системе управления.

Структура АСУТП – распределенная, двухуровневая. Нижний уровень – это подсистема контролеров и совокупность технических средств контроля, преобразования и передачи информации в системе. Контроллеры объединены между собой промышленной сетью. Верхний уровень – рабочие станции оператора, реализованные на нескольких компьютерах, объединенных между собой информационной сетью [12].

В главе 1 была подробно рассмотрена технологическая схема производства карбамида эксплуатируемая на ПАО «Тольяттиазот» с описанием параметров основных стадий производства и конструктивных особенностей устройства аппаратов.

Предложена схема интеграции производства карбамида с производством меламина с описанием химизма данного процесса. Подробно рассмотрена технологическая схема производства меламина по технологии основанной на пиролизе карбамида при высоком давлении без катализатора ($P = 8-10$ МПа, $t = 380-400$ °С).

Проанализирован ряд преимуществ данного способа производства меламина по сравнению с каталитическими технологиями и выявлены основные технологические узлы производства карбамида, которые необходимо подвергнуть модернизации в связи с увеличением на них нагрузки побочными продуктами, образующимися в процессе производства меламина.

Глава 2 Оптимизация аналитического контроля объединенного производства карбамида и меламина

2.1 Недостатки аналитического контроля производства карбамида ПАО «ТОАЗ» и возможные пути их оптимизации

Контроль качества исходного сырья, готовой продукции и промежуточных продуктов производства карбамида осуществляется отделом технического контроля (ОТК), а именно лабораторией по контролю производства карбамида. ОТК работает на основе графика аналитического контроля производства карбамида, который входит в состав технологического регламента (ПК-5Р) и пересматривается каждые 5 лет. Утверждает его главный инженер ПАО «Тольяттиазот».

В лаборатории анализируется как исходное сырье, в том числе двуокись углерода (CO_2), поступающая с агрегатов аммиака, жидкий аммиак, поступающий со склада готовой продукции аммиака, промежуточные продукты – в виде плава карбамида, готовая продукция – гранулы карбамида, так и вода, участвующая в водооборотном процессе, для обеспечения работы агрегата №1 и №2. Также осуществляется анализ воздушной среды, отходящих газов производства на содержание горючих веществ, аммиака, кислорода.

Применяются объемный, кулонометрический, хроматографический, фотоколориметрический, весовой, механический, потенциометрический, гравиметрический, визуальный и другие методы анализов [29].

Актуальный график аналитического контроля ПАО «Тольяттиазот» приведен в таблице 1.

Таблица 1 – график аналитического контроля производства карбамида

№ п/п	Что контролируется место отбора	Контролируемые показатели	Частота контроля	Нормы и технические показатели	Методы испытания и средства измерения	Кто контролирует	Кто отбирает
1	2	3	4	5	6	7	8
УСТАНОВКА 11/14. КОМПРИМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДА							
1	Двуокись углерода на входе в цех корпус 501/1,501/2	Объемная доля двуокиси углерода, %	1 раз в смену	Не менее 98,0	Хроматографический метод, ХРОМОС-1000	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК
		Объемная доля кислорода, %	1 раз в смену	0,4 - 0,6	Хроматографический метод, ХРОМОС-1000	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК
		Объемная доля горючих веществ (CH ₄ ,CO,H ₂), %	1 раз в смену	Не более 0,05	Хроматографический метод, ХРОМОС-1000	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК
		Объемная доля азота, %	1 раз в смену	Не нормируется	Хроматографический метод, ХРОМОС-1000	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК
		Массовая доля сероводорода, г/м ³	По требованию	Не более 1	Фотоколориметрический метод, КФК-3	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК
УСТАНОВКА 11/14. СИНТЕЗ И ДИСТИЛЛЯЦИЯ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ							
1	Жидкая фаза на выходе из сепаратора карбамата поз.11/14 MV-1 (SC-1)	Массовая доля аммиака, %	По требованию	Не более 50,0	Объемный метод	Лаборант ЦЗЛ	Оператор
		Массовая доля двуокиси углерода, %	По требованию	28 - 36	Объемный метод	Лаборант ЦЗЛ	Оператор

Продолжение таблицы 1

2	Плав карбамида на выходе из реактора поз.11/14-R-1 (SC-2)	Массовая доля аммиака,%	По требованию	30 - 34	Объемный метод	Лаборант ЦЗЛ	Оператор
		Массовая доля двуокиси углерода,%	По требованию	14 - 17	Объемный метод	Лаборант ЦЗЛ	Оператор
		Массовая доля карбамида, %	По требованию	Не менее 30	Объемный метод	Лаборант ЦЗЛ	Оператор
		Степень конверсии, %	По требованию	60	Расчетный метод	Лаборант ЦЗЛ	Оператор
		Мольное соотношение	По требованию	$\text{NH}_3:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ =3,2-3,6:1:0,5 -0,7	Расчетный метод	Лаборант ЦЗЛ	Оператор
3	Раствор карбамида на выходе из отпарной колонны поз.11/14-E-1 (SC-3)	Массовая доля аммиака, %	По требованию	23 - 25	Объемный метод	Лаборант ОТК	Оператор
		Массовая доля двуокиси углерода, %	По требованию	Не более 7,0	Объемный метод	Лаборант ОТК	Оператор
		Массовая доля карбамида, %	По требованию	43 - 47	Объемный метод	Лаборант ОТК	Оператор

Продолжение таблицы 1

УСТАНОВКА 11/14. СИНТЕЗ И ДИСТИЛЛЯЦИЯ СРЕДНЕГО ДАВЛЕНИЯ							
1	Раствор карбамида на выходе из колонны дистилляции 2 ступени поз.11/14-Е-2 (SC-4)	Массовая доля аммиака, %	По требованию	Не более 7,5	Объемный метод	Лаборант ЦЗЛ	Оператор
		Массовая доля двуокиси углерода, %	По требованию	Не более 2,0	Объемный метод	Лаборант ЦЗЛ	Оператор
		Массовая доля карбамида, %	По требованию	Не менее 60	Объемный метод	Лаборант ЦЗЛ	Оператор
		Массовая доля биурета, %	По требованию	0,3 - 0,4	Фотоколориметрический КФК-3	Лаборант ЦЗЛ	Оператор
2	Раствор углеаммонийных солей на выходе из промывочной колонны поз. 11/14-С-1 (SC-5)	Массовая доля аммиака, %	По требованию	44 - 55	Объемный метод	Лаборант ОТК	Оператор
		Массовая доля двуокиси углерода, %	По требованию	18 – 24	Объемный метод	Лаборант ОТК	Оператор
3	Газовая фаза после скруббера поз.11/14-С-3 (SC-7)	Массовая доля аммиака, %	1 раз в смену	Не более 0,35	Объемный метод	Лаборант ОТК	Оператор
		Объемная доля горючих веществ (CH ₄ , CO, H ₂), %	1 раз в смену	Не более 3,0	Хроматографический метод, ХРОМОС-1000	Лаборант ОТК	Оператор
		Объемная доля кислорода, %	1 раз в смену	Не более 4,0 при повышенном содержании горючих в СО ₂ на входе	Хроматографический метод, ХРОМОС-1000	Лаборант ОТК	Оператор

Продолжение таблицы 1

УСТАНОВКА 11/14. СИНТЕЗ И ДИСТИЛЛЯЦИЯ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ							
1	Раствор карбамида на выходе колонны дистилляции поз. 11/14-Е-3	Массовая доля аммиака, %	По требованию	Не более 1,8	Объемный метод	Лаборант ЦЗЛ	Оператор
		Массовая доля двуокиси углерода, %	По требованию	Не более 0,5	Объемный метод	Лаборант ЦЗЛ	Оператор
		Массовая доля карбамида, %	По требованию	Не менее 69,0	Объемный метод	Лаборант ЦЗЛ	Оператор
		Массовая доля биурета, %	По требованию	Не более 0,5	Фотоколориметрический КФК-3	Лаборант ЦЗЛ	Оператор
2	Газовая фаза после скруббера поз. 11/14-С-4	Массовая доля аммиака, %	По требованию	Отсутствие	Объемный метод	Лаборант ОТК	Оператор
		Объемная доля горючих веществ (СН ₄ , СО, Н ₂),%	По требованию	Отсутствие	Хроматографический метод, ХРОМОС-1000	Лаборант ОТК	Оператор
УСТАНОВКА 11/14. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД							
1	Сточные воды на выходе из десорбера поз. 11/14-С-2 (SC-9)	Массовая концентрация аммиака, мг/л	1 раз в смену	Не более 150	Объемный метод	Лаборант ОТК	Оператор
		Массовая концентрация карбамида, мг/л	1 раз в смену	Не более 350	Фотоколориметрический метод, КФК-3	Лаборант ОТК	Оператор
2	Соковый конденсат из емкости поз. 11/14-V-5	Массовая доля аммиака, %	По требованию	4 - 6	Объемный метод	Лаборант ЦЗЛ	Оператор
		Массовая доля карбамида, %	По требованию	0,5 – 1,0	Объемный метод	Лаборант ЦЗЛ	Оператор
3	Газовая фаза после поз. 11/14-V-5	Объемная доля аммиака, %	По требованию	Не более 45	Объемный метод	Лаборант ОТК	Оператор
		Объемная доля горючих веществ (СН ₄ , СО, Н ₂),%	По требованию	Отсутствие	Хроматографический метод, ХРОМОС-1000	Лаборант ОТК	Оператор

Продолжение таблицы 1

4	Сточные воды в промышленных ливневых колодцах ЛК-244	рН при 20 ⁰ С	2 раза в смену	6,5 – 9,0	Потенциометрический метод, рН-метр	Лаборант ОТК санитарной лаборатории	Лаборант ОТК санитарной лаборатории
		Массовая концентрация ионов аммония, мг/л	2 раза в смену	Не более 5	Фотоколориметрический метод, КФК-3	Лаборант ОТК санитарной лаборатории	Лаборант ОТК санитарной лаборатории
		Массовая концентрация карбамида, мг/л	2 раза в смену	Не более 80	Фотоколориметрический метод, КФК-3	Лаборант ОТК санитарной лаборатории	Лаборант ОТК санитарной лаборатории
5	Сточные воды из установки получения карбамида (1 агрегат- орг. колодец 08); (2 агрегат – орг.колодец 39)	Массовая концентрация ионов аммония, мг/л	2 раза в смену	Не более 150	Фотоколориметрический метод, КФК-3	Лаборант ОТК санитарной лаборатории	Лаборант ОТК санитарной лаборатории
		Массовая концентрация карбамида, мг/л	2 раза в смену	Не более 350	Фотоколориметрический метод, КФК-3	Лаборант ОТК санитарной лаборатории	Лаборант ОТК санитарной лаборатории
		рН при 20 ⁰ С	2 раза в смену	6,5 – 9,0	Потенциометрический, рН-метр	Лаборант ОТК санитарной лаборатории	Лаборант ОТК санитарной лаборатории
6	Органический выход с агрегатов карбамида, орг. колодец-51	Массовая концентрация ионов аммония, мг/л	1 раз в смену	Не более 150	Фотоколориметрический метод, КФК-3	Лаборант ОТК санитарной лаборатории	Лаборант ОТК санитарной лаборатории
		Массовая концентрация карбамида, мг/л	1 раз в смену	Не более 350	Фотоколориметрический метод, КФК-3	Лаборант ОТК санитарной лаборатории	Лаборант ОТК санитарной лаборатории
		рН при 20 ⁰ С	1 раз в смену	6,5 – 9,0	Потенциометрический, рН-метр	Лаборант ОТК санитарной лаборатории	Лаборант ОТК санитарной лаборатории

Продолжение таблицы 1

7	Раствор из емкости поз.11/14-V-8	Массовая доля аммиака, %	По требованию	30 - 36	Объемный метод	Лаборант ЦЗЛ	Оператор
		Массовая доля двуокиси углерода, %	По требованию	12 - 18	Объемный метод	Лаборант ЦЗЛ	Оператор
УСТАНОВКА 11/14. КОМПРЕССИЯ ВОЗДУХА, УСТАНОВКА ОСУШКИ							
1	Сжатый воздух	Точка росы	1 раз в сутки	Ниже минимальной температуры окружающего воздуха не менее, чем на 10 ⁰ С, но не выше – 10 ⁰ С	Кулонометрический метод, Гигрометр Байкал 5Ц	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК
УСТАНОВКА 11/14. ГРАНУЛИРОВАНИЕ							
1	Карбамид после грануляционной башни по ГОСТ 2081-2010 Агрегат № 1; Агрегат № 2.	Внешний вид	При каждом отборе проб	Гранулы белого цвета или слегка окрашенные	Визуальный метод	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК (вне графика оператор)
		Массовая доля азота в пересчете на сухое вещество, %	1 раз в месяц	Не менее 46,2	Титриметрический метод	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК (вне графика оператор)
		Массовая доля биурета, %	3 раза в смену	Не более 1,4 (по условиям контрактов- не более 1,0)	Фотоколориметрический метод, КФК-3	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК (вне графика оператор)
		Массовая доля воды гигроскопической, %	1 раз в смену	Не более 0,3	Гравиметрический, Анализатор влажности HG 63	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК (вне графика оператор)

Продолжение таблицы 1

		Массовая доля воды общей, %	3 раза в смену	Марка Б Высший и первый сорт Не более 0,5 Марка Б второй сорт и Марка А Не более 0,6	Титриметрический Титраторы по Фишеру: DL31;V20	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК (вне графика оператор)
		Гранулометрический состав, %: массовая доля гранул размером: от 1 до 4 мм; от 2 до 4 мм; менее 1 мм; Остаток на сите 6 мм.	2 раза в смену	Марка А не нормируется Марка Б Не менее 94 Высший сорт Не менее 70 Первый сорт Не менее 50 Второй сорт Не нормируется Высший сорт Не более 3 Первый и второй сорт Не более 5 Отсутствие	Гравиметрический	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК (вне графика оператор)

Продолжение таблицы 1

		Статическая прочность гранул, кгс/гранулу	1 раз в сутки	Марка А не нормируется Марка Б Высший сорт Не менее 0,7	Динамический, прибор ИПГ-1М	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК (вне графика оператор)
				Первый и второй сорт Не менее 0,5			
		Массовая доля свободного аммиака, %	2 раза в смену	Марка Б не нормируется Марка А первый сорт Не более 0,03	Титриметрический	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК (вне графика оператор)
		Массовая доля формальдегида, %	2 раза в смену	0,20 – 0,25	Фотоколориметрический КФК-3	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК (вне графика оператор)
		Рассыпчатость, %	1 раз в 6 месяцев	Не менее 100	Гравиметрический	Лаборант ОТК, оператор	Лаборант ОТК, оператор
		Температура, °С	3 раза в смену	Не более 50	Визуальный	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК (вне графика оператор)
УСТАНОВКА ФАСОВКИ И ОТГРУЗКИ КАРБАМИДА							
1	Карбамид со склада.	Внешний вид	При каждом отборе проб	Гранулы белого цвета или слегка окрашенные	Визуальный метод	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК

Продолжение таблицы 1

		Массовая доля биурета, %	При погрузке	Не более 1,4 (по условиям контрактов-не более 1,0)	Фотоколориметрический метод, КФК-3	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК
		Массовая доля воды общей, %	При погрузке и разработке зон	Марка Б Высший и первый сорт Не более 0,5 Марка Б второй сорт и Марка А Не более 0,6	Титриметрический Титраторы по Фишеру: DL31;V20	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК
		Массовая доля формальдегида, %	При погрузке	0,20 – 0,25	Фотоколориметрический КФК-3	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК
		Температура, °С	При погрузке и разработке зон	Не более 50	Визуальный	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК
		Статическая прочность гранул, кгс/гранулу	При погрузке	Марка А не нормируется Марка Б Высший сорт Не менее 0,7	Динамический, прибор ИПГ-1М	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК

Продолжение таблицы 1

		<p>Гранулометрический состав, %:</p> <p>массовая доля гранул размером:</p> <p>от 1 до 4 мм;</p> <p>от 2 до 4 мм;</p> <p>менее 1 мм;</p> <p>Остаток на сите 6 мм.</p>	<p>При погрузке и разработке зон</p>	<p>Марка А не нормируется</p> <p>Марка Б</p> <p>Не менее 94</p> <p>Высший сорт</p> <p>Не менее 70</p> <p>Первый сорт</p> <p>Не менее 50</p> <p>Второй сорт</p> <p>Не нормируется</p> <p>Высший сорт</p> <p>Не более 3</p> <p>Первый и второй сорт</p> <p>Не более 5</p> <p>Отсутствие</p>	<p>Гравиметрический</p>	<p>Лаборант ОТК</p>	<p>Лаборант ОТК</p>
--	--	--	--------------------------------------	---	-------------------------	---------------------	---------------------

Продолжение таблицы 1

		<p>Гранулометрический состав, %:</p> <p>массовая доля гранул размером:</p> <p>от 1 до 4 мм;</p> <p>от 2 до 4 мм;</p> <p>менее 1 мм;</p> <p>Остаток на сите 6 мм.</p>	<p>При погрузке и разработке зон</p>	<p>Марка А не нормируется</p> <p>Марка Б</p> <p>Не менее 94</p> <p>Высший сорт</p> <p>Не менее 70</p> <p>Первый сорт</p> <p>Не менее 50</p> <p>Второй сорт</p> <p>Не нормируется</p> <p>Высший сорт</p> <p>Не более 3</p> <p>Первый и второй сорт</p> <p>Не более 5</p> <p>Отсутствие</p>	<p>Гравиметрический</p>	<p>Лаборант ОТК</p>	<p>Лаборант ОТК</p>
АНАЛИЗЫ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ РЕМОНТНЫХ РАБОТ							
1	<p>Воздух производственных помещений при проведении ремонтных и огневых работ</p>	<p>Объемная доля горючих, %</p>	<p>По требованию</p>	<p>Не более 0,05</p>	<p>Линейно-колористический, сигнализатор СТХ-5А</p>	<p>Лаборант ОТК</p>	<p>Лаборант ОТК или оператор</p>
		<p>Массовая концентрация аммиака, мг/м³</p>	<p>По требованию</p>	<p>Не более 20</p>	<p>Линейно-колористический</p>	<p>Лаборант ОТК</p>	<p>Лаборант ОТК или оператор</p>

Продолжение таблицы 1

2	Воздух из аппарата при подготовке к ремонту	Объемная доля горючих газов, %	По требованию	Не более 0,05	Линейно-колористический, сигнализатор СТХ-5А или Хроматографический метод, ХРОМОС-1000	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК или оператор
		Объемная доля кислорода, %	По требованию	20 -21	Линейно-колористический, газосигнализаторы: КОМЕТА-М, ОКА-92 или Хроматографический метод, ХРОМОС-1000	Лаборант ОТК	Лаборант ОТК или оператор

Контроль технологических параметров, которые рассматриваются в графике аналитического контроля производства карбамида, осуществляется внутренними методиками – Сборник методик аналитического контроля производства карбамида [26]. «Контроль качества готовой продукции карбамида анализируется согласно ГОСТ 2081-2010 Карбаимд. Технические условия ГОСТ 2081-2010».

Основным недостатком производства карбамида на ПАО «ТОАЗ» является недостаточная оснащённость технологического процесса типовыми средствами контроля и управления.

Отсутствие измерителей (или расчетов) качественных показателей технологического процесса, в частности, автоматически не контролируется молярное соотношение в 11/14-R-1 и соответственно не определяются в реальном времени критерии качества работы аппаратов, узлов, стадий технологического процесса.

Несколько технологических потоков входят в процесс синтеза мочевины, который очень чувствителен к их составу, в частности к концентрации реагентов, таких как аммиак и двуокись углерода, и к концентрации воды, снижающей качество выходного продукта. Параметры, сильно влияющие на процесс, включают, например, молярное отношение аммиака к углероду, молярное отношение воды к углероду и степень химического превращения углерода в мочевины. Поэтому концентрацию реагентов необходимо идеально контролировать в узком диапазоне, чтобы достичь оптимального качества и максимального выхода продукта.

Внутренние методики ПАО «Тольяттиазот» (№3, №4, №5, №6, №7, №8 – сборник методик производства карбамида), обеспечивающие контроль параметров плава карбамида из реактора и трех ступеней дистилляции позиций 11/14-R-1, 11/14-E-1, 11/14-E-2, 11/14-E-3 характеризуются сложностью отбора пробы и длительностью анализа (время проведения анализа составляет от 3 до 8 часов), согласно графика аналитического контроля выполняется по требованию.

Методики, по которым проводится анализ отходящих газов, позиций 11/14-С-3, 11/14-С-4, 11/14-V-5, где осуществляется ежесменный контроль содержания горючих веществ, кислорода и аммиака, для недопущения образования взрывоопасной смеси, основаны на применение газового хроматографа, расположенного в удаленной лаборатории.

Таким образом, подобная организация контроля технологического процесса производства карбамида имеет несколько недостатков:

- отбор проб должен производиться опытным персоналом, по соображениям безопасности, и по своей сути подвержен ошибкам из-за легкой потери летучих компонентов;

- проведение анализа вне комплекса предусматривает задержку по времени между отбором пробы и самим анализом, что делает невозможным оперативный контроль непрерывно развивающегося процесса;

- отбор пробы приводит к резкому изменению термодинамических параметров и влияет на равновесие и концентрацию газообразной среды, как следствие, состав пробы и результат анализа могут быть искажены.

По этим причинам появляется мотив для проведения оперативного анализа с целью получения в реальном времени данных, относящихся к технологическому потоку. Возникает потребность в мониторинге отходящего газа установки для получения мочевины, в особенности, когда этот отходящий газ содержит водород и кислород, так как соотношение 1:2 данных газов может привести к образованию взрывоопасной смеси. Таким образом, постоянный контроль состава отходящих газов производства карбамида обеспечит соблюдение требований промышленной безопасности [2].

В нашей работе мы предлагаем дистанционный метод контроля потоков процесса синтеза мочевины, а также оперативный метод анализа отходящего газа в синтезе карбамида, используя для этих целей метод КР (Рамановской) спектроскопии. Концентрацию мочевины и реагентов

(аммиака и двуокиси углерода) определяют регистрацией спектральной полосы, соответствующей возбуждению карбонил-диамидной связи.

Лежащая в основе изобретения идея заключается в применении рамановской спектроскопии для оперативного количественного анализа потоков процесса синтеза мочевины. «Рамановская спектроскопия основана на эффекте, известном как рамановское рассеяние. Рамановское рассеяние – это вид неупругого рассеяния электромагнитного излучения, такого как лазерное, при прохождении его через некую среду. Таким образом, большая часть падающих фотонов претерпевают упругое рассеяние (называемое релеевским рассеянием), при котором рассеянное излучение имеет ту же частоту, что и падающее. Однако меньшая часть падающих фотонов претерпевает неупругое рассеяние, при котором испускаемые фотоны имеют большую или меньшую энергию, что приводит к появлению частот, больших и (или) меньших, чем частота падающего луча» [15].

Неупругое рассеяние обусловлено селективным взаимодействием между излучением и молекулами, которое специфично для каждой химической связи. Поэтому частотный сдвиг, наблюдаемый в рассеянном излучении, обеспечивает информацию о составе среды, например о концентрации конкретных молекул. Слабое неупругое рассеянное излучение отделяют от интенсивного, претерпевшего релеевское рассеяние излучения и собирают для получения информации о составе среды. Соответственно, рамановскую спектроскопию можно определить как спектрофотометрическую регистрацию неупруго рассеянного излучения [6].

Установлено, что молекулы, участвующие в синтезе мочевины, включая мочевины, карбамат аммония, карбонаты и гидрокарбонаты, а также аммиак, обеспечивают селективное и различимое рамановское рассеяние. Поэтому рамановская спектроскопия позволяет собрать количественную информацию о концентрации и массе (масс %) указанных компонентов.

Отличительным свойством изобретения является определение концентрации мочевины в технологическом потоке посредством регистрации

спектральной полосы, соответствующей возбуждению карбонил-диамидной связи.

Концентрация углеродсодержащих молекул, отличимых от мочевины (непревращенного углерода) может быть определена как эквивалентная концентрация двуокиси углерода, соответствующая возбуждению атомных связей в карбоксильной группе.

«Согласно изобретению компоненты определяются следующим образом:

- первый компонент (мочевина) может быть идентифицирован путем возбуждения с рамановским смещением карбонил-диамидной связи падающим лазерным излучением в частотном диапазоне от 900 до 1050 см^{-1} ;

- второй компонент (двуокись углерода), включающий непревращенные формы углерода, как было установлено, проявляет рамановский эффект наиболее выражено в диапазоне от 1000 до 1150 см^{-1} ;

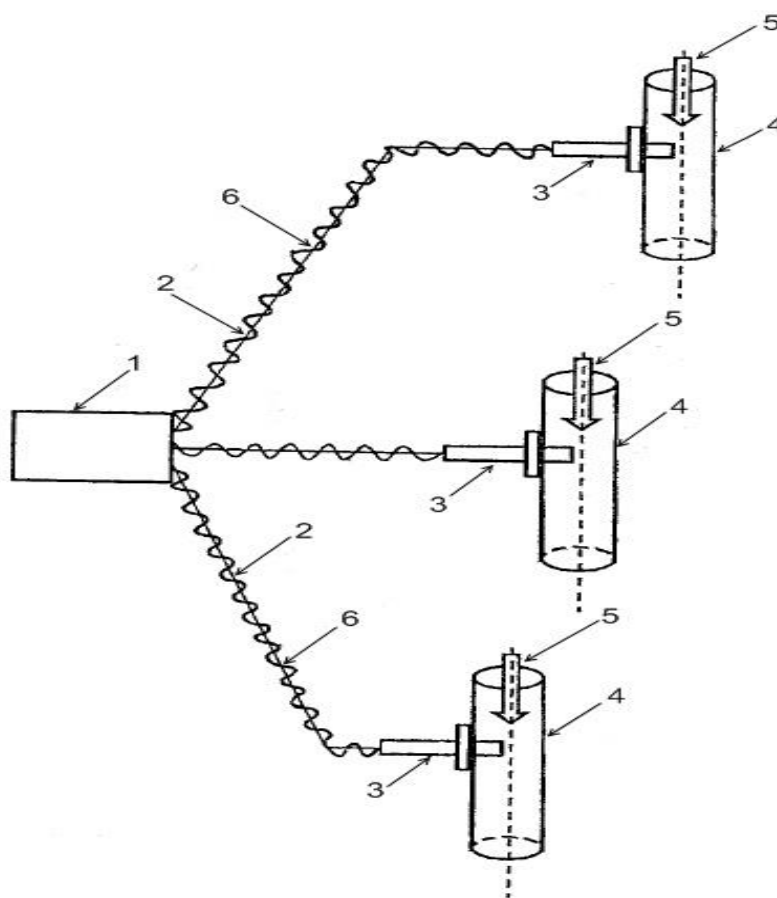
- третий компонент (аммиак), включающий другие азотные формы (отличные от мочевины), может регистрироваться по рамановскому возбуждению в частотном диапазоне от 1350 до 1750 см^{-1} » [15].

«Частотный диапазон, как общепринято в спектроскопической практике, выражается в см^{-1} . Падающее лазерное излучение предпочтительно имеет длину волны 785 нм» [15].

В сложной смеси, в которой мочевина и карбамат аммония перемешены друг с другом, описанный выше диапазон частот позволяет идентифицировать все азотные формы в пробе, включая относящиеся к молекулам мочевины.

Способ может применяться в любом промышленном процессе синтеза мочевины под высоким давлением и при высокой температуре. Рамановский анализ выполняется непосредственно в основном потоке [6]. Для этого в соответствующий трубопровод устанавливается специальный датчик/зонд (измерительная головка) или же анализ проводится в отведенном потоке, взятом из основного, то есть устройство пробоотбора проб содержит

пробоотборную камеру. Данные варианты схем установки оборудования представлены на рисунке 5 и рисунке 6.



1-основной контрольный блок; 2-оптический кабель; 3-измерительные головки (датчики);
4-технологическая магистраль; 5-технологический поток;
6-лазерный луч

Рисунок 5 - Схема устройства с измерительными головками, установленными в трубопровод

Из рисунка 2 видно, что измерительные головки 3 смонтированы на выбранных технологических трубопроводах (магистральных) 4 установки для производства мочевины, по которым транспортируется соответственный технологический поток 5.

Технологические магистрали 4 могут относиться, например, к контуру синтеза высокого давления или к возвратной секции установки для производства мочевины. Технологический поток 5 будет содержать мочевины,

воду, аммиак, карбамат аммония, двуокись углерода и, возможно, другие химические компоненты, участвующие в процессе синтеза.

Технологические потоки 5 могут иметь повышенные температуры и давление.

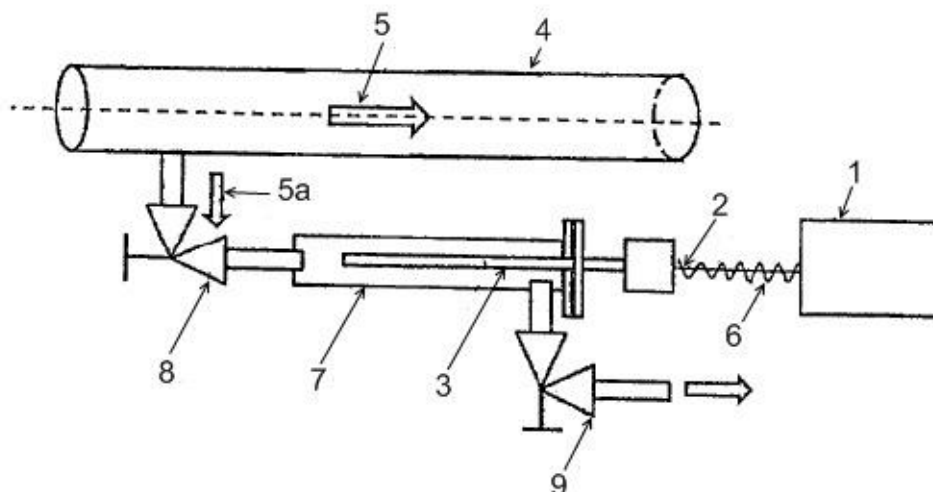
Основной контрольный блок содержит лазерный излучатель и соответствующий рамановский анализатор, соединенный с системой управления установки для производства карбамида. Рамановский анализатор выполнен с возможностью анализа рассеянных фотонов, зарегистрированных измерительными головками 3.

Более конкретно, лазерные лучи 6, испускаемые контрольным блоком 1 передаются в точки фокуса этих измерительных головок 3 по оптическим кабелям 2. Точки фокуса выбираются таким образом, чтобы падающий лазерный луч 6 находился в контакте с текущей средой соответствующего технологического потока 5.

Затем в соответствии с рамановским эффектом большая часть падающего света 6 претерпевает упругое рассеяние (релеевское рассеяние), при котором рассеянные фотоны будут иметь ту же длину волны, что и падающие; однако меньшая часть света испытывает рамановское рассеяние и, как следствие, будет демонстрировать сдвиг длины волны/частоты. Величина этого сдвига зависит от состава потоков 5.

Рассеянные фотоны поступают обратно из измерительных головок 3 в основной контрольный блок 1 по тем же оптическим кабелям 2.

Интенсивность и длина волны зарегистрированных рамановских фотонов используются в рамановском анализаторе, интегрированном с основным контрольным блоком 1, для измерения концентрации соединения – мишени, например, мочевины, двуокиси углерода и аммиака.



1-контрольный блок; 2-оптический кабель; 3-измерительная головка (датчик); 4-технологический трубопровод; 5-технологический поток; 5а-отведенный поток; 6-лазерный луч; 7-пробоотборная камера; 8-впускной вентиль; 9-выпускной вентиль

Рисунок 6 - Схема устройства с пробоотборной камерой

В другом варианте выполнения система содержит пробоотборную камеру 7, соединенную с технологическим трубопроводом 4 через выпускной вентиль 8. На пробоотборной камере монтируется измерительная головка (датчик) 3. Через впускной вентиль 8 из технологического трубопровода 4 транспортирующего плав карбамида в пробоотборную камеру 7 отбирается отведенный поток 5а. Рамановский анализ проводится для среды, отведенного потока 5а, находящегося в пробоотборной камере 7. Далее данная среда может быть выпущена через выпускной вентиль 9 в секцию низкого давления установки или в любое подходящее место. Данный вариант исполнения является более предпочтительным, так как он менее разрушителен для основного технического трубопровода 4. Кроме того, закрыв вентиль 8, к системе можно безопасно подступиться без влияния на функционирование технологической магистрали 4.

Также и постоянный контроль отходящих газов производства карбамида можно осуществлять при помощи устройства, в основе которого лежит рамановский или спектроскопический метод. Цель данного

изобретения заключается в создании системы и способа анализа отходящего газа установки для получения мочевины, которые позволяют быстро, точно и достоверно анализировать отходящий газ при всех эксплуатационных режимах процесса производства карбамида.

«В рамановской спектроскопии анализируемый образец подвергают воздействию монохроматического электромагнитного излучения, обычно испускаемого лазерным источником, детектируют и анализируют частоты излучения, рассеиваемого образцом.

При взаимодействии с электронами в молекулах образца электромагнитное излучение вызывает изменения колебательной и вращательной энергии молекул, с последующим рассеянием падающего излучения. Анализируя рассеянное излучение, можно идентифицировать компоненты с различными уровнями энергии» [15].

Анализ на основе рамановской спектроскопии выполняется с помощью специальных приборов – рамановских спектроскопов.

Рамановский спектроскоп обеспечивает возможность проведения анализа на действующей установке производства карбамида, осуществляя постоянный контроль газовой среды при риске образования взрывоопасных смесей.

«Изобретение обеспечивает возможность достижения следующих основных преимуществ:

- измерения, проводимые с использованием рамановского спектроскопа, не влияют содержание пара ли еще одной регулирующей текучей среды, так как они основываются на атомных/пространственных свойствах химических веществ, а не на их термодинамических характеристиках, как это иначе имело бы место в газохроматографическом анализе;

- анализ возможен на действующей установке, гарантируя точность измерения и механическую целостность прибора, даже при наличии

отклонений от нормальных режимов работы установки и/или колебаний давления, температуры и относительного содержания химических веществ;

- сравнительно с измерениями, проводимыми с использованием газового хроматографа, времена отклика являются более быстрыми, измерения являются более точными, и техническое обслуживание является менее дорогостоящим;

- рамановский спектроскоп размещается непосредственно на магистрали, в которой циркулирует анализируемый газовый поток, и к которой он присоединен простым ответвлением; вспомогательный трубопровод для подведения анализируемого газового потока к отдаленному положению не требуется» [15].

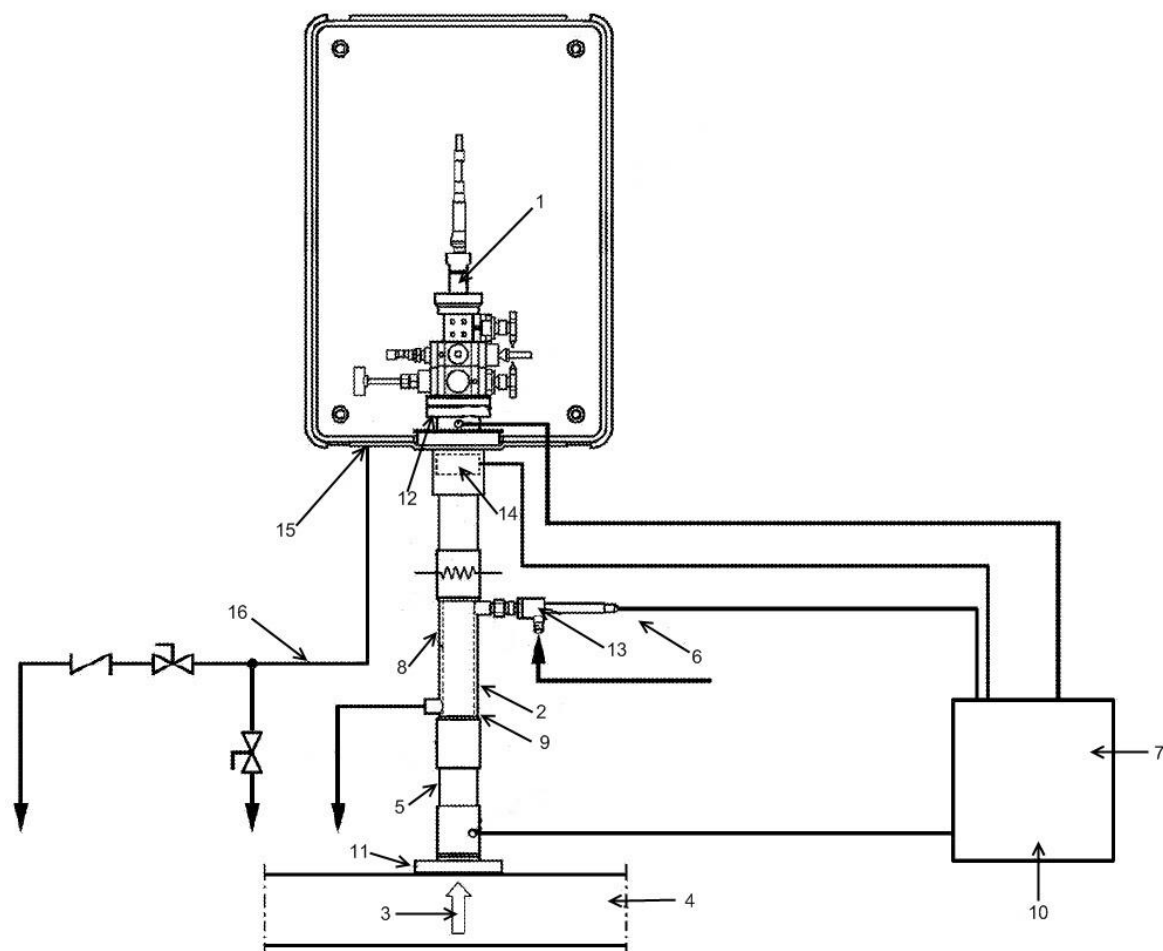
На рисунке 7 изображен рамановский спектроскоп и пробоотборный участок, который соединяет спектроскоп с трубопроводом, в котором циркулирует анализируемый отходящий газ.

Рамановский спектроскоп 1 размещается над трубопроводом (магистралью) 4. Пробоотборный участок 2 включает пробоотборный патрубок 5, который соединяет магистраль 4 со спектроiscopом 1 для пропускания непрерывного потока 3 газового образца из магистрали 4 в спектроскоп. В пробоотборный участок 2 встроено устройство 6 регулирования температуры, управляемое температурным контролером 7, для корректировки температуры потока 3 образца. Данное устройство 7 служит для снижения температуры потока 3 образца за счет охлаждающего контора 13, размещенного вокруг участка термообработки патрубка 8, в котором циркулирует охлаждающая текучая среда (вода, воздух).

Температурный контролер соединен с парой температурных датчиков, соответственно размещенных выше по потоку и ниже по потоку относительно участка термообработки патрубка, которые детектируют температуру газового потока, поступающего из установки для получения мочевины через магистраль. Температурный контролер настраивается на температуру, более низкую, чем пороговая температура. Тем самым

обеспечивается защита прибора от воздействия высокой температуры и продлевается его эксплуатация [13].

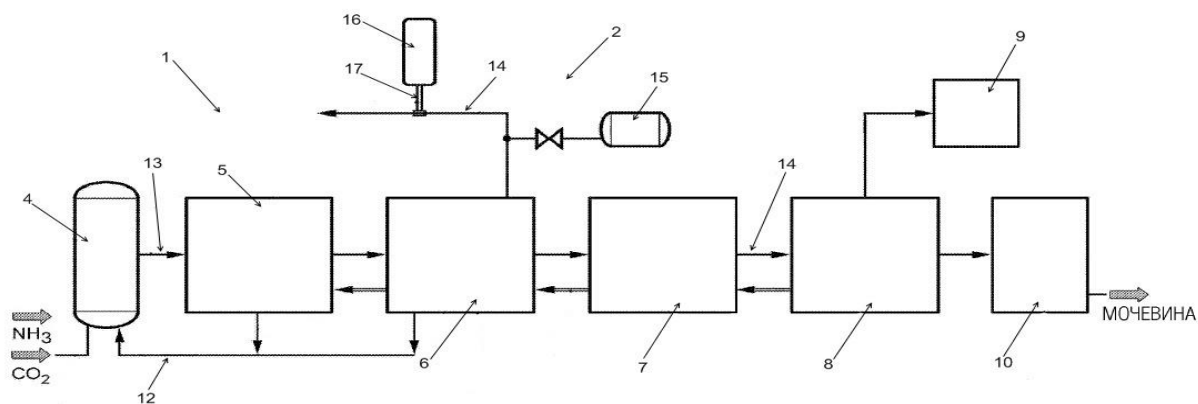
Конденсат, образующийся в процессе охлаждения газового потока, регулируется блоком обработки и управления и возвращается в магистраль конденсирующим устройством.



- 1- романовский спектроскоп; 2 -пробоотборный участок; 3- поток газового образца; 4 - трубопровод; 5 - пробоотборный патрубок; 6 - устройство регулирования температуры; 7 - температурный контролер; 8 - участок термообработки патрубка; 9 - конденсирующее устройство; 10 - блок обработки и управления; 11 - соединительный элемент; 12 – впускной канал; 13 - охлаждающий контур; 14 - отсеченный клапан; 15 - впускной канал; 16 - возвратный трубопровод

Рисунок 7 - Схематический вид системы для анализа отходящего газа

На рисунке 8 схематично и упрощено, показана установка производства карбамида, оснащенная системой для анализа отходящего газа, которая включает в себя рамановский спектроскоп.



1-установка получения мочевины; 2- система для анализа отходящего газа; 3-поток отходящего газа; 4-реактор; 5-дистилляция высокого давления; 6-дистилляция среднего давления; 7-дистилляция низкого давления; 8-секция концентрирования (выпарка); 9-обработывающая секция; 10-грануляционная башня; 11- 12-трубопроводы аммиака и двуокиси углерода; 13-14 -магистраль; 15-нагнетательное устройство; 16-спектроскоп; 17-пробоотборный участок

Рисунок 8 - Установка производства карбамида, оснащенная системой для анализа отходящего газа

Образующийся при ведении технологического процесса газовый поток попадает в пробоотборный участок за тем в спектроскоп. Где происходит качественный и количественный анализ образца отходящего газа производства карбамида.

Если анализ выявляет условия для возможного образования взрывоопасных смесей, срабатывает аварийная сигнализация и происходит активация нагнетательного устройства, которое обеспечивает подачу пара или другой среды (технического азота, воздуха). Тем самым, предотвращая возможность взрыва [13].

Таким образом, оптимизировав современным оборудованием производство карбамида ПАО «Тольяттизот», возможно, осуществлять постоянный контроль отходящих газовых потоков.

Еще одной немало важной проблемой на производстве карбамида ПАО «Тольяттиазот», влияющей на качество продукции, является повышенная

температура готового продукта карбамида, особенно в летний период. Это связано с изношенностью оборудования обеспечивающего охлаждение гранул мочевины – аэроохладителя.

В связи с чем необходимо повысить контроль температуры готового продукта. Данный показатель имеет большое значение, т.к. температура готового продукта влияет на такие параметры качества, как: прочность, грансостав, а также оказывает влияние на слеживаемость продукта при транспортировке и складировании.

В настоящее время на ПАО «ГАЗ» температура готового продукта контролируется ОТК 3 раза в смену с транспортера 51-МТ-1, на котором также установлена термопара, показания с которой автоматически передаются на ЦПУ.

Но контроль температуры только на транспортере 51-МТ-1 не отображает точных значений температуры продукта, который складировается и отгружается в автотранспорт или минераловоз. Для контроля и понимания, с какой температурой ведется складирование и отгрузка карбамида необходимо установить дополнительные термопары на транспортерах 51-МТ-2, по нему продукт складировается на склад, и 51-МТ-7 – продукт поступает на отгрузку. Отбор пробы с транспортеров 51-МТ-2 и 51-МТ-7 затруднен удаленным расположением и повышенной концентрацией пыли карбамида, поэтому решение данной проблемы возможно только дистанционным способом контроля, без осуществления пробоотбора.

Для решения указанных проблем требуется дооснащение технологического процесса минимально необходимым количеством измерителей параметров жидких и газообразных сред. Из числа средств автоматического контроля требуются серийно выпускаемые измерители массовых расходов и температур, позволяющие определять в реальном времени материальные и тепловые балансы основных узлов ТП [27].

2.2 Экспериментальное определения карбамида и меламина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Аналитический контроль готовой продукции меламина осуществляется согласно ГОСТ 7579. Меламин. Технические условия.

«При осуществлении аналитического контроля меламина на заданные параметры применяются весовой, фотоколориметрический, потенциометрический, титриметрический методы анализа ГОСТ 7579» [3].

Техническое оснащение лаборатории по контролю производства карбамида ПАО «ТОАЗ» позволяет осуществить анализ данного продукта на заданные показатели согласно ГОСТ 7579 [3].

По физико-химическим показателям меламин должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 2.

Таблица 2 - Требования предъявляемые к меламину

Наименование показателей	Норма	
	Высший сорт ОКП 24 7833 0120 01	1-й сорт ОКП 24 7833 0130 10
Внешний вид	Белый мелкокристаллический порошок без посторонних включений	
Массовая доля меламина, % не менее	99,8	99,7
Массовая доля нерастворимых в воде веществ	Отсутствие	
Массовая доля воды, % не более	0,1	0,2
Массовая доля железа, % не более	0,0005	0,0005
рН 2%-ного водного раствора (Исключен, Изм. №1).	7,5-8,5	7,0-9,0
Зольность	Отсутствие	

«Основным показателем, характеризующим качество, является массовая доля меламина, %. Согласно ГОСТ 7579 она должна составлять не менее 99,7% для первого сорта и 99,8% - высшего сорта ГОСТ 7579».

Для определения данного показателя используется весовой метод, сопровождающийся долговременными и трудоемкими операциями:

растворение продукта, его нагревание, затем охлаждение в течение часа при комнатной температуре, многократной фильтрацией через фильтрующий тигель и высушиванием осадка, доведя его до постоянной массы [4].

С учетом подготовки реактивов и проведения анализа общее время составляет 9-10 часов рабочего времени, что затрудняет организацию контроля качества меламина в короткий период времени. ВЭЖХ анализ требует не более 2,5 часов [21]. Высокоэффективная жидкостная хроматография – это эффективный метод разделения сложных смесей веществ, широко применяемый как в аналитической химии, так и в химической технологии.

В связи с возможностью создания объединенного производства карбамида и меламина на базе ПАО «Тольяттиазот» актуальна разработка методики анализа меламина с использованием метода ВЭЖХ.

2.2.1 Определение меламина методом ВЭЖХ

Нами проведена валидация методики определения меламина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Эксперимент проводили на хроматографе Agilent 1200 с использованием колонки с октадецилсиликагелем в изократическом режиме элюирования, элюент ацетонитрил – ацетатный буфер (pH=4,5) 8:2 по объему. Детектирование проводили при помощи спектрофотометрического детектора на длине волны 216 нм.

Растворы меламина готовили в трех растворителях: в ацетонитриле, воде и этаноле. На рисунках 9-11 приведены полученные хроматограммы меламина в соответствующих растворителях.

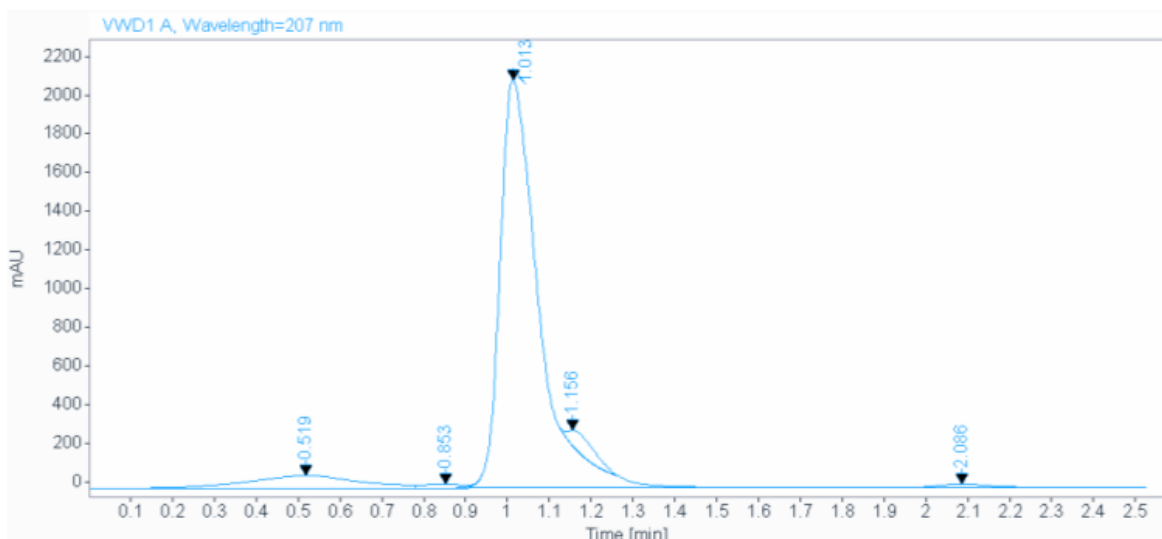


Рисунок 9 – Хроматограмма раствора меламина в ацетонитриле

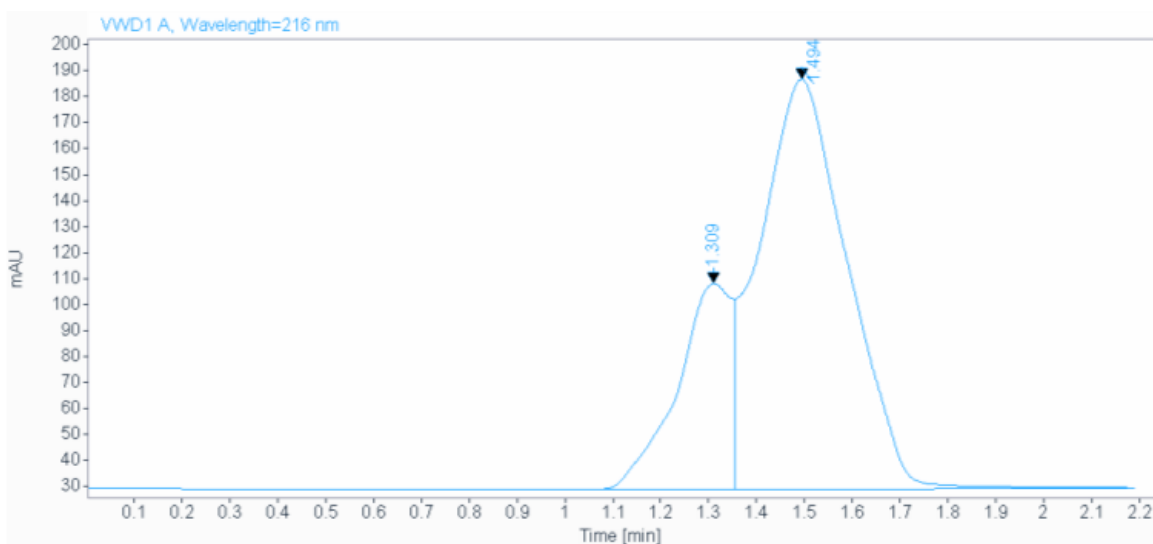


Рисунок 10 – Хроматограмма раствора меламина в воде

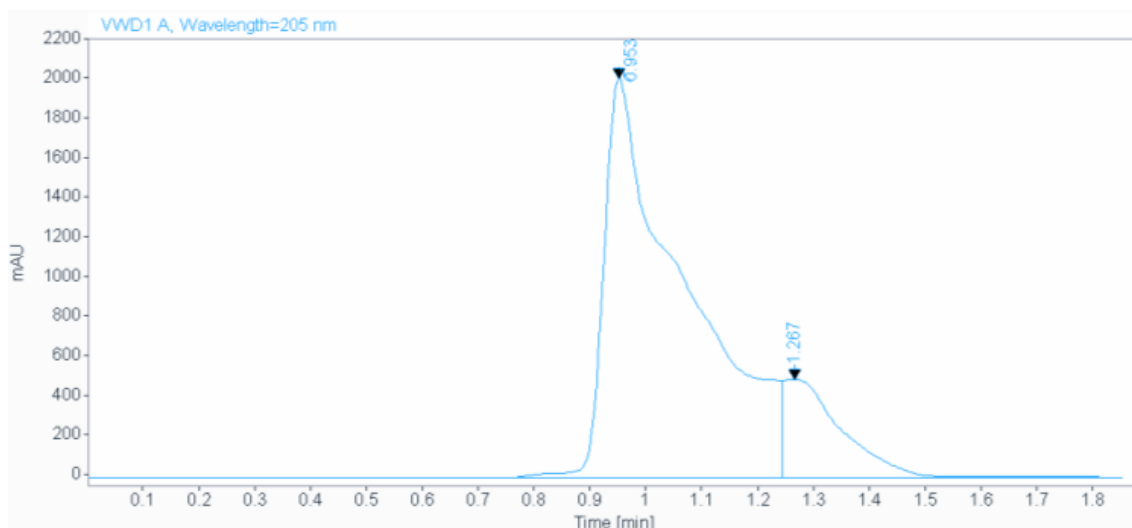


Рисунок 11 – Хроматограмма раствора меламина в этаноле

Как видно из хроматограмм, в водных и этанольных растворах меламина наблюдается размывание и раздвоение пика определяемого компонента. По всей видимости, это связано с системой межмолекулярных и водородных связей, в которые вступает меламина в этих растворителях. Напротив, в апротонном ацетонитриле, где подобные взаимодействия не реализуются, мы наблюдаем пик, сохраняющий свою индивидуальность и симметричность.

Для раствора меламина в ацетонитриле была проведена градуировка прибора по стандартным растворам. В таблице 3 приведены значения площадей пиков стандартных растворов меламина, в зависимости от концентрации.

Таблица 3 - Данные для построения градуировочной зависимости площадей пика от концентрации меламина в ацетонитриле

$C \cdot 10^4$, моль/л	№ измерения	$S_{\text{меламина}}$, мА·с	$\overline{S}_{\text{меламина}}$, мА·с
1,140	1-1	25930	26340
	1-2	26580	
	1-3	26810	
0,450	2-1	14920	14910
	2-2	14830	

Продолжение таблицы 3

	2-3	14980	
0,296	3-1	10070	10051
	3-2	9958	
	3-3	10125	
0,205	4-1	8690	8653
	4-2	8760	
	4-3	8510	
0,114	5-1	7097	7150
	5-2	7215	
	5-3	7138	

2.2.2 Проведение метрологической оценки метода

На рисунке 12 приведена зависимость площади пика меламина от его концентрации в растворе ацетонитрила, а также уравнение корреляции.

Допустимое расхождение между параллельными определениями рассчитывали по экспериментальным данным, полученным при анализе проб с различным содержанием меламина, в которых выполнили 10 параллельных измерений (n). По пробам рассчитывали среднее арифметическое результатов параллельных измерений (C_{cp}) и среднее квадратичное отклонение (S).

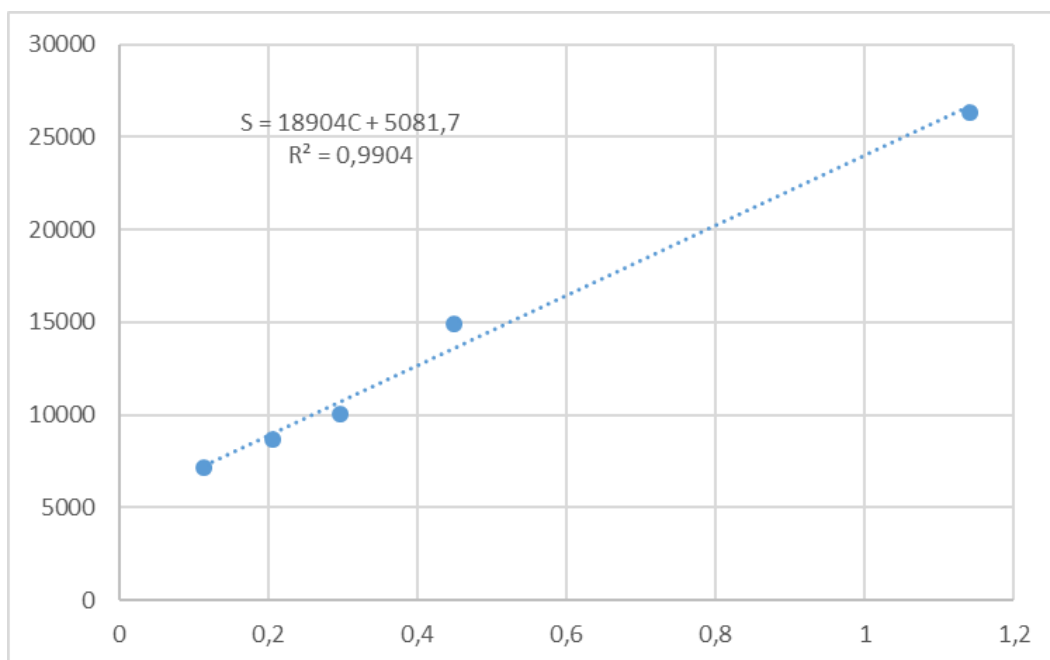


Рисунок 12 – Корреляционная зависимость площади пика меламина от его концентрации в ацетонитриле

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}, \quad (1)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{C} - C_i)^2}{n-1}}. \quad (2)$$

Пригодность результатов для совместной обработки данных (оценка аномальности результатов) проводили по β -критерию. С этой целью рассчитывали критерий $\beta_{\max(\min)}$ и сравнивали с критерием $\beta_{\text{табл}}$, зависящим от числа определений в пробе и уровня значимости:

$$\beta_{\max} = \frac{|C_{\max} - \bar{C}|}{S}; \quad (3)$$

$$\beta_{\min} = \frac{|C_{\min} - \bar{C}|}{S}. \quad (4)$$

При $n = 10$ и $P = 0,95$, как в нашем случае, $\beta_{\text{табл}} = 2,18$.

Если $\beta_{\text{расч}} < \beta_{\text{табл}}$, то результаты признаются нормальными, т.е. подчиняются нормальному распределению.

Абсолютное значение допускаемого расхождения между результатами параллельных определений ($r_{\text{абс}}$, % масс) рассчитывали по формуле:

$$r_{\text{абс}} = K \cdot S, \quad (5)$$

где K – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений (n_a), закладываемых в методику ($n_a = 2$) и от числа степеней свободы f , определяемого как:

$$f = m_i (n - 1), \quad (6)$$

где m_i – количество проанализированных проб – 1;

n – количество определений в пробе (10).

$$f = 1 \cdot (10 - 1) = 9, \text{ для } P = 0,95 \text{ и } n_a = 2$$

$$K = 3,199, \text{ тогда } r_{abc} = 3,199 \cdot S$$

Относительное расхождение между результатами параллельных определений ($r_{отн}, \% \text{ отн}$) рассчитывали по формуле:

$$r_{отн} = \frac{r_{abc}}{C} \cdot 100. \quad (7)$$

2.2.3 Определение параметров валидации методики

Параметры валидации методики определяли в соответствии с [9] и [8]. Расчет параметров проводили для диапазона измерений 0,01-80,00 % масс.

Расчет выборочной дисперсии результатов единичного анализа выполняли по формуле:

$$S_i^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}, \quad (8)$$

где $N = 5$;

$$\sum S_i^2 = 0,000042;$$

$$S_{i \max}^2 = 0,000007.$$

Для проверки гипотезы о равенстве генеральных дисперсий, использовали критерий Кохрена:

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{i \max}^2}{\sum S_i^2}. \quad (9)$$

$$G_{\text{расч}} = 0,172$$

$$G_{\text{табл}} = 0,185$$

$G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}$, следовательно, выборочная дисперсия результатов единичных анализов однородна.

Расчет среднего квадратичного отклонения выполняли по формуле:

$$S_{r_n}^2 = \frac{\sum S_i^2}{n}. \quad (10)$$

$$S_{r_n}^2 = 0,000002, \text{ тогда } S_{r_n} = 0,001.$$

Показатель повторяемости результатов единичного анализа (σ_{r_n}) устанавливали, принимая его равным среднему квадратичному отклонению:

$$\sigma_{r_n} \sim S_{r_n} = 0,001,$$

$$\sigma_{r_n(\text{отн})} = 2 \text{ \%}.$$

Предел повторяемости рассчитывали по формуле:

$$r_n = 3,86 \cdot \sigma_{r_n}, \quad (11)$$

$$r_n = 0,01,$$

$$r_n(\text{отн}) = 9 \text{ \%}.$$

Расчет среднего арифметического значения результатов анализа составил $(\bar{X})_{\text{cp}} = 0,061$.

Расчет среднего квадратичного отклонения средних арифметических значений результатов анализа, проводили по формуле:

$$S_R^2 = (\bar{X} - (\bar{X})_{\text{cp}})^2, \quad (12)$$

$$\sum S_{Ri}^2 = 0,000146,$$

$$S_{r_n}^2 = \frac{\sum S_{Ri}^2}{n-1}, \quad (13)$$

$$S_{R_l}^2 = 0,000007,$$

$$S_{R_l} = 0,003,$$

$$S_{R_l(отн)} = 4 \text{ \%}.$$

Показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа устанавливали, принимая его равным среднему квадратичному отклонению:

$$\sigma_{R_l} \sim S_{R_l} = 0,003.$$

Показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа принимаем равным:

$$\sigma_{R_l(отн)} = 4 \text{ \%}$$

Предел воспроизводимости определяли по формуле:

$$R_l = 2,77 \cdot \sigma_{R_l}, \quad (14)$$

$$R_l = 0,01,$$

$$R_{l(отн)} = 12 \text{ \%}.$$

«Результаты вычислений представлены в таблице 4 РМГ-2010» [25].

Таблица 4 – Результаты расчета параметров валидации

Диапазон измерений, %	Показатель повторяемости и, σ_{r_l}	Показатель прецизионности, σ_{R_l}	Предел повторяемости, r_l	Предел воспроизводимости, R_l
0,01-0,10	0,001	0,003	0,01	0,01
0,10-1,00	0,006	0,003	0,02	0,01
1,00-5,0	0,03	0,07	0,10	0,20
5,0-20,0	0,11	0,21	0,40	0,61
20,0-80,0	0,15	0,39	0,60	1,10

2.2.4 Определение карбамида методом ВЭЖХ

Классические виды ВЭЖХ – ОФ-вариант и НФ-вариант – не очень удачны для анализа полярных и водорастворимых соединений, каким является карбамид. Однако, развивающийся в последнее время метод гидрофильной хроматографии подходит для определения подобных соединений. Гидрофильная хроматография – это метод, использующий

полярную неподвижную фазу и полярный элюент. По сути, это НФ ВЭЖХ с полярной подвижной фазой [24].

Мы проводили экспериментальное определение карбамида в условиях гидрофильной хроматографии на колонке с аминофазой («ZORBAX EclipsePlus NH₂», 4,6×150 мм). Элюент ацетонитрил-вода, 90:10 (по объему), скорость расхода 1 мл/мин, детектирование проводили с помощью спектрофотометрического детектора при длине волны 200 нм.

На рисунке 13 приведена хроматограмма мочевины при данных условиях.

Стоит отметить, что время удерживания можно корректировать изменением в составе элюента, уменьшение доли ацетонитрила увеличивает время удерживания карбамида.

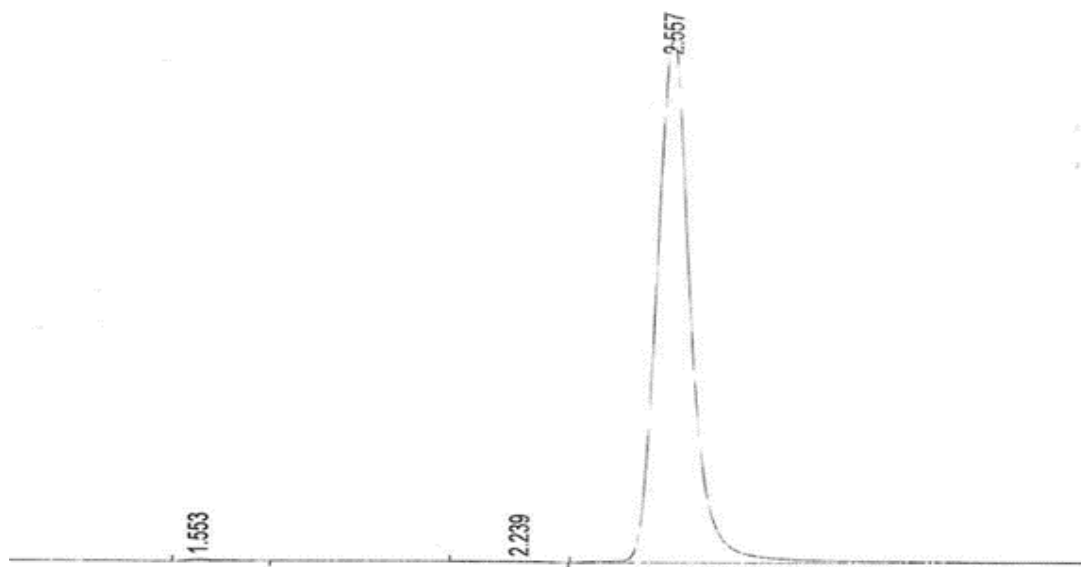


Рисунок 13 - Хроматограмма мочевины на колонке ZORBAX NH₂ (4.6×150мм)

Для данного режима была получена градуировочная зависимость отклика детектора (площади пика) от концентрации карбамида. Полученная калибровочная прямая приведена на рисунке 14.

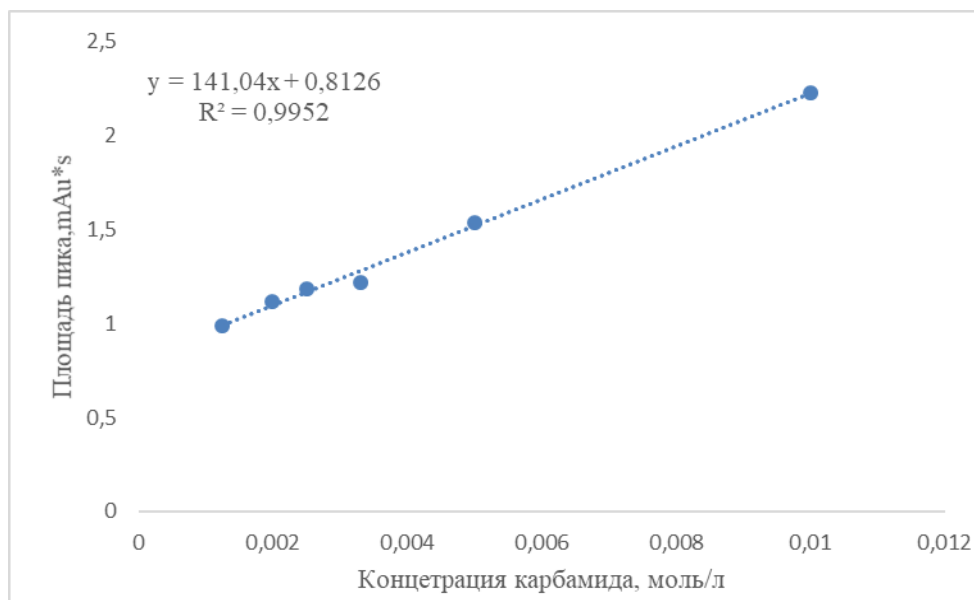


Рисунок 14 – Градуировочная зависимость площади пика от концентрации карбамида

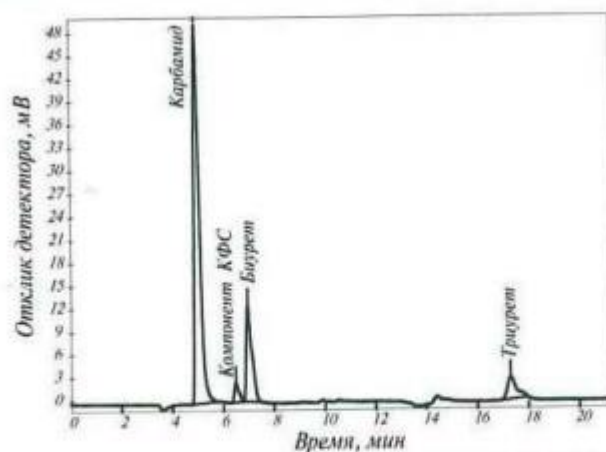
По методу «введено-найдено» величина $S_r - \frac{S}{x}$ составляет 0,06 единиц.

Кроме того, в условиях ВЭЖХ удастся разделить карбамид и биурет, тем самым проведя в одном испытании определение двух контролируемых параметров (рисунок 15) [10].

В проведенном исследовании мы применили для определения меламина и карбамида метод высокоэффективной жидкостной хроматографии, что позволило сократить время, затраченное на анализ.

Современные методики все чаще включают в себя именно хроматографический метод определения данных компонентов. Например, ГОСТ ISO 18643 именно ВЭЖХ рассматривает как метод определения биурета в минеральных удобрениях.

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии является одним из самых быстрых и точных методов количественного и качественного определения веществ [10].



№	Время, мин	Высота, мВ	Площадь, мВ·мин	Концентрация	Ед. изм.	Компонент
1	4,959	49,574	11,932	98,300	%	Карбамид
2	6,482	2,518	0,519	0,200	%	Компонент КФС
3	6,976	12,688	3,151	0,830	%	Биурет
4	17,292	2,924	1,207	0,070	%	Триурет

Рисунок 15 – Определение карбамида и биурета (из литературных источников)

В главе 2 было предложено применение современного оборудования для определения концентрации мочевины и реагентов в технологическом потоке (плаве карбамида) на выходе из реактора и стадий дистилляции (поз.11/14-Е1; 11/14-Е2; 11/14-Е3).

Концентрацию мочевины в технологическом потоке определяют рамановской спектроскопией и путем регистрации спектральной полосы, соответствующей возбуждению карбонил-диамидной связи. Определяют концентрацию углеродсодержащих молекул, отличных от мочевины и содержащих карбоксильную группу, с помощью рамановской спектроскопии, соответствующей возбуждению связей карбоксильной группе. Установка данного оборудования позволит обеспечить непрерывный мониторинг технологического процесса производства карбамида и повысить качество выпускаемой продукции, т.к. зная концентрацию мочевины и реагентов (аммиака и двуокиси углерода) можно рассчитать мольное соотношение компонентов в реакторе и степень конверсии. Таким образом, концентрацию реагентов необходимо идеально контролировать в узком диапазоне, чтобы достичь оптимального качества и максимального выхода

продукта. А так же избежать возникновения аварийных ситуаций на данном опасном производственном объекте.

Предложена оптимизация анализа отходящих газов установки для получения мочевины с использованием рамановского спектроскопа. Технический результат – повышение точности измерения, постоянный контроль за концентрациями взрывоопасных компонентов, входящих в состав отходящих газов (например, водород), экспрессность метода, исключение доставки образца в удаленную лабораторию и отказ от хроматографического метода, который используется в настоящее время для анализа отходящих газов, а следовательно, исключение погрешностей проведения анализа связанных с транспортировкой пробы от пробоотборной точки в лабораторию.

Разработана и проведена, с соответствующими расчетами, методика определения меламина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. За счет чего можно значительно сократить время, затраченное на проведение анализа, а соответственно, оперативно получить информацию о качественных характеристиках меламина.

Данная оптимизация позволит сократить график аналитического контроля производства карбамида и меламина, осуществлять постоянный контроль за параметрами технологического процесса, а следовательно, своевременно влиять на выработку качественной продукции.

Заключение

Меламин – материал с уникальными эксплуатационными характеристиками и широким спектром практического применения, однако ограниченного производства в нашей стране.

В связи с возможностью создания объединенного производства карбамида и меламина актуально модифицирование существующей схемы аналитического контроля производства карбамида и разработка метода анализа меламина.

Разработана и прошла валидацию методика анализа меламина в условиях ВЭЖХ с использованием колонки с октадецилсиликагелем на приборе Agilent 1200 в изократическом режиме элюирования; элюент – ацетонитрил-вода; pH = 4.5 (ацетатный буфер).

Рассмотрены возможности масс-спектрометрического определения меламина.

Предложен дистанционный метод контроля потоков в промышленной колонне синтеза карбамида, а также оперативный метод анализа отходящего газа в процессе синтеза.

Для этих целей можно использовать метод рамановской спектроскопии. Концентрацию мочевины в технологическом потоке определяют регистрацией спектральной полосы, соответствующей возбуждению карбонил-диамидной связи.

Отходящий газ анализируется рамановским спектрометром, размещенным непосредственно на магистрали (простое ответвление). Оперативный анализ помогает повысить безопасность и эффективность производства, позволяя осуществлять постоянный контроль над параметрами технологического процесса.

В работе рассмотрены возможности развивающегося в настоящее время режима гидрофильной хроматографии в анализе карбамида.

Данный метод анализа на сегодняшний день лучше всех справляется с исследованием полярных водорастворимых веществ, что также позволяет отказаться от градиентного режима ВЭЖХ в пользу изократического – более дешевого в эксплуатации и приборном оформлении.

Внедрение хроматографических методов анализа в контроль меламина и карбамида позволяет сокращать время анализа в среднем на 7 рабочих часов.

В целом предлагаемая оптимизация схемы аналитического контроля производства карбамида и меламина позволяет повысить точность и экспрессность анализа, сокращая (исключая) процедуры пробоотбора и передачи образцов в лаборатории для последующего анализа, а также вводит в аналитический контроль современные методы физико-химического исследования [30].

Список используемой литературы

1. Баранова Н.И. Анализ технологического процесса производства карбамида как объекта управления. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=10993> (дата обращения 30.04.2020).
2. ГОСТ 2081-2010 Карбамид. М.: Стандартиформ.
3. ГОСТ 7579-76. Меламин. Технические условия.
4. Гурвич Я. А. Химический анализ. «Высшая школа», 1985г.
5. Жестков С.В. Разработка высокоинтенсивной энергосберегающей технологии карбамида. [Электронный ресурс]. URL: <http://tekhnosfera.com/razrabotka-vysokointensivnoy-energoberegayuschey-tehnologii-karbamida> (дата обращения 30.04.2020).
6. Зайцев Б.Е., Ковальчукова О.В., Страшнова С.Б./ Применение ИК-спектроскопии в химии: учебное пособие/ Российский университет дружбы народов:2008г.
7. Кучерявый В.И., Лебедев В.В. Синтез и применение карбамида. Л.: Химия, 1970г.
8. Методические указания. Методы контроля. Химические факторы. МУК4.1.2971-12
9. Мухамбетказина Е.С., Захарычев В.В., Марцынкевич А.М. Валидация методики анализа меламина в рыбной муке методом ВЭЖХ. УДК 543.544.5.068.7 .
10. Новые возможности высокоэффективной жидкостной хроматографии: Базы данных «ВЭЖХ-УФ». И.Н. Азарова, С.С. Барсегян, Г.И. Барам. Издательская группа «Граница»,2007г
11. Островский С.В. Совершенствование технологической схемы производства карбамида с целью снижения производственных потерь карбамида и сырья. [Электронный ресурс]. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovershenstvovanie-tehnologicheskoy-shemy->

производства-карбамида-с-тсelyu-сnizheniya-производственных-потер-карбамида-и-сугуа (дата обращения 20.07.2020).

12. Пат. RU №2344125 C2, Method and plant for combined production of carbamide and melamine/Convention priority: 20.02.2004 EP PCT/EP2004/001718; Date of publication: 20.01.2009 Bull.2/ Inventor(s): BRUNENGO Paolo, ZARDI Federiko. Proprietor(s): UREA KASALE S.A. 101000, Moskva, M. Zlatoustinskij ptr., 10, kv.15, "EVROMARKPA", pat. Pov. L.A. Veselitskoj, reg. №11.

13. Пат. RU №2742345 C2, SYSTEM AND METHOD OF ANALYZING OFF-GAS OF A PLANT FOR PRODUCING UREA / Convention priority: 19.09.2016 IT 102016000093986; Date of publication: 04.02.2021 Bull.4; Inventor(s): Cerrone C., Carlessi L., Serrafiero A., Viola F.. Proprietor(s): Saipem S.P.A.; 129090 Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str.3, ООО "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery".

14. Пат. RU 2713178 C2. METHOD OF PRODUCING MELAMINE BY SEPARATION AND EVOLUTION OF HIGH-PURITY CO₂ AND NH₃/ Convention priority: 17.07.2015 IT 102015000035627; Date of publication: 04.02.2020г Bull.№34. Inventor(s): BOGOTTO Mattia, MERELLI Giuseppe, SANTUCCI Roberto. Proprietor(s): Eurotecnica Melamine, Luxemburg, Zweigniederlassung in Ittigen (CH)/ 191036, Sankt-Peterburg, a/ya 24, "NEVINPAT".

15. Патент RU 2717678 C2, Method for rapid quantitative stream analysis in an industrial urea synthesis plant/ Convention priority: 11.06.2014 EP 1417204.0; Date of publication: 25.03.2020 Bull.9; Inventor(s): RUNONE Luka. Proprietor(s): KASALE SA/ 105082, Moskva, M. Spartakovskij per., 2, str. 1, sektsiya 1, etazh 3, "EVROMARKPAT".

16. Пат. RU 2271354 C2 METHOD FOR PREPARING MELAMINE/ Convention priority: 07.08.2000 AT A 1363/00; Date of publication: 10.03.2006 Bull.№7. Inventor(s): KUFAL Gerhard, BUKKA Khartmut, BAJRAVIDZhAMAL Faramarts. Proprietor(s): AGROLIBTs MELAMIN GmbKh/ 121087, Moskva, a/ja

33, V.V. Kuryshev.

17. Патент RU 2754221 C2 MELAMINE PURIFICATION METHOD/ Convention priority: 22.07.2016 EP 16180820.9; Date of publication: 30.08.2021 Bull. №25 Inventor(s): SKOTTO Andrea, GAMBA Simone. Proprietor(s): CASALE SA/ 105082, Moskva, per. Spartakovskij, 2, str. 1, sektsiya 1, etazh 3, EVROMARKPAT.

18. Патент RU2667502 C2 PROCESS AND PLANT FOR SYNTHESIS OF UREA AND MELAMINE/ Convention priority: 28.04.2014 EP 14166190.0 Date of publication: 21.09.2018 Bull. №27 Inventor(s): BERTINI Paolo, DI-KARLO Gabriele. Proprietor(s): CASALE SA/ 105082, Moskva, Spartakovskij per., 2, str. 1, sektsiya 1, etazh 3, EVROMARKPAT.

19. Патент Ru 2515885 C2 Method of obtaining highly pure melamine from urea/ Convention priority: 04.03.2008 EP 08004013.2; Date of publication: 20.05.2014 Bull.№ 14/ Inventor(s): Dzhankarlo Soli. Proprietor(s): Urea Kasale S.A. 105082, Moskva, M. Spartakovskij per., 2, str. 1, sektsiya 1, etazh 3, "EVROMARKPAT".

20. Патент RU 2499791 C1 Способ и установка для получения карбамида и способ модернизации установки для получения карбамида. Оpubл. 27.11.2013. Автор(ы): Сергеев Ю.А., Андержанов Р.В., Воробьев А.А., Солдатов А.В., Лобанов Н.В., Прокопьев А.А., Кузнецов Н.М., Костин О.Н., Есин И.В. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2499791> (дата обращения 30.04.2020).

21. Петрухина О.М.. Аналитическая химия. Москва «Химия», 1993г.

22. Петров В.И., Мадьяров Р.Р., Хайруллин Р.Р., Аюпов И.М. Анализ технологических схем производства карбамида. УДК 631.812.12.

23. ПК-5Р. Постоянный технологический регламент производства карбамида мощностью 960 тыс. тонн в год поставки фирмы «Снампрожетти» Италия, утвержденный директором по технической политике ПАО «Тольяттиазот» 2020 года.

24. Применение колонок с амино- и нитрильными сорбентами в

жидкостной хроматографии гидрофильных взаимодействий. А.С. Осипов, О.А. Попова, Т.Н. Грецкая, А.И. Сулименкова, М.В. Нездольева. «Научный центр экспертизы средств медицинского применения» Министерства здравоохранения Российской Федерации, 127051, Москва, Россия. 2017г.

25. РМГ 61-2010 государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.

26. Сборник методик анализа производства карбамида. 2019г
Насирова Т.А.

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

28. Технологические параметры производства карбамида. Наука без границ №5, 2018г. Ермолаева Вера Анатольевна, Синявская Дарья Сергеевна. Муромский институт (филиал) ВлГУ имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, Муром, РФ.

29. Успехи в химии и химической технологии. Том XXII. 2008. №2
А.И. Правдин.

30. XXV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 19-21 апреля 2022г.); Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2022. – 2022 – С. 238.