

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

Институт химии и энергетики  
(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»  
(наименование)

18.03.02 Энерго– и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии  
и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки / специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов  
(направленность (профиль) / специализация)

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Совершенствование аппаратурного оформления стадии синтеза производства  
карбамида ПАО "КуйбышевАзот"

Обучающийся

В.Ю. Панькин

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

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

Тольятти 2024

## Аннотация

Название выпускной квалификационной работы: «Совершенствование аппаратного оформления стадии синтеза производства карбамида ПАО «КуйбышевАзот».

Выпускная работа состоит из введения, трех разделов, заключения, 7 таблиц, 8 рисунков, списка используемых источников.

В выпускной квалификационной работе рассматривается вопрос совершенствования схемы стадии синтеза производства карбамида на основании оптимизации потоков диоксида углерода

Целью работы является увеличение производительности и снижение энергозатрат стадии синтеза производства карбамида

Объектом исследования стадия синтеза крупнотоннажного производства карбамида

Во введении ставится цель и формулируются задачи работы.

В первом разделе описываются основные свойства карбамида, анализируется химизм, технологии получения карбамида, обосновывается выбор технического решения для совершенствования процесса

Во втором разделе анализируется технологическая схема процесса и описывается техническое решение

В третьем разделе приводятся расчеты колонны синтеза карбамида

В заключении делаются выводы о применимости технического решения, приводятся результаты работы

## Содержание

Введение.....	4
1 Аналитическая часть.....	5
1.1 Карбамид как объект производства и потребления.....	5
1.2 Химизм процесса синтеза карбамида.....	12
1.3 Технологические особенности организации промышленных производств карбамида.....	15
1.4 Анализ возможных путей оптимизации процесса и выбор технического решения.....	22
2 Технологическая часть.....	31
2.1 Общая характеристика производства.....	31
2.2 Описание технологической схемы стадии синтеза.....	32
2.3 Оптимизация стадии синтеза по получению карбамида.....	38
3 Расчетная часть.....	41
3.1 Расчет материального баланса реактора синтеза карбамида.....	41
3.2 Тепловой баланс колонны синтеза карбамида.....	50
3.3 Проверочный расчет тарельчатой части.....	59
Заключение.....	64
Список используемых источников.....	65

## Введение

Карбамид, также известный как мочеви́на, является «одним из наиболее важных продуктов химической промышленности, широко используемым в сельском хозяйстве в качестве удобрения, кормовой добавки, а также в различных промышленных процессах, в качестве сырья для производства полимерной продукции, взрывчатых веществ» [12], в топливной энергетике. Благодаря широкому спектру применения карбамид является одним из наиболее перспективных продуктов крупнотоннажного синтеза, что подтверждается темпами введения новых производств по всему миру и в России в частности.

«Процесс синтеза карбамида включает несколько стадий, среди которых основной является реакция аммиака и углекислого газа с образованием карбамата аммония, который затем подвергается разложению с образованием карбамида и воды» [15]. Эффективность стадии синтеза оказывает значительное влияние на технологическую схему и аппаратное оформление последующих стадий производственной цепочки. Совершенствование стадии синтеза дает наибольший эффект.

Цель выпускной квалификационной работы – увеличение производительности и снижение энергозатрат стадии синтеза производства карбамида

Для достижения поставленной цели будут решаться следующие задачи:

- проанализировать научно-техническую литературу, патентную документацию по процессу синтеза карбамида
- выбрать и обосновать техническое решение для оптимизации технологии синтеза карбамида, используемой на предприятии ПАО «Куйбышевазот»;
- привести расчеты материального и теплового баланса, выполнить конструктивный расчет применяемых аппаратов, оборудования.

## **1 Аналитическая часть**

### **1.1 Карбамид как объект производства и потребления**

Карбамид, или мочеви́на, представляет собой органическое соединение с химической формулой  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Это простое органическое вещество обладает рядом физических свойств, которые определяют его применение в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства.

Карбамид представляет собой белое кристаллическое вещество без запаха. В зависимости от метода получения и степени очистки, кристаллы могут иметь разную степень прозрачности и формы.

Карбамид хорошо растворим в воде. Также карбамид растворяется в спирте, жидком аммиаке и некоторых других органических растворителях, но практически нерастворим в эфире и хлороформе. Высокая растворимость в воде делает его удобным для использования в жидких удобрениях и в различных промышленных процессах.

Температура плавления карбамида составляет  $133^\circ\text{C}$ . При нагревании выше этой температуры карбамид плавится, превращаясь в прозрачную жидкость, которая при дальнейшем нагревании разлагается, выделяя аммиак и углекислый газ. Карбамид начинает разлагаться при температурах выше  $174^\circ\text{C}$ . Процесс разложения ускоряется при повышении температуры, приводя к образованию аммиака и углекислого газа. Это свойство используется в различных химических процессах, где требуется контролируемое разложение карбамида.

Карбамид обладает гигроскопическими свойствами, то есть способностью поглощать влагу из окружающей среды. Это требует соблюдения определенных условий хранения, чтобы избежать слеживания и комкования продукта.

Плотность карбамида составляет 1,32 г/см<sup>3</sup> при 20°C. Эта характеристика важна для расчетов дозировок при использовании карбамида в качестве удобрения и в промышленных процессах.

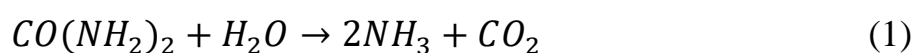
Карбамид кристаллизуется в тетрагональной системе. Кристаллы имеют форму призм и характерную блестящую поверхность.

Карбамид обладает относительно низкой теплопроводностью и умеренной теплоемкостью. Эти свойства важны при рассмотрении энергетических аспектов его хранения и переработки.

Физические свойства карбамида делают его важным и универсальным материалом в различных областях. Высокая растворимость в воде и способность легко разлагаться при нагревании позволяют использовать его в сельском хозяйстве в качестве удобрения, а также в химической промышленности в синтезе различных органических соединений.

Рассмотрим основные химические свойства карбамида, которые определяют его поведение и применение.

Карбамид легко гидролизуется в водных растворах, особенно при нагревании или в присутствии кислот и щелочей. Реакция гидролиза приводит к образованию аммиака и углекислого газа по уравнению:



Этот процесс используется в химической промышленности для получения аммиака.

Карбамид реагирует с сильными кислотами и щелочами. В щелочной среде он разлагается быстрее, выделяя аммиак. В кислотной среде возможны реакции с образованием солей мочевины.

При нагревании карбамид может преобразовываться в изоцианаты, которые являются важными промежуточными продуктами в синтезе полиуретанов. Процесс идет через образование биурета по уравнению:



Карбамид участвует в различных конденсационных реакциях. Он может взаимодействовать с альдегидами и кетонами с образованием смол и полимеров, что используется в «производстве формальдегидных смол.

Карбамид может взаимодействовать с нитрозо- и нитрогруппами, что важно для синтеза некоторых взрывчатых веществ и лекарственных препаратов.

Карбамид может участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, что используется в некоторых аналитических методах и промышленных процессах.

Химические свойства делают карбамид универсальным реагентом и промежуточным продуктом во многих химических процессах» [15]. Его способность легко разлагаться с выделением аммиака используется в сельском хозяйстве для удобрения почв, а реакционная способность с различными химическими соединениями открывает широкие возможности для его применения в промышленности.

Карбамид является важным химическим соединением, широко используемым в различных отраслях благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам. Рассмотрим основные области его применения и роль карбамида как продукта потребления.

Широкий спектр областей применения карбамида делает его незаменимым продуктом в «различных отраслях промышленности и сельского хозяйства. Благодаря своим уникальным свойствам и многофункциональности, карбамид продолжает оставаться важным компонентом в производственных процессах и повседневной жизни.

Карбамид, является одним из наиболее распространенных азотных удобрений, используемых в сельском хозяйстве. Благодаря своей высокой концентрации азота, карбамид является эффективным и экономически выгодным источником этого важного элемента для растений» [16].

С агротехнической точки зрения карбамид достаточно универсален. Мочевина вносится в почву в сухом виде или в виде раствора. При этом важно заделать его в почву, чтобы уменьшить потери азота за счет испарения аммиака. Карбамид используется как для основной заправки почвы перед посадкой, так и для подкормки растений в период их роста. В виде раствора карбамид можно наносить на листья растений. Этот метод позволяет быстро восполнить дефицит азота и стимулировать рост растений. Листовая подкормка особенно эффективна в период интенсивного роста культур. Карбамид можно использовать в системах капельного орошения, что позволяет равномерно распределить удобрение по всей площади посева и обеспечить оптимальное питание растений.

Мочевина содержит 46% азота, что делает его наиболее концентрированным азотным удобрением. Это позволяет использовать меньшие объемы удобрения для достижения необходимого уровня питания растений. Также высокая концентрация азота в карбамиде снижает затраты на транспортировку и хранение удобрения.

Карбамид может использоваться для подкормки практически всех видов культур, включая зерновые, овощи, фрукты и кормовые растения. Его можно вносить в почву в сухом виде, использовать для приготовления водных растворов или применять в качестве листовой подкормки.

Мочевина легко растворяется в воде, что позволяет использовать его в системах капельного орошения и других методах внесения жидких удобрений. Он также хорошо смешивается с другими удобрениями и может применяться в комплексных подкормках.

Использование карбамида способствует значительному увеличению урожайности сельскохозяйственных культур. Азот является основным элементом для синтеза белков и нуклеиновых кислот, что необходимо для роста и развития растений. Благодаря карбамиду улучшаются показатели роста, повышается количество и качество урожая.



Мировой объем производства и потребления карбамида составляет 170 миллионов тонн в год. Основными потребителями карбамида являются крупные аграрные страны, такие как Китай, Индия, США, а также страны Европейского Союза и Латинской Америки.

Карбамид является незаменимым азотным удобрением в современном сельском хозяйстве. Его высокая эффективность, универсальность и экономическая выгода делают его важным инструментом для фермеров по всему миру. Постоянный рост мирового населения и необходимость увеличения производства продовольствия делают карбамид еще более востребованным, способствуя его широкому применению и развитию технологий его использования.

Карбамид, помимо сельского хозяйства, находит широкое применение в различных промышленных процессах благодаря своим химическим и физическим свойствам.

Карбамид используется в производстве различных видов смол и пластмасс. Мочевиноформальдегидные смолы широко применяются в производстве древесно-стружечных плит, фанеры, ламината и других строительных материалов. «Мочевиноформальдегидные смолы обладают хорошей адгезией и прочностью, что делает их востребованными в мебельной и строительной промышленности.

Меламиноформальдегидные смолы, полученные при использовании карбамида в качестве сырьевого компонента, используются для производства пластмасс, покрытий, клеев и лаков. Они обладают высокой термостойкостью и механической прочностью» [22].

Помимо этого, карбамид используется в производстве фармацевтических препаратов и медицинских изделий. В медицине карбамид применяется в составе кремов и мазей для увлажнения и лечения кожных заболеваний. Также карбамид используется в производстве некоторых лекарственных средств для лечения заболеваний печени и почек. В косметике карбамид используется как увлажнитель и кератолитическое

средство. Он входит в состав кремов, лосьонов, шампуней и других косметических продуктов, способствуя увлажнению кожи и улучшению её текстуры.

Карбамид используется в системах очистки выхлопных газов дизельных двигателей, таких как система селективного каталитического восстановления. В этой системе карбамид распыляется в выхлопные газы, где он разлагается с образованием аммиака, который затем взаимодействует с оксидами азота, превращая их в безвредные азот и воду. Это позволяет значительно снизить выбросы вредных веществ в атмосферу.

В текстильной промышленности карбамид используется в процессах крашения и печати тканей. Он помогает улучшить проникновение красителя в волокна ткани, что обеспечивает более яркие и стойкие цвета.

Карбамид является основным сырьем для производства меламина. Реакция синтеза меламина из карбамида идет по следующему уравнению:



Также он используется в синтезе гидразина, который является важным реагентом в ракетном топливе и в химическом синтезе. Гидразин также используется в производстве пенообразователей для пластмасс и в качестве восстановителя в различных химических процессах.

Карбамид, является важным источником небелкового азота в кормлении жвачных животных, таких как коровы, овцы и козы. Его использование в качестве кормовой добавки помогает улучшить питание животных и повысить эффективность производства молока и мяса. Рассмотрим подробнее, как карбамид применяется в кормлении животных и какие преимущества это приносит.

Жвачные животные обладают уникальной способностью использовать небелковый азот для синтеза белков благодаря микробам, обитающим в их

рубце. Эти микроорганизмы способны преобразовывать карбамид в аммиак, который затем используется для синтеза аминокислот и белков.

Карбамид обычно добавляют в корма в небольших количествах, смешивая его с грубыми кормами или концентратами. Это позволяет обеспечить равномерное распределение карбамида и предотвратить его избыточное потребление, что может быть токсично. При использовании карбамида важно соблюдать правильную дозировку. Переизбыток карбамида может привести к интоксикации и проблемам со здоровьем у животных.

Карбамид является дешевым и доступным источником азота по сравнению с белковыми кормами. Это помогает снизить затраты на кормление животных и повысить рентабельность сельскохозяйственного производства. Карбамид может улучшать переваримость грубых кормов, таких как солома и сено. Азот, получаемый из карбамида, способствует росту микробов в рубце, что улучшает ферментацию и разложение клетчатки, увеличивая доступность питательных веществ для животных.

Карбамид добавляют в комбикорма, которые представляют собой сбалансированные смеси различных компонентов, обеспечивающие животных всеми необходимыми питательными веществами. В таких кормах карбамид служит источником азота для синтеза белков.

Карбамид может быть включен в состав кормовых блоков и лизунцов, которые животные потребляют самостоятельно. Эти продукты удобны для использования на пастбищах, где нет возможности регулярно подкармливать животных. Важно не превышать рекомендованную дозировку карбамида, так как избыточное потребление может привести к отравлению аммиаком. Симптомы интоксикации включают нарушение координации, судороги и даже смерть животных. При введении карбамида в рацион животных следует делать это постепенно, чтобы микрофлора рубца адаптировалась к новому источнику азота. Резкое увеличение дозы может привести к проблемам с пищеварением и снижению продуктивности. Используемый карбамид должен быть высокого качества и не содержать примесей, которые могут

быть вредны для животных. Рекомендуется использовать карбамид, специально предназначенный для кормовых целей.

Карбамид является важной кормовой добавкой для жвачных животных, предоставляя им необходимый небелковый азот для синтеза белков и поддержания продуктивности. Его правильное использование способствует экономической эффективности сельскохозяйственного производства, улучшению роста и здоровья животных. Однако, важно соблюдать меры предосторожности и правильную дозировку, чтобы избежать негативных последствий для здоровья животных.

Карбамид является важным и универсальным продуктом в промышленности и химической отрасли. Его химические свойства позволяют использовать его в широком спектре производственных процессов и синтезов, что делает карбамид незаменимым сырьем для многих промышленных и химических продуктов. Благодаря своей многофункциональности, карбамид продолжает играть ключевую роль в развитии различных отраслей промышленности и производства.

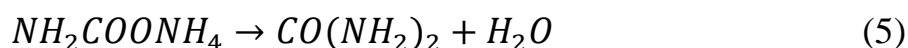
## 1.2 Химизм процесса синтеза карбамида

Промышленный синтез карбамида – это химический процесс, который осуществляется в несколько этапов и включает ряд химических реакций.

Аммиак и углекислый газ реагируют в реакторе при повышенных температуре и давлении с образованием карбамата аммония:



Карбамат аммония подвергается дегидратации с образованием карбамида и воды:



Оба эти этапа происходят в специальных реакторах, где создаются оптимальные условия (высокие давление и температура) для проведения этих химических реакций.

Промышленный процесс синтеза карбамида также может включать дополнительные этапы, такие как концентрация и кристаллизация карбамида, очистка и переработка отходов, а также процессы, направленные на повышение энергоэффективности и экологической безопасности производства.

Кинетические особенности промышленного процесса синтеза карбамида включают в себя различные аспекты, которые влияют на скорость химических реакций, протекающих в процессе. Основными стадиями промышленного синтеза карбамида являются образование карбамата аммония и его последующая дегидратация до карбамида.

«Реакция образования карбамата аммония протекает быстрее при повышенных температурах 180-200°C и давлении 130-250 бар. Повышение температуры увеличивает кинетическую энергию молекул, что способствует увеличению числа столкновений между молекулами аммиака и углекислого газа» [19]. Соответственно, высокие концентрации аммиака и углекислого газа ускоряют реакцию. В промышленном процессе обеспечивается подача реагентов в избытке для поддержания высокой скорости реакции.

Присутствие катализаторов может существенно ускорить реакцию. В некоторых технологиях используются материалы, способствующие образованию карбамата аммония. Но чаще всего применяют некаталитический процесс.

Дегидратация карбамата аммония также протекает при высоких температурах 200-220°C и давлении 130-250 бар. Повышение температуры способствует разрыву химических связей в молекуле карбамата аммония, что ускоряет процесс дегидратации.

Вода, образующаяся в ходе реакции, может ингибировать процесс, замедляя его скорость. Поэтому в промышленном процессе применяются методы для удаления воды из реакционной смеси, что способствует смещению равновесия реакции в сторону образования карбамида.

Во всех промышленно реализуемых процессах осуществляется рециркуляция непрореагировавших компонентов.

В стриппинг-секции непрореагировавшие аммиак и углекислый газ отделяются от раствора и рециркулируются обратно в реактор. Эффективное удаление этих компонентов позволяет поддерживать высокие концентрации реагентов в реакторе, что способствует поддержанию высокой скорости реакции.

Системы рекуперации тепла используют тепло от реакционной смеси для предварительного нагрева входящих реагентов. Это позволяет поддерживать оптимальные температурные условия в реакторе, что также влияет на кинетику процесса.

После отделения реакционной массы непрореагировавших веществ и разложения побочных продуктов ее концентрируют и кристаллизуют

В процессе концентрации карбамида вода испаряется при снижении давления и температуре. Скорость испарения воды зависит от температурного градиента, созданного в системе.

Кинетика кристаллизации зависит от скорости охлаждения раствора и наличия центров кристаллизации. Более медленное охлаждение способствует образованию более крупных и чистых кристаллов карбамида.

Кинетика промышленного синтеза карбамида играет ключевую роль в оптимизации процесса. Высокие температуры и давления, использование катализаторов, эффективное удаление воды и рециркуляция несреагировавших компонентов способствуют повышению скорости реакций и увеличению выхода карбамида. Понимание и контроль кинетических особенностей позволяют улучшить эффективность производства и снизить энергозатраты.

Гидродинамический режим работы промышленного реактора синтеза карбамида оказывает значительное влияние на технико-экономические показатели процесса, такие как конверсия, селективность и выход.

Процессы, протекающие в большинстве используемых реакторов, характеризуются гидродинамической моделью идеального смешения. Конверсия при использовании такой конструкции невелика, не превышает 60%. Гидродинамический режим идеального вытеснения более предпочтителен для реализации процесса синтеза карбамида.

### **1.3 Технологические особенности организации промышленных производств карбамида**

Все современные производства синтеза карбамида являются развитием так называемой общепринятой или конвенциональной схемы процесса. Она включает в себя следующие основные стадии:

- подготовка сырья;
- синтез карбамида;
- дистилляция и выпарка;
- грануляция и сушка.

Обычно агрегаты синтеза технологически связаны с производствами аммиака так как используют аммиак и побочный продукт его синтеза – диоксид углерода в качестве сырья, а также могут быть связаны энергетически.

На первом этапе производства карбамида аммиак и углекислый газ реагируют при высоком давлении и температуре с образованием карбамата аммония.

На втором этапе карбамат аммония дегидратируется с образованием карбамида и воды.

Реакция дегидратации карбамата аммония также проходит в реакторе высокого давления. Реакция идет как непосредственно в реакторе синтеза

совместно с синтезом карбамата аммония, так и в аппаратах стадий стриппинга и дистилляции

Далее по технологической схеме предусматривается возврат непрореагировавших продуктов в технологический цикл, разложение побочных продуктов, процессы выделения воды, грануляции, сушки, упаковки.

В целом эффективность процесса определяется стадией синтеза.

В мире проектированием и строительством агрегатов синтеза карбамида занимаются несколько крупных организаций. Они обладают патентами на базовые технологии, отличающиеся оформлением основных и вспомогательных стадий. К основным базовым технологиям относятся:

- технология Snamprogetti (Saipem)
- технология Stamicarbon
- технология TEC (Toyo Engineering Corporation)
- технология ACES (Advanced Conventional urea Process) от Mitsubishi Heavy Industries
- технология технология Urea Casale

Технология Snamprogetti (сейчас известная как Saipem) является одной из ведущих технологий для производства карбамида. Эта технология отличается высокой эффективностью, надежностью и экономической выгодой. Рассмотрим технологический процесс Snamprogetti более подробно.

Стадия синтеза по технологии Snamprogetti выполнена следующим образом. «В реакторе высокого давления происходит синтез карбамата аммония из аммиака и углекислого газа при давлении 250 бар и температуре 180-200°C. Высокое давление и температура способствуют высокой скорости реакции и увеличению выхода карбамата аммония. Далее карбамат аммония дегидратируется в том же реакторе или в отдельном устройстве для получения карбамида и воды. Этот процесс также происходит при высоком давлении и температуре» [17].



Несреагировавшие аммиак и углекислый газ, а также карбамат аммония поступают в секцию рекуперации. Здесь они разделяются и возвращаются в реактор для повторного использования. Для этого используется система стриппинга, где несреагировавшие газы выделяются под давлением в токе одного из сырьевых компонентов и направляются обратно в реактор.

Полученный раствор карбамида направляется в секцию концентрации, где из него удаляется вода. Обычно это достигается путем испарения при снижении давления. Концентрированный раствор карбамида затем кристаллизуется, образуя твердый карбамид, который далее сушат и гранулируют.

Можно выделить следующие особенности технологии Snamprogetti. Использование высоких давлений в реакторе синтеза карбамата аммония позволяет достичь высокой конверсии исходных веществ. Это увеличивает выход карбамида и снижает потребность в рециркуляции непрореагировавших компонентов.

Технология Snamprogetti включает системы утилизации тепла, что позволяет снизить энергозатраты на производство. Тепло, выделяемое в процессе реакций, используется для предварительного нагрева реагентов и других целей, что повышает общую энергоэффективность процесса.

Система рециркуляции непрореагировавших компонентов снижает выбросы вредных веществ в окружающую среду. Это делает технологию Snamprogetti экологически безопасной и соответствующей современным стандартам охраны окружающей среды.

Технология Snamprogetti может быть адаптирована к различным масштабам производства, от малых до крупных установок. Это позволяет применять её в различных производственных условиях и обеспечивает гибкость при модернизации и расширении существующих производств.

Основной элемент, где происходит синтез карбамата аммония и его последующая дегидратация является реактор высокого давления. Внутренние

компоненты реактора спроектированы таким образом, чтобы обеспечить максимальное смешивание и контакт реагентов.

В стриппинг-аппарате осуществляется удаление непрореагировавших газов из жидкой фазы. Газы возвращаются обратно в реактор, что увеличивает общую конверсию и снижает потери исходных материалов.

Система рекуперации тепла включает теплообменники, которые используют тепло реакционной смеси для нагрева поступающих реагентов. Это снижает потребность в дополнительной энергии для нагрева и повышает общую эффективность процесса [25].

После первичной обработки раствор карбамида концентрируется путем испарения воды. Концентрированный раствор затем охлаждается, что приводит к кристаллизации карбамида. Полученные кристаллы сушат и гранулируют для получения готового продукта.

Технология Snamprogetti является одной из наиболее передовых и широко используемых технологий для производства карбамида. Она обеспечивает высокую производительность, энергоэффективность и экологическую безопасность. Высокая степень конверсии реагентов и эффективные системы рекуперации и утилизации тепла делают эту технологию выгодным и надежным выбором для производства карбамида на промышленных масштабах [27].

Следующая по масштабам освоения технология Stamicarbon. Stamicarbon, дочерняя компания Maire Tecnimont, разработала несколько вариантов технологий для производства карбамида, включая технологию Urea 2000Plus.

Технология Stamicarbon, разработанная компанией Stamicarbon B.V., является одной из самых распространенных и признанных технологий для производства карбамида. Эта технология отличается высокой эффективностью, экологичностью и экономической выгодой. На первом этапе аммиак и углекислый газ реагируют при высоком давлении 140-160 бар

и температуре 180-200°C с образованием карбамата аммония. Реакция происходит в реакторе высокого давления.

Далее карбамат аммония дегидратируется с образованием карбамида и воды. В реакторе происходит синтез карбамата аммония и его последующая дегидратация. Реактор спроектирован таким образом, чтобы обеспечить максимальное смешивание и контакт реагентов, что способствует высокой степени конверсии.

Технология предусматривает минимизацию выбросов вредных веществ в окружающую среду благодаря эффективной системе рециркуляции непрореагировавших компонентов. Это делает производство карбамида более экологически безопасным и соответствующим современным стандартам охраны окружающей среды [29].

Помимо основной технологии Stamicarbon разработано несколько инновационных вариантов улучшенного процесса. Отличающихся усовершенствованной системой рекуперации тепла и устройством реакторного блока.

Технология ТЕС представляет собой инновационный подход к производству карбамида с акцентом на эффективность процесса, экономию ресурсов и снижение воздействия на окружающую среду.

На первом этапе аммиак и углекислый газ реагируют при высоком давлении и температуре с образованием карбамата аммония:

Реакция происходит в специальном форреакторе с применением катализаторов для повышения скорости реакции.

На втором этапе карбамат аммония дегидратируется с образованием карбамида и воды:

Эта реакция также происходит в реакторе под давлением и при температуре, оптимизированных для максимального выхода продукта.

Прочие стадии карданально не отличаются от конвенциональной схемы.

Технология ТЕС использует оптимизированные катализаторы, что способствует повышению скорости реакции и увеличению выхода продукта.

Также в процессе используются системы рекуперации тепла, которые позволяют эффективно использовать тепло реакций для предварительного нагрева реагентов и других целей. Это снижает потребность в дополнительной энергии и повышает общую энергоэффективность процесса.

Технология ТЕС включает в себя системы очистки и рециркуляции несреагированных компонентов, что минимизирует выбросы вредных веществ в окружающую среду и делает процесс производства карбамида более экологически безопасным [41].

Технология ТЕС представляет собой передовой подход «к производству карбамида, который сочетает в себе высокую эффективность, экономичность и экологическую безопасность. Использование оптимизированных катализаторов, систем рекуперации тепла и рециркуляции несреагированных компонентов делает эту технологию привлекательным и надежным выбором для производства карбамида на промышленных масштабах» [11].

ACES это передовая технология производства карбамида от Mitsubishi Heavy Industries (MHI), которая сочетает в себе передовые инженерные решения, высокую производительность и эффективность процесса.

Технология ACES обеспечивает высокую степень конверсии исходных материалов в карбамид, что позволяет получать максимальный выход продукта при минимальных потерях.

В процессе производства карбамида используются системы рекуперации тепла, которые позволяют эффективно использовать тепловую энергию, выделяемую в процессе реакций, для нагрева реагентов и других целей [39].

Технология ACES включает в себя системы очистки и рециркуляции несреагированных компонентов, что снижает выбросы вредных веществ в

окружающую среду и делает процесс производства карбамида более экологически безопасным [30].

Технология синтеза карбамида Casale, разработанная Casale SA, является одной из передовых и широко используемых технологий для производства карбамида. Эта технология отличается высокой эффективностью, надежностью и гибкостью. Рассмотрим основные этапы и особенности данной технологии более подробно.

Технология Urea Casale может быть адаптирована к различным масштабам производства, что позволяет применять её как на малых, так и на крупных установках. Это обеспечивает гибкость при модернизации и расширении существующих производств.

В процессе производства карбамида используются системы рекуперации тепла, которые позволяют эффективно использовать тепловую энергию, выделяемую в процессе реакций, для нагрева реагентов и других целей. Это снижает потребность в дополнительной энергии и повышает общую энергоэффективность процесса [38].

Технология Urea Casale сочетает в себе высокую производительность, надежность и экологическую безопасность. Она широко применяется в промышленности и обеспечивает эффективное производство карбамида с минимальными затратами ресурсов [31].

Современные технологии синтеза карбамида направлены на повышение эффективности процесса, снижение энергозатрат и минимизацию экологического воздействия. Различные технологические подходы, такие как Snamprogetti, Stamicarbon, TEC, ACES и Urea Casale, обеспечивают высокую степень конверсии исходных веществ и эффективное использование ресурсов. Улучшение систем рециркуляции и утилизации тепла способствует снижению затрат и повышению рентабельности производства карбамида.

#### **1.4 Анализ возможных путей оптимизации процесса и выбор технического решения**

Анализ патентной документации позволяет выделить возможные направления совершенствования технологического процесса. Часть патентов описывает модернизацию внутреннего устройства колонны синтеза. Дело в том, что на конверсию сырьевых компонентов влияет режим движения смеси по высоте аппарата. «Предпочтителен режим идеального вытеснения, вместе с тем сырьевые компоненты находятся в разных фазах и, для эффективного взаимодействия требуется обеспечить однородность потока. Для выполнения этих задач предлагаются различные внутренние устройства реактора синтеза карбамида» [18].

«Известно, что эффективность промышленного реактора синтеза карбамида, наряду с термодинамическими и кинетическими факторами, в значительной мере определяется гидродинамическим режимом, поскольку характер движения и фазовая структура потоков реагентов влияют на распределение времени пребывания частиц в реакторе и, следовательно, на степень превращения сырья в конечный продукт. Наиболее оптимальным является режим идеального вытеснения [37]. Однако наличие в реакторе осевого перемешивания, градиента скоростей и температур, значительно отклоняют режим работы реактора от модели идеального вытеснения. Одним из средств повышения эффективности реакторов синтеза карбамида является перевод их работы в режим идеального вытеснения путем исключения вертикальных циркуляций потоков за счет установки горизонтальных перфорированных тарелок [1]. Количество устанавливаемых тарелок – до 10 по высоте реактора. Кроме того, их располагают по ходу реагентов, либо с постепенным сокращением расстояния между тарелками, либо с уменьшающимся свободным сечением в соответствии с количеством проходящего через них газа. Патент фирмы «Urea Casale» предусматривает переход от плоских секционирующих перегородок (тарелок) к перегородкам

объемного типа. Перегородки выполнены из элементов прямоугольного или трапециевидного профиля с отверстиями для прохода газа и жидкости. Такая их конструкция обеспечивает создание параллельных потоков жидкой и газовой фаз, тем самым уменьшая осевое перемешивание рабочей среды [2]. Данное техническое решение фактически лежит на стыке контактных устройств тарельчатого и насадочного типа. Увеличение производительности реактора, даже с тарелками приводит к снижению степени конверсии и увеличению, тем самым, нагрузки на последующие узлы установок. Такая интенсификация в современных многотоннажных агрегатах карбамида недопустима, так как приводит к росту энергоемкости процессов и повышает себестоимость продукции» [18].

«Другим весьма эффективным средством улучшения гидродинамического режима является предварительное связывание исходных реагентов ( $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ ) в карбамат аммония в отдельной зоне – в форреакторе. Последний в сочетании с колонной синтеза отличающийся от единичного реактора повышенной интенсивностью процесса. Прототипом форреактора явился кожухотрубчатый теплообменник [40]. В дальнейшем подобную конструкцию в виде трубчатых вертикальных контактных устройств, стали устанавливать в нижнюю треть реактора. Одной из конструкций такого рода является реактор [3], который содержит вертикальный корпус и штуцера для ввода и вывода реагентов, горизонтальные перфорированные тарелки, вертикальные контактные устройства, состоящие из наружного и внутреннего элементов, закрепленные своими верхними кромками в опорной решетке и снабженные входными отверстиями на опорной решетке (рисунок 1). Внутренний элемент контактного устройства выполнен в виде плоской перегородки, расположенной вдоль наружного элемента, а входные отверстия на боковой стенке наружного элемента контактного устройства выполнены отдельно для жидкости и газа» [12].

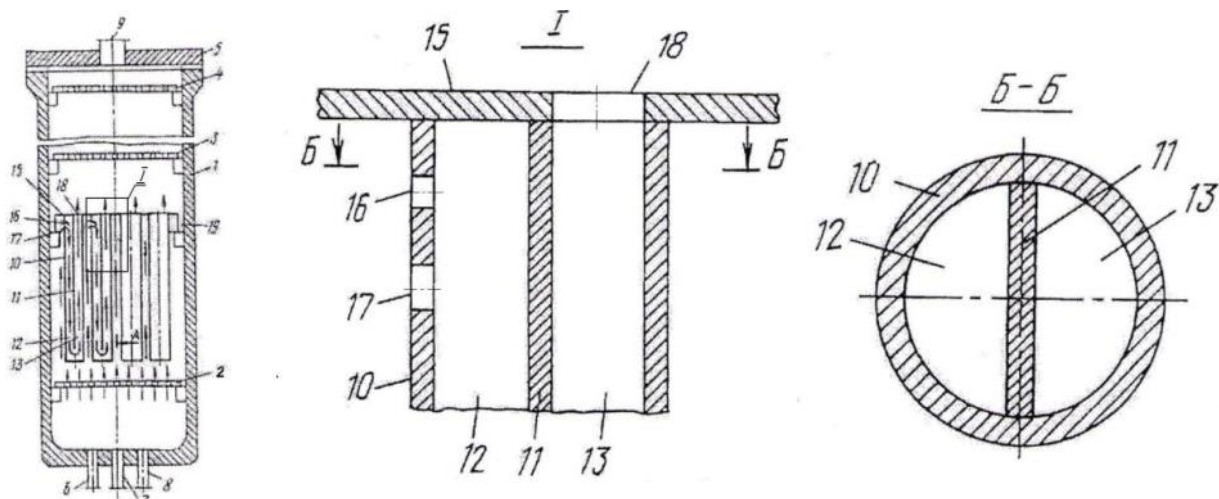


Рисунок 1 – Реактор синтеза карбамида

«Аналогичен по конструкции и работе реактор с U-образными трубами. Внутри реактора установлена насадка, включающая перфорированные перегородки и трубчатые контактные устройства, закрепленные своими верхними концами в опорной решетке [37]. Контактное устройство состоит из вертикальных трубчатых элементов круглого сечения – опускного и подъемного, которые соединены между собой U-образным трубчатым элементом. Оси опускного и подъемного элементов размещены на расстоянии, от двух до шести диаметров трубы. Отношение высоты контактного устройства к диаметру трубы от 40 до 150. Опускной элемент снабжен отверстиями для входа газа и жидкости, а подъемный элемент – отверстием на опорной решетке для выхода газожидкостной смеси. Верхний конец опускного элемента снабжен заглушкой, расположенной внутри этого элемента. К опорной решетке снизу присоединена короткая обечайка, обеспечивающая создание под решеткой газовой подушки, благодаря которой газовая фаза равномерно распределяется по контактным устройствам и сечению реактора» [8]. Конструкция данного типа реакторов и его внутренних устройств представлена на рисунке 2.



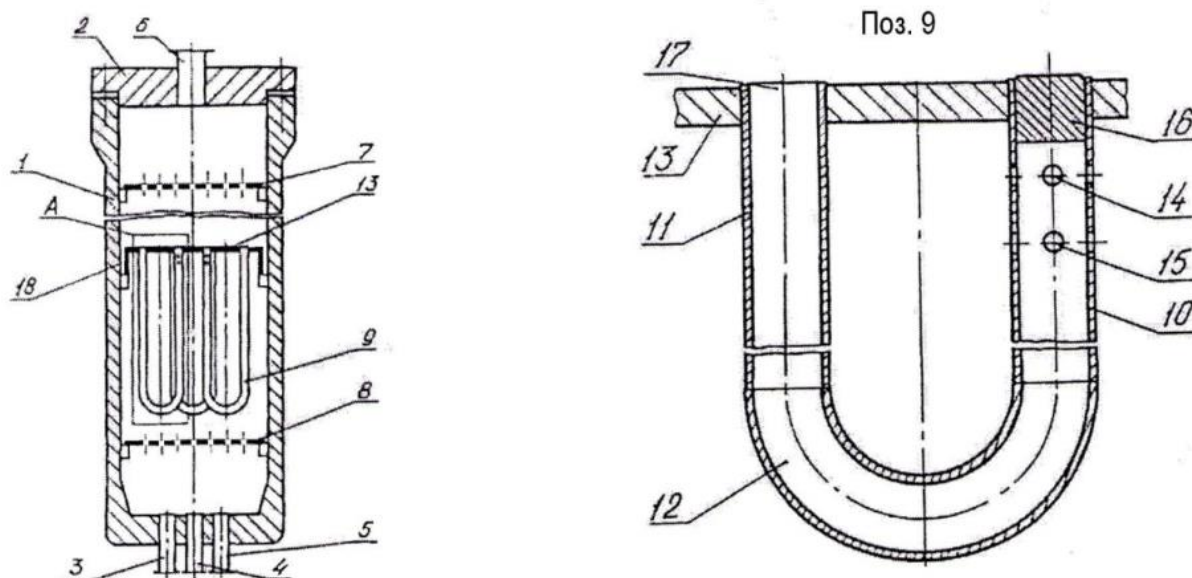


Рисунок 2 – Конструкция реактора с насадкой из U-образных труб

«С целью совершенствования конструкции насадки реактора и экономии трубного проката была предложена насадка вертикального прямоточного реактора. Её контактные устройства имеют форму линейных блоков, образованных равным количеством опускающих и подъемных элементов. Элементы образованы закрепленными к опорной решетке вертикальной пластиной и плотно соединенными с ней гофрированными отсеками [36]. Гофры размещены вертикально и их вершины расположены симметрично относительно вертикальной пластины, снабженной в нижней части перфорацией, которая сообщает опускающей и подъемный элементы. Опускающей и подъемный элементы в каждом линейном блоке размещены с чередованием. Гофры могут иметь синусоидальную, трапециевидную и другую форму» [8]. Конструкции реактора и насадки представлены на рисунке 3.

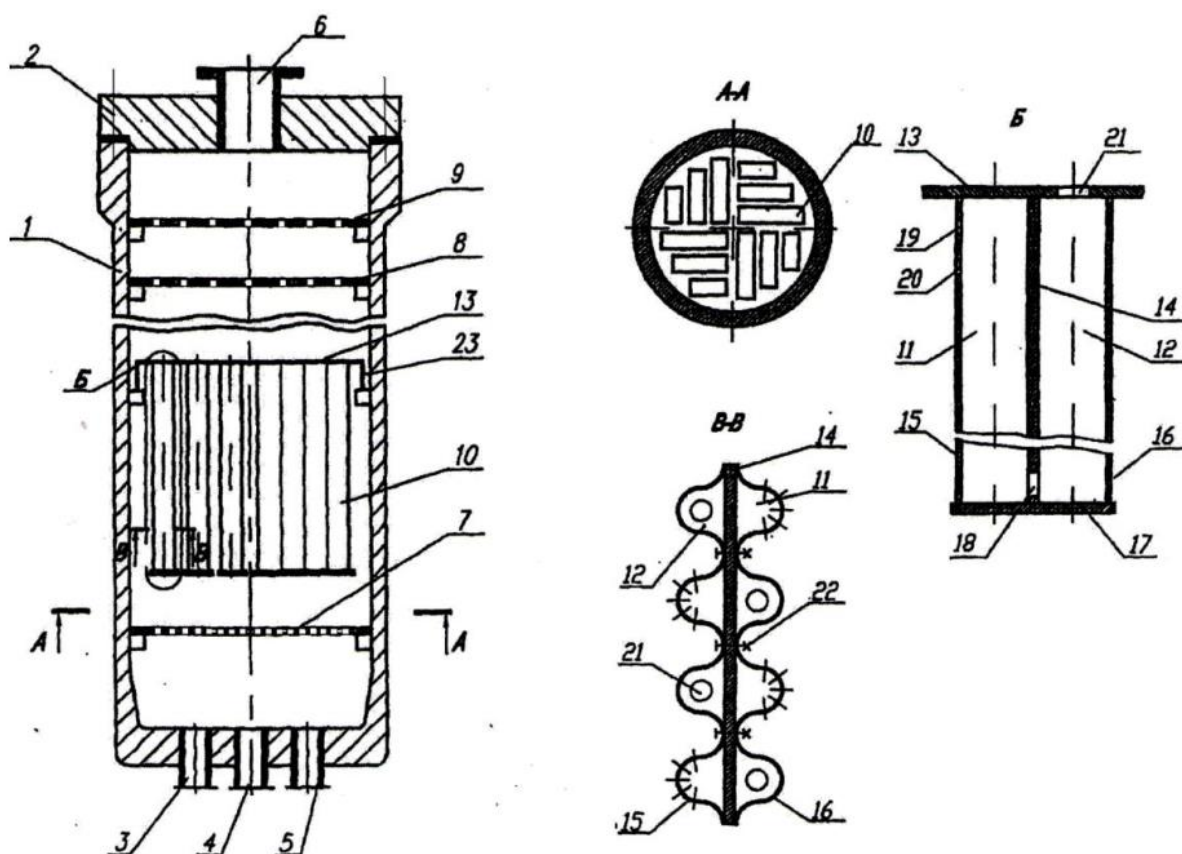


Рисунок 3 – Конструкция реактора с насадкой из гофрированных листов

«Внутреннее устройство реактора, представленного на рисунке 4, обеспечивает по сравнению с предыдущей конструкцией стабильность расхода и развитую поверхность контакта фаз, уменьшение гидравлического сопротивления и повышение эффективности процесса [32]. С этой целью внутреннее устройство реактора, состоящее из закрепленных концами в опорной решетке контактных устройств, расположено над опорной решеткой, причем подъемный элемент имеет отверстие на опорной решетке для входа жидкости и газа, а опускной элемент выполнен заглушенным снизу с выходными отверстиями для газожидкостной смеси на боковой поверхности нижней части. Благодаря расположению контактных устройств над опорной решеткой газожидкостная смесь вводится сначала не в опускные, а в подъемные элементы контактных устройств. Вследствие разности плотностей жидкости и газа в подъемных элементах возникает газлифтный эффект, способствующий не только подъему газожидкостной

смеси, но и ее интенсивному диспергированию [9]. Кроме того, при остановках реактора для ремонта обеспечивается свободный слив жидкости с контактных устройств через нижние отверстия подъемных и опускных элементов» [6].

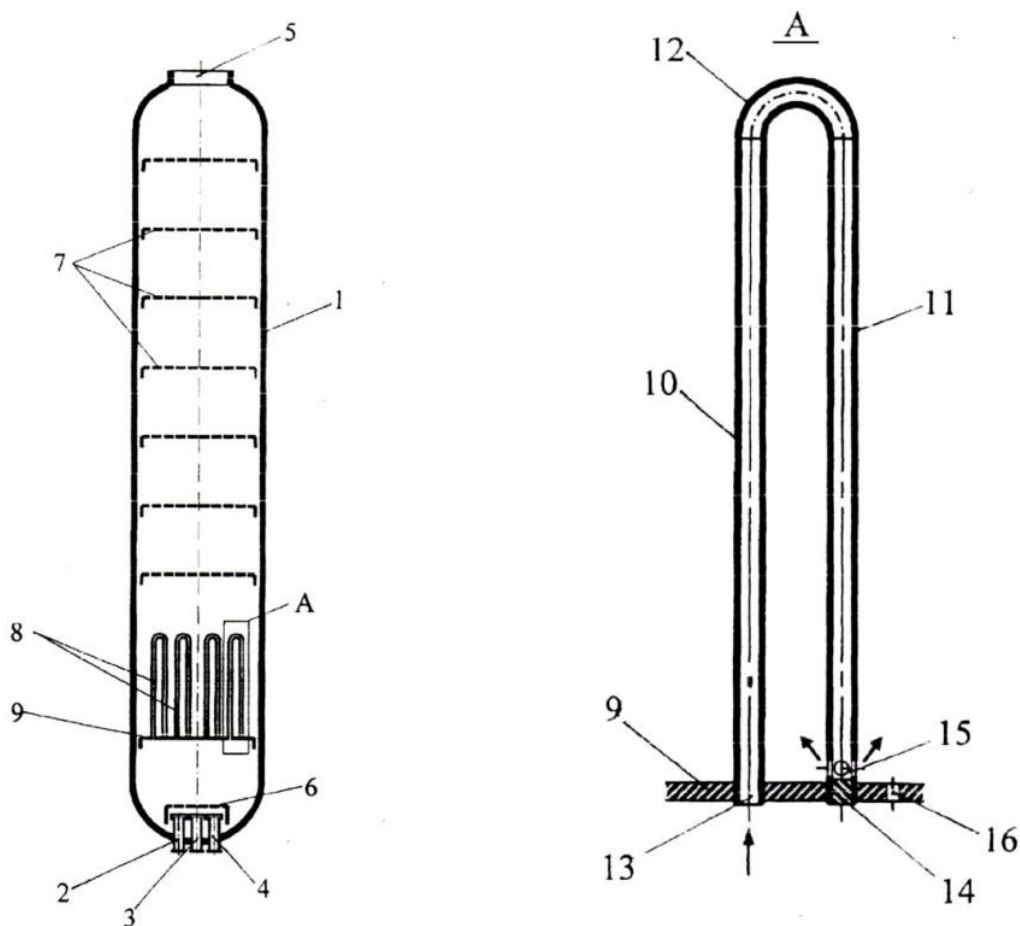


Рисунок 4 – Конструкция реактора с трубчатыми гидродинамическими генераторами

«Для интенсификации работы реакторов с U-образными контактными элементами, был предложен гидродинамический генератор на основе пластины-резонатора. Благодаря гидродинамическому генератору повышается эффективность перемешивания среды и диспергирование фаз в многофазном потоке. Хорошей работе всех описанных насадок способствует то обстоятельство, что, во всех газожидкостный поток реагентов при высоте насадки  $h$  проходит путь  $3h$ » [11].

«Разработана конструкция, представленная на рисунке 5 реактора, включающего в себя газожидкостный эжектор в котором за счет вихревых камер и тангенциального ввода компонентов реакционной массы достигается равномерность распределения газовых пузырьков в жидкой дисперсионной фазе [35]. Это обстоятельство позволяет приблизить режим работы реактора к модели идеального вытеснения и повысить конверсию сырьевых компонентов» [7].

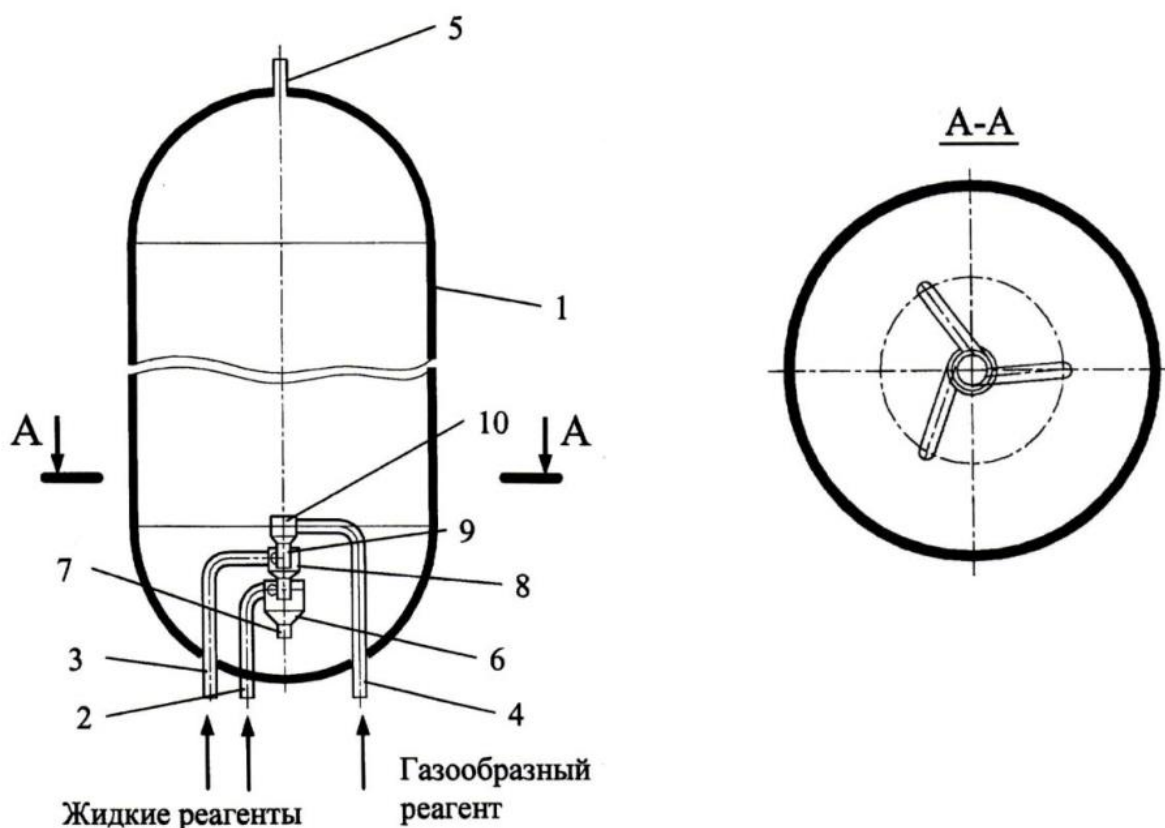


Рисунок 5 – Реактор с газожидкостным эжектором

Другая часть патентов описывает изменение технологической схемы и оптимизацию ее потоков. Конверсия сырьевых компонентов в колонне находится в зависимости от условий организации процесса в пределах от 60 до 80%. Соответственно, в реакционной массе содержатся непрореагировавшие компоненты, которые отделяются от продукта и

возвращаются в реактор синтеза, при помощи многоступенчатой дистилляции и стриппинга. Эти процессы сложны и энергоемки, соответственно имеют большой потенциал для совершенствования как с аппаратурной, так и с технологической точек зрения.

Известен способ получения карбамида особенностью которого является проведение процесса дистилляции в двух зонах, в первой адиабатически, во второй тепло вводится с потоком диоксида углерода. Также перераспределяются потоки непрореагировавших компонентов для лучшего использования тепловой энергии. В результате увеличивается доля рекуперированного тепла и снижается количество единиц теплообменного оборудования, задействованного в процессе [22].

Другой способ предполагает проведение дистилляции первой ступени в токе свежего диоксида углерода с последующим распределением газов сепарации по конденсаторам дистилляции первой и второй ступеней. В результате на первой стадии дистилляции возможно получение пара более высоких параметров, что позволяет использовать его более эффективно в энерготехнологической схеме производства [21].

Также предложен способ организации процесса, позволяющий за счет перераспределения потоков свежего диоксида углерода между стадиями стриппинга и дистилляции первой ступени, а также использования раствора углеаммонийных солей для промывки несконденсировавшихся газов дистилляции первой ступени добиться снижения энергетических затрат. [23]

Описан способ организации процесса, «закрывающийся в разделении потока свежего диоксида углерода на две части. Первую используют для выделения непрореагировавших компонентов в стриппере, а вторую используют для инжектирования газов стриппинга. Смешанный поток газов направляется в вертикальный конденсатор откуда поступает в реактор синтеза» [26]. К заявленным результатам относится увеличение конверсии сырьевых компонентов на 3%, сокращений объема потоков непрореагировавших газов, что снижает энергетические затраты. Данный

способ не несет потребности в значительных капитальных вложениях, также не привлекаются дополнительные энергетические или сырьевые ресурсы, но при этом технический результат значителен. В качестве технического решения для совершенствования аппаратного оформления выбираем его [33].

Вывод по первому разделу: Карбамид является одним из наиболее значимых продуктов крупнотоннажной химии, ввиду широкого спектра применения и доступности сырья для его производства. Все промышленно реализуемые технологии его производства построены на реализации прямого синтеза из аммиака и углекислого газа. Процесс производства характеризуется конверсией 60-80% и большим объемом рецикла непрореагировавшего сырья, что является предпосылкой совершенствования процесса. Существуют малозатратные способы оптимизации процесса, реализация которых сопряжена со значительными материальными эффектами.

## 2 Технологическая часть

### 2.1 Общая характеристика производства

«Цех № 4 – производство карбамида. Режим работы цеха непрерывный в течение суток. Метод производства основан на прямом синтезе из аммиака и двуокиси углерода. Технологический процесс осуществляется в непрерывном режиме. Производственная мощность по карбамиду 360 тысяч тонн в год. Готовыми продуктами цеха являются: карбамид гранулированный и раствор карбамида для приготовления КАС (карбамидо-аммиачной смеси).

Производство запущено в 1968 году по проекту Stamicarbon.

Процесс получения карбамида непрерывный и состоит из следующих стадий:

- синтез карбамида из аммиака и двуокиси углерода;
- двухступенчатая дистилляция плава, конденсация газообразного аммиака и улавливание газовой фазы с получением углеаммониевых солей [34],
- абсорбция аммиака с узлом кислотного улавливания;
- десорбция, гидролиз сточных вод; – выпаривание водного раствора из плава карбамида;
- гранулирование карбамида;
- упаковка и складирование;
- отгрузка» [23]

«Основной вид сырья: жидкий аммиак марок Ак и Б с массовой долей 99,6 % поступает из производства аммиака, в котором хранится в изотермическом хранилище при атмосферном давлении и температуре минус 34 °С, что позволяет обеспечить минимально возможное содержание растворенных газов в жидком аммиаке» [17]. «Второй компонент: диоксид углерода, являющийся побочным продуктом производства аммиака,

выделяют из конвертированного газа методами абсорбции водными растворами органических или неорганических оснований. Выделенный таким образом  $\text{CO}_2$  может содержать примеси  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ , а и другие примеси характерные для углеводородного сырья» [17]. «Синтез карбамида из жидкого аммиака и газообразного диоксида углерода по технологии полного жидкостного рецикла проходит при температуре  $180\text{ }^\circ\text{C} - 195\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $18,5-20\text{ МПа}$ , с последующим выделением не прореагировавших компонентов в стриппер-аппарате и на двух ступенях дистилляции и возвратом (рециклом) в узел синтеза в виде раствора карбамата» [17].

## **2.2 Описание технологической схемы стадии синтеза**

Технологическая схема отделения синтеза карбамида представлена на рисунке 6





В буфере поз.15 автоматически клапаном LIRC-15V поддерживается уровень жидкого аммиака в пределах 20-80 %. При изменении уровня (максимум, предминимум, минимум) на ЦПУ срабатывает светозвуковой сигнал. Давление аммиака в буфере поддерживается автоматически путем сброса сдувок газообразного аммиака через регулирующий клапан в коллектор газов дистилляции и далее в цех аммиачной селитры, а также подачей азота Р-34 через клапан [10].

Из буфера поз.15 жидкий аммиак поступает в холодильник аммиака поз.88, где охлаждается до температуры не более 25 °С за счет испарения жидкого аммиака в межтрубном пространстве. Часть жидкого аммиака из линии входа в поз. 15. поступает через регулирующий клапан PRC-88V в межтрубное пространство холодильника, где за счёт его испарения происходит охлаждение аммиака, проходящего по трубкам. Охлажденный жидкий аммиак поступает на всас аммиачных насосов высокого давления поз.12.

Газообразный аммиак из межтрубного пространства холодильника поз.88 поступает в общезаводской коллектор газообразного аммиака с давлением не более 0,4 МПа»[11].

«Схемой предусмотрена работа аммиачных насосов без предварительного охлаждения аммиака в холодильнике поз.88. Насосы жидкого аммиака поз.12 подают жидкий аммиак с давлением 19-20 МПа (190-200 кгс/см<sup>2</sup>) через подогреватель поз.13 в смеситель поз.5 или колонну синтеза поз.6, в зависимости от того, какая колонна синтеза в работе. Количество аммиака регулируется клапаном FIRC-6 на общей линии нагнетания насосов. Сброс избыточного количества аммиака производится по линии длинного байпаса в буфер поз.15. Жидкий аммиак, поступающий в подогреватель поз.13, подогревается горячим конденсатом из емкости поз.52 высокого давления. В период пуска агрегата аммиак подогревается подачей пара Р-0,9 МПа до температуры 55-90 °С.

Углекислый газ из цеха № 11 с температурой 8-20 °С с содержанием CO<sub>2</sub> не менее 97,5 % поступает в отделение компрессии по двум вводам с давлением не менее 100 мм вод.ст., проходит сепаратор поз.1, где отделяется часть влаги, затем влагоотделители поз.2, 2а. Схемой предусмотрена подача углекислого газа во влагоотделители поз.2, 2а минуя систему сепарации. Далее газ по коллектору поступает на всас газовых компрессоров поз.3, которые сжимают углекислый газ до давления 19-20 МПа (190-200 кгс/см<sup>2</sup>) и подают в колонну синтеза поз.6 (смеситель поз.5 – при работе колонны синтеза 3). Газовый компрессор - пятиступенчатый поршневой. Между ступенями компрессора установлены промежуточные холодильники для охлаждения газа на 1-4 ступенях, масловлагоотделители для отделения масла, уносимого газом из цилиндра, а также буферные емкости для снижения пульсации газа, установленные перед 1 ступенью и после каждой ступени на компрессоре» [11].

«В колонну синтеза поз.6 кроме жидкого аммиака и углекислого газа подаются углеаммонийные соли насосами поз.11 с давлением 19-20 МПа и температурой 90-95°С, которые поступают из выносного барботёра поз.9а.

Количество подаваемых солей регулируется гидромuftой в зависимости от значения уровня в промывной колонне поз.9.

Мольное соотношение компонентов, подаваемых в смеситель поз.5 (колонну синтеза поз. 6) NH<sub>3</sub> : CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = (3,8 – 4) : 1 : (не более 0,9).

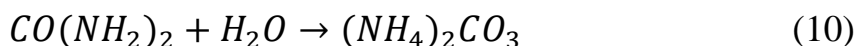
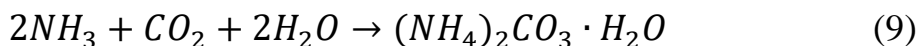
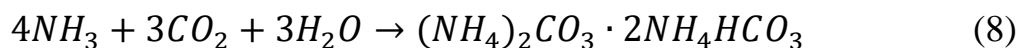
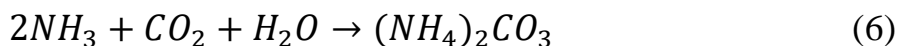
Колонна синтеза поз.6 – вертикальный аппарат с 10-ю массообменными тарелками. В колонне синтеза №1 дополнительно в нижней части установлен смеситель конструкции НИИК для повышения степени конверсии [20].

В колонне синтеза поз.6 происходит образование карбамата аммония при температуре 150...182 °С и давлении 19-20 МПа.

Плав, состоящий из карбамата аммония, избыточного аммиака и воды, из смесителя поз.5/1,2 подается в колонну синтеза поз.6/3, либо продолжает

подниматься вверх по колонне синтеза № 6/1,2, где при температуре 185-195 °С и давлении 19-20 МПа происходит разложение карбамата аммония.

Кроме того, в колонне синтеза происходят и другие реакции»[11]:



«В данных условиях проведения процесса синтеза карбамида степень превращения  $CO_2$  в мочевины составляет 63-70 %. Суммарная реакция образования карбамида проходит с выделением тепла



Применение избыточного жидкого аммиака создает условия для автотермического проведения процесса. Реакции протекают в колонне синтеза при условиях, позволяющих выводить продукты в виде газожидкостной смеси. Жидкая фаза представляет собой плав карбамида и карбамата аммония в аммиаке и воде, а газовая смесь – паров аммиака, углекислоты, воды и инертных. Степень превращения карбамата в карбамид зависит от следующих факторов:

При повышении температуры степень конверсии карбамата аммония в карбамид увеличивается. Однако такое увеличение продолжается только до определенного предела [21].

С повышением давления при постоянном объеме и загрузке степень конверсии карбамата аммония в мочевины значительно возрастает. Скорость образования карбамата аммония (при всех прочих равных условиях)

возрастает примерно пропорционально квадрату давления. Практически процесс ведется при давлении близком к 20 МПа.

Реакция образования карбамида из карбамата аммония может протекать со значительным выходом только в жидкой фазе, поэтому вода, снижая температуру плавления карбамата аммония в первоначальный период, способствует ускорению образования жидкой фазы. При достижении равновесия вода уже отрицательно влияет на скорость течения процесса. При введении каждого процента воды сверх возможных 2-3 % степень конверсии карбамата аммония в карбамид снижается на 1 %» [11].

«Существенное влияние на степень превращения карбамата аммония в карбамид оказывает качество исходного сырья. Наличие инертных примесей в аммиаке и двуокиси углерода неблагоприятно влияют на выход мочевины. Инертные примеси уменьшают парциальное давление  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  над плавом в колонне синтеза, при этом снижается степень конверсии карбамата аммония. Присутствие инертных газов в плаве увеличивает удельный объем плава, при этом сокращается время пребывания его в колонне синтеза, что также приводит к уменьшению степени превращения карбамата аммония в карбамид. Наличие примесей сернистых соединений в углекислом газе вызывает интенсивную коррозию аппаратуры и снижает качество готовой продукции.

Степень превращения карбамата аммония в карбамид зависит от времени пребывания плава в колонне синтеза, причем, в первые 20-30 минут реакции образуется основное количество мочевины.

Дальнейшее пребывание плава в колонне синтеза незначительно увеличивает степень превращения карбамата аммония в карбамид (3-7) %.

Время пребывания плава в колонне синтеза в свою очередь зависит от степени заполнения колонны, т.е. от объема газовой подушки в колонне синтеза, от количества инертных в углекислоте и жидком аммиаке.

Так как метан, водород, азот и другие инертные (для данного процесса) примеси мало растворимы в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{CO}_2$  карбамид-карбамат

аммония, то они, выделяясь в газовую фазу, уменьшают степень заполнения колонны, снижают избыток  $\text{NH}_3$  в жидкой фазе, увеличивают объем газовой подушки, тем самым сокращая время пребывания плава в колонне синтеза. Оптимальное время пребывания плава в колонне синтеза 45 минут – 1 час» [11].

### **2.3 Оптимизация стадии синтеза по получению карбамида**

В первом разделе при рассмотрении патентной документации был выбран принцип организации технологической схемы. Суть его заключается в перераспределении потоков диоксида углерода через стриппер при помощи эжекторов. Введение эжекторов в схему позволяет осуществить рецикл газов стриппинга, снизить нагрузку на конденсатор, и за счет изменения состава сырьевого потока сместить равновесие в колонне синтеза. Схема процесса приведена на рисунке 7.

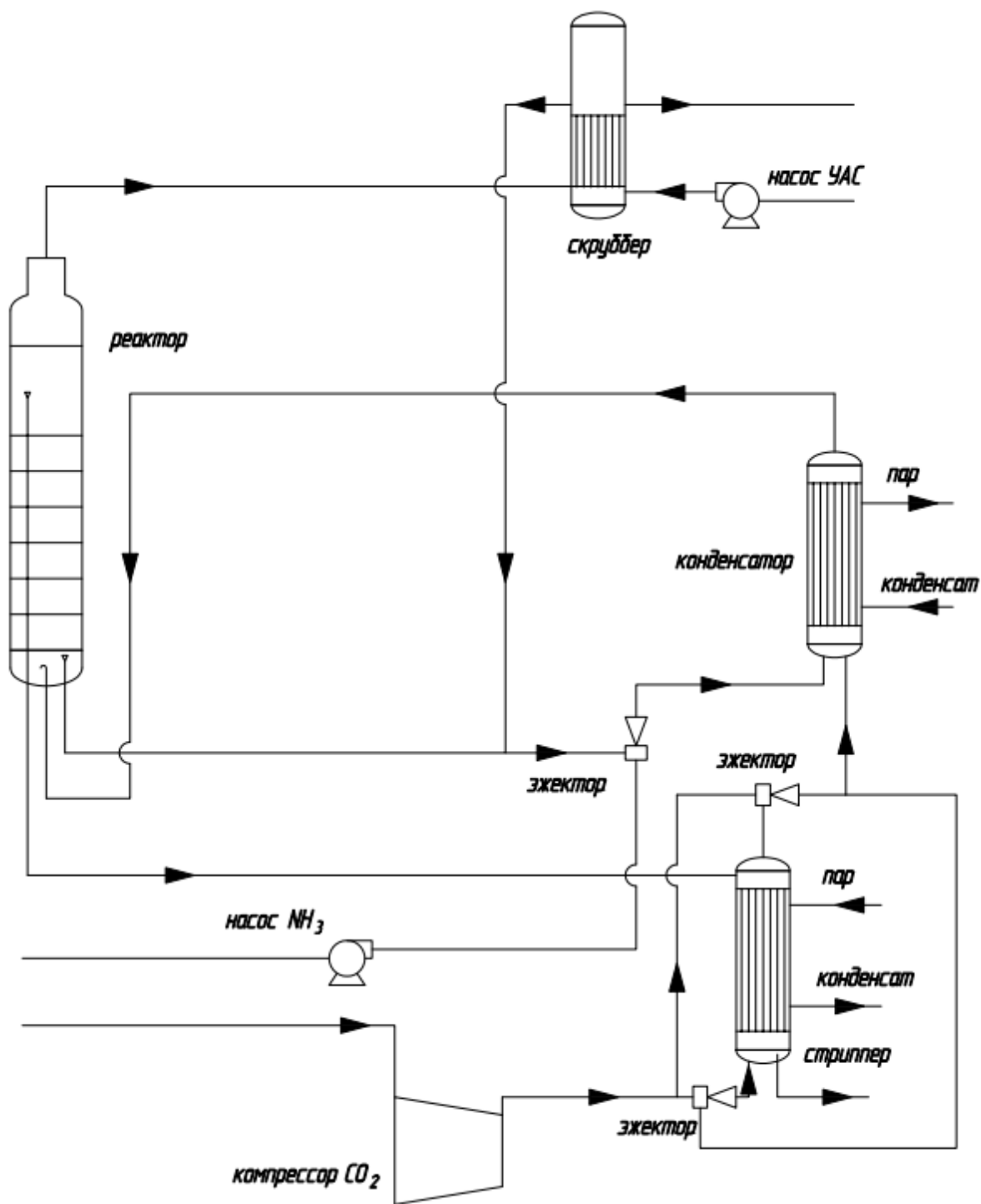


Рисунок 7 - Усовершенствованная схема синтеза карбамида

«В технологическую схему входят реактор синтеза карбамида, стриппер, вертикальный конденсатор, скруббер, компрессор для подачи диоксида углерода в установку по трубопроводу, насос для подачи аммиака в вертикальный конденсатор по трубопроводу через эжектор и далее по

трубопроводу, трубопровод для подачи жидкостного потока из реактора в стриппер, эжектор для подачи газового потока из стриппера в нижнюю часть вертикального конденсатора по трубопроводу с помощью части потока исходного диоксида углерода, отбираемой из трубопровода по трубопроводу, трубопровод для подачи газожидкостного потока из вертикального конденсатора в реактор, трубопровод для подачи жидкостного потока из стриппера в аппараты для осуществления процессов последующего разложения карбамата и выделения карбамида, трубопровод для подачи газового потока из реактора в скруббер, трубопровод для подачи жидкостного потока из скруббера в эжектор, трубопровод для подачи небольшой части жидкостного потока из реактора в эжектор, трубопровод для передачи газов, не абсорбированных в скруббере, в аппараты для абсорбции газов, выделенных в аппаратах для последующего разложения карбамата аммония, насос для подачи в скруббер по трубопроводу рециркулируемого раствора углеаммонийных солей из аппаратов для абсорбции газов, выделенных в аппаратах для последующего разложения карбамата аммония, трубопровод для подачи диоксида углерода в стриппер из трубопровода. Также предлагается установить эжектор для рециркуляции части газового потока из стриппера в нижнюю его часть по трубопроводу. Рабочим потоком в эжекторе является поток исходного диоксида углерода, поступающий по трубопроводам и смешанный поток поступает в нижнюю часть стриппера по трубопроводу. Степень конверсии  $\text{CO}_2$  в карбамид увеличивается на 3 %, расход пара в стриппере уменьшается на 3,6%, нагрузка на скруббер по газу сокращается в 1,35 раза.» [24].

Вывод по разделу: Оптимизация потоков существующей технологической схемы синтеза при помощи обвязки стриппера дополнительными эжекторами позволяет добиться роста производительности агрегата и снижения энергозатрат.



### 3 Расчетная часть

#### 3.1 Расчет материального баланса реактора синтеза карбамида

Исходя из предложенного во втором разделе технического решения пересчитаем реактор синтеза карбамида на повышенную производительность. Выполним проверочный расчет конструктивных элементов для доказательства применимости технического решения.

«Материальный баланс исходного реактора представлен в таблице 1

Таблица 1 - Материальный баланс существующего реактора

Приход			Расход		
Статья	кг/ч	%	Статья	кг/ч	%
Аммиак (свежий и возврат):			Карбамид	47910,44	38,78
- NH <sub>3</sub>	54477	44,09	Карбамат аммония	26692,96	21,60
- H <sub>2</sub> O	108,98	0,09	Избыточный свободный аммиак	10342,57	6,28
Двуокись углерода:			Вода + NH <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> OH)	39925,37	32,31
- CO <sub>2</sub>	33328,4	26,97	Прочие газы в том числе:	-	-
Прочие газы в том числе:			- азот	575,14	0,47
- азот	575,1	0,47	- водород	41,45	0,03
- водород	41,5	0,03	- кислород	655,95	0,53
- кислород	655,95	0,53	-	-	-
Карбамат аммония, возвращаемый в рецикл, в том числе:			-	-	-
- NH <sub>3</sub>	11457,26	9,27	-	-	-
- CO <sub>2</sub>	16863,54	13,65	-	-	-
- H <sub>2</sub> O	6050,96	4,90	-	-	-
Итого:	123558,69	100	Итого:	123558,69	100

Схема материальных потоков колонны синтеза представлена на рисунке 8» [11]

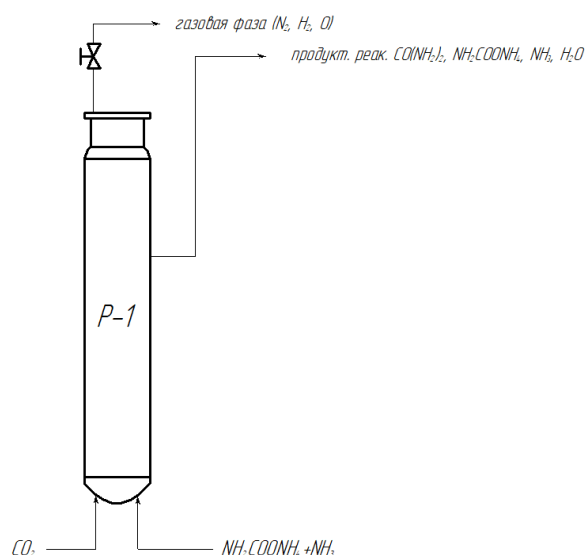


Рисунок 8 – Материальные потоки колонны поз. P-1

«В соответствии с технологическим регламентом выберем исходные данные приведенные в таблице 2

Таблица 2 – Исходные данные для расчета [13, 28]

Данные процесса	Показатели
Производительность колонны поз. P-1 на 100%-ный карбамид (т/г)	370000
Состав жидкого аммиака (свежего и находящегося в циркуляции в %)	
- аммиак	99,8
- вода	0,2
Состав диоксида углерода (в объемн. %)	-
- диоксид углерода	97
- прочие газы в том числе:	-
а) азот	1
б) водород	1
б) кислород	1
Содержание аммиака в карбамате аммония, возвращаемом в цикл (в %)	30
Давление в колонне синтеза (в н/м <sup>2</sup> )	$190 \cdot 10^5$
Температура (в °С)	185
Мольное соотношение компонентов, подаваемых в колонну синтеза – $NH_3:CO_2:H_2O$	3,4:1,0:0,3
Степень превращения карбамата аммония в мочевины при времени пребывания реакционной смеси в колонне 45 мин (в %)	73
Потери карбамида (в %)	-
- при дистилляции	5
- при упаривании	1
- при кристаллизации (безвозвратные)	1
Число рабочих дней в году	335

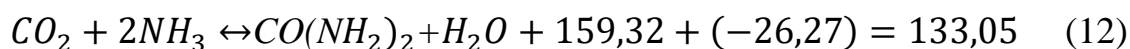
Переведем производительность установки т./г. в кг/ч в расчете на 100%-ную мочевины по формуле» [12]:

$$G = \frac{370000 * 1000}{24 * 335} = 46019,9 \text{ кг/ч}$$

«С учетом 7% потерь (5+1+1) для получения 59701,49 кг/ч готового продукта в колонне синтеза должно образоваться мочевины» [13]:

$$46019,9 * 1,07 = 49241,3 \text{ кг/ч}$$

Синтез карбамида происходит по основным реакциям рассмотренным в первом разделе. «Стехиометрический расход аммиака и двуокиси углерода на 1000 кг мочевины определяется по суммарной реакции» [13]:



$$NH_3 = \frac{2 * 17 * 1000}{60} = 566,7 \text{ кг}$$

$$CO_2 = \frac{44 * 1000}{60} = 733,3 \text{ кг}$$

где: «17 – молекулярная масса аммиака;

60 – молекулярная масса карбамида;

44 – молекулярная масса диоксида углерода» [13].

«Количество реагентов, которое необходимо ввести в цикл для выработки 63880,59 кг/ч мочевины, равно» [13]:

$$NH_3 = 49241,3 * 0,5667 = 27905 \text{ кг/ч}$$

$$CO_2 = 49241,3 * 0,7333 = 36108,6 \text{ кг/ч}$$

«Практический расход реагентов с учетом степени превращения образующегося карбамата аммония в мочевины и заданного мольного отношения реагентов составит» [13]:

$$m_{NH_3} = 49241,3 * \frac{17 * 3,4 * 100}{60 * 70} = 67692,1 \text{ кг/ч}$$

$$m_{CO_2} = 49241,3 * \frac{44 * 1,0 * 100}{60 * 70} = 51530,3 \text{ кг/ч}$$

$$m_{H_2O} = 49241,3 * \frac{18 * 0,3 * 100}{60 * 70} = 6324,2 \text{ кг/ч}$$

где: «3,4 – коэффициент, учитывающий мольное соотношение аммиака, двуокиси углерода и воды;

1,0 – коэффициент, учитывающий мольное соотношение двуокиси углерода

0,3 – коэффициент, учитывающий мольное соотношение воды;

70 – степень превращения карбамата аммония в мочевины, %» [24, 28].

Определим количество аммиака, диоксида углерода и воды, возвращаемого в цикл с карбаматом аммония [2]. «Обозначим процентное содержание  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  в карбамате аммония соответственно  $\alpha, \beta, \gamma$ . Согласно исходным данным  $\alpha = 30\%$ . Тогда состав карбамата аммония определяется как» [13]:

$$m'_{CO_2} = 49241,3 * \frac{44 * (1-\eta)}{60 * \eta} + 46019,9 * \frac{44 * \Pi}{60} \quad (13)$$

где: « $\eta$  – степень превращения карбамата аммония в мочевины равная 0,70;

$\Pi$  – потери мочевины при дистилляции и упарке, за исключением безвозвратных  $0,05 + 0,01 + 0,005 = 0,055$ » [13, 28].

$$m'_{NH_3} = m'_{CO_2} * \frac{\alpha}{\beta} \quad (14)$$

$$m'_{H_2O} = m'_{CO_2} * \frac{\gamma}{\beta} \quad (15)$$

Подставляя численные значения, имеем:

$$m'_{CO_2} = 49241,3 * \frac{44 * (1 - 0,70)}{60 * 0,70} + 46019,9 * \frac{44 * 0,055}{60} = 17332,1 \text{ кг/ч}$$

«Определение процентного содержания двуокиси углерода и воды в карбамате аммония производится из уравнений» [9]:

$$\beta + \gamma = 1 - x = 1 - 0,3 = 0,7 \quad (16)$$

$$\gamma = 0,7 - \beta \quad (17)$$

«Количество свежего и возвратного аммиака без учета, возвращаемого с карбаматом аммония» [13]:

$$A_1 = m_{NH_3} - m'_{NH_3} \quad (18)$$

«Количество воды, вводимой со свежим и возвратным аммиаком, определится из уравнения» [13]:

$$B_1^* = (m_{NH_3} - m'_{NH_3}) * \frac{0,002}{1-0,002} = (m_{NH_3} - m'_{CO_2} * \frac{\alpha}{\beta}) * \frac{0,002}{1-0,002} \quad (19)$$

$$B_1 = (87911,85 - 22484,72 * \frac{0,3}{\beta}) * \frac{0,002}{1-0,002} = 175,82 - 13,49 * \frac{1}{\beta} \quad (20)$$

где: «0,002 – содержание воды в аммиаке» [28].

«Кроме того, количество воды, вводимой со свежим и возвратным аммиаком, можно определить и уравнения» [13]:

$$B_1 = m_{H_2O} - m'_{H_2O} \quad (21)$$

«На основании равенства обоих уравнений относительно  $B_1$  следует, что» [13]:

$$m_{H_2O} - m'_{CO_2} * \frac{\gamma}{\beta} = 175,82 - 13,49 * \frac{1}{\beta} \quad (22)$$

«Решая это уравнение относительно  $\beta$ , находим» [13]:

$$8213,22 - 22484,72 * \frac{0,6 - \beta}{\beta} = 175,82 - 13,49 * \frac{1}{\beta} = 0,44155982$$

Следовательно:

$$\gamma = 0,6 - 0,44155982 = 0,15844018$$

«Подставляя значение  $\beta$  и  $\gamma$  в уравнения, определим количества аммиака и воды, поступающие с карбаматом аммония» [13]:

$$m'_{NH_3} = 22484,72 * \frac{0,3}{0,44155982} = 15276,34 \text{ кг/ч}$$

$$m'_{H_2O} = 22484,72 * \frac{0,15844018}{0,44155982} = 8067,95 \text{ кг/ч}$$

«Всего поступает карбамата аммония» [13]:

$$22484,72 + 15276,34 + 8067,95 = 45829,01 \text{ кг/ч}$$

«Количество свежего и возвратного аммиака без учета  $NH_3$ , возвращаемого с карбаматом аммония» [13]:

$$A_1 = 87911,85 - 15276,34 = 72635,51 \text{ кг/ч}$$

«Количество воды, вводимой со свежим и возвратным аммиаком» [13]:

$$B_1 = 175,82 - 13,49 * \frac{1}{0,44155982} = 145,30 \text{ кг/ч}$$

«Колонна синтеза. Общее количество поступающих компонентов (кг/ч)» [13]:

$$m_{NH_3} = 87911,85 \text{ кг/ч}; \quad m_{CO_2} = 66922,52 \text{ кг/ч} \quad m_{H_2O} = 8213,22 \text{ кг/ч}.$$

«Количество свежего диоксида углерода» [13]:

$$m_{CO_2} - m'_{CO_2} = 66922,52 - 22484,72 = 44437,80 \text{ кг/ч}$$

«Количество прочих газов, вводимых с диоксидом углерода (в объемн. %)» [13]:

$$v_{пр} = 44437,80 * \frac{22,4}{44} * \frac{3}{100 - 3} = 699,68 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

- для азота:

$$m_{азот} = 699,68 * 1,096 = 766,85 \text{ кг/ч}$$

где: плотность азота -1,096 кг/м<sup>3</sup> при 35°C [4].

- для водорода:

$$m_{\text{вод.}} = 699,68 * 0,079 = 55,27 \text{ кг/ч}$$

где: плотность водорода – 0,079 кг/м<sup>3</sup> при 35°C [4].

- для кислорода:

$$m_{\text{кисл.}} = 699,68 * 1,25 = 874,60 \text{ кг/ч}$$

где: плотность кислорода – 1,25 кг/м<sup>3</sup> при 35°C [4].

«Образуется карбамата аммония по первой реакции [13]:

$$m_{\text{CO}_2} * \frac{78}{44} = 66922,52 * \frac{78}{44} = 118635,38 \text{ кг/ч}$$

где: «78 – молекулярная масса карбамата аммония;

44 – молекулярная масса диоксида углерода».

На образование карбамата аммония расходуется аммиака» [13]:

$$118635,38 * \frac{2 * 17}{78} = 51712,86 \text{ кг/ч}$$

где: «17 – молекулярная масса аммиака.

Остается непрореагировавшего аммиака» [13]:

$$87911,85 - 51712,86 = 36199 \text{ кг/ч}$$

«Образуется мочевины из карбамата аммония» [13]:



$$118635,38 * \frac{70}{78} * \frac{70}{100} = 74527,35 \text{ кг/ч}$$

«Количество непрореагировавшего карбамата аммония» [13]:

$$118635,38 * \frac{100 - 70}{100} = 35590,61 \text{ кг/ч}$$

«При превращении карбамата аммония в мочевины по реакции 2 выделяется вода в количестве» [13]:

$$118635,38 * \frac{18}{78} * \frac{70}{100} = 19164,18 \text{ кг/ч}$$

«Всего получается воды в колонне синтеза» [13]:

$$8213,22 + 19164,18 = 27377,4 \text{ кг/ч}$$

«Вода взаимодействует с избыточным аммиаком, образуя гидроксид аммония, количество которого составит» [13]:

$$\frac{27377,4 * 35}{18} = 53233,83 \text{ кг/ч}$$

где: «35 – молекулярная масса гидроксида аммония;

18 – молекулярная масса воды.

На образование 53233,83 кг/ч гидроксида аммония затрачивается аммиака» [13]:

$$53233,83 - 27377,4 = 25856,43 \text{ кг/ч}$$

«Остается свободного аммиака в газовой фазе» [13]:

$$36199 - 25856,43 = 10342,57 \text{ кг/ч}$$

Полученные данные занесем в таблицу материального баланса 3.

Таблица 3 – Материальный баланс колонны синтеза карбамида

Приход			Расход		
Статья	кг/ч	%	Статья	кг/ч	%
Аммиак (свежий и возврат):			Карбамид	49188,1	38,78
- NH <sub>3</sub>	55929,3	44,09	Карбамат аммония	27404,8	21,60
- H <sub>2</sub> O	111,9	0,09	Избыточный свободный аммиак	7963,8	6,28
Двуокись углерода:			Вода + NH <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> OH)	39925,4	32,31
- CO <sub>2</sub>	34217,1	26,97	Прочие газы в том числе:	-	-
Прочие газы в том числе:	-	-	- азот	575,1	0,47
- азот	590,5	0,47	- водород	42,6	0,03
- водород	42,6	0,03	- кислород	656	0,53
- кислород	673,4	0,53	-	-	-
Карбамат аммония, возвращаемый в рецикл, в том числе:			-	-	-
- NH <sub>3</sub>	11762,8	9,27	-	-	-
- CO <sub>2</sub>	17313,23	13,65	-	-	-
- H <sub>2</sub> O	6210	4,90	-	-	-
Итого:	126852,9	100	Итого:	126852,9	100

Сравнивая материальный баланс таблицы 4 и полученный в ходе расчетов можно сделать вывод о том, что выработка по карбаматы и карбамиду увеличилась на 3%.

Для дальнейшей работы рассчитаем тепловой баланс колонны.

### 3.2 Тепловой баланс колонны синтеза карбамида

«Синтез мочевины протекает автотермично. Для создания автотермичности процесса недостающее количество тепла вводится с

аммиаком, для чего его подогревают. Необходимая температура подогрева аммиака определяется в процессе составления теплового баланса.

Таблица 4 – Исходные данные для расчета [9]

Данные процесса	Показатели
Температура реагентов, поступающих в колонну (в °С):	
- жидкий аммиак	27
- диоксид углерода	40
- карбонат аммония	157
Температура в колонне (в °С)	185
Критическая температура аммиака (в °С)	132,4
Тепло реакции образования мочевины из карбамата при 185°С и избытке аммиака 125% (в кДж/моль)	20430
Давление в колонне синтеза (в н/м <sup>2</sup> )	154*10 <sup>5</sup>

Таблица 5 – Зависимость теплового эффекта реакции конверсии карбамата аммония от избытка аммиака и диоксида углерода при 155-210°С» [13]

Избыток NH <sub>3</sub> , % от уравнения реакции	0	100	200	300
Тепловой эффект, (в кДж)	14246	18436	20782	22626

Приход тепла:

«С газообразным диоксидом углерода» [13]:

$$Q_1 = (44437,80 * 58,76) = 2611165,13 \text{ кДж}$$

где : 58,76 – энтальпия диоксида углерода при 40°С и 154\*10<sup>5</sup> н/м<sup>2</sup>, кДж/кг [5].

«С прочими газами, поступающими с диоксидом углерода (принимая теплоемкость по азоту)» [13]:

- азот:

$$Q_{\text{азот}} = (766,85 * 1,096 * 40) = 33618,70 \text{ кДж}$$

- водород:

$$Q_{\text{вод.}} = (55,27 * 0,079 * 40) = 174,65 \text{ кДж}$$

- кислород:

$$Q_{\text{кисл.}} = (874,60 * 1,25 * 40) = 43730 \text{ кДж}$$

Всего с прочими газами поступает количество тепла:

$$Q_2 = 33618,70 + 174,65 + 43730 = 77523,35 \text{ Дж}$$

«С жидким аммиаком:

$$Q_3 = (72635,51 * 23,1989) = 1685063,93 \text{ кДж}$$

где: 23,1989 – энтальпия жидкого аммиака при 27°C, кДж/кг [13, 31].

«Теплота реакции образования карбамата аммония» [13]:

$$Q_4 = \frac{118635,38 * (159320 - 25140)}{78} = 204083272,93 \text{ кДж}$$

где: «159320 – теплота образования твердого карбамата аммония из газообразных аммиака и двуокиси углерода (условно принято, что образование карбамата происходит при критической температуре аммиак 132,4°C);

25140 – теплота плавления карбамата аммония, кДж/кмоль» [13].

«Теплота реакции образования NH<sub>4</sub>OH» [13]:

$$Q_5 = \frac{(15276,34 - 10342,57) * (29540 - 23680)}{17} = 1700699,54 \text{ кДж}$$

где: «10342,57 – количество аммиака, выводимое из колонны в виде гидроокиси, кг/ч;

15276,34 – количество аммиака, поступающее в колонну в виде карбамата аммония солей, кг/ч;

29540 – интегральное тепло растворения 1 кмоль газообразного аммиака в 1 кмоль жидкой воды, кДж/кмоль;

23680 – разность стандартных энтальпий жидкого и газообразного аммиака, кДж/кмоль.

Физическое тепло карбоната аммония при 157°C и  $154 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup>» [13]:

- с аммиаком:

$$(15276,34 * 739,0) = 11289215,26 \text{ кДж}$$

- с диоксидом углерода:

$$(22484,72 * 682,53) = 15346495,94 \text{ кДж}$$

- с водой:

$$(8067,95 * 292,27) = 2358019,75 \text{ кДж}$$

где: 739,0; 682,53; 292,27; – энтальпия аммиака, диоксида углерода и воды, кДж/кг.

«Общее количество физического тепла карбамата аммония» [13]:

$$Q_6 = 11289215,26 + 15346495,94 + 2358019,75 = 28993730,95 \text{ кДж}$$

«Расход тепла

«На образование мочевины» [9]:

$$Q_1 = \frac{63880,59 * 20430}{60} = 21751340,90 \text{ кДж}$$

«На подогрев реагирующей части жидкого аммиака от 27°C до критической температуры 132,4°C при  $154 * 10^5$  н/м<sup>2</sup> с одновременным переходом аммиака в газообразное состояние» [13]:

$$Q_2 = (51712,86 * (1110 - 23,1989)) = 57401274,60 \text{ кДж}$$

где: «1110 – энтальпия аммиака при 132,4°C и  $154 * 10^5$  н/м<sup>2</sup>, кДж/кг.

23,1989 – энтальпия жидкого аммиака при 27°C, кДж/кг.

«На подогрев газообразной двуокиси углерода от 40 до 132,4°C» [13, 19]:

$$Q_3 = (44437,80 * (821,5 - 58,76)) = 33894487,57 \text{ кДж}$$

где: «821,5 – энтальпия диоксида углерода при 132,4°C и  $154 * 10^5$  н/м<sup>2</sup>, кДж/кг;

58,76 – энтальпия диоксида углерода при 40°C и  $154 * 10^5$  н/м<sup>2</sup>, кДж/кг [13].

«На выделение диоксида углерода из карбамата аммония» [13]:

$$Q_4 = \frac{22484,72 * 24700}{44} = 12622104,18 \text{ кДж}$$

где: 24700 – теплота растворения диоксида углерода, кДж/ч.

«На подогрев двуокиси углерода и карбамата аммония от 40 до 157°C» [13]:

$$Q_5 = (22484,72 * (821,5 - 682,53)) = 3124701,54 \text{ кДж}$$

«На подогрев превращающейся в мочевины части карбамата аммония от 157 до 185°C» [13]:

$$Q_6 = (83044,77 * 1,954 * (185 - 157)) = 4543545,46 \text{ кДж}$$

где: 83044,77 – общее количество реагентов, которое необходимо ввести в цикл (36201,13+46843,64= 83044,77).

1,954 – теплоемкость карбамата аммония при 185°C.

«Тепло, уносимое плавом мочевины:

$$Q_7 = m_M c_M t + m_K c_K t + m_A i_A + m_B i_B + m_{аз} c_{аз} t \quad (23)$$

$$Q_7 = (63880,59 * 2,243 * 185) + (35590,61 * 1,954 * 185) + \\ + (36199 * 2104,74) + (27377,4 * 785,55) + (766,85 * 1,11 * 185) + \\ + (55,27 * 14,667 * 185) + (874,60 * 0,958 * 185) = 137531467,01 \text{ кДж}$$

где:  $m_M = 63880,59 \text{ кг/ч}$ ;  $m_K = 35590,61 \text{ кг/ч}$ ;  $m_A = 36199 \text{ кг/ч}$ ;  $m_B = 27377,4 \text{ кг/ч}$ ;  $m_{азот} = 766,85 \text{ кг/ч}$ ;  $m_{вод.} = 55,27 \text{ кг/ч}$ ;  $m_{кисл.} = 874,60 \text{ кг/ч}$  – массы мочевины, карбамата аммония, непрореагированного аммиака, воды, азота, водорода, кислорода;

$c_M = 2,243 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$ ;  $c_K = 1,954 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$ ;  $c_{азот} = 1,11 \text{ кДж/кг}$ ;  $c_{вод.} = 14,667 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$ ;  $c_{кисл.} = 0,958 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$  – теплоемкости мочевины, карбамата аммония, азота, водорода, кислорода [4];

$i_A = 2104,74 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$ ;  $i_B = 785,55 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$  – энтальпии аммиака и воды, кДж/кг [4, 32];  $t$  – температура, °C.

Потери тепла колонной синтеза в окружающую среду. Потери тепла поверхностью аппарата в окружающую среду определяются по формуле:

$$Q_{\text{пот}} = \frac{\lambda}{\delta} * (t_{ct1} - t_{ct2}) * F * t * 10^{-3} \quad (24)$$

где:  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности изоляции, Вт/м\*град;

$\delta$  — толщина изоляции, м;

$t_{ct1}$  — температура наружной поверхности стенки аппарата или внутренней поверхности изоляции, °С;

$t_{ct2}$  — температура наружной поверхности изоляции, °С;

$F$  — поверхность аппарата, м<sup>2</sup>;

$t$  — время, равное 3600 сек.

В качестве изоляции для колонны синтеза применяется изоляционный (диатомитовый) кирпич» [13]. Коэффициент теплопроводности диатомитового кирпича составляет 0,128 — 0,186 Вт/м\*град. Для расчета принимаем 0,15 Вт/м\*град» [5].

«Толщина изоляции. Необходимая толщина изоляции рассчитывается по формуле» [13]:

$$\delta = \frac{\lambda * (t_{ct1} - t_{ct2})}{q} \quad (25)$$

где:  $q$  — удельная тепловая нагрузка, Вт/м<sup>2</sup>.

«Удельная тепловая нагрузка определяется по тепловому уравнению:

$$q = \beta_2 * (t_{ct1} - t_{в}) = \beta_2 * \Delta t \quad (26)$$

где: « $\beta_2$  — суммарный коэффициент теплоотдачи от наружной поверхности

изоляции к внешнему воздуху, Вт/м<sup>2</sup>\*град;



$t_B$  – температура окружающего воздуха, °С;

$\Delta t$  – разность температур между наружной поверхностью изоляции и воздухом, °С» [13].

$$\beta_2 = 9,3 + 0,058 * t_{ct2} \quad (27)$$

Принимаем  $t_{ct2} = 40^\circ\text{C}$ ,  $t_B = -20^\circ\text{C}$ , имеем

$$\begin{aligned} \beta_2 &= 9,3 + 0,058 * 40 = 11,62 \text{ Вт/м}^2 * \text{град} \\ q &= 11,62 * (40 - (-20)) = 697,2 \text{ Вт/м}^2 * \text{град} \end{aligned}$$

«Учитывая, что температура в колонне  $185^\circ\text{C}$ , а основное тепловое сопротивление создает изоляция, можем считать, что  $t_{ct1} = 180^\circ\text{C}$ » [13].

Тогда:

$$\delta = \frac{0,15 * (180 - 140)}{697,2} = 0,0086 \text{ м}$$

«Размеры обычного диатомитового кирпича  $65 \times 123 \times 250$  мм. Укладывая его по размеру 65 мм и учитывая 15 мм толщины затирки, получим общую толщину изоляции 80 мм]. На производстве производительностью 480 тыс. т./г применяются колонны диаметром 2,6 м и высотой 28 м, поэтому площадь наружной поверхности одной колонны составит:

$$F_{\text{н.к.}} = \pi dH + 2 * \frac{\pi}{4} * d^2 \quad (28)$$

$$F_{\text{н.к.}} = \pi(2,6 + 2 * 0,08) * H + 2 * \frac{\pi}{4} * (2,0 + 2 * 0,08)^2$$

$$F_{\text{н.к.}} = 3,14 * (2,6 + 2 * 0,08) * 28 + 2 * \frac{3,14}{4} * (2,6 + 2 * 0,08)^2 = 254,62 \text{ м}^2$$

Потери тепла составляют» [13]:

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{пот}} &= \beta_2 * F_{\text{н.к.}} * (t_{\text{ct2}} - t_{\text{в}}) * t * 10^{-3} = \\
 &= (11,62 * 254,62 * (40 - (-20)) * 3600 * 10^{-3}) = \\
 &= 639075,83 \text{ кДж/ч}
 \end{aligned}$$

Полученные результаты расчетов занесем в таблицу теплового баланса.

Таблица 6 – Тепловой баланс колонны синтеза карбамида

Приход тепла			Расход тепла		
Статьи прихода	Дж	%	Статьи расхода	Дж	%
$Q_1$	2611165,13	1,09	$Q_1$	21751340,90	8,01
$Q_2$	77523,35	0,03	$Q_2$	57401274,60	21,14
$Q_3$	1685063,93	0,70	$Q_3$	33894487,57	12,48
$Q_4$	204083272,93	85,34	$Q_4$	12622104,18	4,65
$Q_5$	1700699,54	0,71	$Q_5$	3124701,54	1,15
$Q_6$	28993730,95	12,13	$Q_6$	4543545,46	1,67
			$Q_7$	137531467,01	50,65
			$Q_{\text{пот}}$	639075,83	0,25
Итого:	239151455,83	100	Итого:	271507997,09	100

«Невязка в балансе при подаче аммиака с температурой 27°C составляет» [13]:

$$271507997,09 - 239151455,83 = 32356541,26 \text{ кДж}$$

«Для ликвидации этой невязки применяется предварительный подогрев жидкого аммиака. При этом увеличивается приход и уменьшается расход тепла. Если энтальпия поступающего аммиака увеличивается на 1 кДж/кг, то с 72635,51 кг аммиака будет внесено 72635,51 кДж/ч тепла больше. Таким образом, невязка в балансе уменьшится на» [13]:

$$(72635,51 + 51712,86) = 124348,37 \text{ кДж/ч}$$

«Чтобы избежать невязки, энтальпия аммиака должна быть увеличена на  $32356541,26/124348,37 = 260,21$  кДж/кг, т. е. должна составлять  $23,1989 + 260,20 = 283,40$  кДж/кг. Такую энтальпию имеет аммиак с температурой 22°C. Следовательно, жидкий аммиак должен подаваться в реактор синтеза с температурой  $27 + 22^\circ\text{C} = 49^\circ\text{C}$ » [13].

Подогрев аммиака осуществляется паром  $15 * 10^5$  н/м<sup>2</sup>. Расход пара с учетом 7% потерь составит:

$$\frac{71100,43 * 260,21 * 1,07}{1953} = 10136,26 \text{ кг/ч}$$

где: 1953 – теплота парообразования при  $15 * 10^5$  н/м<sup>2</sup>.

### 3.3 Проверочный расчет тарельчатой части

«Для уменьшения продольного перемешивания реакционной смеси, применяют секционирование аппарата установкой массообменных перегородок.

Для данного аппарата согласно [12] выбираем ситчатые тарелки.

Таблица 7 -Характеристика ситчатых тарелок

Характеристика	Размер
Рабочее сечение тарелки	2,822
Диаметр отверстия	3 мм
Шаг между отверстиями	8 мм
Относительное свободное сечение тарелки	5,4%
Масса	120 кг
Общее количество тарелок	30

Ситчатые тарелки обеспечивают достаточно малый размер пузырьков по всей высоте колонны. Разрушают воздушные пробки, способствуют сохранению высокой величины площади контакта между фазами.

Плотность аммиака:  $\rho_{\text{NH}_3} = 910 \text{ кг/м}^3$ ;

Плотность углекислоты:  $\rho_{\text{CO}_2} = 1,98 \text{ кг/м}^3$ ;

Плотность карбамида:  $\rho_{\text{пл}} = 900 \text{ кг/м}^3$ ;

Диаметр аппарата  $D = 2500 \text{ мм}$ ;

Диаметр тарелок  $D = 2400 \text{ мм}$ ;

Скорость плава определим по формуле» [12]:

$$w_{\text{пл}} = c \sqrt{\frac{\rho_{\text{ж}}}{\rho_{\text{пл}}}} \quad (29)$$

где  $c = 0,05$ .

Подставим значения в формулу

$$w_{\text{пл}} = 0,05 \sqrt{\frac{910}{900}} = 0,05 \text{ м/с}$$

Площадь сегмента находим по формуле:

$$F_{\text{сегм}} = \frac{\pi D^2}{4} \cdot \frac{\alpha}{360} - \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot \sin \frac{\alpha}{2} \cdot \cos \frac{\alpha}{2} \quad (30)$$

где  $\alpha = 80^\circ$

Подставим значения в формулу

$$F_{\text{сегм}} = \frac{3,14 \cdot 2,4^2}{4} \cdot \frac{80}{360} - \left(\frac{2,4}{2}\right)^2 \cdot \sin \frac{80}{2} \cdot \cos \frac{80}{2} = 0,51 \text{ м}^2$$

Относительная площадь отверстий находится по формуле:

$$f = 0,905 \left( \frac{d_0}{t} \right)^2 \quad (31)$$

Подставим значения в формулу

$$f = 0,905 \left( \frac{0,004}{0,008} \right)^2 = 0,23$$

Полная площадь тарелки находится по формуле

$$F = \frac{\pi D^2}{4} - 2F_{\text{сегм}} \quad (32)$$

Подставим значения в формулу

$$F = \frac{3,14 \cdot 2,4^2}{4} - 2 \cdot 0,51 = 3,5 \text{ м}^2$$

Площадь отверстий тарелки определим по формуле

$$F_{\text{отв}} = F \cdot f \quad (33)$$

Подставим значения в формулу

$$F_{\text{отв}} = 3,5 \cdot 0,23 = 0,81 \text{ м}^2$$

Скорость течения реакционной массы через отверстия тарелки найдем по формуле.

$$w_0 = \frac{w_{\text{пл}} \pi D^2}{4F_{\text{отв}}} \quad (34)$$

Подставим значения в формулу

$$w_0 = \frac{0,05 \cdot 3,14 \cdot 2,4^2}{4 \cdot 0,81} = 0,28 \text{ м/с}$$

Гидравлическое сопротивление сухой тарелки определим по формуле

$$P_{\text{сух}} = \zeta \frac{\rho_{\text{пл}} \cdot w_0^2}{2} \quad (35)$$

Подставим значения в формулу

$$P_{\text{сух}} = 1,8 \frac{900 \cdot 0,28^2}{2} = 63,5 \text{ Па}$$

Найдем сопротивление, вызванное силами поверхностного натяжения.

$$P_{\sigma} = \frac{4\sigma}{d} \quad (36)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости (Н/м),  $\sigma = 70 \cdot 10^{-3}$  Н/м

Подставим значения в формулу

$$P_{\sigma} = \frac{4 \cdot 70 \cdot 10^{-3}}{0,004} = 70 \text{ Па}$$

Общее гидравлическое сопротивление определяется по формуле

$$P_{\text{Т}} = P_{\text{сух}} + P_{\sigma} \quad (37)$$

Подставим значения в формулу

$$P_T = 63,5 + 70 = 133,5\text{Па}$$

Общее гидравлическое сопротивление тарелок в колонне определяется по формуле:

$$P_{\text{общ}} = P_T \cdot n \quad (38)$$

Подставим значения в формулу

$$P_{\text{общ}} = 133,5 \cdot 10 = 1335\text{Па}$$

Общее гидравлическое сопротивление колонны пренебрежимо мало по сравнению с давлением реакционной смеси 19-20МПа.

Вывод по расчетной части:

Расчеты показали техническую применимость предложенных решений. В результате внедрения предложенной обвязки стриппера возможно получить на 3% больше карбамида и карбамата аммония чем в базовом варианте.

## Заключение

Карбамид является одним из наиболее значимых продуктов крупнотоннажной химии, ввиду широкого спектра применения и доступности сырья для его производства.

Все промышленно реализуемые технологии его производства построены на реализации прямого синтеза из аммиака и углекислого газа. Процесс производства характеризуется конверсией 60-80% и большим объемом рецикла непрореагировавшего сырья. Непрореагировавшее сырье выделяется в процессах стриппинга и дистилляции и смешиваются со свежими компонентами для возврата в производственный процесс. Стадии синтеза и дистилляции взаимосвязаны. Совершенствование процессов выделения непрореагировавших компонентов может привести к увеличению производительности стадии синтеза за счет использования дополнительного сырья.

Предлагаемый в работе малозатратный способ оптимизации процесса позволяет оптимизировать потоки существующей технологической схемы синтеза при помощи обвязки стриппера дополнительными эжекторами и добиться роста производительности агрегата и снижения энергозатрат, за счет организации рецикла газового потока, проходящего через стриппер, и разгрузки вертикального конденсатора по газовой части. Производительность колонны синтеза повышается на 3%, нагрузка на конденсатор по газу сокращается в 1,35 раза, также сокращается потребление пара.

Расчет материального баланса показывает рост массового расхода карбамида с 47910 до 49188 кг/ч, карбамата аммония с 26692 до 27405 кг/ч. Расчет общего гидравлического сопротивления колонны синтеза позволяет сделать вывод о возможности применения предложенного технического решения.



## Список используемых источников

1. Анализ рынка карбамида в России, 2023 г. с. – 120.
2. Атрощенко В. И. и др. Курс технологии связанного азота. Под ред. чл.-корр. АН УССР Атрощенко В. И. Изд. 2-е, пер. и доп. Инд. 3-14-3.
3. Васильев А. М. Использование избыточной энергии электростанций для выработки химических продуктов в интересах АПК //Мелиорация и гидротехника. – 2012. – №. 4. – С. 219-229.
4. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей/2-е изд., доп. и перераб. - М.: Наука, 1972. - 721 с.
5. Вукалович М. П., Алтунин В. В., Тимошенко Н. И. Термодинамические свойства двуокиси углерода при температуре 0-1000° С и давления до 100 бар. – 1963.
6. Гаврилюк А. Н., Дормешкин О. Б. Технология связанного азота и азотных удобрений. Минск: Белорусский государственный технологический университет (БГТУ), 2018. — 162 с. — ISBN: 978-985-530-704-5.
7. Горохова Н. С. Синтез карбоната аммония в учебной лаборатории //Вестник современных исследований. – 2018. – №. 12.1. – С. 329-331.
8. ГОСТ 2081-2010 Карбамид. Технические условия.
9. Гофман М. С. и др. Способ получения кальцинированной соды. – 1997.
10. Дыбина П. В., Соловьева А. С. Вишняк Ю. И. Расчеты по технологии неорганических веществ. Под редакцией докт. техн. наук проф. П. В. Дыбиной. Изд. «Высшая школа» М.: - 1967 г., с. 115 – 149.
11. Дытнерский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. Изд. 2-е. В 2-х кн. Часть 2. Массообменные процессы и аппараты. М.: Химия, 1995.-368 с.: ил. ISBN 5 – 7245 – 1007 – 3.
12. Зотов А. Т. Мочевина [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://bookre.org/reader?file=486226>.

13. Казаровец Н. В. и др. Производственные технологии заготовки и использования кормов. – 2009.

14. Каримова Д. В., Кирсанов Ю. Г. Производство карбамида как объект бережливой технологии //Весенние дни науки ВШЭМ. – 2019. – С. 133-135.

15. Матыгулина А. М. К вопросу о химическом способе разрыхления в мучных кондитерских изделиях //инновации в пищевой биотехнологии. – 2019. – С. 52-53.

16. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Учебное пособие для вузов/Под ред. чл.-корр. АН СССР П. Г. Романкова. – 10-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – 576 с., ил.

17. Патент № 2429228С1 Российская Федерация, МПК С07С 273/04 (2006.1), В01J 12/00 (2006.1), В01J 8/00 (2006.1). Установка и способ получения карбамида : № 2009148403/04 : заявл. 24.12.2009 : опубл. 20.09.2011/ Сергеев Ю. А., Андержанов Р. В., Воробьев А. А., Солдатов А. В., Головоин Ю. А., Шнепп Ю. Б., Прокопьев А. А., Костин О. Н., Кузнецов Н. М., Есин И. В.

18. Патент № 2256495С1 Российская Федерация, МПК В01J 10/00 (2006.1), В01F 19/26 (2006.1). Колонна синтеза карбамида : № 2004120638/15 : заявл. 06.07.2004 : опубл. 20.07.2005/ Иванов А. А., Сергеев Ю. А., Андержанов Р. В., Кузнецов Н. М., Прокопьев А. А., Солдатов А. В., Потапов В. В.

19. Патент № 2173212С1 Российская Федерация, МПК, В01J 10/00 (2006.1), В01J 19/00 (2006.1), С07С 273/04 (2006.1). Колонна синтеза карбамида : № 200104133/12 : заявл. 15.02.2001 : опубл. 10.09.2001/ Зуев А. А., Воробьев В. С., Воробьев Ф. П., Андросов Д. И., Глашкин А. И., Ершов А. К.

20. Патент № 2474561С1 Российская Федерация, МПК С05С 1/00 (2006.1). Способ получения дополнительного азотного удобрения при

производстве карбамида по способу «Стамикарбон» (варианты) : № 2011135558/13 : заявл. 25.08.20011 : опубл. 10.02.2013/ Чугунов А. А., Макаров О. В.

21. Патент № 2720083С2 Российская Федерация, МПК С07С 273/04 (2006.1), В01J 19/00 (2006.1), В01J 19/18 (2006.1), В01J 19/20 (2006.1). Реактор-конденсатор для синтеза мочевины : № 2018110412 : заявл. 20.07.2016 : опубл. 24.04.2020/ Руньоне Лука.

22. Патент № 2696384С2 Российская Федерация МПК В01J 10/00 (2006.1), В01J 19/24 (2006.1), В01J 4/20 (2006.1). Реактор и способ синтеза мочевины : № 20171346693 : заявл. 01.04.2016 : опубл. 01.08.2019/ Авальяно У., Чиккинелли С., Карлесси Л.

23. Патент № 2300416С2 Российская Федерация, МПК, В01J 10/00 (2006.1), В01J 19/00 (2006.1), С07С 273/04 (2006.1). Способ синтеза карбамида и колонна для его осуществления : № 2004136385/15 : заявл. 15.12.2004 : опубл. 10.06.2007/ Иванов Ю. А., Кожевников А. О.

24. Рамм В. М. Абсорбция газов. Издание второе, переработанное и дополненное //М.: Химия. – 1976.

25. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. - Л.: Химия, 1977. - С. 53.

26. Теплофизические свойства аммиака. Голубев И. Ф., Кияшова В. П., Перельштейн И. И., Парушин Е. Б. М. Издательство стандартов, 1978, 264 с.

27. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений: Курс лекций. - Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2007. - 237 с.

28. Патент № 20160386230 США, МПК С08С 283/16, В01 2/00, В01D 53/83, В01D 53/58, В01D L/00. Процесс гранулирования мочевины с очищающей системой : № 15/260,018 : заявл. 08.09.2016 : опубликовано 29.08.2018 / Matthias Potthoff, Harald Franzrahe, Luc Albert Vanmarcke, заявитель Uhde Fertilizer Tech BV– 10 с.: ил. — Текст : непосредственный.

29. Патент № 20180312818 США, МПК В01J 2 / 003, С08С 283 / 16. Процесс производства мочевины с кислотной очисткой : № 15/526,190 : заявл. 31.08.2015 : опубликовано 02.11.2018 / Andrea Scotto, Paolo Bertini, заявитель Casale SA – 13 с. : ил. — Текст : непосредственный.

30. Патент № 8466315В2 США, МПК В01D 53/58, В01. I./00, С08С 283/00. Процесс гранулирования мочевины с кислотной очищающей системой и последующая интеграция аммониевой соли в гранулы мочевины : № 12/998,833 : заявл. 06.11.2009 : опубликовано 18.0.2013 / Paul Niehues, Harald Franzrahe, Matthias Potthoff, Roland Monstrey, заявитель Uhde Fertilizer Tech BV – 8 с. : ил. — Текст : непосредственный.

31. Патент № 2980438А1 Канада, МПК В01D48/10. Удаление пыли в отделении грануляции : № 2980438А : заявл. 18.12.2015 : опубликовано 23.06.2016 / Cain Christopher DOHERTY, Aloysius Mechteldis Emmanuel SCHOENMAKERS, заявитель Stamicarbon BV – 40 с. : ил. — Текст : непосредственный.

32. Патент № RU2606126 С2 Российская Федерация, МПК С08С 283/04, С04С 283/16. Тарелка реактора для получения мочевины, реактор и способ получения мочевины : № 2014104814 : заявл. 04.08.2012 : опубликовано 10.01.2012 / КАРЛЕССИ Лино, АВАЛЪЯНО Уго, заявитель САИПЕМ С.п.А – 14 с. : ил. — Текст : непосредственный.

33. Патент № US 9,192,902 В2 США. Urea reactor tray, reactor, and production process : № 20484963.3 : заявл. 03.08.2010 : опубликовано 25.06.2014/ Ugo Avagliano, Lino Carlessi, Dalmine; заявитель United States Patent. – 2014. – 11 с. : ил. — Текст : непосредственный.

34. Расчеты по технологии неорганических веществ. Учебное пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. Под редакцией проф. М.Е. Позина. Л., Химия, 1988. – 496 с.

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

36.Солдатов А.В., Шестаков Н.А. Строительство агрегата карбамида с использованием существующего резервного оборудования. [Электронный ресурс]. – URL: <https://niik.ru/press-center/publications/%D0%A1%D0%BE%D0%BB%D0%B4%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%B2.pdf> (дата обращения 30.06.2022).

37.Inoue Shigeru, Kanai Kazumichi, Otsuka Eiji Equilibrium of Urea Synthesis. II. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.journal.csj.jp/doi/abs/10.1246/bcsj.45.1616> (дата обращения: 15.06.2022).

38.Khalid T. Alkusayer (Inventor) Andrew Ollerhead Advised by Professor Stephen J. Kmiotek Ammonia Synthesis for Fertilizer Production [Электронный ресурс]. – URL: [https://web.wpi.edu/Pubs/E-project/Available/E-project-102815-141044/unrestricted/MQP\\_Final\\_Paper\\_-\\_Andrew\\_Ollerhead.pdf](https://web.wpi.edu/Pubs/E-project/Available/E-project-102815-141044/unrestricted/MQP_Final_Paper_-_Andrew_Ollerhead.pdf) (дата обращения: 10.06.2022).

39.Lino Carlessi Alessandro Gianazza Process for the synthesis of urea comprising a passivation stream at the stripper bottom [Электронный ресурс]. – URL: <https://patents.google.com/patent/US20150025283> (дата обращения: 10.06.2022).

40.Prem Baboo Urea plant energy saving by selection of liner material and inernals [Электронный ресурс]. – URL: [https://www.researchgate.net/publication/345989868\\_urea\\_plant\\_energy\\_saving\\_by\\_selection\\_of\\_liner\\_material\\_and\\_inernals](https://www.researchgate.net/publication/345989868_urea_plant_energy_saving_by_selection_of_liner_material_and_inernals) (дата обращения: 15.06.2022).

41.Stefan Schlüter, Christian Geitner Simulation of Methanol and Urea Production from Catalytic Conversion of Steel Mill Gases [Электронный ресурс].–URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cite.202000068> (дата обращения: 18.06.2022).