

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему «Разработка технологии выделения аммиака из танко-продувочных газов крупнотоннажных агрегатов синтеза аммиака»

Обучающийся

Ю.Н. Кулешов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

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

Тольятти 2022

## Аннотация

Бакалаврскую работу выполнил: Кулешов Ю.Н.

Тема работы: Разработка технологии выделения аммиака из танко-продувочных газов крупнотоннажных агрегатов синтеза аммиака

Научный руководитель: Чариков Ю. В.

Цель бакалаврской работы разработать технологию переработки танко-продувочных газов производства аммиака.

Выпускная квалификационная работа содержит 47 страниц, 6 таблиц, 11 рисунков.

Объектом исследования является предприятие ПАО «ТольяттиАзот».

В первом разделе проанализирована технология синтеза аммиака и выявлена проблема нерациональности технологии утилизации танково-продувочных газов контура синтеза.

Во втором разделе рассмотрены технологии утилизации танко-продувочных азот. Обоснован выбор конкретного технического решения.

В третьем разделе на основе материального и теплового балансов, рассчитаны конструктивные размеры реактора.

## Содержание

Введение.....	4
1 Мировое производство аммиака и проблема переработки танко- продувочных газов .....	6
1.1 Мировое производство аммиака.....	6
1.2 Физико-химические основы процесса синтеза аммиака .....	8
1.3 Необходимость переработки танко-продувочных газов в производстве аммиака .....	14
1.4 Проблема утилизации танковых и продувочных газов производства аммиака .....	16
2 Существующие технологии переработка танко-продувочных газов и выбор способа модернизации действующей установки .....	20
2.1 Технология переработки танко-продувочных газов на установке ПАО «ТольяттиАзот» .....	20
2.2 Современные технологии выделения компонентов из танко- продувочных газов производства аммиака .....	24
2.3 Патентный поиск.....	27
2.4 Предлагаемая технология переработки танко-продувочных газов .....	31
3 Расчет материального и теплового балансов предлагаемой технологии улавливания аммиака.....	34
3.1 Материальный баланс.....	34
3.2 Тепловой баланс процесса .....	37
3.3 Определение основных размеров реакционной зоны нейтрализатора ..	41
Заключение .....	43
Список используемой литературы и используемых источников.....	45

## Введение

Аммиак является основным строительным блоком мировой азотной промышленности; на потребление аммиака для азотных удобрений приходится более 80% мирового рынка аммиака. Азотные удобрения являются наиболее широко используемыми удобрениями в мире, на них приходится около 60% всех удобрений. За исключением Китая, где большая часть аммиака производится путем газификации угля, большая часть мирового аммиака производится из природного газа.

Перед внесением в почву аммиак перерабатывается в готовые удобрения. Эти продукты включают мочевины, нитраты аммония, сульфат аммония, фосфаты аммония и азотные растворы.

По прогнозам, потребление аммиака в промышленности в течение прогнозируемого периода будет расти несколько быстрее, чем потребление удобрений. Аммиак используется для производства нитратов аммония, которые применяются для изготовления взрывчатых веществ. Он также используется в производстве акрилонитрила для акриловых волокон и пластмасс, гексаметилендиамина для нейлона 66, капролактама для нейлона 6, изоцианатов для полиуретанов и гидразина, а также различных аминов и нитрилов.

В 2020-25 годах прогнозируется увеличение мирового видимого потребления аммиака примерно на 12,9%.

В связи с этим остро стоит вопрос модернизации действующих производств с целью интенсификации процесса, увеличения мощности агрегатов, а также снижения негативного воздействия на окружающую среду.

Цель работы: разработать технологию переработки танко-продувочных газов производства аммиака.

В связи с поставленной целью в представленной работе необходимо решить следующие задачи:

- изучить современную динамику мирового производства аммиака и обосновать необходимость модернизации действующих производств;
- рассмотреть основные проблемы переработки танковых и продувочных газов производства аммиака;
- привести описание действующей технологии переработки танко-продувочных газов на установках получения аммиака. Указать основные недостатки технологии;
- провести обзор патентной литературы, рассматривающей возможности повышения эффективности действующих технологий переработки танко-продувочных газов производства аммиака;
- предложить технологию выделения отдельных компонентов из танко-продувочных газов. Обосновать ее преимущества перед действующей.
- выполнить необходимые технологические расчеты;

# 1 Мировое производство аммиака и проблема переработки танко-продувочных газов

## 1.1 Мировое производство аммиака

Аммиак играет важнейшую роль в производстве удобрений и является одним из крупнейших по объему производства синтетических химических веществ в мире.

«Производство аммиака стало одной из самых важных отраслей промышленности в мире. Без урожайности сельскохозяйственных культур, обеспечиваемой удобрениями и химикатами на основе аммиака, население планеты было бы как минимум на два-три миллиарда человек меньше, чем сегодня. Производство аммиака неуклонно растет с 1946 года (рисунок 1), и, по оценкам, ежегодный объем производства аммиака составляет более 100 миллиардов долларов, причем некоторые заводы производят более 3000 м.т./день  $\text{NH}_3$ .

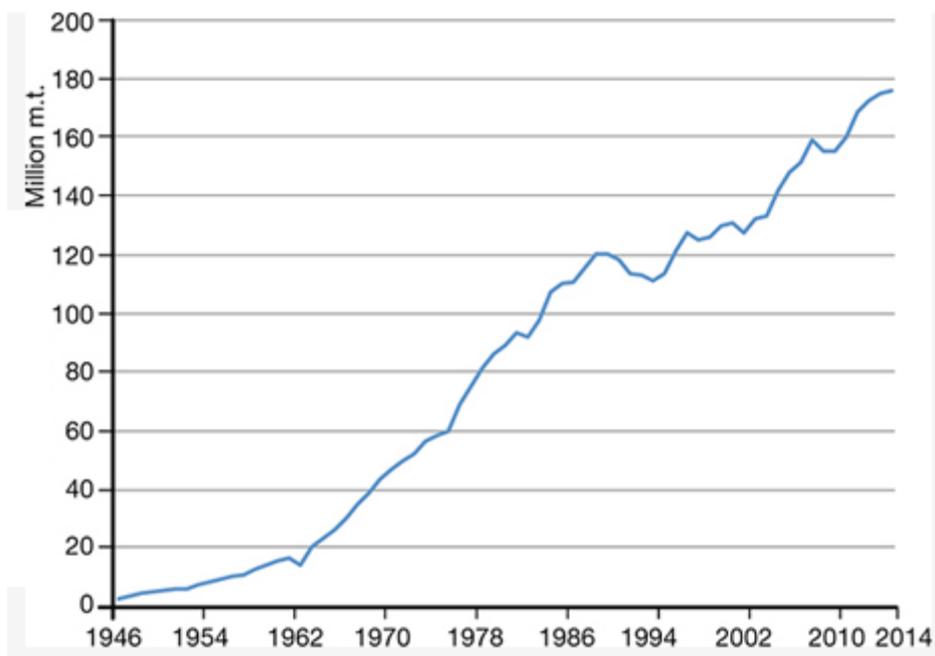


Рисунок 1 - Мировое производство аммиака с 1946 по 2014 год

За последние десятилетия инженерам-химикам удалось создать процессы, позволяющие производить огромное количество аммиака при относительно низких затратах. Еще 80 лет назад общий годовой объем производства синтезированного аммиака составлял чуть более 300 000 м.т. Благодаря достижениям химической инженерии один современный аммиачный завод может производить более 750 000 м.т./год [16].

Примерно 88% аммиака, производимого ежегодно, расходуется на производство удобрений. Большая часть оставшегося идет на производство формальдегида. В 2014 году Китай произвел около 32,6% мирового производства, в то время как Россия, Индия и США произвели 8,1%, 7,6% и 6,4% соответственно. Хотя большая часть мирового производства аммиака основана на паровом риформинге природного газа, значительные объемы производятся путем газификации угля; большинство заводов по газификации расположены в Китае» [15].

По оценкам, рынок аммиака достигнет 197 216,85 килотонн к 2026 году. Вспышка COVID-19, вероятно, вызовет ряд краткосрочных и долгосрочных последствий в различных отраслях (рисунок 2), таких как сельское хозяйство, текстильная промышленность, горнодобывающая промышленность и другие отрасли конечного потребления, что может повлиять на рынок аммиака. Сельскохозяйственная отрасль сильно пострадала из-за нарушения цепочки поставок и остановки производства на предприятиях по производству удобрений из-за блокировки и нехватки рабочей силы, что негативно сказалось на рынке аммиака. Например, в Европе закрытие заводов значительно нарушило цепочки поставок продовольствия. По данным компании Syngenta, около 46% крупных европейских сельскохозяйственных предприятий пострадали от пандемии COVID-19 [18].

Опасное воздействие аммиака в его концентрированной форме, вероятно, будет препятствовать росту исследуемого рынка.

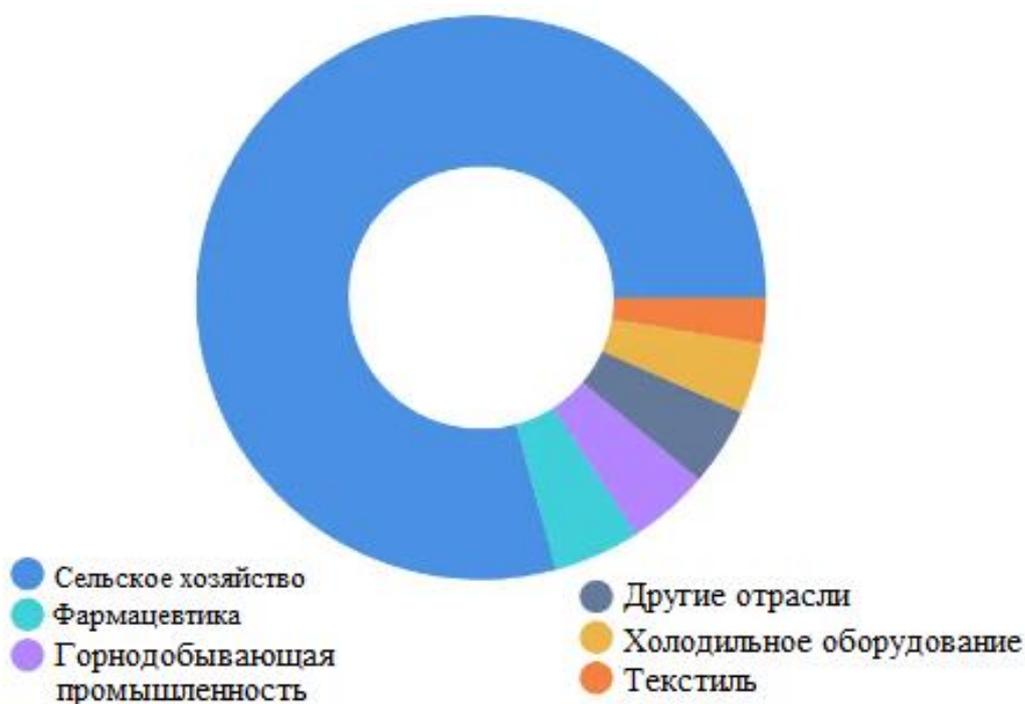


Рисунок 2 – Отрасли потребления аммиака

Использование аммиака в качестве хладагента, скорее всего, будет способствовать росту исследуемого рынка в течение прогнозного периода.

Азиатско-Тихоокеанский регион доминирует на мировом рынке, с наибольшим потреблением в таких странах, как Китай и Индия, и ожидается, что в будущем ситуация не изменится.

## 1.2 Физико-химические основы процесса синтеза аммиака

Основная реакция процесса 1:



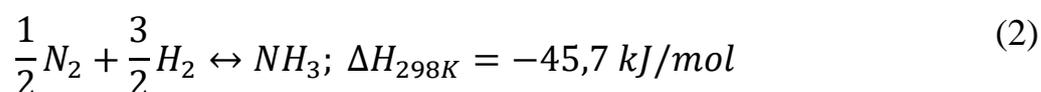
Существует два основных пути реакции, в результате которых может образоваться аммиак. Общим для обоих является активация молекулярного водорода в восстановитель - атомарный водород и некая активация молекулы азота. Разница заключается в выборе этапа диссоциации молекулы азота,

который должен происходить до гидрогенизации атомарного азота или после частичной гидрогенизации до диимина и гидразина. В наиболее эффективных системах биологической фиксации азота наблюдается молекулярный подход, в то время как техническая реакция протекает по пути атомарного азота [2].

Таким образом, неорганический катализатор должен выполнять две функции, а именно активировать молекулярный водород и активировать молекулярный азот. Активность для обеих реакций, с другой стороны, должна быть достаточно умеренной, чтобы не разлагать продукт аммиака на его атомные составляющие быстрее, чем происходит его образование. Еще одним граничным условием выбора катализатора является недопущение химической реакции атомарного водорода или атомарного азота с катализатором с образованием стабильных гидридов или нитридов. Это привело бы к самоотравлению катализатора так же, как и сильная хемосорбция аммиака основания Льюиса на поверхности катализатора кислоты Льюиса [6].

Таким образом, выбор катализатора требует системы, которая обеспечивает свободные электроны для активации молекулярных составляющих. Эта активация путем переноса электронов должна быть достаточно умеренной, чтобы создать реакционноспособные атомные группы. С химической точки зрения, ни сильно льюисовские кислотные системы, такие как Ti или Mo, ни сильно основные системы, такие как Ni, Pt, не являются хорошими кандидатами, и найденный оптимум железа и рутения не является сюрпризом, если следовать этим общим идеям.

Синтез аммиака из азота и водорода является обратимой реакцией и может быть описан общей реакцией 2:



А константа равновесия для реакции 3 определяется как:

$$K_{eq} = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} p_{H_2}^{3/2}} \quad (3)$$

Образование аммиака - это экзотермическая реакция со значительным выделением тепла. Реакция является обратимой, то есть она может протекать как в прямом (синтез аммиака), так и в обратном направлении (разложение аммиака). Реакция сопровождается уменьшением объема, так как количество молей газа уменьшается с 2 до 1. На рисунках 3А и В показано влияние температуры и давления на равновесную мольную долю аммония. Видно, что мольная доля аммиака уменьшается при увеличении температуры (рис. 3А), в то время как она увеличивается при увеличении давления (рис. 3В).

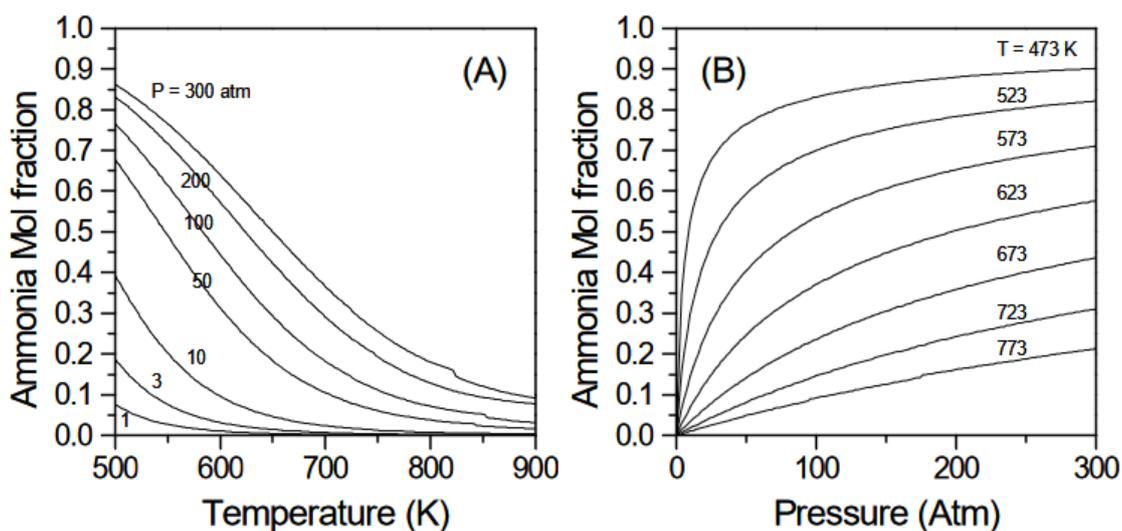


Рисунок 3 - Мольная доля аммиака при равновесии из исходной смеси 1:3 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> газа (А) при различных температурах при фиксированном значении давления (В) при различных давлениях при фиксированном значении температуры

Таким образом, мы можем сделать вывод, что синтез аммиака по уравнению (2) является равновесной реакцией, которой благоприятствуют низкая температура и высокое давление. Условия равновесия - это только

часть картины, то есть термодинамика не дает нам никакого представления о скорости реакции. Реакция не протекает при температуре окружающей среды, потому что для диссоциации азота требуется много энергии. В газовой фазе эта диссоциация происходит только при температуре около  $3000^{\circ}\text{C}$ . Даже молекула водорода, которая имеет более слабую молекулярную связь, заметно диссоциирует только при температуре выше  $1000^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, реакция не может протекать при более низких температурах, так как для нее требуется высокая энергия, а если мы повышаем температуру до высокого уровня, то преобладает обратная реакция [2].

Именно здесь и проявляется роль железного катализатора. На рисунке 4 показаны энергетические профили синтеза аммиака в отсутствие и в присутствии катализатора. Молекулы водорода и азота теряют свои трансляционные степени свободы при связывании с поверхностью катализатора. Это значительно снижает энергию активации и, следовательно, ускоряет прямую реакцию. Это означает, что мы можем отказаться от чрезвычайно высоких температурных условий. Кроме того, использование более низкотемпературных условий реакции означает ограничение обратной реакции, что также экономит энергию. Это не означает, что мы можем опуститься до температуры окружающей среды. Для диссоциации молекул  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  реагента, даже при использовании катализатора, нам все еще требуются достаточно высокие температуры ( $250\text{-}400^{\circ}\text{C}$ ). Использование катализатора, по сути, обеспечивает хороший компромисс. Он ускоряет реакцию настолько, что мы можем получить аммиак при условиях, когда равновесная конверсия достаточно велика, чтобы быть полезной. Скорость реакции зависит от температуры, а также от конверсии реагентов.

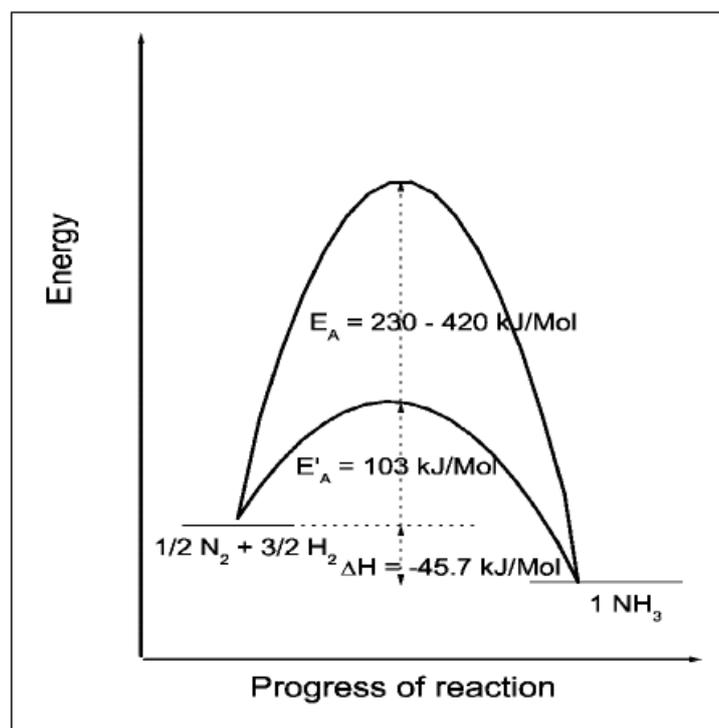


Рисунок 4 - Влияние катализатора на энергию активации синтеза аммиака

Все исследования в области катализаторов синтеза аммиака всегда подчеркивали важность этапа активации для производительности и стабильности катализаторов. Технические катализаторы поставляются с подробными инструкциями для пользователей по процессу активации, требующими контроля температуры, времени и парциального давления воды в стоке. В рецептах либо применяется медленное линейное нагревание от 300 К до примерно 800 К в течение 100 ч, либо используется двухступенчатое восстановление с изотермической паузой в несколько часов в точке максимального выделения воды (при температуре около 650 К) с гораздо меньшим общим временем активации - около 40 часов. Быстрая активация в течение нескольких часов приводит к необратимому структурному повреждению каталитической системы и ухудшению каталитических характеристик (рисунок 5).

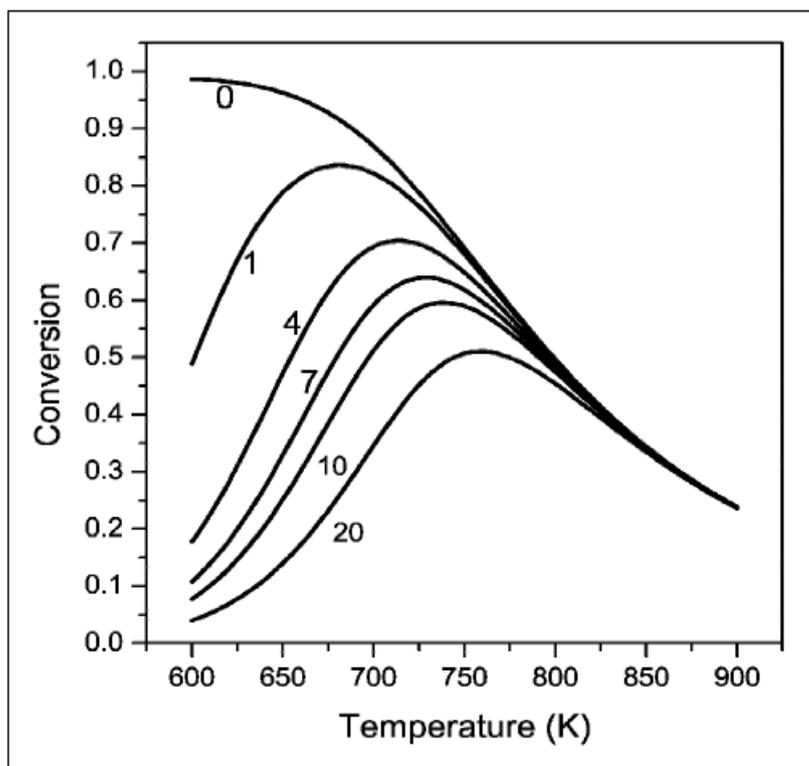


Рисунок 5 - Кривые постоянной скорости реакции (кг/м<sup>3</sup> катализатора/час) в зависимости от конверсии-температуры

Современные конвертеры аммиака объединяют секцию катализатора и теплообменник для достижения требуемых температурных профилей, чтобы найти баланс между более высокой скоростью реакции и ограничениями, налагаемыми соображениями равновесия [7].

Процесс синтеза аммиака ПАО «ТольяттиАзот» осуществляется следующим образом:

«Газ последовательно проходит четыре полки с катализатором, где при давлении не более 32 МПа (320 кгс/см<sup>2</sup>), объемной скорости 17900 час<sup>-1</sup> и температуре не более 530°С происходит экзотермическая реакция образования аммиака» [3].

### 1.3 Необходимость переработки танко-продувочных газов в производстве аммиака

При производстве аммиака часть газа, представляющего собой смесь водорода, азота и некоторых инертных газов, должна быть выпущена из системы для увеличения скорости синтеза аммиака. Эта часть газа называется отдувочным газом.

После стадии синтеза аммиак поступает в систему аммиачных резервуаров, где под высоким давлением растворенные в аммиаке газы, такие как водород, метан, азот и небольшое количество аргона переходят в газообразное состояние, унося с собой некоторое количество аммиака. Эта часть газа называется танковым газом. Комбинация отдувочного и танкового газов считается танко-продувочным газом.

Конверсия за один проход составляет всего 20-30%, что приводит к большим объемам рециркулируемого газа. Синтез-газ содержит небольшое количество метана и аргона (инертные вещества), которые накапливаются в контуре. Для достижения оптимальной конверсии необходимо очистить определенное количество газа из контура синтеза, чтобы снизить концентрацию этих инертных веществ. Этот продувочный газ также содержит водород, который может быть рекуперирован [13], [21].

Состав танковых и продувочных газов производства аммиака представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав танко-продувочных газов

Компонент	Танковый газ, % об.	Продувки, % об.
Водород	60,9	39,2
Азот	19,8	14,3
Аммиак	1,4	10,7
Метан	12,7	31,1
Аргон	5,2	4,7
Всего:	100	100

«Переработка продувочных газов синтеза аммиака, карбамида, метанола и других производств позволяет вернуть в цикл не прореагировавшие реагенты (водород, аммиак, метанол, азот и др.) и уносимые с продувочными газами товарные продукты, повысить экологическую и пожарную безопасность соответствующих производств.

Учитывая высокую конкурентоспособность продукции азотной промышленности на внутреннем и внешнем рынках, а также большую потребность многих стран мира в аммиаке, снижение производительности аммиачных агрегатов недопустимо. Избавиться от инертных примесей, содержащихся в газе (начиная от природного и конвертированного газа и заканчивая синтез-газом), невозможно. И поэтому необходимо утилизировать продувочные и танковые газы, а именно: извлекать из них ценные компоненты ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $NH_3$ ) и направлять их обратно в колонну синтеза для получения дополнительного количества аммиака» [14].

Восстановленный водород может быть направлен обратно в контур синтеза для увеличения производства или экономии энергии, так как количество производимого водорода может быть уменьшено.

Для извлечения водорода из продувочного газа в промышленных масштабах применяются мембранные, криогенные и адсорбционные процессы. Выбор технологии разделения определяется необходимой степенью очистки, степенью извлечения, давлением и температурой. Мембранные сепараторы широко применяются для извлечения водорода из продувочного газа и восстанавливают обычно 85-90% водорода, при этом чистота водорода составляет 87-90%. Криогенный процесс работает при высоком давлении (7 МПа) и позволяет достичь извлечения водорода 90-98%. Для криогенного процесса требуется предварительная обработка продувочного газа для удаления аммиака и воды. Адсорбция с изменением давления используется для получения водорода сверхвысокой чистоты из продувочного газа и имеет несколько меньшую степень извлечения водорода

(70-85%), чем мембранный и криогенный процессы. Предварительная очистка не требуется [17].

При сравнении мембранных сепараторов с криогенной технологией отмечается, что регенерация на основе криогенной технологии является более энергоэффективной, в то время как регенерация на основе мембранной технологии требует меньших инвестиций.

Для удаления аммиака, содержащегося в инертном продувочном газе, инертные газы могут быть промыты водой после добавления горючего газа, например, природного газа. Количество горючего газа должно быть таким, чтобы поддерживать состав на безопасном уровне. Промытые инертные вещества вместе с горючим газом могут быть направлены в горелки, восстанавливая энергию инертного газа.

#### **1.4 Проблема утилизации танковых и продувочных газов производства аммиака**

«Современное производство аммиака основано на ресурсо- и энергосберегающих технологиях и реализовано в многотоннажных безотходных предприятиях. Проблема российских производств заключается в том, что значительная часть действующих мощностей технически устарела и в условиях быстрого роста цен на сырье и энергоносители выпускаемый на них аммиак может иметь значительно большую себестоимость, чем производимый на современном оборудовании. Степень износа основных фондов составляет 80%. Увеличение себестоимости аммиака может привести к его неконкурентоспособности на внешнем рынке.

Основные экологические проблемы производства аммиака - это газообразные выбросы аммиака, оксидов углерода, дымовых газов. Проблема снижения выбросов решается комплексно: увеличивается доля крупнотоннажных производств, совершенствуется и оптимизируется технологический процесс, внедряется высокоинтенсивное оборудование,

предлагаются более эффективные катализаторы, применяются новые способы очистки газов, разрабатываются совмещенные процессы и производства, оцениваются новые сырьевые источники. Проведение комплексных мероприятий по улучшению экологического влияния производства аммиака позволяет достичь хороших показателей и минимизировать ущерб, наносимый природе» [15].

Основные принципы создания экологически безопасных производств аммиака:

- минимально возможное вовлечение природных ресурсов в технологический процесс;
- рецикл в границах установки отходящих и отбросных потоков;
- использование малотоксичных и не коррозионных материалов и химических веществ;
- использование материалов и катализаторов, поддающихся рециклу;
- повышение надежности аппаратов и оборудования с целью уменьшения риска аварийных выбросов.

«В настоящее время на большинстве предприятий по производству аммиака утилизация танковых и продувочных газов, содержащих аммиак, осуществляется путем сжигания этих газов в смеси с топливным газом в печи первичного риформинга (ППР). В результате чего содержание оксидов азота в дымовых газах достигает  $400 \text{ мг/м}^3$  и выше. Количество образующихся оксидов азота также зависит от режима горения. С целью снижения выбросов оксидов азота в атмосферу с дымовыми газами из трубчатой печи предусмотрено гомогенное восстановление их аммиаком.

Сжигание продувочных и танковых газов имеет ряд существенных недостатков:

- из-за низкой калорийности этих газов возрастает расход основного (топливного) природного газа с большей калорийностью ( $\approx 40$

МДж/м<sup>3</sup>), что существенно сказывается на увеличении себестоимости производимого аммиака;

- образование вредных оксидов азота приводит к загрязнению атмосферы, что ведет к ухудшению экологической обстановки предприятия и города;

- очистка образовавшихся оксидов азота осуществляется подачей аммиакосодержащих газов в зону реакции, что приводит к дополнительным затратам основного продукта и, соответственно, снижению производительности» [5].

«Главными приоритетами программы развития химической промышленности являются повышение эффективности использования энергетических ресурсов и снижение негативного воздействия на окружающую среду, что достигается разработкой новых технологий и переработкой образующихся в технологическом процессе отходов. Одним из наиболее эффективных путей совершенствования технологии синтеза аммиака является утилизация продувочных и танковых газов.

При изыскании способов оптимальной утилизации газов необходимо стремиться к комплексному использованию компонентов газовых смесей с учетом их энергетических показателей. Особенно важно полное извлечение из продувочных и танковых газов аммиака как основного продукта» [1].

На одну тонну произведенного аммиака приходится около 180~240 м<sup>3</sup> продувочного газа.

Состав продувочного газа следующий: 20~70% водорода, 7~25% азота, 7~18% метана, 3~8% аргона, 1~55% аммиака и небольшой процент криптона и ксенона. Содержание аммиака в танковом газе может достигать 40~55%. Из-за загрязнения аммиаком продувочный газ нельзя напрямую выбрасывать в атмосферу. Он должен быть рекуперирован. Обычными процессами являются промывка водой и криогенная сепарация [8]-[10], [22].

В некоторых технологических схемах предусмотрены стадии регенерации водорода, азота или аргона. Выделение этих газов эффективно

влияет скорость производства аммиака, а также снижает потребление энергии. В то же время способствует борьбе с загрязнением окружающей среды.

В настоящее время большинство предприятий по производству удобрений используют промывку водой и высокую температуры пара для извлечения аммиака из танковых газов. Однако коэффициент извлечения аммиака в такой технологии низкий, а потребление энергии высокое.

«В настоящее время считается общепринятым, что при выделении из продувочных и танковых газов водорода, азота, аргона и криптоксеноновой смеси, независимо от применяемого способа их разделения (низкотемпературный, мембранный или адсорбционный), необходимо обеспечить их предварительную очистку от аммиака. Необходимость очистки продувочных газов от аммиака перед их глубокой переработкой связана с тем, что его присутствие в газовой смеси препятствует нормальной работе систем газоразделения. В случае попадания на мембраны он вызывает их необратимое уплотнение; в криогенных системах аммиак может переходить в твердое состояние; в адсорбционных установках наличие аммиака в перерабатываемом газе снижает активность адсорбентов» [3].

Выводы к первому разделу: Спрос на аммиачные удобрения во всем мире ежегодно растет, связи с чем, возникает необходимость строительства новых производств, а также модернизации существующих установок. Одним из возможных вариантов повышения эффективности работы установки получения аммиака является переработка танко-продувочных газов с извлечением и/или возвратом в цикл отдельных компонентов.

В частности, выделение водорода и возврат его в цикл позволяет увеличить производительность установки. Особенно важно полное извлечение из продувочных и танковых газов аммиака как основного продукта. Таким образом, необходим комплексный подход при проектировании системы разделения газов.

## **2 Существующие технологии переработка танко-продувочных газов и выбор способа модернизации действующей установки**

### **2.1 Технология переработки танко-продувочных газов на установке ПАО «ТольяттиАзот»**

Тольяттиазот (ТоАЗ) - одно из важнейших предприятий химической промышленности России, один из трех крупнейших производителей аммиака в стране и один из десяти мировых лидеров. Это единственный в мире химический завод, способный производить 3 миллиона тонн аммиака в год. Основным видом деятельности ТоАЗа является производство минеральных удобрений и химической продукции. Сегодня в состав завода входят семь агрегатов по производству аммиака и два агрегата карбамида, расположенные на более чем 200 гектарах производственной площадки.

С момента своего основания "Тольяттиазот" играет важную роль в развитии химической промышленности страны, в обеспечении благополучия родного города Тольятти и всей Самарской области. ТоАЗ входит в пятерку крупнейших налогоплательщиков региона, а также обеспечивает жомами более 5 000 граждан. Помимо Российской Федерации, его клиенты находятся в десятках стран на пяти континентах. Мощности ТоАЗа позволяют обеспечить около 20% спроса на российском рынке и 11% мирового экспорта аммиака. Бесперебойность поставок гарантирует развитая инфраструктура: помимо собственного железнодорожного парка, насчитывающего более 1400 вагонов, ТоАЗ имеет доступ к уникальному аммиакопроводу Тольятти-Одесса протяженностью более 2 000 км.

Получаемы на ПАО «ТольяттиАзот» аммиак соответствует требованиям ГОСТ 6221- 90 [3], [4]. Основные требования к качеству аммиака представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Требования к качеству аммиака [3], [4]

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

Примечание:

1. Допускается массовая доля воды в жидком аммиаке марки Ак, транспортируемым в цистернах, и марки Б менее 0,2% и доведение ее до нормы 0,2-0,4% на припортовых заводах.

2. Качество жидкого аммиака, поступающего по магистральному аммиакопроводу на припортовый завод, для поставки на экспорт, должно соответствовать требованиям договора /контракта/ поставщика с внешнеэкономической организацией или иностранными покупателями.

В зависимости от области применения жидкий аммиак выпускают трех марок:

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

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

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

Технологическая схема очистки танко-продувочных газов производства аммиака представлена на рисунке 6.

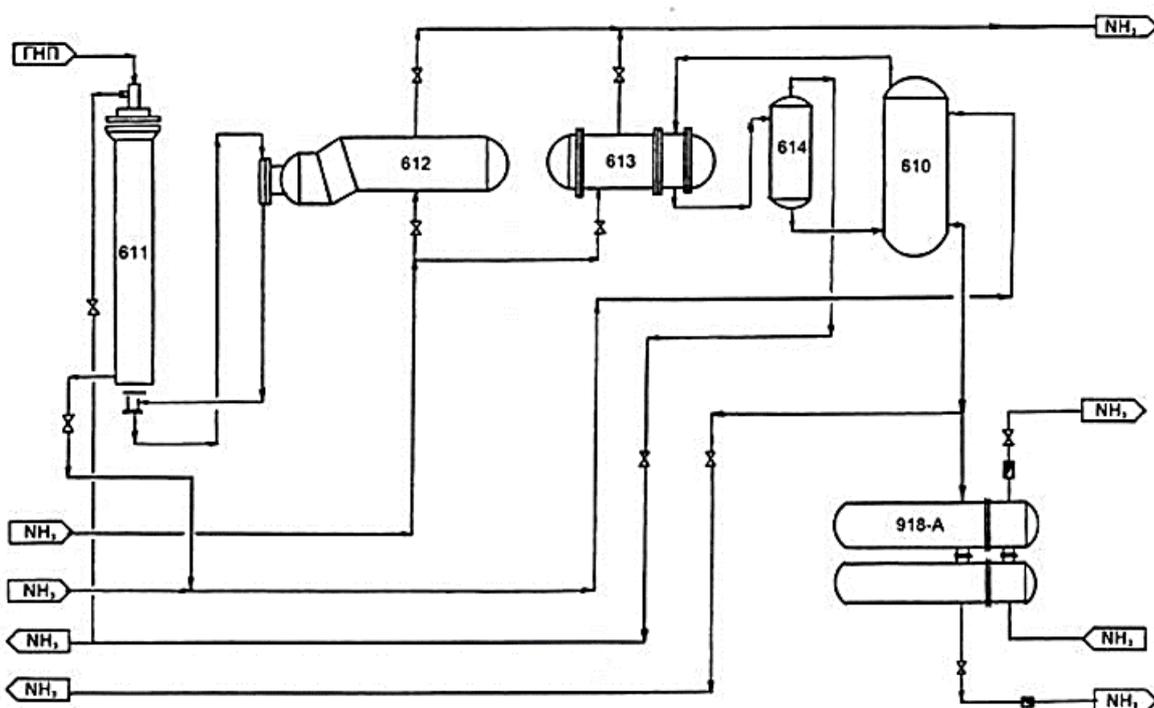


Рисунок 6 – Технологическая схема выделения аммиака АМ-76

«В результате дросселирования жидкого аммиака с высокого давления до  $1,8 \div 2,0$  МПа происходит выделение танковых газов, содержащих растворенные газы ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ , Ar) и аммиак.

Конденсация аммиака из танковых газов происходит в трубном пространстве испарителя поз. 613 за счет холода испаряющегося аммиака при  $28 \div 34^\circ C$  ниже нуля. Из испарителя поз. 613 танковые газы и сконденсировавшийся аммиак поступает в сепаратор поз. 614, где жидкий аммиак отделяется и подается в сборник поз. 610.

В свежем газе, поступающем в агрегат синтеза, содержатся инертные газы ( $CH_4$ , Ar), которые, накапливаясь в системе, снижают эффективное давление азотоводородной смеси и, следовательно, степень превращения азота и водорода в аммиак.

Для регулирования концентрации инертных газов в системе синтеза и поддержания инерттов на определенном уровне предусматривается постоянная продувка газа после первичной конденсации аммиака на выходе циркуляционного газа из сепаратора поз. 621.

Количество продувочного газа может меняться на протяжении пробега колонны синтеза, увеличиваясь к концу пробега.

В начале работы, когда катализатор наиболее активный, требуемая производительность достигается при меньшем эффективном давлении, т.е. при более высоком содержании примесей. В конце пробега колонны требуется снижение содержания инертных примесей.

Продувочные газы под давлением не более 30 МПа (300 кгс/см<sup>2</sup>) с температурой 21 ÷ 43°С направляются на вымораживание аммиака, для чего поступают в межтрубное пространство теплообменника конденсационной колонны продувочных газов поз. 611, охлаждаются за счет теплообмена с газом, идущим из испарителя поз. 612, проходят по трубкам испарителя поз. 612, в межтрубном пространстве которого кипит аммиак при температуре 28 ÷ 34°С ниже нуля. Из испарителя продувочные газы возвращаются в сепарационную часть конденсационной колонны поз. 611, где происходит отделение сконденсировавшегося аммиака от газа. Продувочные газы поднимаются по трубкам теплообменника, нагреваясь до 35 ÷ 40°С вновь поступающим продувочным газом, и направляется на использование» [12].

На агрегате аммиака №5А предусмотрена подача танковых и продувочных газов в количестве не более 10400 м<sup>3</sup>/ч, с давлением 3,5 ÷ 4,0 МПа на установку получения аргона ЗАО «Куйбышевазот».

Продувочные газы из конденсационной колонны продувочных газов поз. 611 с давлением не более 31,9 МПа и температурой 35 ÷ 40°С в количестве не более 8400 м<sup>3</sup>/ч поступают в эжектор поз.01. Эжектор предназначен для сжатия танковых газов до давления 3,5 ÷ 4,0 МПа за счет энергии давления продувочных газов.

После эжектора смесь танковых и продувочных газов с давлением  $3,5 \div 4,0$  МПа и температурой  $10 \div 35^\circ\text{C}$  в количестве не более  $10400 \text{ м}^3/\text{ч}$  подается в цех аргона.

В линию продувочных газов л.673 (агрегат 5А), в л.621 (агрегаты 6А,7А) сделана врезка подачи продувочных газов на установку получения водорода ф. “Монсанто”.

Жидкий аммиак из сборника поз. 610 направляется через переохладитель поз.918А в АХУ для переохлаждения до  $28 \div 34^\circ\text{C}$  ниже нуля, выделения инертных газов из производственного аммиака в расширительных сосудах поз. 917А,Б. Часть жидкого аммиака из поз. 610 направляется на всас насосов поз. 425. Переохлажденный жидкий аммиак насосом жидкого аммиака поз.923 выдается из АХУ в изотермическое хранилище.

## **2.2 Современные технологии выделения компонентов из танко- продувочных газов производства аммиака**

Водород, аргон, азот и аммиак могут быть извлечены из потока продувочного газа. Метод извлечения зависит от рассматриваемого сырья и компонента, который необходимо получить. Аммиак извлекается водной промывкой; водород - криогенной или мембранной технологией выделения; аргон и азот - криогенным извлечением.

В случае криогенного извлечения водорода (рисунок 7) предварительно очищенный продувочный газ из установки регенерации аммиака насыщен водой. В качестве первого шага продувочный газ осушается и освобождается от следов аммиака в адсорбционной колонне. Водород отделяется в холодильной камере. Таким образом, газ частично сжижается. Газовая фаза отделяется в водородном сепараторе, подогревается, и водород направляется в компрессор сингаза [20].

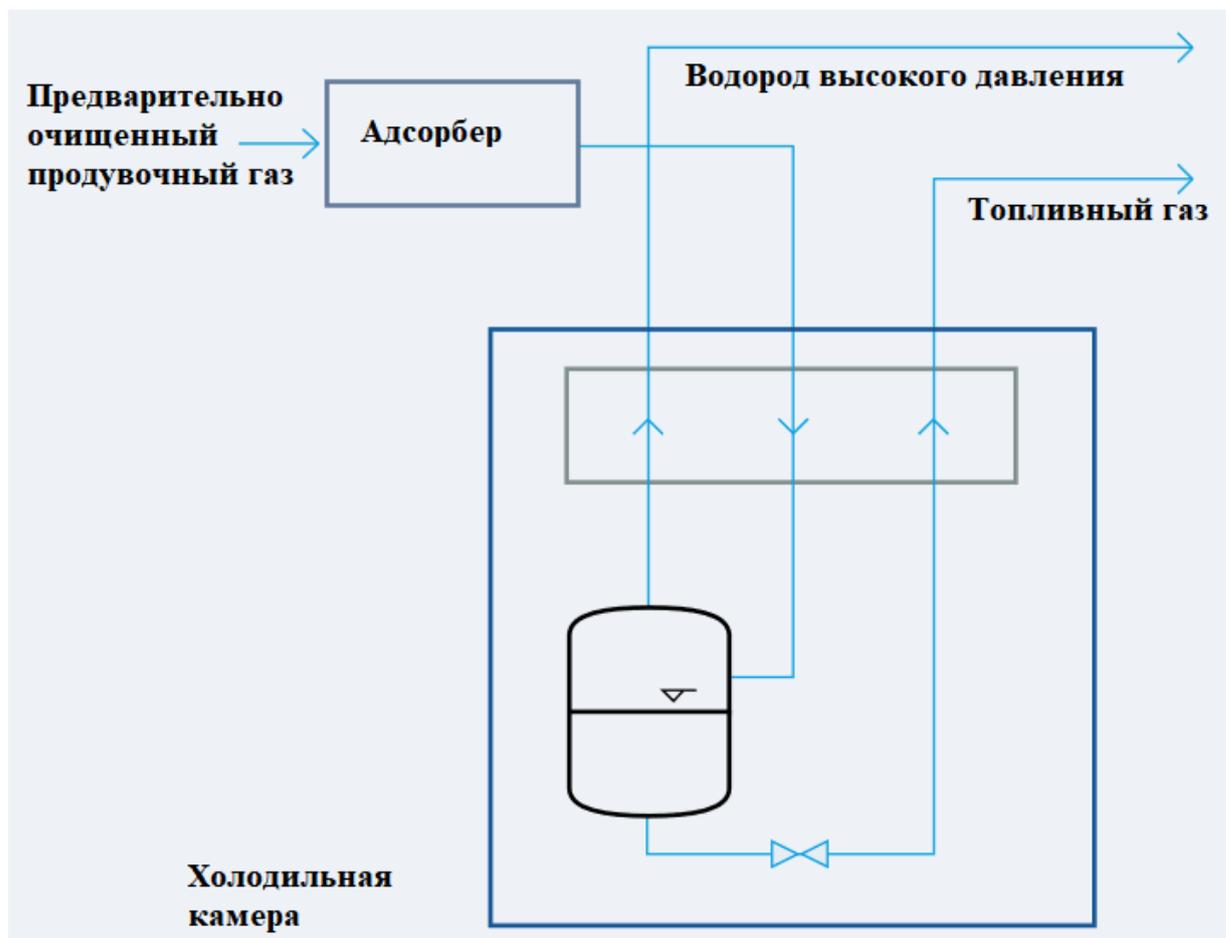


Рисунок 7 – Криогенный технологический процесс восстановления водорода

По мембранному методу (рисунок 8) предварительно очищенный продувочный газ подогревается перед поступлением в мембранный блок. Мембранная установка обычно состоит из двух ступеней. Одна часть регенерированного водорода подается на всасывающую часть компрессора сингаза, а другая часть возвращается в цикл.

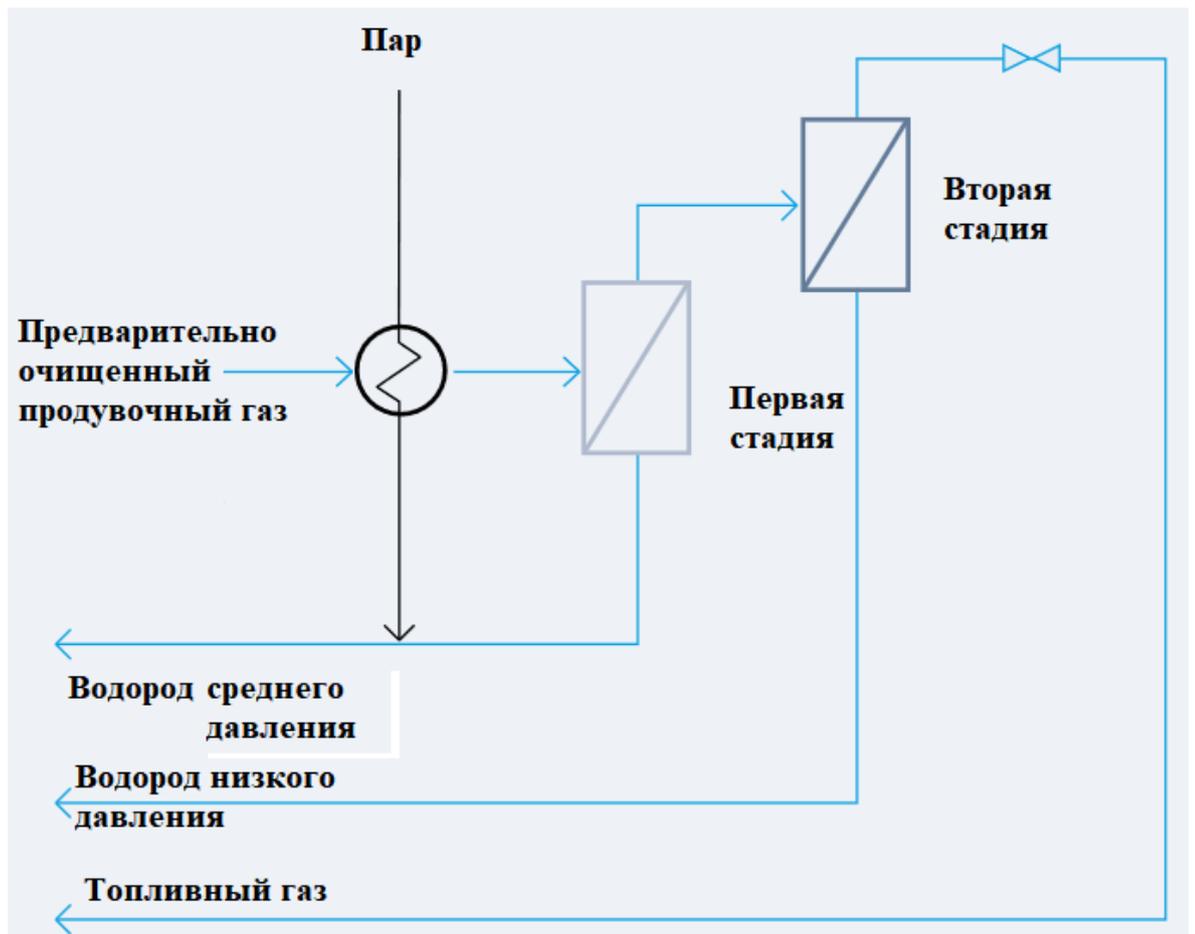


Рисунок 8 – Технология мембранного извлечения водорода

Разделение водорода, аргона и азота (рисунок 9) происходит в холодильной камере. Сначала предварительно очищенный продувочный газ быть осушен и освобожден от следов аммиака в адсорбционной колонне. Продувочный газ охлаждается в теплообменнике холодильной камеры. Водородный продукт отделяется в водородном сепараторе и подогревается. Часть водорода направляется в компрессор сингаза, а часть используется в качестве охлаждающей среды в холодильной камере. Аргон, азот и топливный газ отделяются в криогенных ректификационных колоннах. Регенерация основана на открытом азотном цикле, который генерирует холодильную мощность, необходимую для сжижения газа аргона. При необходимости производитель может также регенерировать жидкий азот. При небольших модификациях это криогенное решение для регенерации водорода, аргона и азота может быть также установлено как отдельное

регенерация аргона и азота ниже по течению от существующей установки рекуперации водорода установки [20].

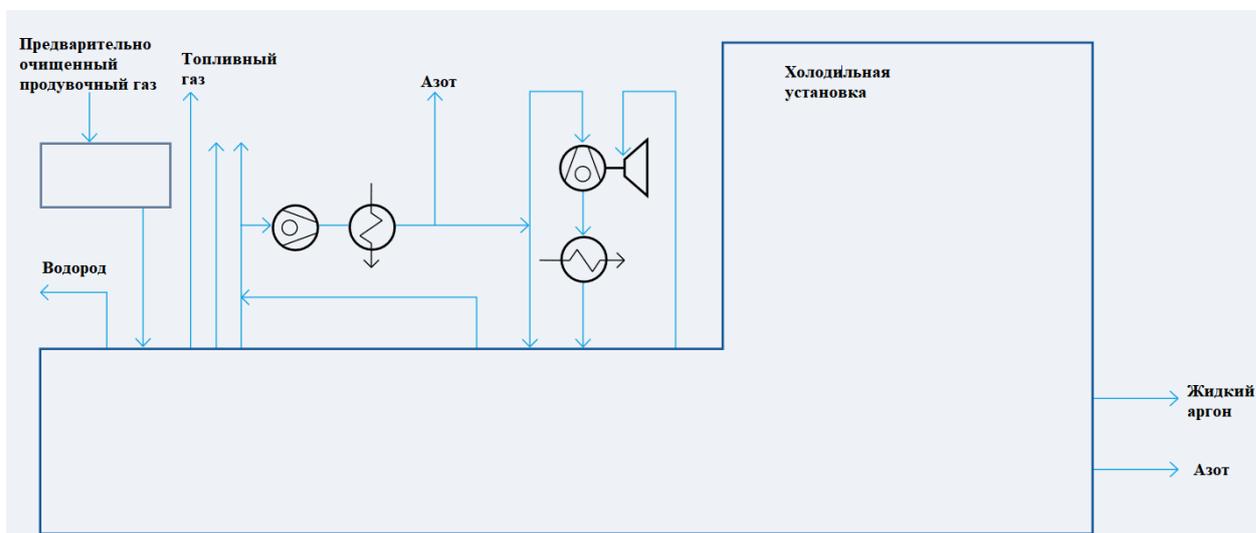


Рисунок 9 – Технология выделения одновременного выделения водорода, азота и аргона

### 2.3 Патентный поиск

В патенте US20130039835A1 представлена комплексная технология переработки продувочного газа.

Целью изобретения является более эффективное извлечение полезных газообразных компонентов из потока продувочного газа, отбираемого из контура синтеза аммиачной установки. Следовательно, первой целью изобретения является рекуперация водорода ( $H_2$ ) без увеличения или с меньшим увеличением нагрузки компрессора подпиточного сингаза по сравнению с известным уровнем техники; дальнейшими целями изобретения являются эффективная рекуперация также азота ( $N_2$ ) и, по желанию, аргона (Ar) в качестве отдельного потока; дальнейшими целями изобретения являются: удаление инертных веществ (особенно метана) из циркулирующего газа контура без потери реагентов  $H_2$  и  $N_2$ ; повышение реакционной способности циркулирующего газа с уменьшением размера

оборудования для синтеза аммиака и снижением энергопотребления компрессора синтез-газа.

Указанные цели достигаются с помощью аммиачной установки для синтеза аммиака из продувочного газа, содержащего водород и азот, при этом установка включает:

- контур синтеза, причем этот контур включает по меньшей мере циркулятор и конвертер;
- линия продувки, отводящая поток продувочного газа под давлением из указанного контура синтеза; указанный поток продувочного газа содержит водород и азот, а также метан и/или аргон;
- блок восстановления, предназначенный для выделения части водорода и азота из потока продувочного газа [22].

Блок восстановления включает по меньшей мере один теплообменник для охлаждения подаваемого продувочного газа и секцию разделения высокого давления, включающую по меньшей мере один фазовый сепаратор высокого давления, работающий при давлении в указанном контуре, причем указанные теплообменник(и) и секция разделения расположены таким образом, что:

- поток продувочного газа, поступающего в указанный блок регенерации, охлаждается по меньшей мере в одном из проходов теплообменника блока регенерации до криогенной температуры, подходящей для получения по меньшей мере частичного сжижения метана и аргона в одном или нескольких расположенных ниже по потоку фазовых сепараторах;
- сжиженная часть продувочного газа и газообразный поток, содержащий водород и азот при давлении, разделяются.
- указанный газообразный поток повторно нагревается по меньшей мере в одном из проходов теплообменника блока регенерации, полученный таким образом повторно нагретый газообразный поток выводится из блока регенерации при указанном давлении в контуре и возвращается в контур синтеза при указанном давлении в контуре.

Подаваемый в блок регенерации продувочный газ может быть продувочным газом, отбираемым из контура синтеза, или предварительно обработанным, например, для удаления аммиака. В некоторых вариантах реализации изобретения продувочный газ, отбираемый из контура, промывается для удаления раствора аммиака, а затем очищенный от аммиака газ пропускается через устройство, подходящее для удаления воды, например, молекулярное сито, так что сухой и свободный от аммиака продувочный газ направляется в блок регенерации.

Блок регенерации может включать один или несколько фазовых сепараторов. Фазовые сепараторы могут быть устроены таким образом, чтобы работать при различных уровнях давления и/или температуры. В некоторых вариантах реализации блок регенерации включает в себя множество фазовых сепараторов с разным давлением, расположенных в каскаде. Каскад включает в себя, по меньшей мере, первый сепаратор высокого давления, работающий при давлении в контуре, и, по меньшей мере, второй сепаратор, работающий при давлении, значительно меньшем, чем давление в контуре. Водород и азот, регенерированные при более низком давлении, могут быть направлены на ступень всасывания компрессора подпиточного сингаза или на промежуточную ступень.

В патенте RU2217669 C2 описан способ утилизации аммиака из продувочных и танковых газов путем их глубокого охлаждения в теплообменных аппаратах потоками хладагента - жидкого аммиака, частичной конденсации и последующей сепарации газов, извлечения сконденсировавшегося аммиака и отвода его в качестве товарного продукта. Потоки жидкого аммиака образованы смесью потоков жидкого аммиака с температурой (минус 10 - минус 12°C) и производственного аммиака с температурой (минус 32 - минус 34°C) в соотношении (1,0-1,0:2,0).

Реализация предлагаемого способа:

- уменьшает потери аммиака с продувочными и танковыми газами;
- обеспечивает стабильную выморозку аммиака из разделяемых газов;

- стабилизирует работу компрессора АХУ;
- обеспечивает более надежную и эффективную работу установки сепарации газов;
- дополнительно увеличивает объем выпуска производственного жидкого аммиака.

В патенте RU87504 U1 предложена установка выделения аммиака из попутных газов аммиачного производства с использованием холода, вырабатываемого за счет работы расширения, совершаемой продувочными и топливными газами в турбодетандерах. Достижимый технический результат - получение жидкого аммиака и воздуха, используемого в печи риформинга [11].

Предлагаемая установка обладает следующими преимуществами:

- она позволяет увеличить производительность агрегата синтеза аммиака, особенно в летний период времени эксплуатации, когда остро чувствуется нехватка воздуха, обусловленная высокой температурой окружающей среды.

- продувочные газы на аммиачных производствах дросселируются от 21 МПа до 12 МПа, а топливные газы - от 12 МПа до 1 МПа. В заявленной установке они расширяются в турбодетандере 6 и 9, работа которых затем используется для сжатия воздуха от атмосферного до рабочего давления процесса риформинга - 3,4 МПа, а полученный холод - для обеспечения фракционной конденсации аммиака из продувочных и танковых газов.

Данное техническое решение позволяет с высокой эффективностью перерабатывать продувочные, танковые и топливные газы для извлечения из них аммиака, который ранее сжигался с образованием высокотоксичных оксидов азота. В случае реализации заявляемой полезной модели, например, в составе аммиачного агрегата, можно переработать 4170 нм<sup>3</sup>/ч продувочных и 2120 нм<sup>3</sup>/ч танковых газов и извлечь из них 300 кг/ч жидкого аммиака (2400 т/год). Кроме этого, удастся без дополнительных энергозатрат, т.е. за счет работы расширения газов в двух турбодетандерах, произвести 3000

нм<sup>3</sup>/ч воздуха с давлением 3, 4 МПа, который используется в процессе риформинга природного газа и обеспечивает увеличение производительности агрегата синтеза аммиака более чем на 5%.

#### **2.4 Предлагаемая технология переработки танко-продувочных газов**

Существующая технология переработки танко-продувочных газов имеет ряд недостатков, связанных с большими энергетическими и экономическими затратами, связанными с необходимостью охлаждения всего потока продувочных газов при извлечении малой доли аммиака из них. Еще одним важным недостатком является сжигание аммиакосодержащего газа, в результате чего в атмосферу выбрасывается некоторое количество оксидов азота.

Таким образом, предлагаемая технология должна обеспечивать требуемую степень очистки танко-продувочных газов от аммиака, при этом быть экономически выгодной.

Предлагаемой технологией в представленной работе является улавливание аммиака раствором азотной кислоты. Улавливание аммиака будет протекать в нейтрализаторе (рисунок 10) с получением раствора аммиачной селитры – ценного удобрения.

Аммиакосодержащие танкопродувочные газы подаются в нижнюю часть реактора, где установлены барботеры. Давление в реакторе поддерживается равным 0,3 МПа.

Азотная кислота подается в некотором избытке, чтобы весь аммиак перешел в аммиачную селитру по реакции 4:



А конечный продукт имел в своем составе моногидрат азотной кислоты.

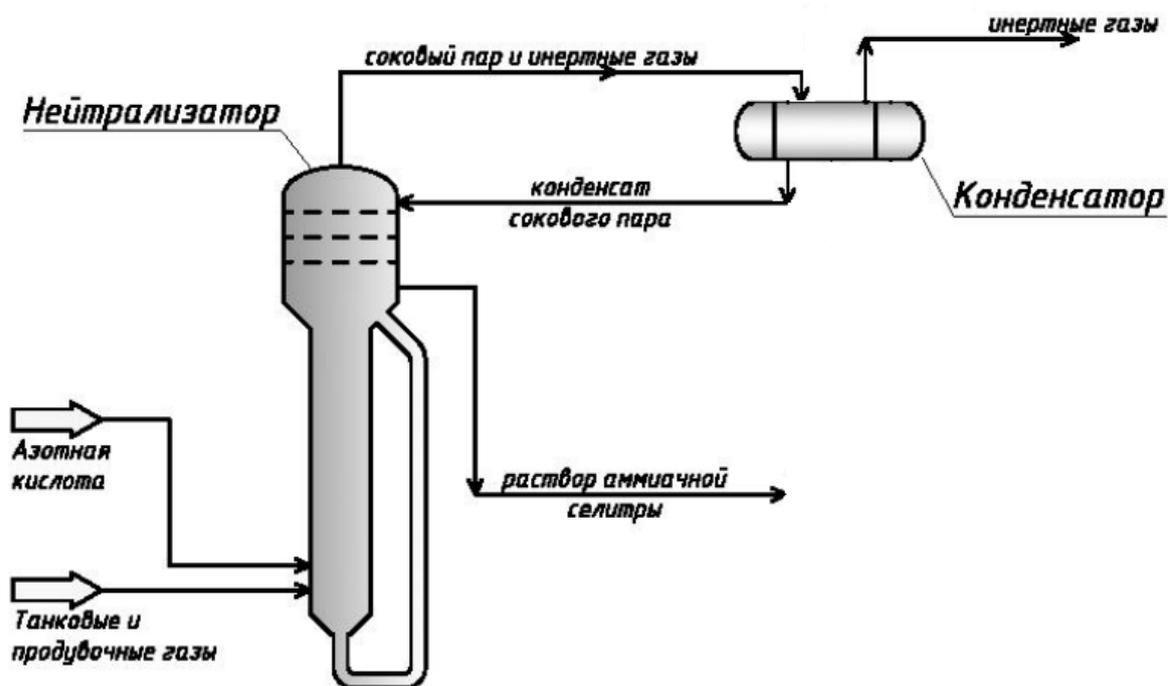


Рисунок 10 – Предлагаемая технология улавливания аммиака

Аммиачная селитра концентрацией до 65% выводится из аппарата на уровне раствора верхней сепарационной части аппарата. Процесс осуществляется с естественной циркуляцией без затрат электроэнергии на перекачку буферного раствора аммиачной селитры путем использования эффекта «аэролифта» кипящего раствора и циркулирующего раствора «снизу-вверх».

Для конденсации паров воды, содержащихся в газовой смеси, на выходе из нейтрализатора, проектом предусматривается интенсифицированный кожухотрубчатый теплообменник-конденсатор.

Осушенные инертные газы после теплообменника направляются на сжигание на существующую факельную установку или на дальнейшее выделение отдельных компонентов, в частности водорода и аргона.

Образующийся конденсат сокового пара подается на орошение в сепарационную часть нейтрализатора с целью более полного улавливания аммиака, частично выдается на дальнейшую утилизацию.

По итогам второго раздела была рассмотрена действующая технология переработки, используемая на установке АМ-76 ПАО «ТольяттиАзот». Технология включает в себя следующие этапы:

- криогенное извлечение аммиака из танко-продувочных газов;
- извлечение водорода из части продувочного газа на установке фирмы «монсанто»;
- сжигание части продувочного газа в трубчатой печи или на факельной установке.

Третья часть продувочного газа направляется в цех получения аргона на соседнее производство. Недостатками рассматриваемой технологии является:

- большие затраты холода, т.к. для конденсации 10% аммиака из продувочного газа необходимо охлаждать весь поток.

- сжигание газов, содержащих аммиак, приводит к увеличению выбросов оксидов азота в дымовых газах печей риформинга, сбрасываемых в атмосферу.

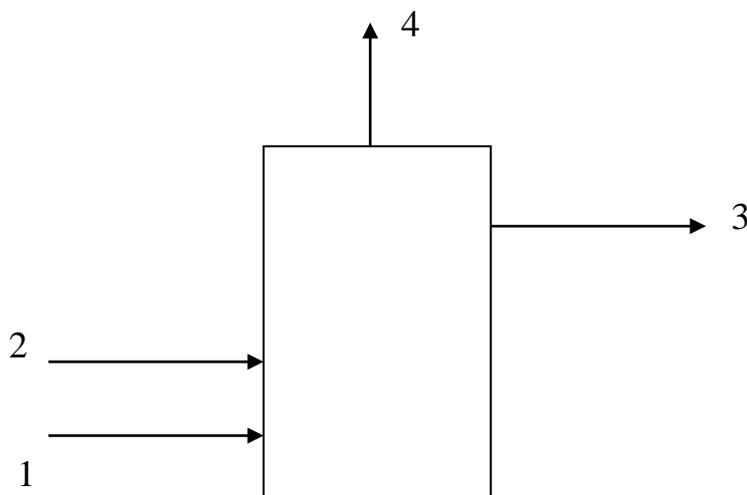
- очистка образовавшихся оксидов азота осуществляется подачей аммиаксодержащих газов в зону реакции, что приводит к дополнительным затратам основного продукта и, соответственно, снижению производительности. Предложена технология очистки танко-продувочных газов от аммиака путем обработки газового потока раствором азотной кислоты с получением аммиачной селитры. Преимущества технологии по сравнению с существующей:

- снижение потерь аммиака с танковыми и продувочными газами;
- снижение выбросов оксидов азота, образующихся при сжигании аммиака на факеле;
- увеличение производительности цеха по производству минеральных удобрений;
- снижение энергетических и экономических затрат на стадию выделения аммиака путем захолаживания.

### 3 Расчет материального и теплового балансов предлагаемой технологии улавливания аммиака

#### 3.1 Материальный баланс

Схема материальных потоков проектируемого нейтрализатора представлена на рисунке 11.



1- Танко-продувочные газы; 2 – Азотная кислота; 3 – Раствор аммиачной селитры; 4 – Инертные газы

Рисунок 11 – Схема материальных потоков нейтрализатора

Исходные данные для расчета:

1. Производительность аппарата по танко-продувочному газу 8000 м<sup>3</sup>/ч.
2. Состав исходной газовой смеси: 12 % об. NH<sub>3</sub>, 59 % об. H<sub>2</sub>, 13 % N<sub>2</sub>, 11 % об. CH<sub>4</sub>, 5% Ar.
3. Количественное соотношение HNO<sub>3</sub> : NH<sub>3</sub> составляет 1,1.
4. Концентрация водного раствора азотной кислоты составляет 47% масс.
5. Конверсия аммиака составляет 99,7 %.

Рассчитаем массовые расходы компонентов исходного газа.

Результаты расчета представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Расчет компонентов исходного газа

Компонент	$\varphi, \%$ об.	$V = \frac{\varphi \cdot 8000}{100}$ м <sup>3</sup> /ч	$\vartheta = \frac{V}{22,4}$ кмоль/ч	M, кг/кмоль	$m = M \cdot \vartheta$ кг	$W = \frac{m \cdot 100}{\sum m}$ % масс.
NH <sub>3</sub>	12	960	42,86	17	728,57	19,21
H <sub>2</sub>	59	4720	210,71	2	421,43	11,11
N <sub>2</sub>	13	1040	46,43	28	1300,00	34,27
CH <sub>4</sub>	11	880	39,29	16	628,57	16,57
Ar	5	400	17,86	40	714,29	18,83
Итого:	100	8000	357,14		3792,86	100,00

Определим необходимое количество азотной кислоты по формуле 5:

$$\vartheta_{HNO_3} = \vartheta_{NH_3} \cdot 1,1, \quad (5)$$

где  $\vartheta_{HNO_3}$  – требуемое количество азотной кислоты, кмоль/ч;

$\vartheta_{NH_4}$  - количество подаваемого в нейтрализатор аммиака, кмоль/ч;

1,1 – коэффициент избытка азотной кислоты.

Тогда:

$$\vartheta_{HNO_3} = 42,86 \cdot 1,1 = 47,146 \text{ кмоль/ч}$$

Масса азотной кислоты по формуле 6:

$$m_{HNO_3} = \vartheta_{HNO_3} \cdot M_{HNO_3}, \quad (6)$$

где  $m_{HNO_3}$  - масса азотной кислоты, кг/ч;

$M_{HNO_3}$  - молярная масса азотной кислоты, кг/кмоль.

Вычислим:

$$m_{HNO_3} = 47,146 \cdot 63 = 2970,2 \text{ кг/ч}$$

Определим массу воды в растворе азотной кислоты по формуле 7:

$$m_{H_2O} = \frac{m_{HNO_3} \cdot W_{H_2O}}{W_{HNO_3}}, \quad (7)$$

где  $W_{H_2O}$  - содержание воды в растворе азотной кислоты, % масс.;

$W_{HNO_3}$  - содержание азотной кислоты в растворе, % масс.

$$m_{H_2O} = \frac{2970,2 \cdot 53}{47} = 3349,37 \text{ кг/ч}$$

По реакции (4) определяем количество аммиачной селитры по формуле 8:

$$\vartheta_{NH_4NO_3} = \vartheta_{NH_3} \cdot 0,997, \quad (8)$$

где 0,997 – степень конверсии аммиака.

$$\vartheta_{NH_4NO_3} = 42,86 \cdot 0,997 = 42,73 \text{ кмоль/ч}$$

Масса аммиачной селитры:

$$m_{NH_4NO_3} = 42,73 \cdot 80 = 3418,4 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс процесса получения аммиачной селитры представлен в таблице 4.

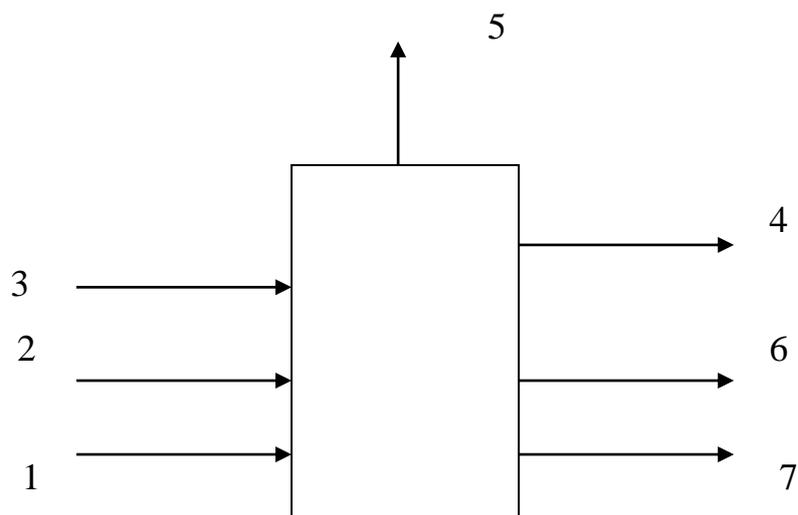
Таблица 4 – Материальный баланс

Приход			Расход		
Поток	кг/ч	% масс.	Поток	кг/ч	% масс.
ТПС, в т.ч.:	3792,86	100,00	Инертный газ, в т.ч.:	3066,48	100,00
- NH <sub>3</sub>	728,57	19,21	- NH <sub>3</sub>	2,19	0,07
- H <sub>2</sub>	421,43	11,11	- H <sub>2</sub>	421,43	13,74
- N <sub>2</sub>	1300,00	34,27	- N <sub>2</sub>	1300	42,39
- CH <sub>4</sub>	628,57	16,57	- CH <sub>4</sub>	628,57	20,50
- Ar	714,29	18,83	- Ar	714,29	23,29
Азотная кислота, в т.ч.:	6319,57	100	Аммиачная селитра, в т.ч.	7045,87	100
- HNO <sub>3</sub>	2970,2	47	- NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	3418,4	48,52
- H <sub>2</sub> O	3349,37	53	- H <sub>2</sub> O	3349,37	47,54
			- HNO <sub>3</sub>	278,1	3,95
Итого:	10112,4	100	Итого:	10112,4	100

Таким образом из аммиака танково-продувочных газов в количестве 726кг/ч, можно получить 3418,4кг/ч аммиачной селитры.

### 3.2 Тепловой баланс процесса

Схема тепловых потоков представлена на рисунке 12.



1 – Теплота исходного ТПС, 2- Теплота раствора азотной кислоты; 3 – Тепло экзотермической реакции; 4 – Теплота аммиачной селитры; 5 – Теплота инертных газов; 6 – Потери тепла; 7 – Избыток теплоты, отводимый в конденсаторе

Рисунок 12– Схема тепловых потоков

Исходные данные для расчета:

1. Тепловой эффект реакции 114,9 кДж/моль, реакция экзотермическая;
2. Температура газа на входе в реактор составляет 40°С;
3. Потери тепла в окружающую среду принимаем равными 5 %;
4. Температура потока азотной кислоты 25°С;

Теплота, выделяющаяся в результате экзотермической реакции получения аммиачной селитры, определяется по формуле 9:

$$Q_3 = \nu_{NH_4NO_3} \cdot 114,9, \quad (9)$$

где  $\nu_{NH_4NO_3}$  - количество аммиачной селитры, полученной в результате реакции, моль/ч;

114,9 - тепловой эффект реакции, кДж/моль.

$$Q_3 = 48520 \cdot 114,9 = 5\,574\,948 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

Теплота потока рассчитывается по формуле 10:

$$Q_i = c_i \cdot m_i \cdot t, \quad (10)$$

где  $c_i$  - удельная теплоемкость, кДж/кг\*град;

$t$  – температура потока.

Значение средних удельных теплоемкостей компонентов реакционной смеси представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Средние теплоемкости компонентов нейтрализатора

Компонент	Теплоемкость, кДж/кг*град
NH <sub>3</sub>	4,75
H <sub>2</sub>	14,3
N <sub>2</sub>	1,04
CH <sub>4</sub>	2,26
Ar	0,52
47 % p-p HNO <sub>3</sub>	2,9
50 % p-p NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	2,55

Теплота исходного газового потока:

$$Q_1 = (4,75 \cdot 728,57 + 14,3 \cdot 421,43 + 1,04 \cdot 1300,00 + 2,26 \cdot 628,57 + 0,52 \cdot 714,29) \cdot 40 = 505\,246,2 \text{ кДж/ч}$$

Теплота раствора азотной кислоты:

$$Q_2 = 6319,57 \cdot 2,9 \cdot 25 = 458\,168,8 \text{ кДж/ч}$$

Суммарный приход тепла:

$$Q_{\text{прих}} = 5\,574\,948 + 505\,246,2 + 458\,168,8 = 6\,538\,363 \text{ кДж/ч}$$

Потери теплоты в окружающую среду по формуле 11 примем равными 5%:

$$Q_6 = 0,05 \cdot Q_{\text{прих}} \quad (11)$$

Тогда:

$$Q_6 = 0,05 \cdot 6\,538\,363 = 326\,918 \text{ кДж/ч}$$

Теплота отходящих инертных газов:

$$\begin{aligned} Q_5 &= (14,3 \cdot 421,43 + 1,04 \cdot 1300,00 + 2,26 \cdot 628,57 + 0,52 \cdot 714,29) \cdot 60 \\ &= 550\,226,88 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Теплота раствора аммиачной селитры:

$$Q_4 = 2,55 \cdot 7045,87 \cdot 60 = 1\,078\,018,1 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

Тогда избыточное тепло, отводимое в конденсаторе составляет:

$$Q_7 = 6\,538\,363 - 326\,918 - 550\,226,88 - 1\,078\,018,1 = 4\,583\,200 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс процесса представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Тепловой баланс

Приход			Расход		
Поток	кДж/ч	%	Поток	кДж/ч	%
$Q_1$	505 246,2	7,73	$Q_4$	1078 018,1	16,49
$Q_2$	458 168,8	7,01	$Q_5$	550 226,88	8,42
$Q_3$	5 574 948	85,27	$Q_6$	326 918	5,00
			$Q_7$	4 583 200	70,10
Итого:	6538363,00	100	Итого:	6538363,00	16,49

Расчеты показали, что вся теплота экзотермической реакции расходуется на нагревание выходящих из реактора потоков. Реактор работает в адиабатическом режиме.

### 3.3 Определение основных размеров реакционной зоны нейтрализатора

Объем реактора рассчитывается по формуле 12 [19]:

$$V_p = \frac{V_{см} \cdot \tau}{\varphi}, \quad (12)$$

где  $V_{см}$  – объем реакционной смеси, м<sup>3</sup>;

$\tau = 3$  сек – условное время пребывания смеси в реакторе;

$\varphi = 0,75$  – коэффициент запаса.

Объем реакционной смеси найдем по известным плотностям компонентов и катализатора (при его загрузке, равной 2% от массы реагентов) по формуле 13:

$$V_{см} = V_{ПГС} + V_{к-ты} \quad (13)$$

Вычислим:

$$V_{\text{см}} = \frac{8000}{3600} + \frac{6319,57}{1304} = 5,06 \text{ м}$$

Объем реактора:

$$V_p = \frac{5,06 \cdot 3}{0,75} = 20 \text{ м}^3$$

Исходя из расчетного реакционного объема, согласно существующим типоразмерам, выбираем реактор колонного типа с эллиптическими днищами со следующими параметрами:

- диаметр аппарата 2 м;
- высота реакционной зоны 8 м.

Тогда реальный объем реактора будет 24,074м<sup>3</sup>.

## Заключение

В представленной работе предложена модернизация действующей установки переработки танко-продувочных газов производства аммиака.

На предприятии ПАО «ТольяттиАзот» переработка танко-продувочных газов осуществляется в несколько этапов. Выделение аммиака протекает за счет криогенной очистки, т.е. снижения температуры газового потока до достижения требуемой степени конденсации аммиака.

Далее очищенный от аммиака газовый поток может быть направлен на сжигание в печь риформинга, либо на установку получения водорода фирмы «Монсанто», либо на установку выделения аргона на предприятие ПАО «КуйбышевАзот». В рассматриваемой технологической схеме возможно осуществление всех трех вариантов дальнейшей переработки.

Выявлены основные недостатки действующей технологии:

- криогенная очистка требует больших затрат холода, т.к. для выделения 10% об. аммиака требуется охлаждать весь газовый поток;
- неполная очистка газа от аммиака становится причиной образования оксидов азота в топочной камере печи риформинга и сброса их в атмосферу;
- очистка образовавшихся оксидов азота осуществляется подачей аммиакосодержащих газов в зону реакции, что приводит к дополнительным затратам основного продукта и, соответственно, снижению производительности;
- в случае мембранного метода выделения водорода остаточное количество аммиака в газе может вызвать необратимое уплотнение мембран.

Таким образом, стадия очистки танко-продувочных газов от аммиака в рассматриваемой технологии является неэффективной и экономически невыгодной.

В качестве модернизации действующей технологии предлагается замена стадии криогенной очистки танко-продувочных газов от аммиака на

технологии улавливания аммиака раствором азотной кислоты с получением ценного удобрения аммиачной селитры.

Предлагаемая технология имеет ряд преимуществ, в частности:

- снижение потерь аммиака с танковыми и продувочными газами;
- снижение выбросов оксидов азота, образующихся при сжигании аммиака на факеле;
- увеличение производительности цеха по производству минеральных удобрений;
- снижение энергетических и экономических затрат на стадию выделения аммиака путем захолаживания.

В работе произведен расчет материального баланса процесса получения аммиачной селитры из аммиака танко-продувочных газов производительностью 8 тыс. м<sup>3</sup>/ч танко-продувочных газов. В результате расчета определена концентрация раствора аммиачной селитры на выходе из нейтрализатора – 50% масс. Остаточное содержание аммиака в танко-продувочных газах составляет не более 0,1 % масс.

Произведен расчет теплового баланса процесса. Процесс поглощения аммиака азотной кислотой является экзотермическим процессом, в связи с чем требуется отвод избыточного тепла реакции. Данную функцию в представленной технологии выполняет конденсатор сокового пара, который охлаждаясь возвращается в колонну синтеза.

Определены основные размеры реакционной зоны аппарата. Требуемый объем реакционной зоны составляет 20 м<sup>3</sup>.

После очистки от аммиака продувочный газ может быть направлен на мембранное извлечение водорода, на факел или на установку извлечения аргона по желанию производителя.

Таким образом, предлагаемая технология является эффективной и экономически выгодной, а также снижает уровень вредного воздействия газовых выбросов на окружающую среду.

## Список используемой литературы и используемых источников

1. Афанасьев С.В. Пожарная безопасность технологических процессов. Учебное пособие. Самара. Сам. научн. центр РАН, 2015. 520 с.
2. Афанасьев С.В., Трифионов К.И. Физико-химические процессы в техносфере. Учебник. Самара. Изд-во Самарского научн. центра РАН, 2014. 148 с.
3. Афанасьев С.В., Сергеев С.П., Лавренченко Г.К.. Технологические варианты переработки продувочных газов производства аммиака / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://chemtech.ru/tehnologicheskie-varianty-pererabotki-produvochnyh-gazov-proizvodstva-ammiaka/> (Дата обращения 11.09.2021)
4. Афанасьев С.В., Шевченко Ю.Н., Белова Е.А. Об эффективности мембранной технологии извлечения водорода из продувочных и танковых газов синтеза аммиака / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://chemtech.ru/ob-jeffektivnosti-membranoj-tehnologii-izvlechenija-vodoroda-iz-produvochnyh-i-tankovyh-gazov-sinteza-ammiaka/> (Дата обращения 11.09.2021)
5. Васильев А.В. Реализация проекта по строительству установки утилизации аммиака из танковых и продувочных газов производства аммиакана ТОО «КазАзот» г. Актау / Nitrogen + Syngas 2017 International Conference & Exhibition. – London: - March, 2017.
6. ГОСТ 6221- 90. Аммиак жидкий технический. Технические условия. - М. : Стандартинформ, 2015. – 19 с.
7. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, доработанное, перепечатанно с изд. 1976г. – Л.:, 2015.
8. Патент №2217669 Российская Федерация, МПК F25J 3/06. Способ утилизации аммиака из продувочных и танковых газов. № 2001103788 : заявл. 13.02.2001 : опубликовано 27.11.2003 / Янковский Н.А.,

Степанов В.А. Заявитель и патентообладатель ОАО «Концерн Стирол» – 8 с.  
Текст : непосредственный.

9. Патент №2372567 Российская Федерация, МПК F25J 3/06.  
Способ извлечения аммиака из продувочных и танковых газов. №  
2008111663 : заявл. 26.03.2008 : опубликовано 11.10.2009 / Афанасьев С.В.,  
Махлай В.Н. Заявитель и патентообладатель ОАО «Тольяттиазот» – 6 с.  
Текст : непосредственный.

10. Патент №2372568 Российская Федерация, МПК F25J 3/06.  
Способ извлечения аммиака из продувочных и танковых газов. №  
2008111664 : заявл. 26.03.2008 : опубликовано 11.10.2009 / Афанасьев С.В.,  
Махлай В.Н. Заявитель и патентообладатель ОАО «Тольяттиазот» – 7 с.  
Текст : непосредственный.

11. Патент №87504 U1 Российская Федерация, МПК F25J 3/06  
(2006.01). Установка переработки продувочных и танковых газов : №  
2009116220 : заявл. 28.04.2008 : опубликовано 10.10.2009 / Афанасьев С.В.,  
Махлай В.Н. ; заявитель ОАО «Тольяттиазот»— 10 с. : ил. — Текст :  
непосредственный.

12. Постоянный технологический регламент производства аммиака  
мощностью 450 тыс.тонн в год на отечественном и частично импортном  
оборудовании. Агрегаты аммиака АМ-76 № 5А, 6А, 7А. – Тольятти: ПАО  
«ТольяттиАзот». – 2018 г.

13. Пронин К. С. Проблема утилизации танковых и продувочных  
газов отделения синтеза производства аммиака / [Электронный ресурс]. –  
Режим доступа: URL: <https://na-journal.ru/3-2012-tehnicheskie-nauki/118-problema-utilizacii-tankovyh-i-produvochnyh-gazov-otdelenija-sinteza-proizvodstva-ammiaka> (Дата обращения 12.09.2021)

14. Пронин К.С. Проблема утилизации танковых и продувочных  
газов отделения синтеза производства аммиака // Научный аспект № 3-2012 –  
Самара: Изд-во ООО «Аспект», 2012. – 160 с., С. 123-128.

15. Сосна М.Х. Основные тенденции в развитии технологии производства аммиака / НефтеГазоХимия. - № 4. – 2017.
16. Тимонин, А.С. Инженерно-экологический справочник / А.С. Тимонин. – Калуга : издательство Н. Бочкаревой, 2003. – Том 2. – 917 с.
17. Ammonia // Chemical Economics Handbook / [Электронный ресурс]. - Режим доступа: URL: <https://ihsmarket.com/products/ammonia-chemical-economics-handbook.html> (Дата обращения: 20.04.2021)
18. Ammonia Market 2021 : Analysis of Key Trends, Industry Dynamics and Future Growth 2026 with Top Countries Data / [Электронный ресурс]. - Режим доступа: URL: <https://www.marketwatch.com/press-release/ammonia-market-2021-analysis-of-key-trends-industry-dynamics-and-future-growth-2026-with-top-countries-data-2021-03-03> (Дата обращения: 20.04.2021)
19. Appl, M. Ammonia, 2. Production Processes. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; John Wiley & Sons, Ltd.: Hoboken, NJ, USA, 2016.
20. Hansen, J.B. Solid Oxide Cell Enabled Ammonia Synthesis and Ammonia based Power Production. In Proceedings of the 14th Annual NH<sub>3</sub> Fuel Conference, Minneapolis, MN, USA, 1–2 November 2017.
21. Industries That Use Ammonia / [Электронный ресурс]. - Режим доступа: URL: <https://www.analyticaltechnology.com/analyticaltechnology/gas-water-monitors/blog.aspx?ID=1144&Title=Industries> (Дата обращения: 24.04.2021)
22. Patent US20130039835A1. Hydrogen and Nitrogen Recovery from Ammonia Purge Gas / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://patents.google.com/patent/US20130039835A1/en> (Дата обращения 28.09.2021)