МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

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

	Институт химии и энергетики
_	(наименование института полностью)
Кафедра	«Химическая технология и ресурсосбережение»
_	(наименование)
	18.03.01 Химическая технология
	(код и наименование направления подготовки)
	Химическая технология органических и неорганических веществ
	(паправленності (профиці))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Технологический расчет установки производства карбамида

Обучающийся	Р.Н. Григорьева	
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Руководитель	канд. хим. наук, доцент Ю.Н. Орлов	
	(упеная степень звание ИО	Дэмипиа)

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнила: Григорьева Р. Н.

Тема работы: «Технологический расчет установки производства карбамида».

Научный руководитель: канд. хим. наук, доцент Орлов Ю. Н.

Цель бакалаврской работы – обоснование возможности повышения производительности установки производства карбамида на производстве ПАО «ТольяттиАзот».

Структура и объем работы: бакалаврская работа состоит из введения, четырех разделов и списка используемой литературы и используемых источников. Бакалаврская работа изложена на 58 страницах, включает 11 таблиц и 5 рисунков, а также список литературы из 38 источников, 5 из них иностранные источники литературы.

В работе представлена технологическая схема и ее описание. Проведен расчет материального и теплового баланса.

Объектом исследования является предприятие ПАО «ТольяттиАзот».

Для написания выпускной квалификационной работы послужило детальное изучение технологической схемы установки производства карбамида и ее описание, а также характеристика выпускаемой продукции исходного сырья и вспомогательных материалов, которые используются на предприятии ПАО «ТольяттиАзот». Карбамид (мочевина) среди азотных удобрений занимает второе место по объему производства после аммиачной селитры. Рост производства карбамида обусловлен широкой сферой его применения в сельском хозяйстве. Он обладает большей устойчивостью к выщелачиванию по сравнению с другими азотными удобрениями, то есть менее подвержен вымыванию из почвы, менее гигроскопичен и может применяться не только как удобрение, но и в качестве добавки к корму крупного рогатого скота.

Содержание

Введение		3
1 Теорети	ческая часть	4
1.1	Применение карбамида	5
1.2	Растворимость карбамида	6
1.3	Разложение карбамида	6
1.4	Слёживаемость карбамида	7
1.5	Способы получения карбамида	8
1.6	Патентный поиск	11
2 Техноло	гическая часть	14
2.1	Характеристики выпускаемой продукции исходного сырья	14
и вс	помогательных материалов	14
2.2	Описание технологической схемы производства карбамида	17
2.3	Дистилляция карбамида	20
2.4	Выпаривание карбамида	22
3 Расчетна	ая часть	24
3.1	Расчёт материального баланса узла синтеза карбамида	24
3.2	Расчёт теплового баланса узла синтеза карбамида	33
3.3.	Расчет колонны синтеза карбамида	40
4 Расчет в	спомогательного оборудования	43
4.1	Расчет стриппер-дистиллятора	43
4.2	Расчет гранулятора барабанного типа	51
Заключен	ие	55
Список ис	спользуемой литературы и используемых источников	56

Введение

Карбамид (мочевина) был открыт впервые в 1773 году химиками Г. Бургаве, А. Мариграф и К. Шиле. Состав полученного ими азотного удобрения определить так и не удалось. Первый синтез карбамида осуществил немецкий химик, ученый Ф. Вёлер.

Среди азотных удобрений карбамид занимает второе место по количеству объема производительности, после производства аммиачной селитры. Рост производительности карбамида по всему миру обусловлен широким применением в сельскохозяйственной культуре. Данное азотное удобрение используют чаще по сравнению с другими, так как менее подвержен вымыванию из почвы. Карбамид относится к числу важнейших продуктов химической промышленности, ежегодное его мировое производство составляет свыше 170 млн тонн. Карбамид используется, в основном, как азотное удобрение (содержание азота 46%) и выпускается, в этом качестве, в устойчивом гранулированном виде.

Актуальность данной выпускной квалификационной работы заключается в том, что необходимость увеличения выпуска карбамида, как минимум, в ближайшие годы диктуется запросами большого количества потребителей.

Целью представленной бакалаврской работы является обоснование возможности повышения производительности установки производства карбамида на производстве ПАО «ТольяттиАзот».

Для выполнения поставленной цели выпускной квалификационной работы, необходимо выполнить следующие задачи:

- Провести анализ способов получения карбамида.
- Изучить технологическую схему производства карбамида.
- Провести расчет материального и теплового балансов с повышенной производительностью.
 - Выполнить расчет оборудования.

1 Теоретическая часть

Мировое производство карбамида превышает 170 миллионов тонн в год и продолжает быстро расти. Гранулированный карбамид в настоящее время является предпочтительным выбором и имеет много преимуществ перед приллированным карбамидом. Высокая прочность гранул позволяет им медленно растворяться в почве и фиксировать азот для растений в течение длительного периода времени [36].

В 2021 году ежегодное производство карбамида в России достигло примерно 8,994 млн тонн.

Существуют планы по расширению мирового производства карбамида в будущем, так как этот продукт пользуется большим спросом.

Чистая мочевина представляет собой бесцветное кристаллическое вещество без запаха, в то время как промышленная мочевина имеет белый или слегка желтый цвет. Мочевина продается в гранулированном виде. Сама мочевина является амидом карбаминовой кислоты. Структурная формула карбамида представлена на рисунке 1, а физико-химические показатели – в таблице 1.

$$O \longrightarrow C$$
 NH_2
 NH_2

Рисунок 1 – Структурная формула карбамида

Таблица 1 – Физико-химические показатели карбамида

	Значение	
Молекулярная масса		60,056
Плотность при 25 °C, т/м	I^3	1,330
Насыпная плотность, т/м	0,72-0,76	
Удельная теплоемкость	93,198	
Теплота образования из	простых веществ при 25 °C, кДж/моль	333,3
Теплота сгорания при 25	5°C, кДж/моль	632,5
Тописто построполица	в Н2О	242
Теплота растворения, кДж/кг:	в жидком NH ₃ : (26,4-31,55) °C	255,4
	(50-108,5) °C	134

1.1 Применение карбамида

Мочевина используется в качестве минерального азотного удобрения для сельского хозяйства на частных фермах и ранчо. Мочевина более выгодна и целесообразна, так как имеет самую высокую долю азота среди всех удобрений.

Нитрат аммония (NH_4NO_3) более взрывоопасен и поглощает больше воды, поэтому он легче слеживается. Аммиачная селитра также химически сжигает листья растений, что делает ее непригодной в качестве корневого удобрения, в отличие от мочевины.

Поглощение азота плодовыми деревьями происходит относительно медленно, но особенно хорошо он усваивается в виде аммония и нитратов, что приводит к повышению эффективности удобрений.

Мочевина широко используется в животноводстве, поскольку жвачные животные обычно испытывают недостаток белка в кормах. Для решения этой проблемы используются специальные кормовые добавки на основе мочевины.

Карбамид также используется в качестве сырья для карбамидоформальдегидных полимеров и сырья для пластмасс, клеев и влагостойких искусственных волокон.

Мочевина также может использоваться фармацевтическими компаниями при производстве различных лекарств. Для этой цели мочевина

производится в виде мелких кристаллов или таблеток, содержание азота в которых должно составлять не менее 46,3 %. Он широко используется в производстве анальгетиков и снотворных средств.

Вывод. Относительно других азотных удобрений карбамид применяется чаще, так как широко используется в сельскохозяйственной, промышленной и фармацевтической отрасли. Для дальнейшего изучения теоретических аспектов, рассмотрим такие понятия как растворимость, разложение и слёживаемость карбамида.

1.2 Растворимость карбамида

Мочевина свободно растворима в воде, ее растворимость увеличивается с повышением температуры, а ее водный раствор является слабощелочным.

«Мочевина также растворима в жидком аммиаке, образуя с мочевиной соединение $CO(NH_2)_2 \times NH_3$, которое присутствует только в растворах, содержащих 71,9 % мочевины и 22,1 % аммиака. Растворимость мочевины в аммиаке значительно увеличивается с повышением температуры» [8].

Мочевина менее растворима в спиртах, таких как CH_3OH и CH_5OH , слабо растворима в эфире и нерастворима в $CHCl_3$.

1.3 Разложение карбамида

Стабильность водных растворов мочевины сохраняется при температуре ниже $80\,^{\circ}$ С. Твердую мочевину можно предотвратить от разложения путем аспирации при температуре $120\text{-}130\,^{\circ}$ С. Она разлагается до цианата аммония (NH₄OCN) при повышении температуры до $190\,^{\circ}$ С. При такой температуре и атмосферном давлении мочевина также может разлагаться на биуреты ($C_2H_5N_3O_2$) и другие побочные продукты.

Отметим, что дальнейшее повышение температуры приводит к образованию побочных продуктов, таких как аммиак (NH_3) и циануровая кислота ($C_3H_3N_3O_3$).

При производстве мочевины из NH_3 и CO_2 в каждом процессе образуется разное количество биуретов, поэтому при синтезе могут образовываться различные побочные продукты, что уменьшает загрязнение окружающей среды при разложении мочевины. Однако известно, что производство биуретов составляет до $0.1\,\%$ в час при $100\,^{\circ}$ С. Вещество биурет ($C_2H_5N_3O_2$) является самым не желательным побочным продуктом мочевины, который значительно снижает ее качество как удобрения из-за своих токсичных свойств. В промышленности его содержание в мочевине не превышает $1\,\%$.

Для образования $C_2H_5N_3O_2$ необходимы подходящие условия, такие как длительное воздействие высоких температур и снижение концентрации NH_3 в результате удаления. Образование мочевины ускоряется на определенных этапах производства, например, на этапе дистилляции. Это связано с тем, что на этих этапах используется пар, что приводит к перегреву смеси. Раствор мочевины также подвергается значительному перегреву во время гранулирования, что приводит к образованию $C_2H_5N_3O_2$.

Однако добавление аммиака (NH_3) во время синтеза мочевины может ингибировать образование биуретов.

1.4 Слёживаемость карбамида

Мочевина обладает высокой гигроскопичностью и накапливается особенно при высоких температурах и влажности (от 0,8 до 1 %). Вода образует с мочевиной насыщенный солесодержащий раствор, но при охлаждении растворимость мочевины уменьшается, и кристаллы начинают выпадать из раствора, постепенно сливаясь в единую массу.

Это затрудняет использование мочевины в качестве почвенного удобрения, поскольку она легко замерзает, создавая проблемы при осуществлении хранении, использовании вещества и транспортировке.

Мочевину можно уменьшить путем удаления избытка воды (выпаривания) и охлаждения при температуре не выше 50 °C.

Вывод.

Исходя из понятий растворимости, разложения и слёживаемости, можно сказать, что карбамид имеет, как положительные, так и отрицательные качества при его использовании, а также при взаимодействии с другими компонентами, образуя при этом нежелательные побочные реакции.

Рассмотрим всевозможные пути получения карбамида, после чего проведем анализ и выявим самый эффективный способ, который будет применяться в дальнейшей работе.

1.5 Способы получения карбамида

Существуют следующие способы получения карбамида [37].

1. Получение карбамида из аммиака с добавлением циановой кислоты:

$$NH_3 + NCOH \to CO(NH_2)_2 \tag{1}$$

2. «Получение карбамида при взаимодействии фосгена и аммиака, в результате которого получается хлорид аммония» [22]:

$$COCl_2 + 2NH_3 \rightarrow CO(NH_2)_2 + 2HCl \tag{2}$$

$$HCl NH_3 \rightarrow NH_4Cl$$
 (3)

3. «Получение аммиака при взаимодействии аммиака и сероокисью углерода, в результате которого образуется тиокарбамат аммония, который при 100°С, разлагаясь, образует карбамид и сероводород» [6]:

$$2NH_3 + COS \rightarrow NH_2 \cdot COSNH_4 \tag{4}$$

$$NH_2 \cdot COSNH_4 \to CO(NH_2)_2 + H_2S \tag{5}$$

4. «Получение карбамида цианамидным способом. Происходит такой процесс благодаря разложению цианамида кальция диоксида углерода с образованием цианамида» [6]:

$$CaCN_2 + H_2O + CO_2 \rightarrow CN - NH_2 + CaCO_3 \tag{6}$$

«В кислой среде при легком нагревании цианамид присоединяет воду, образуя карбамид» [8]:

$$CN - NH_2 + H_2O \to CO(NH_2)_2$$
 (7)

5. Мочевина производится в больших масштабах путем синтеза аммиака и двуокиси углерода. Метод был опубликован в 1870 г. Александром Ивановичем Базаровым, отечественным, химиком и ботаником. А.И. Базаров описывает процесс производства мочевины как двухэтапный процесс.

«Первая стадия описывает процесс образования карбамата аммония» [1]:

$$2NH_3 + CO_2 \leftrightarrows NH_2 \cdot COONH_4 \tag{8}$$

«Вторая стадия описывает процесс отщепления воды, при этом образуя карбамид» [1]:

$$NH_2 \cdot COONH_4 \leftrightarrows CO(NH_2)_2 + H_2O \tag{9}$$

«Синтез карбамида описывается суммарной реакцией» [1]:

$$2NH_3CO_2 \to CO(NH_2)_2H_2O$$
 (10)

Из уравнения видно, что обе реакции являются обратимыми. Равновесие может быть достигнуто благодаря температуры реагентов NH_3 , CO_2 , H_2O , а также их соотношением. Оптимальная температура синтеза считается 180-210°C. Соотношение реагентов должно составлять NH_3 : CO_2 : $H_2O = (3,2-3,6)$:1:(0,5-0,7). Давление не должно превышать 200 ата.

«Все промышленные способы получения карбамида основаны на его образовании по реакции аммиака с диоксидом углерода при температурах около 200°С и давлениях порядка 200 атм. и выше, поэтому в большинстве случаев производства мочевины совмещают с аммиачными производствами. Синтез карбамида из аммиака и диоксида углерода осуществляется в контуре высокого давления. Образование карбамида происходит при давлении (13,3...14,6) МПа и температуре (160...185) °С по следующим реакциям» [8]:

$$2NH_3 + CO_2 \rightarrow NH_2 - O - CO - NH_4 + Q$$
 125,6 кДж/моль (11)

$$NH_2 - O - CO - NH_4 \rightarrow NH_2 - CO - NH_2 + H_2O - Q$$
 15,49 кДж/моль (12)

«Тепло, выделяющееся при первой реакции, частично используется во второй реакции. Степень конверсии CO_2 в карбамид составляет 59 %. Мольное соотношение $NH_3:CO_2:H_2O = (3,1-3,4):1:0,45-0,8$ » [8].

«Равновесие экзотермической реакции образования карбамата сдвинуто вправо повышенным давлением и избытком аммиака. Реакция превращения карбамата в карбамид — эндотермическая, в целом же процесс превращения аммиака и диоксида углерода в карбамид экзотермический, т.е. идет с выделением тепла. Кроме того, в колонне синтеза проходят побочные реакции» [13], [14]:

$$NH_3 + CO_2 + H_2O \to NH_4HCO_3$$
 (13)

$$4NH_3 + 3CO_2 + 3H_2O \rightarrow (NH_2)2CO_3 \cdot 2NH_4HCO_3$$
 (14)

$$2NH_3 + CO_2 + 2H_2O \to (NH_4)2CO_3 \cdot H_2O \tag{15}$$

$$NH_4CO_2NH_2 + H_2O \rightarrow (NH_4)2CO_3$$
 (16)

Вывод. Первые 4 способа описанные выше, на данный момент не нашли широкого промышленного применения, так как являются менее рентабельными, а осуществление таких процессов на производстве с получением большого объема карбамида трудны и считаются невыполнимыми.

Получение карбамида по 5 способу является более эффективным при производстве карбамида в больших масштабах. Для дальнейшей работы приведем патентный поиск по получению карбамида из аммиака и двуокиси углерода.

1.6 Патентный поиск

При написании бакалаврской работы рассмотрены патентные изобретения в области производства карбамида, применяемые как в России, так и в других странах.

В таблице 2 представлены патентные изобретения, которые были найдены в базе данных «Федерального института промышленной собственности» (ФИПС).

Таблица 2 – Результаты патентного поиска

Номер документа 1	Номер документа Название документа 1 2		Имя изобретателя 4
Патент Российской Федерации Патент: № RU 2 258 063 C2 МПК В01J 12/02 (2006.01) C07C 273/04 (2006.01)	Способ получения мочевины (варианты), установка для получения мочевины и способ модернизации установки	УРЕА КАСАЛЕ С.А.	Пагани Д. Дзарди Ф. Ромити Д.
Номер документа	Название документа	Обладатель патента	Имя изобретателя
1	2	3	4
Патент Российской Федерации Патент: № RU 2 429 228 С1 МПК С07С 273/04 (2006.01) В01Ј 12/00 (2006.01) В01Ј 8/00 (2006.01)	Установка и способ для получения карбамида	ОАО НИИК	Сергеев Ю. В. Андержанов Р. Н. Воробьев А. А. Солдатов А. В. Головин Ю. А. Шнепп Ю. Б. Прокопьев А. А. Костин О. Н. Кузнецов Н. М. Есин И. В.
Патент Российской Федерации Патент: № RU 1 519 176 С, 27.12.1995 МПК С07С 273/00 (2006.01)	Способ получения гранулированного карбамида	Научно- исследовательский и проектный институт карбамида и продуктов органического синтеза	Кучерявый В.И. Сергеев Ю.А. Лебедев В.В. Басаргин Б.Н. Гусев А.И. Цесарева Т.И. Симагин Н.В.

Патент № RU 2 258 063 C2 относится, в частности, к процессу производства мочевины, в котором аммиак и диоксид углерода реагируют в реакционной камере с образованием реакционной смеси, содержащей мочевину, карбамат и свободный аммиак, растворенные в водном растворе.

Патент № RU 2 429 228 C1 относится к изобретению, в котором описывается процесс получения карбамида из жидкого аммиака и диоксида углерода при высоком давлении и высоких температурах.

В патенте № RU 1 519 176 С изобретение касается производства мочевины, в частности получения гранулированного карбамида. Цель изобретения - сокращение выбросов вредных веществ в атмосферу.

Вывод по разделу

Выбранные патенты относятся к способу получения карбамида из аммиака и диоксида углерода. При изучении рассмотренных патентов в таблице 2 можно сказать, что патент № 2 258 063 C2, очень схож по технологической схеме, применяемого оборудования и исходных веществ в процессе производства карбамида на предприятии ПАО «ТольяттиАзот».

Для дальнейшей работы следует изучить технологическую схему производства карбамида, а также исходные вещества и вспомогательные материалы, применяемые в производстве.

2 Технологическая часть

2.1 Характеристики выпускаемой продукции исходного сырья и вспомогательных материалов

ПАО «ТольяттиАзот» производит карбамид, используя в качестве исходного сырья аммиак и диоксид углерода.

Аммиак поступает в жидком виде под давлением 12 кгс/см², его температура поддерживается в интервале от минус 20 °C до плюс 20 °C. Диоксид углерода (СО₂) поступает из цеха №11 (производство аммиака), где является побочным продуктом. Температура подаваемого СО₂ варьируется в интервале температур от 8 °C до 20 °C, а его содержание не менее 97,5 %. Кроме аммиака и диоксида углерода в синтезе карбамида также участвуют вода и углеаммонийные соли, последние являются одним из побочных продуктов самого производства и подаются из барботёра с температурой от 90 °C до 95 °C и давлением от 190 до 210 кгс/см². Общие характеристики исходного сырья представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Общие характеристики исходного сырья

Наименование сырья,	Показатели, обязательные	Регламентируемые показатели с
материалов,	для проверки по стандарту	допустимыми отклонениями
полупродуктов		
Аммиак жидкий	Температура	от минус 20 °C до плюс 20 °C
безводный (NH ₃)	Давление	≥ 1,2 МПа (12 кгс/см²)
	Массовая доля NH ₃	≥99,6 %
	Массовая доля H ₂ O (остаток	от 0,2 до 0,4 %
	после испарения)	
Диоксид углерода (СО2)	Давление	≥30 M∏a (300 кгс/м²)
		(300 мм вод. ст.)
Диоксид углерода газ	Объёмная доля СО2	≥ 97,5 %
(CO_2)	Объёмная доля горючих	≤ 2,5 %
(после дозировки O_2	Массовая концентрация	$\leq 1 \text{ M}\Gamma/\text{M}^3$
или воздуха)	сероводорода (H ₂ S)	
	Объёмная доля кислорода	от 0,5 до 0,7 %

Все исходные реагенты подаются в следующем мольном соотношении:

 $NH_3:\ CO_2:\ H_2O$ и углеаммонийные соли $=4:\ 1:\ge 0$,9

Готовой продукцией являются:

- гранулированный карбамид марки «А» и «Б»;
- раствор карбамида для получения жидкого азотного удобрения (КАС) [37].

Физико-химические показатели карбамида представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико-химические показатели карбамида

П	Значение	
Молекулярная масса	60,056	
Плотность при 25 °C, т/м ³		1,330
Насыпная плотность, т/м ³	0,72-0,76	
Удельная теплоемкость при 25 °	93,198	
Теплота образования из простых	333,3	
Теплота сгорания при 25 °C, кДж	632,5	
	в Н2О	242
Теплота растворения, кДж/кг:	в жидком NH ₃ : (26,4-31,55) °C	255,4
	(50-108,5) °C	134

В зависимости от назначения согласно ГОСТ 2081-2010 производится карбамид марки «А», используемый для промышленности, и марки «Б», используемый в сельском хозяйстве, в частности в животноводстве в качестве прикормки и растениеводстве в качестве удобрения, а также для розничной продажи. Получаемая продукция соответствует следующим требованиям, представленным в таблицах 5, 6 и 7:

Таблица 5 – Нормы и требования к показателям карбамида марки «А»

	Наименование показателя	Высший сорт	Первый сорт
1	Массовая доля азота в пересчете на сухое вещество, %	≥ 46,3	≥ 46,2
2	Массовая доля биурета ($C_2H_5N_3O_2$), %	≤ 0,6	≤ 1,4
3	Массовая доля свободного NH_3 для гранулированного $CO(NH_2)_2$, %	≤ 0,02	≤ 0,03
	Массовая доля H ₂ O, %:		
4	гигроскопической	≤ 0,3	≤ 0,3
	общей	≤0,6	≤ 0,6

Таблица 6 – Нормы и требования к показателям карбамида марки «Б»

		для	растениеводс	тва	Для			
	Наименование показателя	высший	первый	второй	розничной			
		сорт	сорт	сорт	продажи			
1	Внешний вид	Гранул	Гранулы желтоватого или белого цвета					
	Массовая доля азота в	\geq 46,2	\geq 46,2	≥ 46,2	≥ 46,2			
2	пересчете на сухое вещество,							
	%							
3	Массовая доля биурета	≤ 1,4	≤ 1,4	≤ 1,4	≤ 1,5			
3	$(C_2H_5N_3O_2), \%$							
	Массовая доля Н2О, %:							
4	Гигроскопической	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,3	\leq 0,3			
	Общей	≤ 0,5	\leq 0,5	≤ 0,6	-			
5	Рассыпчатость, %	100	100	100	-			
	Гранулометрический состав, %:							
	массовая доля гранул размером,	MM:						
6	от 1 до 4	≥ 94	≥ 94	≥ 94	-			
0	от 2 до 4	≥ 70	≥ 50	-	-			
	менее 1	≤ 3	≤ 5	≤ 5	-			
	остаток на сите 6 мм	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	_			
	Статическая прочность гранул:							
7	МПа (кгс/см ²)	≥ 1,4 (14)	≥ 1,2 (12)	≥ 1,2 (12)	_			
'	в пересчете на 1 гранулу, Н,	\geq 7 (0,7)	\geq 5 (0,5)	\geq 3 (0,3)	-			
	(кгс)							

Таблица 7 – Требования к раствору карбамида, используемого в цехе №3 для получения КАС

Компонент	Содержание, %			
Массовая доля CO(NH ₂) ₂	≥ 72			
Массовая доля NH ₃	≤ 0,35			
Массовая доля С2Н5N3О2	≤ 0,35			

«Технология производства карбамида исключает возможность образования и накопления примесей токсичных элементов, в том числе свинца, кадмия, ртути И радионуклидов природного мышьяка, техногенного происхождения, поэтому для карбамида регламентация их не Для получения карбамида на производстве требуется» [8]. Вывод. ПАО«ТольяттиАзот» представлена общая характеристика исходного сырья, материалов и полупродуктов. Согласно ГОСТ 2081 - 2010 «Карбамид. Технические условия», были изучены физико-химические показатели получаемого готового продукта, а также ознакомились с нормами и требованиями применяемые к показателям карбамида различных марок. Для дальнейшей работы рассмотрим технологическую схему получения карбамида с последующим описанием этапов и процессов производства.

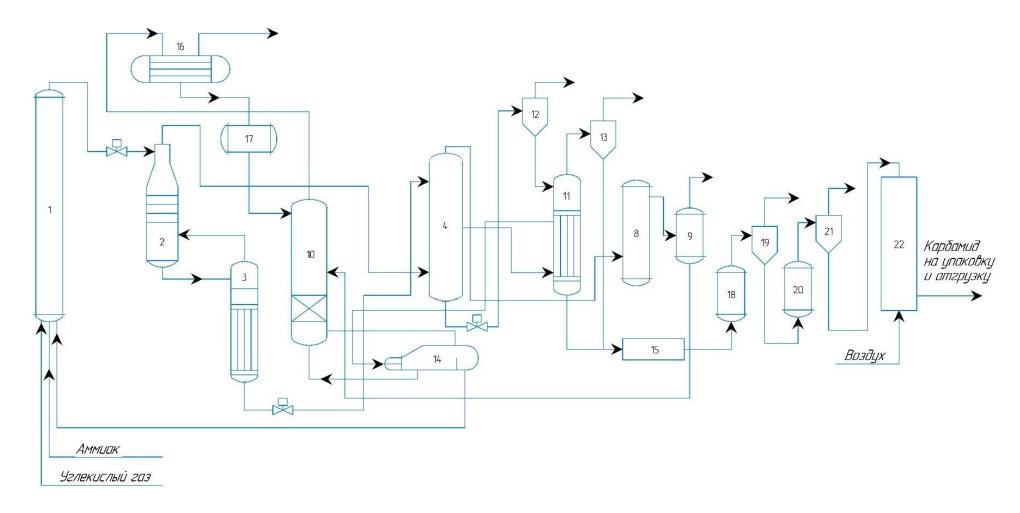
2.2 Описание технологической схемы производства карбамида

«Получение карбамида является непрерывным процессом, в котором задействованы два агрегата, и включает в себя несколько этапов» [24]: «синтез карбамида; дистилляция карбамида; выпаривание карбамида» [28]; «гранулирование и отгрузка карбамида» [33].

Технологическая схема производства представлена на рисунке 2. «Сырье проходит ряд стадий предварительной обработки, прежде чем попасть непосредственно в процесс производства мочевины» [35]. Жидкий аммиак проходит через холодильник, охлаждаясь до температуры 25 °C. Затем смесь подается на два аммиачных насоса имея давление 190-210 кг/см2 (один в запасе). Давление поддерживается с помощью регулирующих клапанов, которые подают световой и звуковой сигнал на центральный контроллер (ЦПУ) в случае возможной неисправности клапана.

Углекислый газ проходит через влагоотделитель и осущитель и поступает на всасывание четырех газовых компрессоров (по два на блок), где сжимается до давления 190-210 кг/см2. По мере снижения давления СО₂ в сепараторе и увлажнителе на центральный процессор подается световой и звуковой сигнал. «Содержание СО₂ автоматически регулируется между 0,5 % и 0,7 % в зависимости от подачи О₂ и воздуха; изменения нижнего и верхнего пределов концентрации О₂ активируют световые и звуковые сигналы в процессоре.» [12].

«Воздух под давлением не менее 0,2 МПа (2,0 кг/см²) из общезаводской сети должен подаваться в рабочую зону и через регулирующие клапаны к двум входам CO_2 перед влагоотделителем.» [15]. Углеаммонийные соли также перекачиваются при 190-210 кг/см² и 90-95 °C.



1 – колонна синтеза; 2,5 – ректификационная колонна первой ступени дистилляции; 3 – стриппер-дистиллятор; 4 – дистиллятор низкого давления; 6 – подогреватель второй ступени дистилляции; 7 – сепаратор второй ступени дистилляции; 8 – конденсатор; 9 – сборник второй ступени дистилляции; 10 – промывная колонна; 11 – рекуператор; 12 – сепаратор форвыпарки (первый); 13 – сепаратор форвыпарки (второй); 14 – барботёр; 15 – сборник второй ступени дистилляции; 16 – конденсатор аммиака; 17 – сборник возвратного аммиака; 18 – испаритель первой ступени выпаривания; 19 – конденсатор первой ступени выпаривания; 20 – испаритель второй ступени выпаривания; 20 – конденсатор второй ступени выпаривания.

Рисунок 2 — Технологическая схема производства карбамида

В двух колоннах синтеза (позиция 1) (и третья в запасе) карбамат аммония ($NH_4CO_2NH_2$) производится в отстойнике колонны синтеза при высокой температуре от 150 °C до 182 °C и высоком давлении от 190 до 210 кгс/см² в соответствии со следующей формулой:

$$2NH_3 + CO_2 \rightarrow NH_4CO_2NH_2 + Q$$
 (38000 кДж/кмоль) (17)

Эта реакция является сильно экзотермической, и для контроля высокой температуры используется слишком большое количество жидкого NH₃. В результате синтеза образуются NH₄CO₂NH₂, а также большее количество NH₃ и H₂O. Плав продолжает подниматься в колонне и нагревается до температуры 185-195 °C при высоком давлении в системе. При повышении температуры расплава NH₄CO₂NH₂ разлагается на CO(NH₂)₂ в соответствии со следующей формулой.

$$NH_4CO_2NH_2 \to CO(NH_2)_2 + H_2O - Q$$
 (7700 кДж/кмоль) (18)

Степень превращения $NH_4CO_2NH_2$ в $CO(NH_2)_2$ зависит от нескольких факторов, включая поддержание температуры и давления, время пребывания в колонне, избыток NH_3 и примеси инертного газа в исходной смеси. Повышение температуры увеличивает скорость разложения, но только до определенного предела, а также может привести к образованию нежелательного побочного продукта — полиуретана. Помимо основной реакции, в колонне происходит ряд побочных реакций, в результате которых образуются различные продукты, которые в дальнейшем отделяются от основной смеси.

$$2NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$$
 (19)

$$NH_3 + CO_2 + H_2O \to NH_4HCO_3$$
 (20)

$$4NH_3 + 3CO_2 + 3H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3 \cdot 2NH_4HCO_3 \tag{21}$$

$$2NH_3 + CO_2 + 2H_2O \to (NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O \tag{22}$$

$$NH_4CO_2NH_2 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$$
 (23)

Общая реакция образования $CO(NH_2)_2$ также является экзотермической и протекает по следующему уравнению.

$$2NH_3 + CO_2 \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O + Q$$
 (30300 кДж/кмоль) (24)

Из-за условий реакции в колонне синтеза продукт синтеза выходит из колонны в виде смеси газа и жидкости. В этом случае жидкий (расплав) состав состоит из мочевины, общего карбамата аммония (NN₄CO₂NH₂), избытка H₂O и жидкого NH₃. В газообразном состоянии он представляет собой смесь углекислого газа, паров NH₃, инертного газа и паров H₂O [21]. Затем продукт, содержащий не менее 28 % CO(NH₂)₂, подается в секцию дистилляции через три клапана Goulde (по одному в каждой колонне) путем регулирования давления смешивания в верхней части колонны. Клапаны сжимают давление до 18 кгс/см². Вывод. При изучении технологической схемы производства карбамида на предприятии было выявлено, что все исходные продукты и материалы перед каждым этапом производства проходят очистку от разных примесей, дабы увеличить качество получаемого готового продукта. Рассмотрели первый этап производства, в котором описывается процесс синтеза карбамида с протекающими реакциями.

Для дальнейшей работы рассмотрим этапы дистилляции и выпаривания карбамида на производстве.

2.3 Дистилляция карбамида

Затем плав подается через клапан Гюльде в дистилляционную колонну (позиция 2), где происходит первая стадия дистилляции. Имеется две

дистилляционные колонны, по одной на каждый аппарат. Карбамат аммония $(NH_4CO_2NH_2)$ снова частично разлагается, и избыток NH_3 извлекается из смеси. Затем расплав был перенесен в теплообменник (позиция 3). Этот стриппер-дистиллятор представляет собой теплообменник из труб, в который сверху поступает плав, а снизу – углекислый газ под давлением из компрессора (2 и 3 позиции). Диоксид углерода действует как абсорбент, удаляя из смеси оставшийся NH₃, инертный газ, остаточный раствор $NH_4CO_2NH_2$ и другие побочные продукты. Эта процедура позволяет укрепить раствор мочевины. Затем расплав проходит через регулирующий клапан и снова дросселируется до 2,5 кгс/см², что приводит ко второму процессу дистилляции. Сам стриппер-дистиллятор нагревается паром для улучшения реакции, а нагретый газ направляется в дистилляционную колонну, где он нагревается вместе с углекислым газом в процессе первой дистилляции (позиция 2). Вторая ступень дистилляции имеет два различных блока, причем первый блок содержит блок дистилляции низкого давления (поз. 4). Это улучшенный аппарат, который заменяет три установки второго агрегата. Второй агрегат содержит вторую ступень (поз. 5), дистилляции подогреватель (поз. 6) и сепаратор (поз. 7), которые соединены между собой.

В первом аппарате расплав проходит через регулирующий клапан и поступает в аппарат низкого давления (поз. 4) с дистилляционной колонной, содержащей трубки, через которые проходит расплав. Нагретые газы из первой дистилляционной колонны (поз. 2) и дистилляционного испарителя (поз. 3) подаются в среднюю трубу дистилляционного аппарата. Затем поток воды направляется в предварительный испаритель, где смешанные газы (NH₃, CO₂ и т.д.) направляются в конденсатор (поз. 8), где они охлаждаются до жидкого состояния и направляются в сборник (поз. 9). Из этого сборника жидкость направляется в промывочную колонну (поз. 10).

Во втором аппарате расплав через регулирующий клапан подается в дистилляционную колонну (позиция 5). Из дистилляционной колонны смешанный газ подается в конденсатор второй ступени (позиция 8), а расплав

– в первичный нагреватель (положение 6). Отделенный от конденсатора газ поступает в сепаратор (положение 7), где он снова разделяется на газ и жидкость. Газ поступает в дистилляционную колонну второй ступени дистилляции (положение 5), а жидкость (расплав) подается в первый испаритель. Смешанный газ со второй ступени дистилляции (позиции 4 или б) поступает в промежуточную регенерационную трубку (положение 11), а из промежуточной трубки – в барботер (позиция 14). Вода циркулирует в трубках барботера, а пространство между трубками содержит газ, часть которого конденсируется в жидкость. Уровень жидкости в барботере должен быть таким же, как уровень жидкости в подключенной промывной колонне (положение 10). Неконденсирующийся газ поступает в промывную колонну снизу (позиция 10) и далее собирает непрореагировавший диоксид углерода. Это необходимо для предотвращения возможной кристаллизации аммиака в конденсаторе при попадании в него углекислого газа. Углекислый газ улавливается путем распыления сверху NH₃, конденсата сухих паров и солей карбоната аммония. Полученная жидкость сливается в барботер (позиция 14) и перекачивается под давлением 190-210 кгс/см² в колонну синтеза (позиция 1). Эта жидкость содержит карбонат аммония (33-38 %), жидкий аммиак (минимум 32 %), двуокись углерода (20-25 %) и мочевину (максимум 10 %).

Газ из промывочной колонны (положение 10) поступает в конденсатор (положение 16), где разлагается на газ и жидкость, при этом жидкость поступает в возвратный сборник NH₃ (позиция 17) Из возвратного сборника NH₃ (позиция 17) жидкость поступает в промывную колонну на орошение (позиция 10).

2.4 Выпаривание карбамида

Отделение форвыпарки представлено рекуператором (поз. 11) и двумя сепараторами (поз. 12 и 13). Весь отсек находится под давлением (избыточное давление около 0,5 кгс/см²) с помощью форсунок. Цель –

уменьшить образование биурета как нежелательного побочного продукта, так как при поддержании постоянно высоких давлений и температур образуется большое количество биурета. Плав проходит через сепаратор (точка 12) в теплообменник (точка 11), где разделяется на газ (точка 13), подаваемый в сепаратор, и расплав, подаваемый в общий регенератор (точка 15). Из коллектора расплав с концентрацией $CO(NH_2)_2$ более или равному 72 % подается в испарительную камеру. Выпарная установка имеет два непрерывных испарителя (позиции 18 и 20) и два сепаратора (позиции 19 и 21). Из приемника (поз. 15) расплав подается в испаритель первой ступени (поз. 18), а затем в сепаратор (поз. 19), где нагревается до 120-130°C в вакууме 0,54-0,68 кг/см² Концентрация раствора $CO(NH_2)_2$ (синтетического) достигает 92 %. Из сепаратора (точка 19) раствор $CO(NH_2)_2$ поступает в испаритель (точка 20), где нагревается до 135-140 °C в сепараторе (точка 21) и окончательно выпаривается до 99,8 %. После испарения водный раствор мочевины перекачивается из сепаратора (позиция 21) в верхнюю часть гранбашни (позиция 22) и подается в гранулятор. Там он распределяется по поперечному сечению гранулятора и измельчается в гранулы. обеспечивается воздушным потоком снизу, создаваемым двумя вентиляторами. Гранулы падают на поверхность охладителя кипящего слоя, где они охлаждаются, а затем подаются по конвейеру для наполнения и отгрузки». [38]. Карбамид перевозится либо в мешках по 50 кг, либо по железной дороге в 70-тонных вагонах.

Вывод по разделу.

В данном разделе была рассмотрена и изучена технологическая схема с последующим описанием этапов производства карбамида на предприятии ПАО «ТольяттиАзот». Для расчетной части выбираем этап синтеза карбамида, так как здесь получают исходное количество получаемого плава.

3 Расчетная часть

Так как производительность карбамида за 2021 год составило 900 тыс. т/г на 2 аппарата, соответственно на один аппарат приходиться 450 тыс. т/г. Увеличим производительность получаемой готовой продукции на 10 %, чтобы определить эффективность установки.

3.1 Расчёт материального баланса узла синтеза карбамида

Таблица 8 – Исходные данные для расчета материального баланса:

	Исходные данные:	Показатели
1	Состав жидкого NH ₃ :	
	$-NH_3$	99,6 %
	$-H_2O$	0,4 %
2	Состав углекислоты газообразной:	
	$-CO_2$	97,5 %
	– прочие газы	2,5 %
3	Мольное соотношение компонентов:	
	$-NH_3: CO_2: H_2O$	4: 1: 0,9
4	Давление в колонне синтеза	20 MΠa
5	Потери $CO(NH_2)_2$ составляют:	
	при дистилляции	5 %
	 при упаривании 	1 %
	(в т.ч. безвозвратные потери)	0,5 %
	при грануляции	1 %
6	Температура в колонне синтеза	190 °C
7	Температура жидкого NH ₃	25 °C
8	Температура СО2	20 °C
9	Температура раствора УАС	90 °C
10	Теплота реакции образования твёрдого NH ₂ CO ₂ NH ₄	38000 ккал/кмоль
11	Теплота конверсии NH ₂ CO ₂ NH ₄ в CO(NH ₂) ₂	-7700 ккал/кмоль
12	Производительность	495 тыс. т/г
13	Степень превращения CO ₂ в CO(NH ₂) ₂	65 %
14	Содержание NH ₃ в растворе УАС	40 %
15	Плотность прочих газов	0,73 кг/м ³
16	Капитальный ремонт	15 дн.

«Произведём пересчёт теплот основных реакций из ккал/кмоль в кДж/кмоль для дальнейшего удобства расчётов и запишем основные уравнения» [4]:

Уравнения реакций:

$$CO_2 + 4NH_3 \leftrightarrow NH_2COONH_4 + Q(1) (158992 кДж/кмоль),$$
 (25)

$$NH_2COONH_4 \leftrightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O - Q(2)$$
 (32216,8 кДж/кмоль) (26)

По данным ПАО «ТольяттиАзот», производительность установки G' составляет 900000 + 10 % = 990000 т/г. Следовательно, на один аппарат приходится 495000 т/г. «Произведём перерасчёт производительности на кг/ч по формуле (27)» [7]:

$$G = \frac{G' \cdot 1000}{\tau},\tag{27}$$

где G – производительность установки, кг/ч;

G' – производительность установки, равная 495000 т/г;

 $\tau - 24$ часа в сутках.

$$G = \frac{495000 \cdot 1000}{24 \cdot 350} = 58928,57 \text{ KG/Y}. \tag{28}$$

«Учитывая потери $CO(NH_2)_2$ при дистилляции, упаривании и грануляции, равные 7 %, рассчитаем необходимое количество $CO(NH_2)_2$ для получения 20833 кг/ч продукта» [9]:

$$G_{\text{Teop}} = G \cdot 0.07 + G, \tag{29}$$

где $G_{\text{теор}}$ – теоретическое необходимое количество $CO(NH_2)_2$, кг/ч.

$$G_{\text{теор}} = 58928,57 \cdot 0,07 + 58928,57 = 63053,57 \,\text{кг/ч}$$
 (30)

«Определим практический расход реагентов, с учетом степени превращения NH₂CO₂NH₄ в CO(NH₂)₂, из заданного мольного соотношения

реагентов по формуле (31)» [10].

$$m_{\text{pear}} = \frac{G_{\text{Teop}} \cdot M M_{\text{pear}} \cdot x_n \cdot \omega}{M M (CO(NH_2)_2)},$$
(31)

где m_{pear} — практический расход реагентов, кг/ч;

ММ реаг. молекулярная масса;

 x_n — мольное соотношение каждого реагента:

 $x_1 = 4$ для NH3;

 $x_2 = 1$ для CO2;

 $x_3 = 0.9$ для H2O;

ω – степень превращения, равная 0,65.

$$m(NH_3) = \frac{63053,57 \cdot 17 \cdot 4}{60 \cdot 0,65} = 109939,56 \text{ кг/ч},$$
 (32)

$$m(CO_2) = \frac{63053,57\cdot44\cdot1}{60\cdot0,65} = 71137,36 \,\mathrm{Kr/Y},$$
 (33)

$$m(H_2O) = \frac{63053,57\cdot18\cdot0,9}{60\cdot0.65} = 26191,48 \text{ кг/ч.}$$
 (34)

«Определим количество NH_3 , CO_2 , H_2O возвращающихся в цикл с раствором УАС с помощью уравнений (35 – 38)» [23].

$$b + c = 1 - a,$$
 (35)

$$1 - a = 1 - 0.4, (36)$$

$$b + c = 0.6,$$
 (37)

$$c = 0.6 - b,$$
 (38)

где b – содержание CO2;

с – содержание Н2О;

а – содержание NH3, равное 0,4.

$$m'(CO_2) = \frac{G_{\text{Teop}} \cdot MM(CO_2) \cdot (1 - \omega)}{MM(CO(NH_2)_2) \cdot \omega} + \frac{G \cdot MM(CO_2) \cdot 0,055}{MM(CO(NH_2)_2)},$$
(39)

где $m'(CO_2)$ – масса CO_2 в растворе УАС, кг/ч.

$$m'(CO_2) = \frac{63053,57\cdot44\cdot(1-0,65)}{60\cdot0,65} + \frac{58928,57\cdot44\cdot0,055}{60} = 27274,86 \text{ кг/ч}$$
 (40)

$$m'(NH_3) = \frac{m'(CO_2) \cdot a}{b} = \frac{27274,86 \cdot 0,4}{b},$$
 (41)

где $m'(NH_3)$ – масса NH_3 в растворе УАС, кг/ч.

$$m'(H_2O) = \frac{m'(CO_2) \cdot c}{b} = \frac{27274,86 \cdot c}{b},$$
 (42)

где $m'(H_2O)$ – масса H_2O в растворе УАС, кг/ч.

«Рассчитаем количество свежего и возвратного NH₃ без учета NH₃, возвращаемого с УАС по формуле (43)» [16]:

$$A_1 = m(NH_3) - m'(NH_3), (43)$$

где A_1 — количество свежего и возвратного NH_3 без учета NH_3 , возвращаемого с YAC, кг/ч.

«Рассчитаем количество H_2O , вводимое со свежим и возвратным NH_3 из уравнения (44)» [16].

$$B_1 = \frac{\left(m(NH_3) - m'(NH_3)\right) \cdot 0,004}{1 - 0,004},\tag{44}$$

где B_1 – количество H_2O , вводимое со свежим и возвратным NH_3 , кг/ч.

$$B_1 = \left(109939,56 - \frac{27274,86\cdot0,4}{b}\right) \cdot \frac{0,004}{1-0,004} = 1759,03 - \frac{436,40}{b}$$
(45)

 B_1 также можно определить из уравнения (42), преобразовав его в уравнение (47):

$$B_1 = m(H_2O) - m'(H_2O), (46)$$

$$B_1 = m(H_2O) - \frac{m'(CO_2) \cdot (0.6 - b)}{b}, \tag{47}$$

$$B_1 = 26191,48 - \frac{27274,86 \cdot (0,6-b)}{b}. (48)$$

Приравняем правые части уравнений (45) и (48) для B_1 и решим получившееся уравнение:

$$26191,48 - \frac{27274,86 \cdot (0,6-b)}{b} = 1759,03 - \frac{436,40}{b},\tag{49}$$

$$26191,48 \cdot b - 16364,92 + 27274,86 \cdot b = 1759,03 \cdot b - 436,40,$$
 (50)

$$51707,31 \cdot b = 15928,52,\tag{51}$$

$$b = 0.31,$$
 (52)

$$c = 0.6 - 0.31 = 0.29, (53)$$

$$m'(NH_3) = \frac{27274,86\cdot0,4}{0,31} = 35193,37 \text{ kg/y},$$
 (54)

$$m'(H_2O) = \frac{27274,86\cdot0,29}{0,31} = 25515,19 \,\mathrm{кг/ч}.$$
 (55)

Рассчитаем количество получаемых УАС по формуле (56):

$$m(YAC) = m'(CO_2) + m'(NH_3) + m'(H_2O),$$
 (56)

где m(УАС) – количество получаемых УАС, кг/ч.

$$m(\text{УАС}) = 27274,86 + 35193,37 + 25515,19 = 87983,42 кг/ч,$$
 (57)

$$A_1 = 109939,56 - 35193,37 = 74746,19 \,\mathrm{kr/ч},$$
 (58)

$$B_1 = 1759,03 - \frac{436,40}{0,31} = 351,29,\tag{59}$$

«Определим общее количество и объёмы углекислоты, чистого CO₂ и прочих газов, поступающих в колонну синтеза, с помощью формул (60) – (64)» [17]:

$$q(CO_2) = m(CO_2) - m'(CO_2), \tag{60}$$

где $q(CO_2)$ – общее количество углекислоты, кг/ч.

$$q(CO_2) = 71137,36 - 27274,86 = 43862,5 \text{ kg/y},$$
 (61)

$$V_{CO_2}^{100\%} = \frac{V_m \cdot q(CO_2) \cdot \omega_{CO_2}}{MM(CO_2)},\tag{62}$$

где $V_{CO_2}^{100\,\%}$ – объём чистого CO_2 в углекислоте, м³/ч;

 $V_{\rm m}$ – молярный объём, м³/кмоль;

 ω_{CO_2} – содержание чистого CO_2 .

$$V_{CO_2}^{100\%} = \frac{22,4\cdot43862,5\cdot0,975}{44} = 21771,75 \text{ m}^3/\text{ч},$$
 (63)

$$V_{\text{прочих газов}} = \frac{V_{CO_2}^{100\%} \cdot \omega_{\text{прочих газов}}}{\omega_{CO_2}},$$
(64)

где $V_{\text{прочих газов}}$ — объём прочих газов, поступающих с углекислотой, $\mathbf{m}^{3}/\mathbf{q}$;

 $\omega_{\text{прочих газов}}$ — содержание прочих газов.

$$V_{\text{прочих газов}} = \frac{21771,75 \cdot 0,025}{0.975} = 558,25, \tag{65}$$

$$m_{\text{прочих газов}} = V_{\text{прочих газов}} * \rho_{\text{прочих газов}},$$
 (66)

где $m_{\text{прочих газов}}$ — количество прочих газов, поступающих вместе с углекислотой, кг/ч.

$$m_{\text{прочих газов}} = 558,25 \cdot 0,73 = 407,52 \,\text{кг/ч},$$
 (67)

$$m_{CO_2}^{100\%} = q(CO_2) - m_{\text{прочих газов}},$$
 (68)

где $m_{{\it CO}_2}^{100\,\%}$ — количество ${\rm CO}_2$, поступающего вместе с углекислотой, кг/ч.

$$m_{CO_2}^{100\%} = 43862,5 - 407,52 = 43454,98 \,\mathrm{кг/ч}.$$
 (69)

Количество образующегося $NH_2CO_2NH_4$ рассчитаем по уравнению (70):

$$m(NH_2CO_2NH_4) = \frac{m(CO_2) \cdot MM(NH_2CO_2NH_4)}{MM(CO_2)},$$
(70)

где $m(NH_2CO_2NH_4)$ – количество образующегося $NH_2CO_2NH_4$, кг/ч.

$$m(NH_2CO_2NH_4) = \frac{71137,36.78}{44} = 126107,14 \,\mathrm{кг/ч}.$$
 (71)

Рассчитаем количество NH_3 , идущее на образование $NH_2CO_2NH_4$, количество избыточного NH_3 и неразложившегося $NH_2CO_2NH_4$, а также количество H_2O , выделившейся при превращении $NH_2CO_2NH_4$ в $CO(NH_2)_2$ по формула (72) – (75):

$$m(NH_3)_{\text{Ha KapбaMaT}} = \frac{n \cdot m(NH_2CO_2NH_4) \cdot MM(NH_3)}{MM(NH_2CO_2NH_4)}, \tag{72}$$

где $m(NH_3)_{\text{на}}$ количество NH_3 , идущее на образование $NH_2CO_2NH_4$, кг/ч;

n – стехиометрический коэффициент.

$$m(NH_3)_{\text{на карбамат}} = \frac{2.126107,14.17}{78} = 54969,78 \text{ кг/ч},$$
 (73)

$$m(NH_3)_{\text{изб.}} = m(NH_3) - m(NH_3)_{\text{на карбамат}},$$
 (74)

где $m(NH_3)_{изб.}$ – количество избыточного NH_3 , кг/ч.

$$m(NH_3)_{\text{изб.}} = 109939,56 - 54969,78 = 54969,78 \text{ кг/ч},$$
 (75)

$$m(NH_2CO_2NH_4)_{\text{oct.}} = m(NH_2CO_2NH_4) \cdot (1 - 0.65),$$
 (76)

где $m(NH_2CO_2NH_4)_{oct.}$ — количество не разложившегося $NH_2CO_2NH_4$, $\kappa \Gamma/\Psi$.

$$m(NH_2CO_2NH_4)_{\text{ост.}} = 126107,14 \cdot (1-0.65) = 44137,50 \text{ кг/ч}, (77)$$

$$m(H_2O)_{\text{ДОП.}} = \frac{m(NH_2CO_2NH_4) \cdot MM(H_2O) \cdot 0,65}{MM(NH_2CO_2NH_4)},$$
 (78)

где $m(H_2O)_{\text{доп.}}$ — количество H_2O , выделившейся при превращении $NH_2CO_2NH_4$ в $CO(NH_2)_2$, кг/ч.

$$m(H_2O)_{\text{доп.}} = \frac{126107,14\cdot18\cdot0,65}{78} = 18916,07 \text{ кг/ч}$$
 (79)

Рассчитаем общее количество H₂O в колонне синтеза по формуле (80):

$$m(H_2O)_{\text{обш.}} = m(H_2O) + m(H_2O)_{\text{доп.}},$$
 (80)

где $m(H_2O)_{oбщ.}$ – количество H_2O , кг/ч.

$$m(H_2O)_{\text{общ.}} = 26191,48 + 18916,07 = 45107,55 \text{ кг/ч}$$
 (81)

Рассчитаем количество NH_4OH , образующегося при взаимодействии H_2O и NH_3 , количество связывающегося с H_2O и свободного с NH_3 по формулам (82) — (84) и внесём все полученные результаты в таблицу 9 [25], [26]:

$$m(NH_4OH) = \frac{m(H_2O)_{\text{ofitt,}} \cdot MM(NH_4OH)}{MM(H_2O)},$$
 (82)

где m(NH₄OH) – количество NH₄OH, кг/ч;

MM(NH₄OH) – молекулярная масса NH₄OH, кг/кмоль.

$$m(NH_4OH) = \frac{45107,55\cdot35}{18} = 87709,13 \text{ kg/y},$$
 (83)

$$m(NH_3)_{\text{CBS3.}} = \frac{m(H_2O)_{\text{O}\text{GIII,}} \cdot MM(NH_3)}{MM(H_2O)},$$
 (84)

где $m(NH_3)_{cвяз.}$ – количество NH_3 , связывающегося с H_2O , кг/ч.

$$m(NH_3)_{\text{связ.}} = \frac{45107,55\cdot17}{18} = 42601,58 \text{ кг/ч},$$
 (85)

$$m(NH_3)_{\text{CBOO}} = m(NH_3)_{\text{H3O}} - m(NH_3)_{\text{CB93}},$$
 (86)

где $m(NH_3)_{cвяз.}$ – количество свободного NH_3 , кг/ч.

$$m(NH_3)_{\text{своб.}} = 54969,78 - 42601,58 = 12368,2 \text{ кг/ч}$$
 (87)

Таблица 9 – Сводная таблица материального баланса

Компо	Аммиак свеж.				Раствор УАС		Аммиак возвр.		Углекисло та возвр.		Расход	
нент	кг/ч	%	кг/ Ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	компон ент	кг/ч
NH ₃	7474 6,19	99, 53	ı	1	3519 3,37	40, 00	7474 6,19	99, 53	1	1	NH ₂ CO ₂ NH ₄ , _{oct.}	44137 ,5
H ₂ O	351, 29	0,4 7	-	-	2551 5,19	29, 00	351,2 9	0,4 7	-	-	CO(NH 2)2	63053 ,57
CO ₂	-	-	43 45 4,9 8	99, 07	2727 4,86	31, 00	-	-	4345 4,98	99, 07	NH ₄ OH	87709 ,13
Прочие газы	-	-	40 7,5 2	0,9	-	-	-	-	407,5	0,9	Прочие газы	407,5
Итого:	7509 7,48	10 0	43 86 2,5	10 0	8798 3,42	10 0	7509 7,48	10 0	4386 2,5	10 0	NH3, своб.	12368
Всего:	207675,92								Итого:	20767 5,92		

Вывод. Согласно расчетам, из материального баланса установлено, что для получения карбамида в количестве 63053,57 кг/ч, понадобится 74746,19 кг/ч аммиака, 43454,98 кг/ч диоксид углерода, 351,29 кг/ч воды. При

взаимодействии аммиака и диоксида углерода образуются углеаммонийные соли и прочие газы. На выходе получаем: остаток карбамата 44137,50 кг/ч; аммиачной воды 87709,13, прочие газы 407,52 кг/ч и непрореагировавший аммиак 12368,2 кг/ч. Такое соотношение было получено исходя из технико-экономических показателей, а также поступающего исходного сырья и молярного соотношения исходных реагентов. Полученные данные из таблицы материального баланса будут применяться в расчетах теплового баланса. Приведем расчет теплового баланса узла синтеза карбамида.

3.2 Расчёт теплового баланса узла синтеза карбамида

1. Рассчитаем приходы теплоты с различными компонентами:

$$Q_1 = A_1 \cdot c \left(NH_3 \right) \cdot T_1, \tag{88}$$

где: Q_1 – количество теплоты, поступающей с жидким NH_3 , кДж/ч;

 $c(NH_3)$ — теплоёмкость жидкого NH_3 при T_1 , равная 4,776 кДж/кг·°С;

 T_1 – температура NH_3 , равная 25 °C.

$$Q_1 = 75097,48 \cdot 4,776 \cdot 25 = 8966639,11 кДж$$
 (89)

$$Q_2 = q(CO_2) \cdot c(CO_2) \cdot T_2 \tag{90}$$

где: Q_2 – количество теплоты, поступающей CO_2 , кДж/ч;

 $c(CO_2)$ – теплоёмкость CO_2 при T_2 ; 1,026 кДж/кг·°С;

 T_2 – температура CO_2 , равная 20 °C.

$$Q_2 = 43862,5 \cdot 1,026 \cdot 20 = 900058,5$$
кДж (91)

$$Q_3 = m_{\text{прочих газов}} \cdot c_{\text{прочих газов}} \cdot T_3 \tag{92}$$

где: Q_3 – количество теплоты, поступающей с прочими газами, кДж/ч;

 $c_{\text{прочих газов}}$ — теплоёмкость прочих газов, равная 1,026 кДж/кг·°С; T_3 — температура CO_2 , °С.

$$Q_3 = 407,52 \cdot 1,026 \cdot 20 = 8362,31$$
 кДж (93)

$$Q_4 = \frac{m(NH_2CO_2NH_4) \cdot (Q(1) - q(NH_2CO_2NH_4)_{\text{плав}})}{MM(NH_2CO_2NH_4)}$$
(94)

где: Q_4 — количество теплоты, поступающей с образованием $NH_2CO_2NH_4$, кДж/ч;

Q(1) — теплота образования твёрдого $NH_2CO_2NH_4$, кДж/кмоль;

 $q(NH_2CO_2NH_4)_{\text{плав}}$ — теплота плавления $NH_2CO_2NH_4$, равная 77404 кДж/кмоль.

$$Q_4 = \frac{126107,14\cdot(158992-77404)}{78} = 131908068,44 кДж,$$
 (95)

$$Q_{5} = \frac{\left(m(NH_{3})_{\text{CBR3.}} - m'(NH_{3})\right) \cdot (q_{\text{pactb}} - (\Delta H(NH_{3})_{\pi} - \Delta H(NH_{3})_{\Gamma}))}{MM(NH_{3})}, \tag{96}$$

где Q_5 – количество теплоты, поступающей с образованием NH_4OH , $\kappa \mbox{$\script{K}$/4};$

 $q_{\text{раств}}$ — теплота растворения 1 кмоля газообразного NH $_3$ в 1 кмоле H_2 О, равная 29540 кДж/кмоль;

 $\Delta H(NH_3)_{\rm ж}$ — стандартная энтальпия жидкого NH_3 , равная 69870 кДж/кмоль;

 $\Delta H(NH_3)_{\scriptscriptstyle \Gamma}$ — стандартная энтальпия газообразного NH_3 , равная 46190 кДж/кмоль;

$$Q_5 = \frac{(42601,58 - 35193,37) \cdot (29540 - (69870 - 46190))}{17} = 2553653,56 \text{ кДж} \qquad (97)$$

Рассчитаем количество тепла, поступающего с раствором УАС по формулам (42) – (45) при температуре, равной 95 °С и давлении, равном 20 МПа:

$$Q(NH_3)_{VAC} = m'(NH_3) \cdot H(NH_3), \tag{98}$$

где: Q(NH₃)_{УАС} – количество теплоты, поступающей с NH₃, кДж/ч;

 $H(NH_3)_{YAC}$ — количество теплоты, поступающей с 1 кг NH_3 , равное 485 кДж/ч.

$$Q(NH_3)_{\text{УАС}} = 35193,37 \cdot 485 = 17068784,45 кДж,$$
 (99)

$$Q(CO_2)_{\text{YAC}} = m'(CO_2) \cdot H(CO_2), \tag{100}$$

где: $Q(CO_2)_{YAC}$ – количество теплоты, поступающей с CO_2 , кДж/ч;

 $H(CO_2)_{YAC}$ – количество теплоты, поступающей с 1 кг CO_2 , равное 232,2 кДж/ч.

$$Q(CO_2)_{\text{VAC}} = 27274,86 \cdot 232,2 = 6333222,49 \text{ кДж},$$
 (101)

$$Q(H_2O)_{\text{YAC}} = m'(H_2O) \cdot H(H_2O), \tag{102}$$

где: $Q(H_2O)_{YAC}$ – количество теплоты, поступающей с H_2O , кДж/ч;

 $H(H_2O)_{Y\!AC}$ – количество теплоты, поступающей с 1 кг H_2O , равное 434,2 к Π ж/ч.

$$Q(H_2O)_{\text{УАС}} = 25515,19 \cdot 434,2 = 11078695,50 \text{ кДж,}$$
 (103)

$$Q_6 = Q(NH_3)_{\text{yAC}} + Q(CO_2)_{\text{yAC}} + Q(H_2O)_{\text{yAC}}, \tag{104}$$

где: Q_6 – количество теплоты, поступающей с раствором УАС, кДж/ч;

$$Q_6 = 17068784,45 + 6333222,49 + 11078695,50 = 34480702,44$$
 кДж (105)

Рассчитаем суммарный приход тепла по формуле (46):

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6, (106)$$

где: Q – суммарный приход тепла, кДж/ч.

$$Q = 8966639,11 + 900058,5 + 8362,31 + 131908068,44 + 2553653,56 + +34480702,44 = 178817484,36 кДж$$
 (107)

2. Рассчитаем расходы теплоты с различными компонентами по формулам (47) – (57):

$$Q_1' = \frac{m(CO(NH_2)_2) \cdot Q(2)}{MM(CO(NH_2)_2)},\tag{108}$$

где: Q_1' – расход тепла на образование $CO(NH_2)_2$, кДж/ч;

Q(2) – теплота конверсии $NH_2CO_2NH_4$ в $CO(NH_2)_2$, кДж/кмоль.

$$Q_1' = \frac{63053,57\cdot32216,8}{60} = 33856404,23$$
кДж, (109)

$$Q_2' = c(NH_3) \cdot m(NH_3) \cdot (T' - T_1), \tag{110}$$

где: Q_2' — расход тепла на подогрев реагирующей части NH_3 от 25 до 132,4 °C, кДж/ч;

Т' – критическая температура NH₃, °C.

$$Q_2' = 4,776 \cdot 42601,58 \cdot (132,4-25) = 21852156,6$$
 кДж, (111)

$$Q_3' = q(CO_2) \cdot c(CO_2) \cdot (T' - T_2), \tag{112}$$

где: Q_3' – расход тепла на подогрев CO_2 от 20 до 132,4 °C, кДж/ч.

$$Q_3' = 43862,5 \cdot 1,026 \cdot (132,4 - 20) = 5058328,77$$
кДж, (113)

$$Q_4' = c(CO_2) \cdot q(CO_2) \cdot (T' - T_4), \tag{114}$$

где: Q $_4'$ – расход тепла на подогрев CO $_2$ из УАС от 95 до 132,4 °C, кДж/ч;

 T_4 – температура раствора УАС, °С.

$$Q_4' = 1,026 \cdot 43862,5 \cdot (132,4 - 95) = 1683109,395$$
 кДж, (115)

$$Q_5' = c(NH_2CO_2NH_4) \cdot (m(NH_2CO_2NH_4) - m(NH_2CO_2NH_4)_{\text{oct.}}) \cdot (T'' - T')$$
, (116)

где: Q_5' – расход тепла на подогрев $NH_2CO_2NH_4$, превращающегося в $CO(NH_2)_2$ от 132,4 до 190 °C, кДж/ч;

 $c(NH_2CO_2NH_4)$ — теплоёмкость $NH_2CO_2NH_4$, равная 1,948 кДж/кг·°С.

Т" – температура в колонне синтеза, °С.

$$Q_5' = 1,948 \cdot (126107,14 - 44137,50) \cdot (190 - 132,4) =$$

$$= 9197387,06 \text{ кДж}, \tag{117}$$

$$Q_7' = c(NH_3) \cdot m(NH_3)_{\text{CBO}6.} \cdot (T'' - T'), \tag{118}$$

где: Q_6' – расход тепла на подогрев избыточного газообразного NH_3 , $\kappa Дж/ч$;

 $c(NH_3)$ – теплоёмкость газообразного NH_3 , равная 2,47 кДж/кг·°С.

$$Q_6' = 2,47 \cdot 12368,2 \cdot (190 - 132,4) = 1759648,55$$
 кДж, (119)

$$Q_6' = c(NH_3) \cdot m(NH_3)_{\text{CBOO}} \cdot (T'' - T'), \tag{120}$$

$$Q_7' = c(NH_4OH) \cdot m(NH_4OH) \cdot (T'' - T'), \tag{121}$$

где: Q_7' – расхода тепла на подогрев NH₄OH от 132,4 до 190 °C, кДж/ч; $c(NH_4OH)$ – теплоёмкость NH₄OH, равная 4,187 кДж/кг·°C.

$$Q_7' = 4,187 \cdot 87709,13 \cdot (190 - 132,4) = 21152916,13$$
 кДж, (122)

$$c(\mathit{CO}(\mathit{NH}_2)_2)_{\text{плав}} = \frac{c(\mathit{NH}_3) \cdot \omega(\mathit{NH}_3) + c(\mathit{NH}_4\mathit{OH}) \cdot \omega(\mathit{NH}_4\mathit{OH}) + c(\mathit{NH}_2\mathit{CO}_2\mathit{NH}_4) \cdot \omega(\mathit{NH}_2\mathit{CO}_2\mathit{NH}_4) + c(\mathit{NH}_2\mathit{CO}_2\mathit{NH}_4) + c(\mathit{$$

$$\frac{+c(CO(NH_2)_2 \cdot \omega(CO(NH_2)_2) + c_{\text{прочих газов}} \cdot \omega_{\text{прочих газов}}}{100 \%},$$
(123)

где: $c(CO(NH_2)_2)$ – теплоёмкость плава $CO(NH_2)_2$, кДж/кг·°С;

 $\omega(x)$ – содержание каждого компонента в потоке продуктов, %:

 $\omega(NH_3)$ – содержание NH_3 ;

 ω (NH₄OH) – содержание NH₄OH;

 ω (NH₂CO₂NH₄) – содержание NH₂CO₂NH₄;

 $\omega(CO(NH_2)_2)$ – содержание $CO(NH_2)_2$;

 $\omega_{\text{прочих газов}}$ — содержание прочих газов.

$$\begin{split} &c(\textit{CO(NH}_2)_2)_{\text{плав}} = \\ &= \frac{2,47 \cdot 5,96 + 4,187 \cdot 42,23 + 1,948 \cdot 21,25 + 1,343 \cdot 30,36 + 1,026 \cdot 0,2}{100 \,\%} = \end{split}$$

$$= 2,74,$$
 (124)

$$Q_8' = m_{\text{общ.,прод.}} \cdot c(CO(NH_2)_2)_{\text{плав}} \cdot T'', \tag{125}$$

где: Q_8' – расход тепла, уходящего вместе с расплавом $CO(NH_2)_2$, кДж/ч; $m_{\text{общ.,прод.}}$ – общая масса продуктов, равная 207675,92 кг/ч.

$$Q_8' = 207675,92 \cdot 2,74 \cdot 190 = 84257533,62$$
кДж, (126)

Посчитаем общий расход теплоты по формуле (58), после чего полученные данные сведем в таблицу 10:

$$Q' = Q_1' + Q_2' + Q_3' + Q_4' + Q_5' + Q_6' + Q_7' + Q_8'$$
(127)

где: Q' – суммарный расход тепла, кДж/ч.

$$Q' = 33856404,23 + 21852156,6 + 5058328,77 + 1683109,40$$

 $+ 9197387,06 + 1759648,55 + 21152916,13 + 84257533,62 =$
 $= 202676034,69$ кДж. (128)

Таблица 10 – Сводная таблица теплового баланса

Приход		Расход		
Компонент	кДж/ч	Компонент	кДж/ч	
Количество теплоты с жидким NH ₃	8966639,11	Расход тепла на образование CO(NH ₂) ₂	33856404,23	
Количество теплоты, поступающей CO ₂	900058,5	Расход тепла на подогрев реагирующей части NH ₃	21852156,6	
Количество теплоты, поступающей с прочими газами	8362,31	Расход тепла на подогрев CO ₂	5058328,77	
Количество теплоты, поступающей с образованием NH ₂ CO ₂ NH ₄	131908068,44	Расход тепла на подогрев CO ₂ из УАС	1683109,40	
Количество теплоты, поступающей с образованием NH ₄ OH	2553653,56	Расход тепла на подогрев NH ₂ CO ₂ NH ₄	9197387,06	
Количество теплоты, поступающей с раствором УАС	34480702,44	Расход тепла на подогрев избыточного газообразного NH ₃	1759648,55	
		Расхода тепла на подогрев NH ₄ OH	21152916,13	
		Расход тепла, уходящего вместе с расплавом $CO(NH_2)_2$	84257533,62	
Итого:	178817484,36	Итого:	178817484,36	

Вывод. Согласно полученным расчетам было выявлено, что на образование карбамида в количестве 63053,57 кг/ч потребовалось 33856404,23 кДж/ч. Количество теплоты жидкого аммиака, поступающее в колонну, составляет 8966639,11 кДж/ч.

Количество теплоты прочих газов, поступающие в колонну составляет 8362,31. Количество теплоты, поступающей в колонну с образованием карбамата аммония в количестве 131908068,44 кДж/ч. Количество теплоты, поступающей в колонну с образованием раствора аммиака в количестве 34480702,44 кДж/ч.

Расход тепла на образование карбамида в количестве 63053,57 кг/ч составляет 34480702,44 кДж/ч. Расход тепла на подогрев реагирующей части аммиака составляет 21852156,6 кДж/ч. Расход тепла на подогрев диоксида углерода составляет 5058328,77 кДж/ч. Расход тепла на подогрев диоксида углерода из раствора углеаммонийных солей составляет 1683109,40 кДж/ч. Расход тепла на подогрев карбамата аммония составляет 9197387,06 кДж/ч. Расход тепла на подогрев избыточного газообразного аммиака составляет 1759648,55 кДж/ч. Расход тепла на подогрев аммиачного раствора составляет 21152916,13 кДж/ч. Расход тепла уходящего из колонны вместе с плавом карбамида составляет 84257533,62 кДж/ч.

После полученных данных материального и теплового балансов, рассчитаем геометрические параметры колонны синтеза карбамида.

3.3 Расчет колонны синтеза карбамида

Исходные данные:

$$-m(NH_3) = 74746,19$$
 кг;

$$-m(CO_2) = 43454,98$$
 кг;

$$-B_1 = 351,29$$
 кг;

$$-m(H_2O) = 25515,19$$
 кг;

Рассчитаем основные параметры колонны синтеза карбамида, а именно высоту и диаметр [20].

Рассчитаем объёмный расход паров в колонне по формуле (61):

$$V_{\text{nap}} = \frac{V_m \cdot (T'' + 273) \cdot P_0}{273 \cdot P} \cdot \sum \left(\frac{m(NH_3)}{MM(NH_3)} + \frac{m(CO_2)}{MM(CO_2)} + \frac{B_1}{MM(H_2O)} + \frac{m(H_2O)}{MM(H_2O)} \right), \quad (129)$$

где $V_{\text{пар}}$ – расход паров, м³/ч;

Р – давление в системе, кПа;

 P_0 – атмосферное давление, равное 101,3 кПа.

$$V_{\text{nap}} = \frac{22,4 \cdot (190 + 273) \cdot 101,3}{273 \cdot 20000} \cdot \left(\frac{74746,19}{17} + \frac{43454,98}{44} + \frac{351,29 + 25515,19}{18}\right) =$$

$$= 1312,57 \text{ m}^{3}$$
(130)

Рассчитаем диаметр колонны синтеза по формуле (131):

$$D = 1,128 \cdot \sqrt{\frac{V_{\text{nap}}}{3600 \cdot \theta}},\tag{131}$$

где: θ — скорость пара, θ = 0,15 м/с.

D – диаметр колонны синтеза, м.

$$D = 1,128 \cdot \sqrt{\frac{1312,57}{3600 \cdot 0,15}} = 1,76 \,\mathrm{M}$$
 (132)

Согласно ГОСТ 12011-76 подбираем стандартный диаметр колонны $D_{\text{станд}}$ равен 1,8 м. Принимаем число действительных тарелок 10 шт., расстояние между тарелками 2 м, толщина тарелок 10 мм, высота верхней и нижней части колонны 2,5 м и 3,5 м соответственно. Высота тарельчатой части колонны:

$$H_{\mathrm{T}} = N \cdot (h_{\mathrm{T}} + \delta_{\mathrm{T}}),\tag{133}$$

где $H_{\scriptscriptstyle T}$ – высота тарельчатой части колонны синтеза, м.

$$H_{\rm T} = 10 \cdot (2 + 0.01) = 20.1.$$
 (134)

Рассчитаем высоту колонны по формуле (135) [19]:

$$H = H_{\rm T} + H_{\rm B} + H_{\rm H},$$
 (135)

где Н –высота колонны синтеза карбамида, м.

$$H = 20.1 + 2.5 + 3 = 25.6 \text{ m} \tag{136}$$

Вывод по разделу.

В данном разделе был рассмотрен процесс узла синтеза карбамида, в котором был рассчитан материальный и тепловой баланс протекающих процессов. Исходя из полученных данных был выполнен расчет основного аппарата, отвечающий за процесс получения карбамида.

Согласно технологической схемы (рисунок 2), для протекания реакции синтеза карбамида применяется стриппер дистиллятор (позиция 3). Рассчитаем геометрические характеристики и выберем тип применяемого теплообменника.

4 Расчет вспомогательного оборудования

4.1 Расчет стриппер-дистиллятора

В качестве вспомогательного оборудования был рассчитан стриппер – дистиллятор, обозначенный на технологической схеме позицией 3, и гранулятор, находящийся в грануляционной башне под номером 22.

«Материал теплообменника выполнен из стали марки 12X18H10T» [3], [5]. Исходные данные для расчета приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Исходные данные для расчета стриппер – дистиллятора

Параметры подаваемого диоксида углерода							
Расход продукта	G_1	8778,78	кг/ч				
Начальная температура СО2	t _{1H}	20	°C				
Конечная температура	$t_{1\kappa}$	95	°C				
Давление	P_1	2	ата				
Параметры конденсата							
Температура	t_1	119,6	°C				
Давление	P_2	2,0	ата				

«Схема процесса теплопередачи» [2]:

$$\frac{\{\frac{119,6\to119,6}{20\to95}}{\Delta t_{B}=99,6\ \Delta t_{M}=24,6}$$
 (137)

где $\Delta t_{\text{Б}}$, Δt_{M} – большая и меньшая разность температур.

«Средняя разность температур» [11]:

$$\Delta t_{CP} = \frac{\Delta t_B - \Delta t_M}{2.3 \cdot \lg\left(\frac{\Delta t_B}{\Delta t_M}\right)},\tag{138}$$

$$\Delta t_{CP} = \frac{99,6-24,6}{2,3 \cdot \lg(\frac{99,6}{24.6})} = 23,32 \, ^{\circ}\text{C}.$$
 (139)

«Средняя разность температур диоксида углерода» [34]:

$$t_2 = t_1 - \Delta t_{CP}, \tag{140}$$

$$t_2 = 119,6 - 23,32 = 96,28 \,^{\circ}\text{C}.$$
 (141)

Расход диоксида углерода:

$$G_2 = \frac{8778,78}{3600} = 2,44 \text{ K}\Gamma/c,$$
 (142)

$$V_2 = \frac{G_2}{p_2} = \frac{2,44}{1438} = 0,0017 \text{ m}^3/\text{c}, \tag{143}$$

где $p_2=1438\ \mbox{кг/m}^3$ плотность диоксида углерода при температуре 96,28.

Расход теплоты на нагрев диоксида углерода [27]:

$$Q = G_2 c_2 (t_{2\kappa} - t_{2H}), \tag{144}$$

$$Q = 2,44 \cdot 914 \cdot (95 - 20) = 167262 \text{ Bt.}$$
 (145)

где $c_2 = 914 \, \text{Дж/(кг \cdot K)} - \text{ средняя удельная теплоемкость диоксида}$ углерода.

Расход сухого греющего пара с учетом 15 % потерь теплоты:

$$G_1 = \frac{1,07 \cdot Q}{r}.\tag{146}$$

где $r = 2208 \cdot 10^3 \, \text{Дж/кг}$ —удельная теплота конденсации водяного пара.

$$G_1 = \frac{1,07 \cdot 167262}{2208 \cdot 10^3} = 0,081 \text{ kg/c.}$$
 (147)

«Так как трубы в теплообменнике расположены в шахматном порядке коэффициент теплопередачи равен $K_{min}=120\frac{B_T}{M^2\cdot K}$ [32].

Тогда максимальная площадь поверхности теплообменника равна» [18]:

$$F_{\text{max}} = \frac{Q}{K_{\text{min}} \cdot \Delta t_{\text{CP}}},$$
 (148)

$$F_{\text{max}} = \frac{167262}{120 \cdot 23.32} \approx 60 \text{ m}^2. \tag{149}$$

Для обеспечения турбулентного течения диоксида углерода при Re>10000 скорость в трубах должна быть больше ω_2 .

$$\omega_2^{/} = \frac{10000\mu_2}{d_2 p_2} \tag{150}$$

где $\mu_2 = 0,177 \cdot 10^{-3} \; \Pi a \cdot c - \;$ динамический коэффициент вязкости диоксида углерода при температуре 96,28°C.

$$\omega_2' = \frac{10000 \cdot 0,177 \cdot 10^{-3}}{0.018 \cdot 1438} = 0,1 \text{ m/c}$$
 (151)

Число труб 25x2 мм, обеспечивающих объемный расход диоксида углерода при $Re_2=10000$ [29].

$$n' = \frac{V_2}{0.785 \cdot d_2^2 \cdot \omega_2^{\prime}},\tag{152}$$

$$n' = \frac{0,0017}{0,785 \cdot 0,021^2 \cdot 0,1} = 70,15.$$
 (153)

Условию n < 70,15 и F < 60 удовлетворяет двухходовой теплообменник диаметром 400 мм с числом труб на один ход трубного пространства n=50 (общее число труб 100).

1. Коэффициент теплоотдачи

Значение критерия Рейнольдса:

$$Re_2 = 10000 \frac{n'}{n}, \tag{154}$$

$$Re_2 = 10000 \cdot \frac{70,15}{50} = 14030.$$
 (155)

Критерий Прандтля:

$$Pr_2 = \frac{c_2 \mu_2}{\lambda_2},\tag{156}$$

$$Pr_2 = \frac{914 \cdot 0,177 \cdot 10^{-3}}{0,2193} = 0,74.$$
 (157)

где $\lambda_2 = 0.2193 \; \mathrm{BT/(M \cdot K)} - коэффициент теплопроводности дикосида углерода при температуре 96,28°C.$

Расчетная формула:

$$Nu_2 = 0.021 \cdot Re_2^{0.8} \cdot Pr_2^{0.43} \cdot (\frac{Pr_2}{Pr_{cr.2}})^{0.25} \cdot B_l,$$
 (158)

$$Nu_2 = 0.021 \cdot 14030^{0.8} \cdot 0.74^{0.43} \cdot 1.05 \cdot 1 = 40.26.$$
 (159)

где $(\frac{Pr_2}{Pr_{cr.^2}})^{0.25}$ принято равным 1,05 (с последующей проверке).

Таким образом:

$$\alpha_2 = \frac{\mathrm{Nu}_2 \lambda_2}{\mathrm{d}_2},\tag{160}$$

$$\alpha_2 = \frac{40,26 \cdot 0,2193}{0.021} = 420,43 \text{ BT/(M}^2 \cdot \text{K)}.$$
 (161)

2. Коэффициент теплоотдачи при конденсации водяного пара на пучке горизонтальных труб.

Расчет осуществляем приближенно (без учета влияния поперечных перегородок) по формуле:

$$\alpha_1 = \alpha_{\rm cp} = 1.28\epsilon \frac{A_{\rm t}}{(d \cdot \Delta t)^{0.25}},\tag{162}$$

$$\alpha_1 = \alpha_{\rm cp} = 1,28\varepsilon \frac{A_{\rm t}}{(d \cdot \Delta t)^{0.25}}.$$
 (163)

В нашем случае известно $G_1=0.081~{\rm kr/c}$ и $n{=}100.$ Поэтому используем зависимость $\alpha_1=f(n,L,G)$ с учетом влияния примеси воздуха (0.5~%).

$$\alpha_1 = 2.02 \epsilon \epsilon_r B_t (\frac{n}{G_1})^{\frac{1}{3}} \cdot L^{\frac{1}{3}}$$
 (164)

где ϵ —усредненный коэффициент для шахматного расположения труб в пучке и при числе рядов труб по вертикали $n_B=10$ [30], определяется по рисунку 3: $\epsilon=0.64$;

 $\epsilon_{\rm r}$ —коэффициент зависящий от содержания воздуха в паре $\epsilon_{\rm r}=0.6$ [30], определяется по рисунку 4;

 $B_{t}=1069\ [30],$ определяется по рисунку 5.

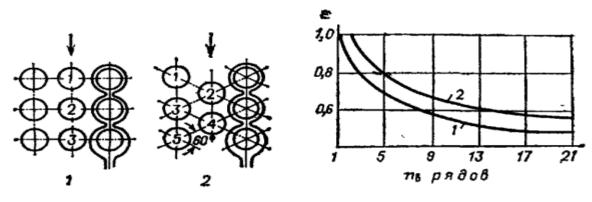


Рисунок 3 — Зависимость усредненного для всего пучка коэффициента ε от числа труб по вертикали n_B и порядок определения n_B для коридорного (1) и шахматного (2) расположения труб

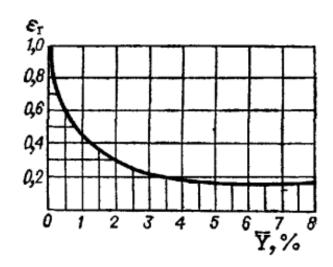


Рисунок 4 — Зависимость поправочного коэффициента ϵ_{Γ} от концентрации воздуха в паре

Температура конденсации водяного пара ^t конд, °C	100	110	120	140	160	180
$rac{A_t}{B_t}$	6960	7100	7240	7420	7490	7520
	1010	1040	1070	1120	1150	1170

Рисунок 5 — Значения $A_{t_i}B_{t_i}$ в зависимости от температуры конденсации

Нужно задаться длиной труб. Задаемся L=4 м. Если по окончании расчета будет принята другая длина труб, то расчет необходимо скорректировать.

Имеем:

$$\alpha_1 = 2,02 \cdot 0,64 \cdot 0,6 \cdot 1069 \cdot (\frac{100}{0,081})^{\frac{1}{3}} \cdot 4^{\frac{1}{3}} = 14120,56 \text{ BT/(M}^2 \cdot \text{K)}$$
 (165)

Принимаем тепловую проводимость загрязнений со стороны греющего пара $1/r_{3arp}$ $_1 \approx 5800$ Bt/($m^2 \cdot K$), со стороны диоксида углерода $1/r_{3arp}$ $_2 \approx 5800$ Bt/($m^2 \cdot K$). Коэффициент теплопроводности стали $\lambda_{cr} = 46.5$ Bt/($m \cdot K$).

Тогда:

$$\frac{1}{\sum r_{cr}} = \frac{1}{\frac{1}{5800} + \frac{0,002}{46.5} + \frac{1}{5800}} = 2578 \text{ BT/(M}^2 \cdot \text{K)}$$
 (166)

Коэффициент теплопередачи:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\sum r_{cr}} + \frac{1}{\alpha_2}},$$
 (167)

$$K = \frac{1}{\frac{1}{14120,56} + \frac{1}{2578} + \frac{1}{420,43}} = 352,46 \text{ BT/(M}^2 \cdot \text{K)}.$$
 (168)

Удельная тепловая нагрузка:

$$q = K \cdot \Delta t_{CP}, \tag{169}$$

$$q = 352,46 \cdot 23,32 = 8219,37 \text{ BT/m}^2.$$
 (170)

Проверяем принятое значение $(\frac{Pr_2}{Pr_{cr.2}})^{0,25}$. Определим:

$$\Delta t_2 = \frac{q}{\alpha_2},\tag{171}$$

$$\Delta t_2 = \frac{8219,37}{420,43} = 19,55 \text{ K} = 19,55 \text{ °C},$$
 (172)

$$t_{cr.2} = t_2 + \Delta t_2,$$
 (173)

$$t_{cr.2} = 96,28 + 19,55 = 115,83 \,^{\circ}\text{C},$$
 (174)

$$Pr_{ct.2} = \frac{c_{ct.2} \cdot \mu_{ct.2}}{\lambda_{ct.2}}.$$
 (175)

где
$$c_{\text{ct.2}} = 932 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{K)}, \qquad \mu_{\text{ct.2}} = 0.185 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{c};$$

$$\lambda_{\text{ct.2}} = 0.2344 \text{ Bt/(M} \cdot \text{K)}.$$

$$Pr_{ct.2} = \frac{932 \cdot 0,185 \cdot 10^{-3}}{0,2344} = 0,736$$
 (176)

Следовательно,

$$\left(\frac{\text{Pr}_2}{\text{Pr}_{c7.2}}\right)^{0.25} = \left(\frac{0.74}{0.736}\right)^{0.25} = 1.001.$$
 (177)

Было принято $(\frac{Pr_2}{Pr_{cr.2}})^{0,25}=1,05$. Разница ~0,10 %. Расчет К закончен.

Расчетная площадь поверхности теплообмена:

$$F_{p} = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{cp}}, \tag{178}$$

$$F_{\rm p} = \frac{167262}{352,46\cdot23,32} = 20,35 \,\mathrm{m}^2. \tag{179}$$

Коэффициент теплоотдачи α_1 =12829,38 \gg α_2 =420,43 BT/(м² · К), поэтому расчетный диаметр при определении поверхности труб следует принять d_2 =0,021 м.

Аппарат с L=4 имеет площадь поверхности теплообмена:

$$F = \pi d_2 nL, \tag{180}$$

$$F = 3.14 \cdot 0.021 \cdot 100 \cdot 4 = 26.38 \,\mathrm{m}^2. \tag{181}$$

Запас площади поверхности теплообмена:

$$\frac{26,38-20,35}{20,35} \cdot 100 = 29 \%. \tag{182}$$

Площадь теплообмена достаточна.

Общая математическая разность температур Δt _CP = 23,32 K близка к допустимой разности температур (t-t_m) max = 20 K, поэтому применяем теплообменник типа TH [31].

Вывод: Для нагрева диоксида углерода в количестве 8778,78 кг/ч понадобится двухходовой теплообменник типа ТН, изготовленный из стали марки 12X18H10T. Диаметр аппарата составляет 400 мм, в котором установлены трубки диаметром 25 мм. Толщина стенки трубки составляет 2 мм. Общее количество трубок в теплообменнике составляет 100 шт. Длина трубок L=4 м.

Последним этапом процесса получения готового карбамида является гранулирование, то есть попадание плава в гранулятор. Рассчитаем геометрические характеристики гранулятора, задаваясь получением готового карбамида в количестве 63053,57 кг/ч, исходя из расчетов материального баланса.

4.2 Расчет гранулятора барабанного типа

Исходные данные:

- Производительность по готовому продукту: $G_{r.} = 63053,57 \frac{\kappa r}{u}$.
- Средний диаметр гранул продукта: $d_{\text{ср.}} = 3$ мм.
- Средний диаметр частиц ретура: $d_{\rm p.}=0$,6 мм.
- Воздухосодержание ретура: $u_{\rm p.}=0,005~{\rm kr}$.
- Содержание жидкой фазы в шихте, соответствующее началу гранулообразования: $P_0 = 0.09 \text{ кг/кг}$.
 - Растворимость карбамида при 20 °C: S = 0.5 кг/кг.

- Насыпная плотность готового продукта: $\gamma_{\rm H} = 0.74 \text{ T/M}^3$.
- Коэффициент заполнения барабана: Ф=15 %.
- Диаметр гранул, соответствующее началу гранулообразования:

 $d_0 = 1.$

- Скорость подъема частиц слоя $\theta_{\text{под.}} = 0.86 \text{ м/с.}$
- Время пребывания карбамида в грануляторе: $\tau = 8$ мин.

Содержание жидкой фазы в гранулируемой шихте определяется [8]:

$$d_{cp.} = d_0 \exp[m(P - P_0)^n],$$
 (186)

где m и n для карбамида равны соответственно 68 и 1,7:

$$3 = 1 \cdot \exp[68 \cdot (P - 0.09)^{1.7}], \tag{187}$$

$$P = 0.169 \text{ kg/kg}.$$
 (188)

Из вышеуказанного уравнения рассчитываем воздухосодержание шихты [8]:

$$P = \frac{u(1+S)}{1-uS},\tag{189}$$

$$0,169 = \frac{u(1+0,5)}{1-u\cdot0,5},\tag{190}$$

$$u = 0.107 \text{ kg/kg}.$$
 (191)

Относительное количество ретура [8]:

$$d_{cp.} = d_0 \exp\left[\frac{P}{1 - r + r\frac{d_0}{d_p}} - P_0 + u_{p.} r\right)^n], \tag{192}$$

$$3 = 1 \cdot \exp\left[68 \cdot \left(\frac{0,169}{1 - r + r\frac{1}{0.6}} - 0,09 + 0,005r\right)^{1,7}\right],\tag{193}$$

$$r = 0.47.$$
 (194)

Объемный расход шихты через гранулятор [8]:

$$Q_{III} = \frac{G_{r.}(1+u)}{\gamma_{H}(1-r)}, \tag{195}$$

$$Q_{III} = \frac{63,054 \cdot (1+0,107)}{0,74 \cdot (1-0,47)} = 177,97 \text{ m}^3/\text{ч}.$$
 (196)

Задаваясь соотношением длины и диаметра барабана $B = \frac{L}{D} = 4$, определяем диаметр барабана [8]:

$$D = \sqrt[3]{\frac{4Q_{m}\tau}{\pi\Phi B}},$$
(197)

$$D = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 177,97 \cdot 0,1}{3,14 \cdot 0,15 \cdot 4}} = 3,35 \text{ M}.$$
 (198)

Принимаем D=3,4 м.

Длина барабана при этом будет [8]:

$$L = BD, (199)$$

$$L = 4 \cdot 3,4 = 13,6 \text{ M}. \tag{200}$$

Осевая скорость перемещения карбамида в барабане [8]:

$$\vartheta_{\text{o.c.}} = \frac{4Q_{\text{III}}}{\pi D^2 \Phi}, \tag{201}$$

$$\vartheta_{\text{o.c.}} = \frac{4 \cdot 177,97}{3,14 \cdot 2^2 \cdot 0,15} = 377,86 \text{ M/ч.}$$
 (202)

Действительное время пребывания в грануляторе [8]:

$$\tau = \frac{L}{\theta_{0.5}},\tag{203}$$

$$\tau = \frac{6}{377,86} = 0.0158 \,\mathrm{y} = 1 \,\mathrm{Muh}.$$
 (204)

По найденным размерам барабана определяем его угловую скорость [8]:

$$\omega = \frac{2\theta_{\text{под.}}}{D},\tag{205}$$

$$\omega = 2 \cdot \frac{0,86}{2} = 0.84 \,\mathrm{c}^{-1}. \tag{206}$$

Вывод по разделу.

Для получения готового гранулированного карбамида в количестве 63053,57 кг/ч потребуется установка гранулятора барабанного типа, который устанавливается на грануляционную башню. Диаметр гранулятора составляет 3,4 м, а длина барабана 13,6 м. Время пребывания плава карбамида в грануляторе составит 1 мин.

Заключение

Были изучены всевозможные пути получения карбамида, после чего провели анализ и выявили, что на сегодняшний день такую продукцию в больших масштабах, возможно, получить благодаря двум основным компонентам. Это аммиак и диоксид углерода.

При изучении технологической схемы производства карбамида на предприятии было выявлено, что все исходные продукты и материалы перед каждым этапом производства проходят очистку от разных примесей, дабы увеличить качество получаемого готового продукта.

Была рассмотрена и изучена технологическая схема с последующим описанием этапов производства карбамида на предприятии ПАО «ТольяттиАзот». Изучили этапы производства, а именно синтез, дистилляция и выпаривание карбамида. Для расчетной части выбрали этап синтеза карбамида, так как здесь получают исходное количество получаемого плава.

В результате проделанной работы был выполнен технологический расчет установки производства синтеза карбамида производительностью 495 тыс. т/г. Был рассчитан материальный и тепловой баланс протекающих процессов. Исходя из полученных данных, выполнили расчет основного аппарата, отвечающий за процесс получения карбамида.

В качестве вспомогательного оборудования был рассчитан двухходовой теплообменник типа ТН, отвечающий за нагрев диоксида углерода в количестве 8778,78 кг/ч.

Для получения готовой продукции был рассчитан гранулятор через который проходит плав карбамида в количестве 63053,57 кг/ч.

По полученным данным из расчетов, приведенных выше, можно сделать вывод, что существующее оборудование на ПАО «ТольяттиАзот» может выдержать такие нагрузки при повышенных производительностях, поэтому считаю, что поставленная цель и задачи достигнуты.

Список используемой литературы и используемых источников

- 1. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Ленинград : Химия, 1967. 328 с.
- 2. Архипов Г. В. Автоматическое регулирование поверхностных теплообменников. М.: Энергия, 1971. 304 с.
- 3. Антикайн П. А. Рекуперативные теплообменные аппараты. Ленинград : Госэнергоиздат, 1962. 231 с.
- 4. Броунштейн Б. И. Гидродинамика, массо- и теплообмен в колонных аппаратах. Ленинград: Химия, 1988. 336 с.
- 5. Бажан П. И. Справочник по теплообменным аппаратам. М. : Машиностроение, 1989. 366 с.
- 6. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 721 с
- 7. Временный технологический регламент производства карбамида мощностью 900 тыс. т/год.
- 8. ГОСТ 2081-10 (Москва) Карбамид. Технические условия (дата введения 01.01.1993) [Электронный ресурс] URL: https://docs.cntd.ru/document/1200019085 (дата обращения: 29.10.2022).
- 9. ГОСТ 14249-89 (Москва) Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность [Электронный ресурс] URL: https://docs.cntd.ru/document/1200004365 (дата обращения: 29.10.2022).
- 10. ГОСТ 14249-89. Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. Изд. (апр. 2003) с поправкой (ИУС 2-97). Взамен ГОСТ 14249-80; введ. 01.01.90. Москва: Изд-во стандартов, 2003. 53 с.
- 11. ГОСТ 25822-83 [СТ СЭВ 3649-82]. Сосуды и аппараты. Аппараты воздушного охлаждения. Нормы и методы расчета на прочность (дата введения: 01.01.1984) [Электронный ресурс] URL: https://docs.cntd.ru/document/1200011864 (дата обращения: 29.10.2022).

- 12. Дытнерский Ю. И. Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию : учеб. пособие для вузов. М. : Химия, 1983. 271 с.
- 13. Дытнерский Ю. И. Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию. М.: Химия, 1991. 496 с.
- 14. Дытнерский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии: учеб. для вузов. В 2 кн. Ч. 1. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты. М. : Химия, 1995. 400 с.
- 15. Дытнерский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии: учеб. для вузов. В 2 кн. Ч. 2. Массообменные процессы и аппараты. М.: Химия, 1995. 368 с.
- 16. Ершов А. И. Процессы и аппараты химической технологии: лабораторный практикум: учеб. пособие. Минск: Университетское, 1988. 173 с.
- 17. Захарова А. А. Процессы и аппараты химической технологии: учеб. пособие для вузов. М.: Академия, 2006. 522 с.
 - 18. Крамерс Х. Химические реакторы. М.: Химия, 1977. 504 с.
- 19. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: учеб. для вузов. М.: Альянс, 2006. 750 с.
- 20. Лащинский А. А. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры : справочник. Ленинград : Машиностроение, 1970. 752 с.
- 21. Мельник Б. Д. Краткий инженерный справочник по технологии неорганических веществ: Графики и номограммы. М.: Химия, 1968. 431 с.
- 22. Мельников, Е.Я. Справочник азотчика. Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. М.: Химия, 1986. 512 с.
- 23. Михайлов А. И., Кафаров В. В. Процессы и аппараты химической технологии. Т. 15. М.: ВИНИТИ, 1987. 160 с.

- 24. Михайлов А. И., Кафаров В. В. Процессы и аппараты химической технологии. Т. 16. М.: ВИНИТИ, 1988. 182 с.
- 25. Нестеров В. Д. Вихревые динамические теплообменники. М. : Недра, 1982. 159 с.
- 26. Павлов К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: учеб. пособие для вузов. М.: Альянс, 2005. 575 с.
- 27. Павлов К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1987, 576 с.
- 28. Плановский А. Н. Процессы и аппараты химической технологии: учебник для техникумов. М.: Химия, 1968. 847 с.
- 29. Павлов К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии : учеб. Пособие. Ленинград : Химия, 1987. 575 с.
- 30. Позин М. Е. Технология минеральных солей: (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Ч. 2. Ленинград : Химия, 1970. [765 (1556-791)] с.
- 31. РД 26-14-88. Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. Элементы теплообменных аппаратов [Электронный ресурс] URL: https://docs.cntd.ru/document/1200040651 (дата обращения: 29.10.2022).
- 32. Розловский А. И. Научные основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1972. 364 с.
- 33. ТУ 3612-024-00220302-02 Аппараты теплообменные кожухотрубчатые с неподвижными трубными решетками и кожухотрубчатые с температурным компенсатором на кожухе [Электронный ресурс] URL: http://gostrf.com/normadata/1/4293809/4293809541.pdf (дата обращения: 29.10.2022).
- 34. Azeem, B. Kushaari, K. Man, Z. Effect of Coating Thickness on Release Characteristics of Controlled Release Urea Produced in Fluidized Bed Using Waterborne Starch Biopolymer as Coating Material [Tekct] / B. Azeem, K. KuShaari, Z. Man // Procedia Engineering. 2016. № 148. pp. 282-289.

- 35. Rahmaniana, N. Naderi, S. Supuk, E. Abbas, R. Hassanpour, A. Urea Finishing Process: Prilling versus Granulation [Tekct] / N. Rahmaniana, S. Naderi, E. Supuk, R. Abbas, A. Hassanpour // Procedia Engineering. 2015. № 105. pp. 50 68.
- 36. Skydanenko, M. Sklabinskyi, V. Saleh, S. Barghi, S. Reduction of Dust Emission by Monodisperse System Technology for Ammonium Nitrate Manufacturing [Tekct] / M. Skydanenko, V. Sklabinskyi, S. Saleh, S. Barghi // Processes. 2017. № 5(3). pp. 123-145
- 37. Maxwel, G. Synthetic Nitrogen Products: A Practical Guide to the Products and Processes [Tekct] / G. Maxwel // Plenum Pyblishers. 2017. 112 p.
- 38. Trinha, T. KuShaaria, K. Basit, A. Azeem, B. Shuib, A. Use of Multidiffusion Model to Study the Release of Urea from Urea Fertilizer Coated with Polyurethane-like Coating [Tekct] / T. Trinha, K. KuShaaria, A. Basit, B. Azeem, A. Shuib // APCBEE Procedia. 2014. № 8. pp. 146-150.