

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

Институт химии и инженерной экологии
(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»
(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология
(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ
(направленность (профиль)/ специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему Модернизация установки адсорбционно-десорбционного цикла
диоксида углерода в производстве аммиака

Студент	<u>М. Ю. Николев</u> (И.О. Фамилия)	_____
Руководитель	<u>к.х.н., доцент О.С.Авдякова</u> (И.О. Фамилия)	_____
Консультанты	<u>Инженер ООО «СНХ-инженеринг» Ю.В. Чариков</u> (И.О. Фамилия)	_____

Допустить к защите

Заведующий кафедрой : д.х.н., профессор Г.И. Остапенко _____
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)

« _____ » _____ 2018 г.

Тольятти 2018

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 63 страниц, 8 рисунков, 13 таблиц, использовано 40 источников, 5 л. графического материала.

АММИАК, АБСОРБЕР, РЕГЕНЕРАТОР, НАСАДОЧНАЯ КОЛОННА, ВИХРЕВОЕ КОНТАКТНОЕ УСТРОЙСТВО, АЗОТНО-ВОДОРОДНАЯ СМЕСЬ.

Для анализа был выбран крупнотоннажный агрегат цеха 01А производства жидкого аммиака ПАО «ТоАЗ».

Цель работы – замена имеющихся аппаратов для наращивание пропускной способности по газу и уменьшению себестоимости продукции.

Графическая часть выполнена на 5 листах и включает технологическую схему отделения очистки конвертированного газа от двуокиси углерода до и после модернизации, вихревое контактное устройство.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процессов производства аммиак и, в частности, процесс очистки газа горячим раствором поташа. Определены главные недочёты имеющейся системы очистки газа, которые требует модернизации.

В работе предложена модернизация аппаратов абсорбционно-десорбционного цикла.

Выполнены расчеты материальных и тепловых балансов аппаратов и процессов производства.

Содержание

Введение.....	4
1. Теоретическая часть.....	5
1.1 Литературный обзор.....	5
1.2 Физико-химическая основа процесса.....	9
1.3 Модернизация аппаратов отделения очистки.....	18
2. Техническая часть.....	21
2.1 Характеристика сырья и готовой продукции.....	21
2.2 Описание технологической схемы.....	27
3. Расчётная часть.....	30
3.1 Материальный баланс абсорбера.....	30
3.2 Энергетический баланс производства аммиака.....	37
3.3 Технологический расчёт насадочной колонны.....	41
3.4 Технологический расчёт вихревого абсорбера.....	46
3.5 Технологический расчёт вихревого регенератора.....	48
4. Аналитический контроль производства.....	52
5. Безопасность и экологичность производства.....	56
Заключение.....	60
Список используемых источников.....	61

Введение

В реальных условиях базовым промежуточным источником для образования разнообразных азотсодержащих веществ является аммиак, а его синтез из азота и водорода - основным крупномасштабным способом производства этого вещества.

На производственной площадке ПАО «ТольяттиАзот» применяется производственная схема абсорбционно-десорбционного цикла двуокиси углерода, подготовленная американской фирмой «Chemico». В связи с повышением производительности и изменении стандартов качества по выбросам, технология претерпела ряд изменений.

Для улучшения качества работы основных и газоочистных аппаратов нужна разработка и внедрение инновационных многостадийных аппаратов с насыщенной сольватацией фаз. Для абсорбции двуокиси углерода самым передовым является применение контактовых аппаратов с закрученным потоком фаз. Таким образом увеличивается уровень абсорбции газов, сепарация газо-жидкостного потока увеличивается, снижается абляция жидкой среды.

В действующей технологии очистка конверторного газа происходит в насадочных колоннах – абсорбере и регенераторе. Данные аппараты не создают условий для полной ликвидации выбросов газо-жидкостной среды, а чистая двуокись углерода, образующаяся в регенераторе, проходит особую сертификацию, потому как она является пищевым сырьем и используется в производстве карбамида и жидкой углекислоты.

В данной работе рассчитаны и предложены для внедрения вихревые контактные устройства.

1. Теоретическая часть

1.1 Литературный обзор

Характеристика кислых компонентов природных газов.

Природный газ, содержащий диоксид углерода и сероводород называют сырым газом.

При большом насыщении газа двуокисью углерода возрастает температура гидратообразования газа и снижается показатель сжимаемости.

Наличие СО приводит к образованию коррозии в трубах и аппаратах поэтому перед подачей в магистральный газопровод газы подвергаются очистке от сернистых соединений.

В процессе конверсии, входящая в состав, газа двуокись углерода – это балласт, снижающий как теплопроводность газа, так и продуктивность трубопровода. В настоящее время в связи с изменением технологической схемы переработки очищенного газа введены нормы по содержанию двуокиси углерода в газе ($\leq 0,02$ % об.).

Процесс очистки газа подразделяется на:

Хемосорбционный процесс – поглощение двуокиси углерода и сероводорода абсорбентом. основанные на химическом взаимодействии сероводорода и диоксида углерода с активной частью абсорбента. Растворы щёлочи и аминов самые часто встречающиеся вещества для данного процесса.

Абсорбционный процесс – удаление с помощью жидких абсорбентов примесей H_2S , CO_2 , органических соединений серы и других соединений из природного газа.

Комбинированный процесс – использует все преимущества отдельных технологий и в то же время нивелирует их недостатки. Отходящие газы не представляют в проектируемых условиях разовой или долговременной большой экологической опасности.

Окислительный процесс – преобразование абсорбированного сероводорода в серу.

Адсорбционный процесс – используется для получения максимально малой насыщенности, в природном газе, сернистых соединений.

В процессе абсорбции газа от кислых составляющих используются жидкосной процесс и адсорбционную чистку.

Метод очистки газовой смеси избирают в зависимости от следующих факторов: состав сырого газа, отрасль использования сырьевого газа, какой марки поглотитель применяется. Наряду с этими самым важным фактором является насыщенность сероводородом, двуокисью углерода и сераорганических соединений.

Главные затруднения при эксплуатации установок по очистке газа.

Основной задачей при эксплуатации установки для очистки природного газа от кислых составляющих это качественная и безостановочная работа всех узлов и аппаратов. Так как в азотной промышленности, фактически не существует возможности накопления продукции при аварийной остановке агрегата, поэтому сернистые соединения направляют на сжигание в факельную установку. Данный метод влечёт за собой загрязнение окружающей среды и потере основного вещества. Поэтому безаварийности уделяется особое внимание.

Эффективность работы агрегата понижается при следующих условиях разрушения щёлочи из-за побочных реакций и термического разложения; коррозия оборудования и трубопроводов; вспенивание в системах очистки газа.

Для уменьшения потерь абсорбентов рекомендуется:

- поддерживать температуру регенерации насыщенного абсорбента не выше 119°C;
- применять эффективные системы очистки раствора от механических примесей;
- не допускать вспенивания раствора амина.

Потеря абсорбента – основной коэффициент работы установки по очистке газа, так как траты на закупку абсорбента являются существенной частью трат при эксплуатации. Потери зависят от конструкции оборудования, состава газа. Для различных установок 150-200 гр. на 1000 м³ газа. Унос зависит от упругости паров вещества при температуре абсорбции и от эффективности сепарационного оборудования (механический унос в виде капель).

Коррозия оборудования зависит от многих факторов:

- концентрации кислых газов и их соотношения;
- степени насыщения щёлочи;
- концентрации щелочи;
- температуры;
- нагрева поглотительного раствора .

Сам раствор не вызывает коррозии углеродистых сталей. Основная причина коррозии – кислый газ. Диоксид углерода в присутствии воды действует как угольная кислота, образуя бикарбонаты и карбонаты. Скорость коррозии увеличивается с повышением температуры, концентрации кислых составляющих и объёма воды в системе, а также если в составе присутствуют продукты, побочных, реакций окисления и разложения аминов, минеральных солей и т.д.

На быстроту распространения коррозии влияет так же материал, из которого выполнено, оборудование и качество производства. Коррозии

меньше всего поддаются легированные стали, поэтому участки агрегата, на которых может развиваться коррозия должны быть изготовлены из легированной стали, (скорость коррозии возрастет с повышением температуры и диоксида углерода в растворе поэтому при повышении их содержания в растворе необходимо увеличить количество раствора, подаваемого на фильтрацию).

Применение ингибиторов коррозии позволяет поднять концентрацию и степень насыщения амина, уменьшить коррозию. На ПАО «ТольяттиАзот» для этой цели используют V_2O_5 .

Борьба с пенообразованием.

Вспенивание горячих растворов поташа – одна из важных проблем эксплуатационных установок газа. Вспенивание происходит чаще всего в абсорбере и проявляется в резком скачке сопротивления в аппарате, повышения уровня жидкости в сепараторе очищенного газа. В результате вспенивания технико-экономические показатели установок ухудшаются. Прежде всего, происходит большая потеря щёлочи, снижается производительность установки по газу, ухудшается качество газа.

Основная причина вспенивания – это примеси, попадающие в абсорбер: углеводородный конденсат, пластовая вода, песок, сульфиды металлов, большое количество ингибиторов коррозии, различные ПАВ.

Эксперименты показали, что основной причиной пенообразования является остаток ингибитора коррозии и частично сульфидные соединения. Ингибиторы вызывают пенообразование раствора поташа при их концентрации в пене 0,01 %(масс). Высота слоя пены увеличивается с повышением концентрации ингибитора в растворе. Установлено, что стабильная концентрация при температуре 119°C и концентрации 0,1-5% (масс.) не вызывают вспенивания.

Последствия вспенивания абсорбента и приводят к тому, что производительность установок снижается на 40% и выше.

Существует несколько методов уменьшения пенообразования:

уменьшение ПАВ с сырым газом или раствором поташа и удаление их;

- использование пеногасителей;
- периодическая промывка и очистка аппарата от шлака;
- подача регенерированного раствора на 2-5°C должна превышать температуру выходящего из абсорбера газа для предотвращения углеводородного сжижения.

Раствор антивспенивателя может подаваться в систему регулярно небольшими дозами или разово при повышении перепада. Преимущественно используют второй вариант, так как избыток пеногасителя может привести к тому, что пена получит более устойчивое состояние.

Действующие абсорбционные установки не всегда удовлетворяют все возрастающим потребностям практики по степени очистки синтез газа и технико-экономическим показателям.

Совершенствование процессов абсорбции CO_2 возможно как на пути поиска и создания новых эффективных абсорбентов и их композиций, оптимизации технологических схем, а также модернизации контактных устройств массообменных аппаратов.

Первоначально для абсорбции CO_2 использовались различные конструкции тарелок и насыпных насадок. В последние годы наблюдается повышенный интерес к применению регулярных насадок. Известно, что при абсорбции CO_2 массоперенос лимитируется сопротивлением в жидкой фазе, что предопределяет особенности выбора контактных устройств. Применение тарелок обеспечивает достаточно высокую эффективность массопереноса за счет повышенной задержки жидкости на полотне и высоких скоростей газа, позволяющих иметь при барботаже развитую межфазную поверхность контакта. Однако абсорберы с тарелками имеют повышенное гидравлическое сопротивление.

В насадочных абсорберах максимальная эффективность процесса достигается в режиме подвисяния жидкости потоком газа. В отличие от тарелок гидравлическое сопротивление насадок значительно ниже. В колоннах большого диаметра с насадками практически всегда возникает эффект «пристеночного» течения жидкости и неравномерного распределения потоков по сечению аппарата, что приводит к каналобразованию и резко снижает эффективность работы абсорбера. В последние годы в процессе абсорбции CO_2 стали использоваться более совершенные регулярные насадки. Развитая геометрическая поверхность насадок и совершенные конструкции распределителей жидкости позволили увеличить пропускную способность и значительно снизить размеры аппаратов, но исключить при этом пристеночный эффект не удается.

Унос абсорбентов с газовой фазой не только влечет за собой потерю дорогостоящих растворителей, но и негативно сказывается на последующей переработке очищенного газа. Следует отметить, что эффективность сепарации даже на уровне 98-99% не всегда удовлетворяет потребителя. Во многих случаях ее необходимо повысить до 99.95-99.99% .

1.2 Физико-химические основы процесса

Принцип энерго-технологической схемы состоит в взаимосвязи между физико-химическими и энергетическими процессами, между аппаратами технологических и энергетических стадий, благодаря чему происходит высокая утилизация низкопотенциального и высокопотенциального тепла, технологические процессы проходят с высокой скоростью. В производстве аммиака на ОАО «ТольяттиАзот» применена энерго-технологическая схема с паровым циклом, позволяющая агрегату работать автономно.

Высокопотенциальная теплота дымовых газов применяется для ведения эндотермического процесса конверсии метана, идущего при больших температурах в трубочных печах.

Кинетика реакции поглощения диоксида углерода.

Абсорбция диоксида углерода эссенциями щелочных карбонатов и аминов имеет первостепенное значение в промышленности, например используется в выделении водорода из аммиачно-воздушной смеси.

В промышленности для абсорбции CO_2 применяют раствор поташа, более удобный, чем раствор соды, вследствие более высокой растворимости бикарбоната калия, позволяющий применять реагент более высокой концентрации. Отчасти карбонизированная эссенция поташа состоит из ионов карбоната и бикарбоната, при этом концентрация OH^- выражается соотношением:

$$OH^- \frac{K_w}{K_2} \frac{CO_3^{2-}}{HCO_3^-}$$

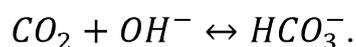
$$CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^- + OH^-.$$

Данная реакция может рассматриваться как мгновенная, так, что концентрация OH^- всегда находится в равновесии с CO_3^{2-} и HCO_3^-

Концентрация свободной CO_2 при наличии равновесия в растворе выражается уравнением:

$$[CO_2] = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{[HCO_3^-]^2}{CO_3^{2-}}.$$

Определяющей прямой реакцией идущей в растворах при $pH > 10$, становится реакция связи CO_2 и OH^- . Реакция может быть, как прямой, так и обратной:



При балансировке скорость протекания прямой реакции соответствует скорости протекания обратной реакции, то есть:

$$r_{\gamma} = k_{OH} \cdot CO_2 \cdot OH^{-} .$$

Отсюда

$$\frac{K_1}{K_w} = \frac{HCO_3^{-}}{CO_3^{2-} \cdot OH^{-} e}$$

В результате:

$$\frac{K_1}{K_w} = \frac{HCO_3^{-}}{r_{\gamma} k_{OH} e}$$

$$r_{\gamma} = k_{OH} \cdot \frac{K_w}{K_1} \cdot HCO_3^{-}$$

В общем виде реакция обладает первый порядок по HCO_3^{-} а скорость реакции протекающая в прямом направлении и имеющая недостаток в равновесии выражается:

$$r = k_{OH} \cdot CO_2 \cdot OH^{-} - \frac{K_w}{K_1} HCO_3^{-} ,$$

$$r = k_{OH} \cdot OH^{-} \cdot CO_2 \cdot - \frac{K_w}{K_1} HCO_3^{-} ,$$

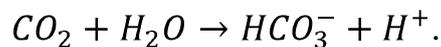
$$r = k_{OH} \cdot OH^{-} \cdot CO_2 - CO_2 e .$$

где $CO_2 e$ - концентрация CO_2 , которая была бы при равновесии с локальными концентрациями HCO_3^{-} и CO_3^{2-} :

$$CO_2 e = \frac{k_w HCO_3^{-}}{K_1 OH^{-}} ,$$

$$CO_2 e = \frac{k_2 HCO_3^{-}^2}{K_1 CO_3^{2-}} .$$

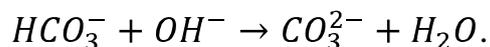
При абсорбции CO_2 водными щелочными растворами может протекать реакция:



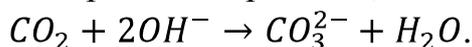
Реакция имеет второй порядок, т.е. её скорость пропорциональна насыщенности и CO_2 , и OH^{-} , при этом постоянная её скорости при 20°C и при неограниченной репульсации составляет, приблизительно, 6000 л/(моль·сек). Реакция - первого порядка с постоянной скорости при 20°C примерно 0,02 сек⁻¹. Отсюда следует что, когда в растворе концентрация ионов водного остатка (т.е. H_2O без водорода) превышает 10^{-4} (значение pH>10), реакция связи диоксида углерода будет превышать 0,6 сек⁻¹, таким образом превышение скорости реакции взаимодействия будет выше в 30 раз.

Но, есть возможность ускорить реакцию каталитически, что приведёт к её ускорению.

В растворах гидроокисей щелочных металлов, K_2CO_3 сразу же следует реакция:



Тогда, итоговое уравнение реакции процесса, можно, записать так:



Это реакция второго порядка между диоксидом углерода и OH^- со стехиометрическим коэффициентом, обозначающим число ионов OH^- , вступающих в реакцию с одной молекулой CO_2 , равной 2. Так как два моля K_2CO_3 , изначально находились в растворе, поглощается < 1 моля CO_2 , реакция является прямой [2].

Разные соли, если даже они являются одним ионным типом, воздействуют на скорость реакции в разной степени, но все равно ускоряют химическое сольватацию.

Если реакция, в которой присутствует растворенный газ, протекает медленно, то скорость перехода непрореагировавшего газа из пленки в массу жидкости идентична скорости его диффузии в пленку от поверхности жидкости. Концентрация A в пленке обозначается прямой линией (пунктирная прямая BC на рисунке 1.1). Когда реакция протекает быстро, количество поглощённого газа, про реагирующего в пленке, сравнимо с тем, что перенесённая в непрореагировавшем виде в массу жидкости, концентрация образует другой вид, в котором градиент насыщенности у поверхности (касательная BB' на рисунке 1.1) больше, чем у внутренней границы пленки (касательная CC'). Отношение скорости поглощения к скорости переноса непрореагировавшего газа в массу жидкости соответствует отношению наклонов прямых BB' и CC' . Коэффициент ускорения — это показатель того, во сколько раз реакция повышает скорость поглощения в сравнении с физическим процессом, подразумевает отношение наклонов прямых BB' и BC . По изменениям на рисунке можно сделать вывод, что в случае если реакция в большой степени воздействует на скорость поглощения (т.е. значение ускорения абсорбции на много выше единицы), то наиболее значительная часть поглощенного газа вступит в химическое взаимодействие на поверхности пленки, таким образом скорость реакции перемещённого R' непрореагировавшего газа в растворе, будет, на много меньше скорости поглощения R .

При константе не вступившего в реакцию газа, присутствующим в большей части жидкости, равному объёму вещества, вступившего в реакцию в массе и уносимого жидкостью. Для реакции первого порядка при $A_1 = 0$.

Объем основной массы жидкости, соответствующий единице поверхности равен $\frac{1}{\alpha' - \delta} \approx \frac{1}{\alpha'}$. При таких условиях существенной особенностью таких реакций является то, что насыщенность не вступившего в реакцию газа в общей массе жидкости очень мала или фактически не отличается от равновесной (применительно к необратимым или обратимым реакциям).

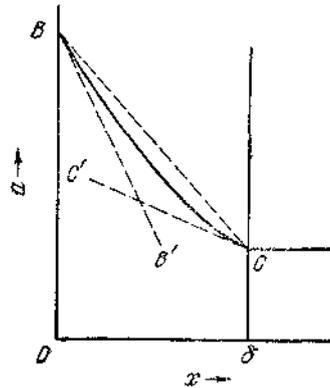


Рисунок 1.1 - Влияние химической реакции на профиль концентрации в диффузионной пленке

Данная закономерность объясняется тем, что концентрация OH^- увеличивает скорость реакции, но до определенного значения, когда концентрация OH^- будет не ниже 10^4 . При использовании карбоната калия концентрация будет составлять 10^8 , тогда количество OH^- групп будет значительно превышать количество молекул CO_2 и реакция не будет зависеть от концентрации OH^- групп.

Зависимость скорости реакции от давления.

При условии что, давление двуокиси углерода вступившей в реакцию с раствором гидроокиси металлической щёлочи, частично равно атмосферному, то, в ходе реакции, по причине уменьшения концентрации слоя иона OH^- прилегающего к поверхности, условие псевдопервого порядка реакции диоксида углерода в растворе не выполняется. Ниже на рисунках 1.2 и 1.3 приведены графики зависимости растворимости абсорбера и регенератора при температуре рабочего процесса $70^\circ C$.

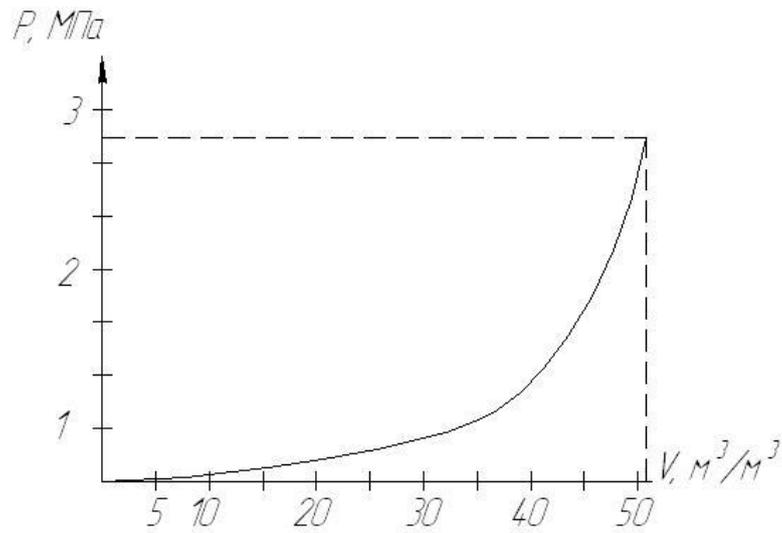


Рисунок 1.2 – Влияние давления на растворимость углекислого газа в абсорбере при температуре 70°C

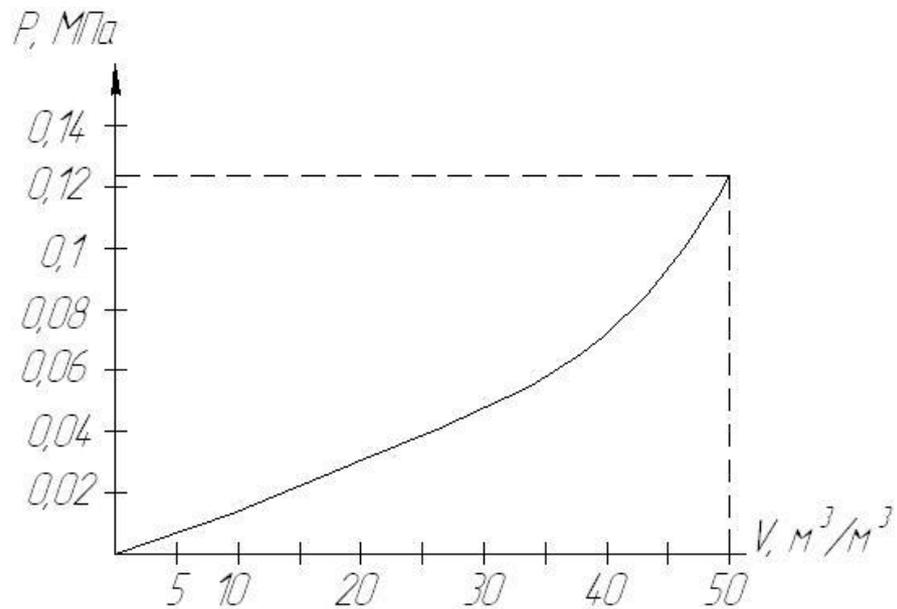


Рисунок 1.3 – Влияние давления на растворимость углекислого газа в регенераторе при температуре 70°C

При анализе рисунков 1.2 и 1.3 видно, что степень абсорбции увеличивается с ростом давления. Оптимальными параметрами процесса абсорбции является давление 2,4 МПа, при таком давлении поглощающая способность раствора наилучшая. При рассмотрении зависимости давления на процесс десорбции можно сказать, что тот же объем углекислого газа из раствора карбоната калия будет выделяться при давлениях в десятки раз меньше чем процесс регенерации, оптимальное давление близко к атмосферному и составляет 0,17 МПа [4].

Зависимость скорости реакции от температуры.

Поглощение углекислого газа поташным раствором проходит по реакции первого порядка. Условие для реакции первого порядка:

$$\overline{M'} \ll E_i$$

где E_i - коэффициент ускорения абсорбции, показывает во сколько раз химическая реакция повышает скорость поглощения определяется по формуле:

$$E_i = 1 + \frac{B_0}{z \cdot A^*}$$

Где B_0 - первоначальная концентрация реагента в основной массе жидкости, моль/дм³

A^* - концентрация растворенного углекислого газа у поверхности жидкости, моль/дм³

z - число молей реагента, взаимодействующих с одним молем растворенного газа.

$$E_i = 1 + \frac{10^{-3}}{2 \cdot 3 \cdot 10^{-5}} = 17,7,$$

$$\overline{M'} = \frac{0,785 \cdot k_2 \cdot B_0 \cdot t}{1},$$

$$\overline{M'} = \frac{0,785 \cdot 10^4 \cdot 1t}{1} = 88 \bar{t},$$

$$\bar{t} \ll \frac{17,7}{88} = 0,12.$$

Таким образом, $t = 10^{-4}$ с и реакцию можно рассматривать, как реакцию псевдопервого порядка. По графику рисунка 1.4 определим, $E_i=17,7$, что $\overline{M}=5,3$. Это дает:

$$88 \bar{t} < 53 \rightarrow t < 3,6 \cdot 10^{-3}.$$

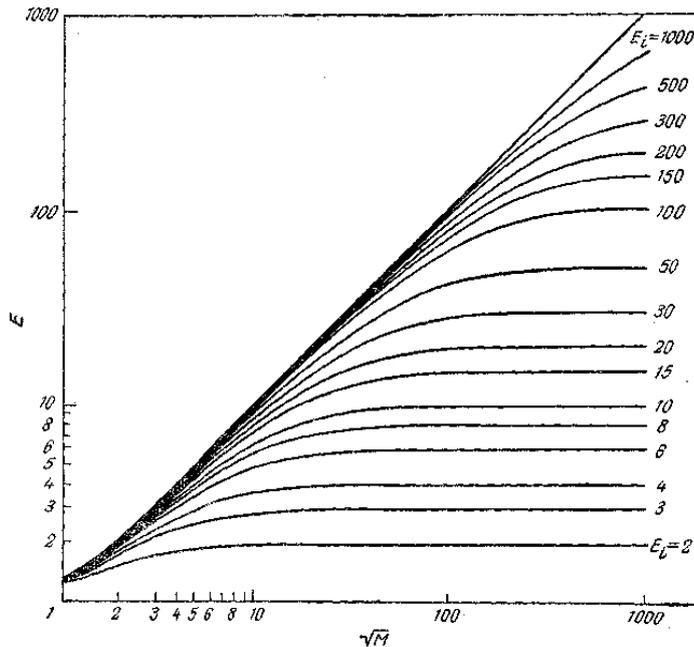


Рисунок 1.4 - Показатели ускорения для реакции второго порядка по отношению к статичной или к смешанной жидкости

Повышение температуры у поверхности для времени реакции \overline{t} выражается уравнением, при условии $V_R = V_A = 2 \frac{k t}{\pi}$:

$$\frac{\rho_c T_A}{H_A A^*} \frac{\overline{y}}{D_A} = \frac{\rho_c T_R}{H_R A^*} \frac{\overline{y}}{D_A} = 2 \frac{\overline{100}}{\pi}$$

Отсюда

$$T^* = T_A + T_R = \frac{1500 + 4760 \cdot 3 \cdot 10^{-5}}{1,46 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{1,46 \cdot 10^{-5}} \cdot 11,3 = 0,21^\circ\text{C}.$$

Такое изменение температуры не отразится на ходе процесса. Таким образом, температура не имеет первостепенного влияния на ход процесса абсорбции углекислого газа.

Применение катализаторов.

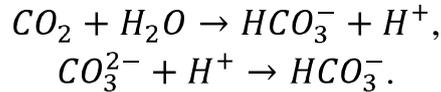
С помощью катализаторов можно увеличить скорость реакции между диоксидом углерода и водой. Не считая карбоангидразы - энзима, самыми эффективными катализаторами могут быть анионы слабых кислот. Быстрота реакции с использованием катализатора составляет:

$$V = k_c CO_2 \text{ cat},$$

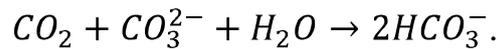
где k_c - константа, характерная для данного катализатора и зависящая от температуры;

cat - концентрация каталитической добавки.

Реакция первого порядка. В присутствии молекулы или же иона, вступившем в реакцию с ионом водорода, сформировавшимся в ходе реакции, гидратация с применением катализатора будет протекать столько времени, сколько будет необходимо для достижения равновесия. В присутствии ионов карбоната формируются реакции:

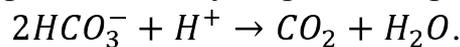


В общем виде реакция будет выглядеть так:



Скорость общей реакции (1.23), соответственно, пропорциональна CO_2 и не зависит от CO_3^{2-} .

Широко применяемый в промышленности ион арсенита AsO_3^{3-} - катализатор, это вещество смешивают с раствором K_2CO_3 , применяемого для абсорбции диоксида углерода, в виде K_3AsO_4 или As_2O_3 . постоянная скорости k_c для арсенита составляет примерно 5000 л/(моль·сек) при 25°C, а энергия активизации - около 5700 кал/моль. Из этого следует, что роль катализатора выполняет только анион. Отсюда следует что, только анион характеризуется ускорительным влиянием, а не распавшаяся ортомышьяковая кислота, а значение постоянной $k_c \text{ cat}$ быстроты реакции первого порядка, при уменьшении рН до показателя не полного подавления распада, будет снижаться. Так может происходить в карбонат-бикарбонатных растворах при нормальных температурах. Но, в промышленных условиях поглощение двуокиси углерода растворами K_2CO_3 проводят при температуре свыше 100°C. При этих условиях постоянная диссоциации, очень велика, для того чтобы обеспечить практически полную ионизацию арсенита на всех участках абсорбционного аппарата. На равне с другими катализаторами, арсенит тоже ускоряет и обратную реакцию:



Эта реакция проходит при десорбции диоксида углерода из эссенции и экономически имеет огромное значение, как и прямая. Быстрота катализированной реакции записывается уравнением:

$$r = k_c \text{ cat} \cdot CO_2 - r_\gamma,$$

где r_γ - скорость обратной реакции. При равновесии уравнение имеет вид:

$$k_c \text{ cat} \cdot CO_2 = r_\gamma.$$

Гидрогенизация двуокиси углерода с применением катализатора служит соответствующей для экспериментального анализа реакцией поглощения, так как является реакцией первого порядка, а постоянная скорости может быть изменена в большом диапазоне при применении различных объёмов катализатора. Приемлемым катализатором, таким образом может быть ион гипохлорита, OCl^- , который вводят в карбонатный раствор в виде гипохлорита натрия [2,3,4].

Хлорноватистая кислота имеет высокую постоянную диссоциации, таким образом проблема удерживания ионизации для нее, на практике, не возникает. Каталитическая постоянная скорости составляет примерно 5000 л/(моль·сек) при 25°C, таким образом постоянную скорости реакции первого порядка можно поменять, добавить сравнительно небольшое количество гипохлорита. Но, постоянная скорости в большой степени зависит от состава раствора и соответственным образом замерена для каждого используемого в растворе поглотителя. При следовании данному условию требуется индивидуальная оценка процесса, есть ли изменения на поверхности, в составе смеси при абсорбции, которое бы отличало быстроту реакции взаимодействия, в данной области, от быстроты реакции а остальной части жидкости.

Гипохлорит не токсичен, поэтому более удобен, чем арсенит в качестве катализатора при использовании его в промышленных установках [5].

1.3 Модернизация аппаратов отделения очистки.

На производстве аммиака стадии абсорбционно – десорбционного цикла по технологии фирмы Chemico действуют две насадочные башни. Принцип работы данных башен противоточный, высота башен порядка 70 м и 58 м и диаметр в максимальных частях 3,2-3,4 м у каждой колонны. Производительность по аммиаку составляет 1360 т/сутки.

Недостатки существующей технологии абсорбционно-десорбционного цикла диоксида углерода:

- невозможно дальнейшее увеличение производительности;
- высокая материалоемкость и громоздкость оборудования;
- большое гидравлическое сопротивление;
- сложность ремонта и монтажа;
- незаменимость оборудования;
- использование насадочных колонн может привести к забиванию и засолению насадки и дальнейшей аварии на производстве;
- большое количество вспомогательного оборудования и средств автоматизации;
- низкое качество поставляемого диоксида углерода, в связи с отсутствием сепарационной и фильтрующей ступени.

Таким образом, основным недостатком данного агрегата считается то, что для увеличения производительности данных колонн возможно лишь при установке второй линии, либо увеличивать давление, что негативно отразится на качестве абсорбции диоксида углерода. В результате анализа процесса абсорбции диоксида щелочными растворами на рисунке 2.1 можно построить график.

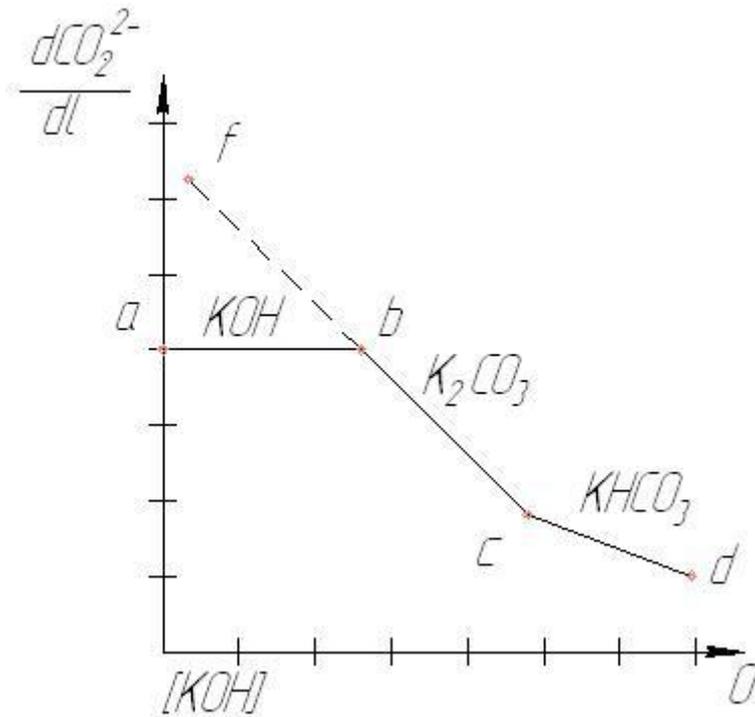
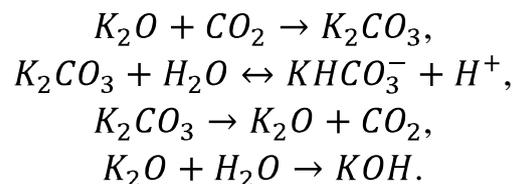


Рисунок 2.1 - График зависимости поглощенных молекул CO_2 от концентрации OH^-

На рисунке 2.1 представлен график зависимости поглощенных молекул CO_2 от концентрации OH^- . На графике изображены вещества по их концентрации OH^- групп, самым эффективным будет являться KOH , но для использования рецикла с выделением диоксида углерода потребуется печь дожига K_2CO_3 , а это повлечет за собой дополнительные затраты на теплоту испарения по реакции (1.19). Цикл может тогда состоять из следующих стадий:



Приведённые реакции показывают стадийность применяемых веществ KOH ; K_2CO_3 ; $KHCO_3$. При использовании раствора карбамида калия цикл будет начинаться с точки b , но при этом не требуется дополнительной реакции (2.23-2.24) для перехода в KOH . При использовании насадочных башен в начале процесса точка b концентрация OH^- групп будет высока эту область необходимо использовать для тонкой очистки, то есть на выходе из колонны. Затем процесс пойдет по линии cd , здесь $KHCO_3$ концентрация OH^- групп будет мала, но достаточна для грубой очистки от диоксида углерода, эта область применяется для предварительной очистки.

Тогда можно сделать вывод, что в конце процесса абсорбции (линия cd) лимитирует диффузионная область и необходимо интенсифицировать процесс для перехода в область bc , таким образом, $KHCO_3$ не успеет образовываться и процесс будет протекать только с K_2CO_3 . Интенсификация процесса возможна при использовании вихревых ступеней. В области малых концентраций необходимо длительное пребывание газа, для полного реагирования высоконасыщенным карбонатом калия. При использовании вихревых устройств линия bc может быть продолжена до точки f – это можно характеризовать, как потенциал для дальнейшего использования вихревых устройств [8].

Таким образом, насадочный абсорбер нужно заменить на три вихревых колонны и одну насадочную башню, а регенератор на два вихревых аппарата прямоточного действия. По функциональному признаку замена насадочного абсорбера на три вихревых колонны осуществляется в области предварительной очистки, в области тонкой очистки газа насадочная часть сохраняется. При регенерации раствора вихревые колонны также за счет скорости обновления поверхности фаз и турбулизации потока смогут эффективнее работать чем насадочные башни. Каждая вихревая колонна регенератора будет обеспечивать глубокорегенерированным раствором карбоната калия две колонны абсорбера. В приложении 3 представлена принципиальная схема работы вихревого абсорбционно-десорбционного цикла диоксида углерода.

В данной технологии представлена новая, принципиально новая, конструкция фильтрующего элемента, который сочетает в себе признаки сепарационной ступени с фильтрующими элементами 3. Сепарационная ступень представлена в виде ячеистой сетки 2 для улова газо-жидкостной фазы, а фильтрующая ступень применяется для более мелкой дисперсной фазы [12].

2. Технологическая часть

2.1 Характеристика сырья и готовой продукции

Жидкий аммиак, технический. Химическое соединение с формулой NH_3 , при обычных условиях - газ с резким и неприятным запахом. Аммиак – это ядовитое вещество. Растворимость аммиака – 700 л. при температуре воды 20°C . Молекулярная масса – 17,0304. Аммиак - активный восстановитель. Такое свойство у него за счёт атомов азота, имеющих степень окисления "-3". Жидкий аммиак производится согласно стандартам ГОСТ 6221-90 и должен соответствовать нормам, представленным в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Нормативы производства жидкого аммиака

Наименование показателя	Норма для марок		
	А	Ак	Б
1. Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость		Бесцветная прозрачная или желтоватая жидкость
2. Массовая доля аммиака, %, не менее	99,9	99,6	99,6
3. Массовая доля нелетучего остатка, %, не более	0,002	0,002	0,005
4. Массовая доля азота, %, не менее	-	82	82
5. Массовая доля фосфатов (PO_3), %, не более	0,00005	0,0001	0,0005
6. Массовая доля воды (остаток после испарения), %, не более	-	0,2-0,4	0,2-0,4
7. Массовая доля воды (методом Фишера), %, не более	0,1	-	-
8. Массовая доля общей серы (S04), %, не более	0,0002	0,0003	0,001
9. Массовая концентрация масла, мг/дм^3 , не более	2	2	8
10. Массовая концентрация железа, мг/дм^3 , не более	1	1	2
11. Массовая доля общего хлора, млн^{-1} (мг/кг), не более	-	0,5	-
12. Массовая доля оксида углерода (IV), млн^{-1} (мг/кг), не более	-	30 ± 10	-

Физико-химические показатели аммиака.

Аммиак при обычных условиях (атмосферном давлении 760 мм рт.ст. и температуре 20 °С) находится в газообразном состоянии. Смесь аммиака с воздухом взрывоопасна. Аммиачно-воздушная смесь по взрывоопасности относится к категории ПА и группе Т1. Газообразный аммиак относится к горючим газам. Температура самовоспламенения 630 °С. Минимальная энергия зажигания 680 мДж.

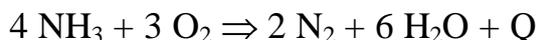
Сжиженный безводный аммиак относится к трудногорючим веществам. Представляет собой прозрачную бесцветную жидкость (плотность при 0°С - 639 кг/м³):

- температура плавления	- 77,8 °С.
- температура кипения жидкого аммиака	- 33,4 °С,
- температура самовоспламенения	651±1 °С,
- Предел взрываемости	15±1 об.%,
- Критическая точка	132.25 °С,
- плотность газообразного аммиака (при 0°С и 0,101 МПа)	
0,77 кг/м ³	
- Растворимость в воде	89.9 (при 0 °С)
- Относительная плотность по воздуху (при 0°С и 0,101 МПа)	
0,597 кг/м ³ .	
- Энтальпия образования	-45.94 кДж/моль

Параметры в нормальной точке кипения:

- плотность жидкого аммиака	686 кг/м ³
- плотность газа аммиака	0,86 кг/м ³ .

Регенеративные особенности N₂ отмечаются при воспламенении NH₃ на воздухе. При том, что для N₂ преимущественно стабильной степенью окисления считается 0, то как результат выделения свободного азота:



Жидкий аммиак растворяется в воде. При температуре 20°С и при давлении 0,101 МПа растворяется 706,2 объемов аммиака. Реакция аммиака и воды — это экзотермический процесс. При растворении аммиака в воде происходит образование гидроксида аммония – NH₄OH.

Аммиак сжиженный – базовый продукт азотной промышленности. Аммиак применяется при синтезе азотосодержащих веществ. Как минеральное удобрение используют чистый аммиак и аммиачную воду. Так же в качестве хладагента в захлаживающих устройствах, при производстве пластмасс – в медицине, для образования защитной среды – в металлургической промышленности [11].

Характеристики сырья, материала, полупродукта и энергоресурсов дана в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Характеристика сырья, материалов, полупродуктов

Наименование сырья, материалов, полу-продуктов	Государственный или отраслевой стандарт, СТЦ, технические условия, регламент	Показатели по стандарту, обязательные для проверки	Регламентируемые показатели
1	2	3	4
Природный газ	ГОСТ 5542-87	1. Массовая концентрация сероводорода, г/м ³ , не более 2. Массовая концентрация меркаптановой серы, г/м ³ , не более 3. Теплота сгорания при 20°С и 101,325 кПа, МДж/м ³ (ккал/м ³), не менее 4. Плотность, кг/м ³	0,02 0,036 31,8 (7600) не нормируется
2. Калия гидроокись (КОН)	ГОСТ 24363-80	1. Массовая доля гидроокиси калия (КОН), %, не менее 2. Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	86,0 0,002
3. Гидразин - гидрат технический (N ₂ H ₄)·H ₂ O	ГОСТ 19503-88	1 Внешний вид 2 Массовая доля гидразина (N ₂ H ₄), %	Бесцветная прозрачная жидкость 64,0-67,0

Продолжение таблицы 2.2

1	2	3	4
4. Тринатрий-фосфат ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	ГОСТ 201-76	1. Массовая доля общего P_2O_5 , %, не менее 2. Массовая доля нерастворимого в воде остатка, %, не более	18,5 0,03
5. Пятиокись ванадия (V_2O_5)	ТУ 6-09-4093-88	Массовая доля: 1 Оксида ванадия (V), (V_2O_5), %, не менее 2 Хлоридов (Cl), %, не более	98 0,01
6. 2,2 –имино-диэтанол (диэтанол-амин) чистый ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$) ₂ NH	ТУ 6-09-2652-91	1 Внешний вид 2 Массовая доля этаноламинов (в пересчете на 2, 2 иминодиэтанол), %, не менее	Густая вязкая жидкость желтого цвета 98
7. Антипенная присадка Полиэфир 1601-2-50 тип Б	ТУ 2226-419-05761784-97	1 Кислотное число, мг КОН /г, не более 2 Показатель активности водородных ионов (рН) 3 Йодное число, г йода /100 г	0,5 5,5-7,5 13,5-18,0
8. Катализатор для сероочистки природного газа, алюмо-кобальт (никель) молибдено-вый, ГО-70	ТУ 38.1011111-96	1 Массовая доля активных компонентов, %: оксид кобальта (CoO) или оксид никеля (NiO) 2 триоксид молибдена (MoO_3) 3 Насыпная плотность, г/см ³ :	4,0 – 5,0 12,0 – 15,0 0,67 – 0,85

Продолжение таблицы 2.2

1	2	3	4
9. Катализатор конверсии метана фирмы Ай-Си-Ай Каталко Тип 57-4 (отечествен- ный аналог - ГИАП-19)	ТУ 113-03- 2006-92	1 Массовая доля потерь при прокаливании при температуре 900 °С, %, не более 2 Размеры, мм: диаметр наружный диаметр отверстий высота	4,1 14 4 19
10. Катализатор конверсии оксида углерода Цинкмедны й К-СО	ТУ 113-03- 0209515- 2004-92	1 Внешний вид 2 Размеры, мм диаметр длина 3 Насыпная плотность, кг/дм ³	Гранулы цилиндриче- ской формы 5±2 4-15 1,2±0,2
11. Катализатор метанирова- ния Никелевый НИАП-07- 01, ТО-2М (НКМ-1)	ТУ 113-03- 0209655- 2004-92	1 Внешний вид 2 Размеры, мм: диаметр высота 3 Насыпная плотность, кг/дм ³	Гранулы цилиндри- ческой формы тёмно коричневого цвета ТО-2М 5,5±0,7 4,5±0,5 5,0±1,0

Продолжение таблицы 2.2

1	2	3	4
12. Воздух технологический осушенный из ОРВ	Постоянный технологический регламент №4 отделения разделения воздуха цеха метанола	Объёмная доля азота, %, не менее	78,0
		Объёмная доля кислорода, %, не менее	20,0
		Объёмная доля аргона, %, не более	1,0
13. Воздух атмосферный	Из материального баланса	Значение рН при 25 °С	6,8 – 7,2
		Общая жёсткость, мкг-экв./дм ³ , не более	3,0
		Содержание соединений железа (в пересчёте на Fe), мг/дм ³ , не более	0,03

2.2 Описание технологической схемы

На начальной стадии очистки в конвертированном газе содержатся элементы в следующих пропорциях: CO_2 -17,43; CO -0,49; H_2 -61,44; N_2 -19,95; CH_4 -0,46; Ar -0,24. Так как входящие в состав газ окись и двуокись углерода могут привести к потере активационной способности катализатора в колонне синтеза аммиака, эти вещества должны быть удалены из газа.

Для очистки соединения диоксида углерода из конвертированного газа, в большинстве случаев применяют хемосорбционный метод - очистку раствором поташа или этаноламина. После абсорбции состав газа изменяется на следующие пропорции: CO_2 -0,05; CO -0,58; H_2 -74,38; N_2 -24,15; CH_4 -0,55; Ar -0,3. Отделившейся двуокиси углерода 99,5-99,9 %, найдено применение при изготовлении сухого льда, карбамида, сжиженной двуокиси углерода и кальцинированной соды.

Очистка газа горячими растворами карбоната калия (поташа).

Данный метод очистки в последнее время достаточно распространён в химической промышленности.

Эта реакция имеет обратимый процесс:



Так как водорастворимость карбоната калия (поташа) увеличивается при увеличении температуры, а очистку рационально осуществлять наиболее концентрированными растворами, в таком случае процедура абсорбции CO_2 проводят при высоких температурах. Использование вместо карбоната калия карбонат натрия не выгодно, так как Na_2CO_3 существенно менее растворим в воде и, таким образом, растворы карбоната натрия имеют наименьшую поглотительную способность.

Изучения доказали, то что темп абсорбции раствором горячего карбоната калия значительно увеличивается при введении в раствор активатор АСТ-1. На практике используют водный раствор, содержащий поташа 24-33 мас.%, АСТ-1 0,3-1 мас.%. Увеличение концентрации поташа свыше 24-33 % сосредоточения раствора карбоната калия наиболее 24-33% связано с угрозой забивки трубопроводов и аппаратов агрегата солями, которые, при несоблюдении технологического регламента, могут выпасть в осадок

Отталкиваясь от приведённых данных, абсорбцию CO_2 необходимо осуществлять при высоких давлениях, а восстановление раствора - при давлении, не на много превышающим атмосферное и при температуре на 30-40°C, выше температуры абсорбции.

Отличие моноэтаноламиновой очистки, от очистки горячим раствором поташа заключается в том, что очистка раствором K_2CO_3 не даёт высокого

значения абсорбции диоксида углерода из газа. Таким образом, при абсорбции кон. газа с давлением 2,4 МПа наличие CO_2 в газе, прошедшем очистку равно 0,1%. Данное содержание вещества является минусом процесса. Плюсом очистки горячим раствором поташа считается минимальное потребление тепла на десорбцию двуокиси углерода из раствора. Эти отличия объясняются тем, что теплота растворения диоксида углерода в горячем растворе карбоната калия составляет $6,04 \cdot 10^2$ кДж/кг, что приблизительно в 2,5 раза ниже, чем в моноэтаноламиновом растворе.

Технологическая схема очистки, применяемая на агрегате аммиака Chemico производительностью 1360 т/сутки. Поглотительный раствор содержит 25% K_2CO_3 и 0,7% АСТ-1, в который добавляют не менее 0,4% V_2O_5 с целью снижения коррозии, а кроме того антивспениватель [2-5].

Прошедший конвертор газ ($103 \text{ т/м}^3 \cdot \text{ч}$) с давлением, не превышающим 2,5 МПа и со значением температуры не превышающей 90°C направляется в кубовую часть абсорбера, в которой происходит аррозация груборегенерированным раствором из верхней части. Содержание в газе CO_2 после нижней части абсорбера 1,7-2%. После этого газ поступает в верхнюю часть, в которой орошается глубокорегенерированным раствором поташа ($180 \text{ м}^3/\text{ч}$ при 70°C). В очищенном газе содержание CO_2 снижается до 0,1%. Поглощение CO_2 проходит на поверхности металлических колец Паля. Очищенный газ, после абсорбера, направляется на, следующую стадию, тонкую очистку от CO и CO_2 в реакторе метанирования.

Насыщенный углекислым газом раствор поташа, выходящий из абсорбера и содержащий CO_2 $40\text{-}42 \text{ м}^3/\text{ч}$, проходит через регулирующий клапан для возврата энергии за счёт понижения давления до 0,7 МПа. После этого с температурой 102°C раствор направляется в верхнюю часть регенератора.

Поглощение углекислого газа и восстановление раствора выполняется при пониженном давлении в аппарате, кипячении раствора в подогревателях регенератора и отделение углекислого газа водным паром на насадке регенератора. Около 80% раствора, это $650\text{-}730 \text{ м}^3/\text{ч}$, восстанавливается только в верхней части регенератора. Оттуда раствор направляется в воздушный холодильник и насосом подаётся на аррозацию в нижнюю часть абсорбера. Другие 20% раствора проходят глубокую регенерацию в нижней части. В кубе регенератора давление составляет 0,2 МПа, после регенератора температура дополнительно регенерированного раствора равна 116°C .

Двуокись углерода, смешанная с водным паром, выходит из регенератора с температурой, не превышающей 100°C , подвергается охлаждению в воздушном холодильнике, остатки воды отделяются в сепараторе и затем CO_2 направляется либо на производство карбамида, либо на производство жидкого диоксида углерода.

Таблица 2.2 - Расходные коэффициенты на стадии очистки от CO₂ горячими растворами карбоната калия на 1 тонну аммиака.

Показатель	Значение
Поташ, кг	0,13
АСТ-1 (100%), кг	0,02
Тепло, МДж	3185
Оксид ванадия, кг	0,0035
Электроэнергия, кВт ч	47
Давление, МПа	2,6
Температура, °С	70

3 Расчётная часть

3.1 Материальный баланс абсорбера

При очистке газов от CO_2 используют процесс хемосорбции 17-21% -ным водным раствором “Бенфильд”, получивший наибольшее промышленное применение. Схема материальных потоков аппарата показана на рис.3.1

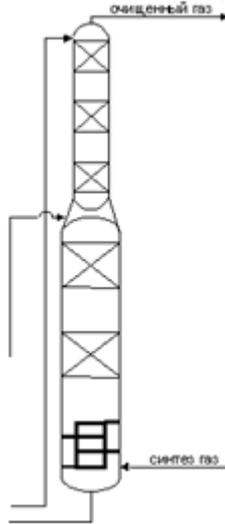


Рисунок 3.1 - Схема материальных потоков.

В нижнюю часть аппарата подается газовое сырье V_c , а очищенный газ V выводится из верхней части аппарата. Раствор K_2CO_3 A_p подается на верх аппарата, а насыщенный углекислым газом K_2CO_3 A_n покидает абсорбер снизу.



Цель расчета: материальный баланс абсорбера составляется для определения состава очищенного технологического газа от CO_2 на выходе из аппарата, количества регенерированного и насыщенного раствора “Бенфильд”.

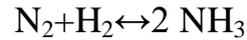
Расчет

1. Заданную производительность 1360 т/сут по аммиаку пересчитаем на технологический газ, кг/ч.

1.1. Пересчет т/сут в кг/ч:

$$m = 1360 \text{ т/сут} \cdot 1000 \text{ кг} / 24\text{ч} = 56666 \text{ кг/ч (NH}_3\text{)}$$

1.2. По реакции:



определим количество азота:

$$m = \frac{G(\text{NH}_3) \cdot M(\text{N}_2)}{(2 \cdot M \cdot \text{NH}_3)}$$

где M – молярная масса, кг/кмоль.

$$m = 56666 \cdot 28 / (2 \cdot 17) = 46666 \text{ кг/ч (N}_2\text{)}.$$

1.3. Объем азота вычислим по формуле:

$$V_{\text{N}_2} = \frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} \cdot V_{m(\text{N}_2)}$$

где $V_m = 22,4$ кмоль/м³ – молярный объем.

$$V_{\text{N}_2} = \frac{46666}{28} \cdot 22,4 = 37332,8 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

1.4. Объем технологического газа определим по формуле:

$$V_c = \frac{V(\text{N}_2)}{c(\text{N}_2)} \cdot 100$$

где $c(\text{N}_2)$ – содержание азота, %об.

$$V_c = \frac{37332,8}{20} \cdot 100 = 186664 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

2. Состав газового сырья приведен в табл.3.1.

3. Состав регенерированного раствора дан в табл.3.2.

Таблица 3.1 - Состав газового сырья абсорбера

Компонент	Содержание в сырье $y'_i, \%$ (об.)	Количество $V_{c_i}, \text{ м}^3/\text{ч}$
H ₂	60	111998,4
N ₂	20	37332,8
CO ₂	19	35466,16
Инерты	1	1866,64
Всего	100	186664

Таблица 3.2 - Состав регенерированного водного раствора “Бенфильд”

Компонент	Молекулярная масса $M, \text{ кмоль/кг}$	Содержание $c_i, \text{ масс. доли}$
H ₂ O	18	0,79
K ₂ CO ₃	138,2	0,2
CO ₂	44	0,01

Рассчитаем состав неочищенного газа.

Содержание компонентов, об. доли:

$$y_{c_i} = \frac{V_{c_i}}{\sum V_{c_i}}$$

Где V_{c_i} – объем i -го компонента неочищенного газа, м³/ч.

$$y'_{H_2} = \frac{111998,4}{186664} = 0,6;$$

$$y'_{N_2} = \frac{37332,8}{186664} = 0,2;$$

$$y'_{CO_2} = \frac{35466,16}{186664} = 0,19;$$

$$y'_{ин} = \frac{1866,64}{186664} = 0,01.$$

Количество каждого компонента, кг/ч:

$$G_i = \frac{V_{c_i} \cdot M_{c_i}}{22,4}$$

$$G_{H_2} = \frac{111998,4 \cdot 2}{22,4} = 9999,86 \text{ кг/ч};$$

$$G_{N_2} = \frac{37332,8 \cdot 28}{22,4} = 46666 \text{ кг/ч};$$

$$G_{CO_2} = \frac{35466,16 \cdot 44}{22,4} = 69665,67 \text{ кг/ч};$$

$$G_{ин} = \frac{1866,64 \cdot 40}{22,4} = 3333,29 \text{ кг/ч};$$

Содержание компонентов, масс. доли:

$$y_{c_i} = \frac{G_{c_i}}{\sum G_{c_i}}$$

$$y_{H_2} = \frac{9999,86}{129664,82} = 0,077;$$

$$y_{N_2} = \frac{46666}{129664,82} = 0,36;$$

$$y_{CO_2} = \frac{69665,65}{129664,82} = 0,537;$$

$$y_{ин} = \frac{3333,29}{129664,82} = 0,026.$$

Полученные результаты заносим в таблицу.

Таблица 3.3

Компонент	Мольная масса M_i	Количество V_{C_i} , м ³ /ч	Содержание y'_{C_i} , об. доли	Количество G_{C_i} , кг/ч	Содержание y_{C_i} , масс. доли
H ₂	2	111998,4	0,6	9999,86	0,077
N ₂	28	37332,8	0,2	46666	0,36
CO ₂	44	35466,16	0,19	69665,67	0,537
инерты	40	1866,64	0,01	3333,29	0,026
Всего	—	186664	1	129664,82	1

Определим количество CO₂, содержащееся в конвертированном газе после очистки, кг/ч:

$$m'_{CO_2} = \frac{69665,67}{100} = 696,66 \text{ кг/ч.}$$

Количество CO₂, поглощаемое раствором K₂CO₃:

$$n_{CO_2} = \frac{69665,67 - 696,66}{44} = 1567,48 \text{ кмоль/ч;}$$

Абсорбер орошается 20 %-ным водным раствором карбоната калия в количестве 1500 м³/ч.

Переведем тр-р в кг/ч:

$$m = V(\text{м}^3/\text{ч}) \cdot K_2CO_3(\text{кг}/\text{м}^3) = \text{кг/ч}$$

где с K₂CO₃ = 1174,25 кг/м³ – плотность 20%-ного водного раствора K₂CO₃ при температуре входа в аппарат t = 50°C;

$$m_{\text{р-р}} = 1500 \cdot 1174,25 = 1761375 \text{ кг/ч;}$$

$$m_{K_2CO_3} = \frac{1761375 \cdot 20}{100} = 352275 \text{ кг/ч;}$$

количество K₂CO₃ и H₂O необходимое по реакции;

$$m_{K_2CO_3} = 2305,1 \cdot 138,2 = 318564,82 \text{ кг/ч;}$$

$$m_{H_2O} = 2305,1 \cdot 18 = 41491,8 \text{ кг/ч;}$$

$$A_p = 318564 + 41491,8 + 1024,5 = 361080,3 \text{ кг/ч}$$

$$\text{Непрореагировавший раствор: } 1761375 - 361080,3 = 1400294,7 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем состав регенерированного раствора K₂CO₃:

$$g_{H_2O} = c_i \cdot A_p$$

$$g_{H_2O} = 0,79 \cdot 361080,3 = 285253,44 \text{ кг/ч,}$$

$$g_{K_2CO_3} = 0,2 \cdot 361080,3 = 72216,1 \text{ кг/ч,}$$

$$g_{CO_2} = 0,01 \cdot 361080,3 = 3610,8 \text{ кг/ч.}$$

Полученные данные вносим в таблицу.

Таблица 3.4 - Расчет состава регенерированного раствора K_2CO_3

Компонент	Молекулярная масса М, кмоль/кг	Содержание c_i , масс. доли	Количество g_i , кг/ч
H ₂ O	18	0,79	285253,44
K ₂ CO ₃	138,2	0,2	72216,1
CO ₂	44	0,01	3610,8
Всего	–	100	361080,3

Водород и азот растворяются в водном растворе карбоната калия в больших количествах. Количество азота, водорода, растворившихся в единицу времени, м³/ч:

$$V_{N_2} = \delta_{N_2} \cdot V_{H_2O} \cdot \frac{273}{t+273}$$

$$V_{H_2} = \delta_{H_2} \cdot V_{H_2O} \cdot \frac{273}{t+273},$$

где δ_{N_2} , δ_{H_2} – растворимость азота, водорода, в воде при температуре t нормальном давлении, м³/м³;

$V_{H_2O} = \frac{1761375-352275}{1000} = 1409,1$ м³/ч – объемный расход воды в водном растворе K_2CO_3 (учитывая, что $c_{H_2O} = 1000$ кг/м³); $t = 50^\circ\text{C}$ – температура, при которой происходит растворение.

$$V_{N_2} = 0,0113 \cdot 1409,1 \cdot \frac{273}{50+273} = 13,46 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$V_{H_2} = 0,0161 \cdot 1409,1 \cdot \frac{273}{50+273} = 19,17 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Расходы азота, водорода, в очищенном газе равны, м³/ч:

$$V_{O_{N_2}} = V_{C_{N_2}} - V_{N_2}$$

$$V_{O_{H_2}} = V_{C_{H_2}} - V_{H_2}$$

где индекс «O» относится к очищенному газу, «C» - к сырому.

$$V_{O_{N_2}} = 37332,8 - 13,46 = 37319,34 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$V_{O_{H_2}} = 111998,4 - 19,17 = 111979,23 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Рассчитываем состав очищенного газа.

Содержание компонентов (об. доли) считаем по формуле:

$$y'_i = \frac{V_i}{\sum V_i}$$

где V_i объемы компонентов очищенного газа, м³/ч.

$$\Sigma V_i = \frac{696,66 \cdot 22,4}{44} + 37319,34 + 111979,23 + 1866,64 = 151519,87 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$y'_{H_2} = \frac{111979,23}{151519,87} = 0,74;$$

$$y'_{N_2} = \frac{37319,34}{151519,87} = 0,25 ;$$

$$y'_{CO_2} = \frac{354,66}{151519,87} = 0,002 ;$$

$$y'_{\text{инерты}} = \frac{1866,64}{151519,87} = 0,012 .$$

Количество каждого компонента, кг/ч:

$$G_i = \frac{V_i \cdot M_i}{22,4},$$

$$G_{H_2} = \frac{111979,23 \cdot 2}{22,4} = 9998,15 \text{ кг/ч};$$

$$G_{N_2} = \frac{37319,34 \cdot 28}{22,4} = 46649,18 \text{ кг/ч};$$

$$G_{CO_2} = \frac{354,66 \cdot 44}{22,4} = 696,65 \text{ кг/ч};$$

$$G_{\text{инерты}} = \frac{1866,64 \cdot 40}{22,4} = 3333,29 \text{ кг/ч}.$$

Содержание компонентов, масс. доли:

$$y_{C_i} = \frac{G_i}{\Sigma G_i}$$

$$y_{H_2} = \frac{9998,15}{60677,27} = 0,16;$$

$$y_{N_2} = \frac{46649,18}{60677,27} = 0,77;$$

$$y_{CO_2} = \frac{696,65}{60677,27} = 0,011;$$

$$y_{\text{инерты}} = \frac{3333,29}{60677,27} = 0,055;$$

Полученные результаты заносим в таблицу.

Таблица 3.5

Компонент	Мольная масса M_i	Количество V_i , м ³ /ч	Содержание y'_i , об. доли	Количество G_i , кг/ч	Содержание y_i , масс. доли
H ₂	2	111979,23	0,74	9998,15	0,16
N ₂	28	37319,34	0,25	46649,18	0,77
CO ₂	44	354,66	0,002	696,65	0,011
инерты	40	1866,64	0,012	3333,29	0,055
Всего	—	151519,87	1	60677,27	1

Расход газов, поглощенных раствором K_2CO_3 , равен, кг/ч:

$$G_k = \Sigma G_{C_i} - \Sigma G_i$$

$$G_k = 129664,82 - 60677,27 = 68987,55 \text{ кг/ч}$$

Расход насыщенного углекислым газом и другими компонентами водного раствора K_2CO_3 равен, кг/ч:

$$A_H = A_P + G_k$$

$$A_H = 361080,3 + 68987,55 = 430067,85 \text{ кг/ч.}$$

Составим таблицу материального баланса абсорбера.

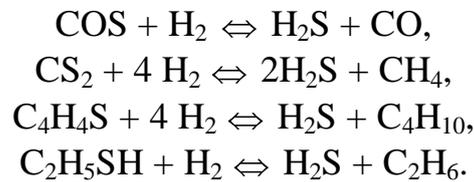
Таблица 3.6 - Материальный баланс абсорбера

Поток, поступающий в абсорбер	Количество, кг/ч	%	Поток, выводимый из абсорбера	Количество, кг/ч	%
Неочищенный газ	129664,82	9,77	Очищенный газ	60677,27	4,35
H ₂	9999,86	0,75	H ₂	9998,15	0,75
N ₂	46666	3,52	N ₂	46649,18	3,51
CO ₂	69665,67	5,25	CO ₂	696,65	0,052
инертны	3333,29	0,25	инертны	3333,29	0,25
Регенерированный раствор K ₂ CO ₃	361080,3	18,5	Насыщенный раствор K ₂ CO ₃	430067,85	23,92
Непрореагировавший раствор	1400294,7	71,73	Непрореагировавший раствор	1400294,7	71,73
Всего	2020704,64	100	Всего	1951717,09	100

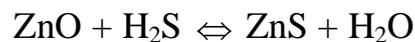
Вывод: В результате расчета материального баланса абсорбера был определен состав очищенного технологического газа от CO₂ на выходе из аппарата, количество регенерированного и насыщенного раствора K₂CO₃. [13]

3.2 Энергетический баланс производства аммиака

Природный газ, давление которого составляет 4,2 МПа, подогревают до 400°C и проводят гидроочистку от серных соединений и при температуре 400°C на алюмо-кобальт-молибденовом катализаторе происходят, следующие реакции:

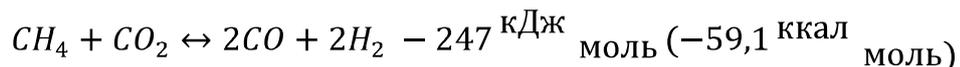
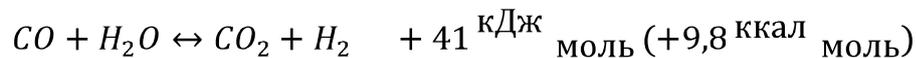


Образующийся сероводород поглощают оксидом цинка в аппарате по реакции:



В газ, заранее прогретый до 510-525°C, теплом дымовых газов, прошедший этап очистки от серных соединений, дозируют пар в пропорции 3,7-1, после чего смесь переходит в трубчатую печь, при температуре реакционной ниши в 860°C проходит процесс паровой конверсии, на поверхности реакционных труб, заполненных никелевым катализатором.

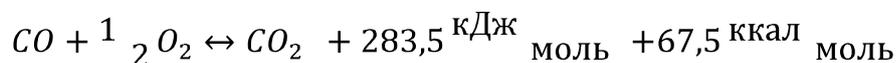
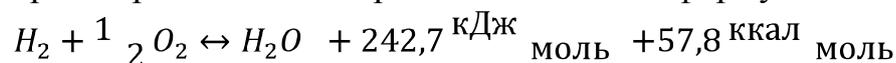
Реакции имеют следующий вид:

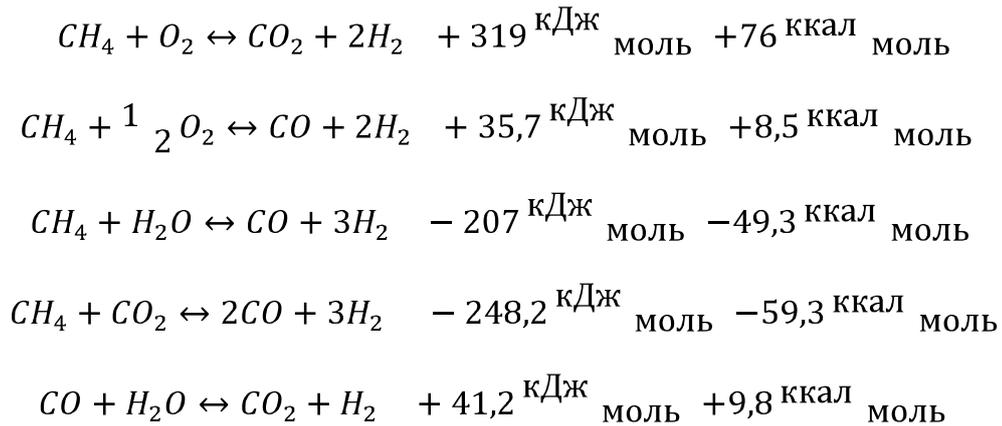


Для осуществления конверсии метана требуется тепло, образуется при сгорании, на горелках, которые чередуются с реакционными трубами. В зоне конверсии печи располагаются нагреватели воздуха и природного газа, для образования пара с давлением 10,3 МПа, который используют для привода азото-водородного компрессора применяют пароперегреватель.

После трубчатой печи, конвертированный газ, содержащий 9-11% CH₄, направляется на конверсию метана, которая проводится в шахтном конверторе путём смешивания кислорода – выделенного из воздуха, пара с температурой до 1000°C и, с применением, никелевого катализатора.

Конверсия проводится по приведённым ниже формулам.



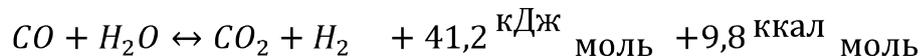


В осушенном кон. газе содержание метана составляет 0,35 – 0,55 % что является остаточной фракцией. После второй ступени конвертора, из газа, выделяется тепло, которое, при помощи котла-утилизатора преобразовывают в энергетический пар. Температура газа после котла-утилизатора составляет 360-380°C. При захолаживании, в котле, конвертированная смесь выделяет тепло, которое преобразуют в насыщенный пар. С давлением в 10,3МПа, этот пар, поступает в аппарат по сбору пара.

Следующим этапом является конверсия окиси углерода, проходит она в две стадии: первая стадия – с применением среднетемпературного катализатора, вторая стадия - низкотемпературный. Перед конвертором газ проходит увлажнитель, в который при температуре после котлов выше 380°C впрыскивают конденсат [10].

Предложенный, для стадии первой ступени, конвертор окиси углерода выполнен в форме радиального направленного аппарата, используемого для уменьшения потери давления. В данном аппарате, на железо-хромовом катализаторе, проводят конверсию смеси окиси углерода и водяного пара. На выходе температура смеси не превышает 450°C.

Реакция этого процесса имеет следующий вид:



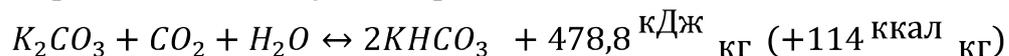
После первой ступени конвертора, в паро-газовой смеси содержится менее 4% окиси углерода. Тепло отходящего газа используют для образования насыщенного пара с давлением $P = 10,3 \text{ МПа}$ в котле-утилизаторе, при этом, происходит снижение до 330°C температуры паро-газовой смеси. После чего, в тепло-обменном аппарате продолжается снижение температуры смеси, до отметки, не ниже 205°C, подогревая тем самым, до метанатора, очищенный от диоксида углерода кон. газ.

На вторую ступень конвертора окиси углерода подаётся захолаженная ПГС, в верхней части которого размещён катализатор для проведения процесса очистки от серных соединений и, в случае отравления, существует

возможность замены этого слоя. Данная процедура необходима по причине того, что катализатор НТК чувствителен к содержанию серы в смеси свыше $0,2 \text{ мг/м}^3$. В пространстве, предназначенном для проведения, катализа второй ступени конвертора окиси углерода проводят конверсию смеси окиси углерода и водяного пара. На входе в аппарат объемная скорость смеси имеет значение 2000 ч^{-1} , а значения температуры колеблются от 200 до 260°C . На выходе насыщение конвертированной смеси окисью углерода, в пересчете на сухой газ, составляет, примерно, $0,45\%$.

Паро-газовая смесь покинувшая низкотемпературный конвертор поступает на отделение очистки газа от двуокиси углерода, где проходит через аппарат кипячения раствора карбоната калия. Далее в сепараторе происходит разделение конвертированной смеси от конденсата. При последующим получении жидкого аммиака, после колонны синтеза, необходим холод, для этой цели конвертированный газ отправляется на адсорбционно-холодильную стадию.

Далее кон. газ, прошедший предварительное охлаждение, направляется на стадию поглощения двуокиси углерода раствором K_2CO_3 (раствор «Бенфильд») и проходит по следующей реакции:



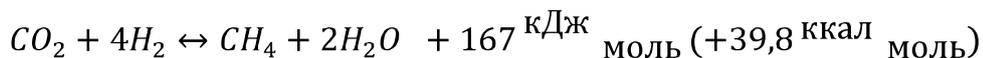
Температуру процесса абсорбции поддерживают в пределах $90-120^\circ\text{C}$. Конвертированный газ под давлением $2,5 \text{ МПа}$ при 96°C подается в абсорбер, орошаемый $24-33\%$ раствор поташа активированный АСТ-1 ($0,3 - 1\%$ вес) при температуре не выше 72°C . Регенерацию отработанного раствора карбоната калия проводят его нагреванием до 119°C в кипяильнике с последующим выделением CO_2 в регенераторе.

С целью достижения более глубокой очистки газа от CO_2 и улучшения технико-экономических показателей, регенерированный раствор поступает в абсорбер по двух потоковой системе[1].

Очистка конвертированной смеси проходит с применением горячей эссенции K_2CO_3 . В процессе «Бенфильд» абсорбентом является 28% раствор карбоната калия, активированный АСТ-1 ($0,3 - 1\%$ вес).

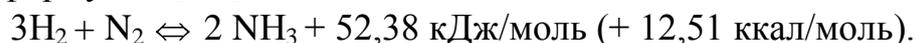
Очищенный кон. газ, содержащий до $0,58\%$ CO и $0,05\%$ CO_2 , подается в теплообменник паро-газовой смеси после парового котла первой ступени конверсии CO , где нагревается до 280°C , а затем в метанатор. Гидратацию окиси и двуокиси углерода применяют для тонкой очистки газа и преобразования их в метан.

Реакции процесса:



Внутри метанатора газ пропускают через слой никель-алюминиевого катализатора (газ обладает объемной скоростью 4200 ч^{-1}). В газе после метанатора содержание окиси углерода не превышающие 20 ppm и двуокиси углерода 5 ppm. Так как при окислении оксида углерода происходит экзотермическая реакция, температура газа возрастает до 350°C , из метанатора ABC переходит в аппарат подогрева питательной воды в котором температура смеси понижается до значения не ниже 60°C . Следующей ступенью является воздушный холодильник и далее сепаратор. Сепарированный от конденсата газ поступает на первую ступень компрессора. На всасе давление, азотно-водородной смеси, составляет 2,4 МПа, температура – менее 43°C . На выходе из первой ступени давление газ составляет до 50 кгс/см^2 , из второй – 100 кгс/см^2 , после третьей ступени давление газа возрастает до 220 кгс/см^2 , четвертой – 314 кгс/см^2 . Так как в процессе сжатия, температура газа возрастает достигает отметки в 150°C , он, проходит процесс, охлаждения в аппарате воздушно-холодильного принципа действия. Образовавшуюся в результате влагу отгоняют с помощью сепаратора.

На входе в, кубовую часть, конденсационной колонны, в составе ABC присутствуют: Азот – 74%, водород – 24,5%, Метан – 1%, Аргон – 0,3% и окись и двуокись углерода, с концентрацией, 25 ppm. В колонне заполненной жидким аммиаком используется барботажный метод для тонкой очистки газа от остатков двуокиси углерода и влаги. Далее конденсационный газ смешивается с циркуляционным, пройдя выносное теплообменное оборудование, поступает в колонну синтеза. Образование аммиака из азотно-водородной смеси – это экзотермический процесс и записывается, следующей, формулой [1,8]:



Смесь, в состав которой входит, примерно, 16% NH_3 , направляется в воздушный холодильник – первый конденсатор. В сепараторе происходит разделение на сжиженный аммиак и газовую смесь, в которой присутствует порядка 12% аммиака, эта смесь направляется в циркуляционную стадию азото-водородного компрессора.

Жидкий аммиак, попадает в ёмкости хранения пройдя стадии сепарирования и дресселиции. [11].

3.3 Технологический расчет насадочной колонны.

В скруббер мокрой очистки подаётся газовая смесь с объёмным расходом $2,8 \cdot 10^4$ л/с или 100000 м³/ч, расчёт выполнен, принимая во внимание, рабочую температуру процесса и атмосферное давление. В абсорбер поступает $180,5$ л/с или 650 м³/ч поташного раствора содержащего 25% K_2CO_3 , остальное вода. На начальной стадии в газе содержится 28,4 % объёмных, двуокиси углерода. На выходе из абсорбера 0,2 %. Давление в скруббере $P_{абс} = 25$ кг/см². Температура 80°C. В нижнюю часть скруббера загружается 17000 кг насадки Палля. Выше загружено 3000 кг насадки Палля.

1 Вычисляем суммарную поверхность всей насадки Палля по заводским данным:

$$f_1 = \frac{G_1}{\rho_1} \sigma_1$$

где $\rho_1 = 530$ кг м³ - насыпная плотность насадки Палля для низа колонны;

$\sigma_1 = 87,5$ м² м³ удельная поверхность насадки

$$f_1 = \frac{3000}{530} \cdot 87,5 = 495 \text{ м}^2$$

Аналогично вычисляем поверхность Палля для низа колонны определяем по формуле:

$$f_2 = \frac{17000}{505} \cdot 140 = 4717 \text{ м}^2$$

2 Суммарная поверхность всех колец:

$$F = f_1 + f_2 = 495 + 4717 = 5212 \text{ м}^2$$

3 Найдём объём двуокиси углерода, поглощенного раствором карбоната калия. Начальное количество диоксида углерода в газе (в низу абсорбера):

$$V_{BCO_2} = V_{H_{CM}} \cdot Y_H,$$

$$V_{BCO_2} = 100000 \cdot 0,284 = 28400 \text{ м}^3 \text{ ч.}$$

4 Количество диоксида углерода в выходящем газе (в верху абсорбера):

$$V_{BCO_2} = \frac{V_{H_{CM}}}{y_e} = \frac{V_{BCO_2} - V_{H_{CO_2}}}{1 - y_e} y_e,$$

$$V_{BCO_2} = \frac{100000 - 28400}{1 - 0,001} 0,001 = 71,7 \text{ м}^3 \text{ ч.}$$

5 Количество раствора, которое поглощается раствором карбоната калия, при атмосферном давлении и температуре 15°C:

$$V_{\text{погл}} = V_{H_{CO_2}} - V_{BCO_2},$$

$$V_{\text{погл}} = 28400 - 71,7 = 28328,3 \text{ м}^3 \text{ ч.}$$

$$G_{\text{погл}} = \frac{v_{\text{погл}} \cdot T_0}{T} \rho_0,$$

где $\rho_0 = 1,976 \text{ кг/м}^3$ - плотность диоксида углерода при нормальных условиях,

$$G_{\text{погл}} = \frac{28328,3 \cdot 273}{273 + 80} 1,976 = 43290,8.$$

Таким образом, мольный расход составит:

$$m_{\text{погл}} = \frac{G_{\text{погл}}}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{43290,8}{44} = 983,8 \text{ кмоль ч.}$$

где $M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ кг/кмоль}$ - молярная масса диоксида углерода.

6. Находим движущую силу процесса абсорбции в нижней секции абсорбера.

Парциальное давление диоксида углерода на входе в абсорбер:

$$p_{\text{н}} = P \cdot y_{\text{н}},$$

где $P = 25 \cdot 98,1 = 2452,5 \text{ кПа}$ – общее давление в абсорбера,

$$p_{\text{н}} = 2452,5 \cdot 0,174 = 426,74 \text{ кПа.}$$

Мольная доля CO_2 в растворе карбоната калия, вытекающей из абсорбера:

$$x_{\text{н}} = \frac{G_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2} + \frac{G_{\text{р}}}{M_{\text{р}}}},$$

где $M_{\text{р}}$ - молярная масса раствора, кг/кмоль, определяется по формуле:

$$M_{\text{р}} = 0,8M_{\text{H}_2\text{O}} + 0,2M_{\text{K}_2\text{CO}_3},$$

где $M_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 138 \text{ кг/кмоль}$, $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ кг/кмоль}$ - молярные массы карбоната калия и воды соответственно,

$$M_{\text{р}} = 0,8 \cdot 18 + 0,2 \cdot 138 = 42 \text{ кг/кмоль},$$

$$x_{\text{н}} = \frac{26458,4}{26458,4 + \frac{44}{42} \cdot 650000} = 0,0027.$$

Коэффициент Генри E для диоксида углерода при 80°C составляет $0,93 \cdot 10^6 \text{ мм.рт.ст.}$, или $0,124 \cdot 10^6 \text{ кПа}$; таким образом парциальное давление, в газе, диоксида углерода равновесно с раствором карбоната калия, вытекающего из абсорбера:

$$p_{\text{н}}^* = E \cdot x_{\text{н}},$$

$$p_{\text{н}}^* = 0,0027 \cdot 0,124 \cdot 10^6 = 335 \text{ кПа.}$$

Движущая сила процесса абсорбции в низу аппарата:

$$\Delta p_{\text{н}} = p_{\text{н}} + \Delta p_{\text{н}}^* \text{ кПа,}$$

$$\Delta p_{\text{н}}^* = 426,74 - 335 = 91,74 \text{ кПа.}$$

Определяем движущую силу процесса абсорбции на верху аппарата.

Парциальное давление диоксида углерода в газе, выходящем вверху из абсорбера:

$$p_B = \Pi \cdot y_B,$$

$$p_B = 2452,5 - 0,001 = 2,45 \text{ кПа.}$$

Так как раствор карбоната калия на орошение абсорбера подается слабый, то парциальное давление диоксида углерода в равновесном с водным раствором карбоната калия газе равно нулю; отсюда движущая сила процесса абсорбции на верху абсорбера:

$$\Delta p_B = p_B - p_B^*, \text{ кПа,}$$

$$\Delta p_B = 2,45 - 0 = 2,45 \text{ кПа.}$$

Средняя движущая сила для всего процесса:

$$\Delta p_{cp} = \frac{\Delta p_H - \Delta p_B}{2,3 \cdot \lg \frac{\Delta p_H}{\Delta p_B}},$$

$$\Delta p_{cp} = \frac{361,51 - 2,45}{2,3 \cdot \lg \frac{361,51}{2,45}} = 71,8 \text{ кПа.}$$

7. Определим число единиц переноса по формуле:

$$N_{\Pi} = \frac{\Delta p_H - \Delta p_B}{\Delta p_{cp}} = \frac{361,51 - 2,45}{71,8} = 5.$$

8. Коэффициент массопередачи определяем по формуле:

$$K_{\Delta p} = \frac{M}{F \cdot \Delta p_{cp}},$$

$$K_{\Delta p} = \frac{983,8}{5212 \cdot 71,8} = 0,0026 \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{кПа}}.$$

Определяем число высоту единиц переноса по формуле:

$$h_{\Pi} = h_e + \frac{mG}{L} \cdot h_{ж},$$

где h_y - высота единиц переноса для газовой фазы, м;

h_x - высота единиц переноса для жидкой фазы, м.

$$h_y = 0,615 \cdot d_3 \cdot Re_{\Gamma}^{0,345} Pr_{\Gamma}'^{0,67},$$

где Re_2 число Рейнольдса для газовой фазы;

Pr_2' - число Прандтля для газовой фазы;

Определяем основные параметры, для формулы (3.16):

$$d_3 = \frac{4 \cdot V_{CB}}{\sigma},$$

$$Re_{\Gamma} = \frac{4 \cdot w \cdot p_{\Gamma}}{\sigma \cdot \mu_{CM}},$$

$$d_3 = \frac{4 \cdot 0,785}{87,5} = 0,0385 \text{ м,}$$

$$Re_{\Gamma} = \frac{4 \cdot 0,041 \cdot 31}{87,5 \cdot 1,31 \cdot 10^{-5}} = 4435.$$

Динамический коэффициент вязкости смеси определяем по формуле:

$$\mu_{\text{см}} = \frac{M_y}{\frac{y_H M_{CO_2}}{\nu_{CO_2}} + \frac{1-y_H M_B}{\nu_B}},$$

где $\nu_{CO_2} = 9,4 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$ - динамический коэффициент вязкости диоксида углерода;

$\nu_B = 11,9 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$ - динамический коэффициент вязкости для воздуха.

$$\mu_{\text{см}} = \frac{30,2}{\frac{0,28 \cdot 44}{9,4 \cdot 10^{-6}} + \frac{1-0,28 \cdot 29}{11,9 \cdot 10^{-6}}} = 13,1 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с},$$

$$\rho_y = \rho_0 \cdot \frac{T_0 \cdot P}{T \cdot P_0} = 1,293 \cdot \frac{273 \cdot 25}{353 \cdot 1} = 25 \text{ кг м}^3$$

$$\rho_{CO_2} = \rho_0 \frac{T_0 \cdot P}{T \cdot P_0} = 1,98 \cdot \frac{273 \cdot 25}{353 \cdot 1} = 38,5 \text{ кг м}^3,$$

где $\rho_{\text{ж}} = 1121 \text{ кг м}^3$ - плотность раствора карбоната кальция,

$$\rho_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n \frac{g_i}{\rho_i} \frac{1}{\frac{g_1}{\rho_1} + \frac{g_2}{\rho_2} + \dots + \frac{g_n}{\rho_n}} \text{ кг м}^3$$

$$\rho_{\text{см}} = \frac{1}{\frac{0,28}{42,9} + \frac{0,72}{25}} = 28,3 \text{ кг м}^3$$

$$Pr'_\Gamma = \frac{\mu_{\text{см}}}{\rho_{\text{см}} D_\Gamma} = \frac{1,31 \cdot 10^{-5}}{28,3 \cdot 1,7 \cdot 10^{-6}} = 0,272$$

$$h_y = 0,615 \cdot 0,0385 \cdot 4435^{0,345} \cdot 0,272^{0,67} = 0,179 \text{ м}.$$

где $h_{\text{ж}}$ - высота единиц переноса для жидкой фазы, м, определяется по формуле:

$$h_{\text{ж}} = 119 \cdot \delta_{\text{ж}} \cdot Re_{\text{ж}}^{0,25} Pr'_{\text{ж}}{}^{0,5}$$

где $Re_{\text{ж}}$ - число Рейнольдса для жидкой фазы;

$Pr'_{\text{ж}}$ - число Прандтля для жидкой фазы;

Значения физико-химических свойств для раствора карбоната калия;

$\mu_{\text{ж}} = 0,96 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ - кинематическая вязкость раствора;

$D_{\text{ж}} = 1,87 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}$ - коэффициент диффузии для водного раствора

карбоната кальция.

Приведенная толщина жидкой пленки определяется по формуле:

$$\delta_{\text{пр}} = \frac{\mu_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}}^2 \cdot g}^{\frac{1}{3}} = \frac{0,96 \cdot 10^{-6}}{1121^2 \cdot 9,81}^{\frac{1}{3}} = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}$$

По условию плотность орошения:

$$\frac{L_m}{S \cdot \rho_{\text{ж}}} = 0,064 \text{ м}^3 \text{ м}^2 \cdot \text{с},$$

где L_m - массовый расход жидкости, кг/с.

Массовая плотность орошения:

$$\frac{L_m}{S} = 0,064 \rho_{\text{ж}} = 0,064 \cdot 1121 = 71,7 \text{ кг} \text{ м}^2 \cdot \text{с},$$

$$Re_{\text{ж}} = \frac{4L_m}{S \sigma \psi \mu_{\text{ж}}} = \frac{0,96}{87,5 \cdot 0,96 \cdot 10^{-5}} = 3400,$$

$$Pr_{\text{ж}} = \frac{\mu_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}} \cdot D_{\text{ж}}} = \frac{0,96}{1121 \cdot 1,87 \cdot 10^{-9}} = 458,$$

$$h_{\text{ж}} = 119 \cdot 4,3 \cdot 10^{-5} \cdot 3400^{0,25} \cdot 458^{0,5} \text{ м}$$

Находим отношение мольных расходов жидкости G/L из уравнения расхода для газа $\omega = G \cdot M_2 / \rho_{\text{см}} \cdot S$:

$$\frac{G}{S} = \frac{\omega \cdot \rho_{\text{см}}}{M_2},$$

$$\frac{G}{S} = \frac{0,041 \cdot 28,3}{20,3} = 0,057 \text{ кмоль} \text{ м}^2 \cdot \text{с}$$

Для жидкости:

$$\frac{L}{S} = \frac{L_m}{S \cdot M_{\text{ж}}} = \frac{71,7}{42} = 1,7 \text{ кмоль} \text{ м}^2 \cdot \text{с},$$

$$\frac{G}{L} = \frac{1,144 \cdot 10^6}{25 \cdot 735} = 0,034 \text{ кмоль} \text{ м}^2 \cdot \text{с}.$$

Коэффициент распределения m определяется по формуле:

$$m = \frac{E}{\Pi} = \frac{1,144 \cdot 10^6}{25 \cdot 735} = 62,3$$

где $E = 1,144 \cdot 10^6$ мм.рт.ст. (при 22°C) получен интерполяцией данных.

9. Общая высота единицы переноса составит:

$$h_{\Pi} = 0,179 + 62,3 \cdot 0,034 \cdot 0,83 = 1,94 \text{ м.}$$

10. Общая высота насадки для абсорбера составит:

$$H = h_{\Pi} \cdot N_{\Pi} = 1,94 \cdot 5 = 9,7 \text{ м.}$$

Таким образом, в области слабого газа колонна имеет высоту насадки 7,8 м, для обеспечения улова диоксида углерода на выходе до 0,1% объемных [14].

3.4 Технологический расчет вихревого абсорбера.

Скорость газа в абсорбере $w = 1,5$ м/с.

Диаметр абсорбера принимаем также как и для насадочной башни 3 м.

Высота светлого слоя жидкости определится по формуле:

$$h_0 = 0,787q^{0,2}h_{\text{пер}}^{0,56}w_{\Gamma}^m[1 - 0,31\exp(-0,11\mu_x)],$$

где $h_{\text{пер}} = 0,04$ м – высота жидкости на вихревой тарелке;

q – линейная плотность орошения, $q=0,064$ м³/м²с;

$$m = 0,05 - 4,6h_{\text{пер}} = 0,05 - 4,6 \cdot 0,04 = -0,134,$$

$$h_0 = 0,787 \cdot 0,064^{0,2} \cdot 0,04^{0,56} \cdot 1,1^{-0,134} [1 - 0,31\exp(-0,11 \cdot 1,8)] = 0,015 \text{ м.}$$

Газосодержание реакционного слоя:

$$\varepsilon = \frac{\overline{Fr}}{1 + \overline{Fr}},$$

где Fr – критерий Фруда:

$$Fr = \frac{\omega_{\Gamma}^2}{gh_0} = \frac{0,3^2}{9,81 \cdot 0,015} = 2,04,$$

$$\varepsilon = \frac{2,04}{1 + 2,04} = 0,59.$$

Коэффициенты диффузии

Коэффициент диффузии диоксида углерода в воздухе:

$$D_{\Gamma} = D_0 \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0}^{\frac{3}{2}},$$

где $D_0 = 17,0 \cdot 10^{-6}$ м²/с – коэффициент диффузии при стандартных условиях;

$$D_{\Gamma} = 1,7 \cdot 10^{-6} \frac{0,1}{2,5} \frac{353}{273}^{\frac{3}{2}} = 0,99 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \text{ с}$$

Коэффициент диффузии диоксида углерода в растворе карбоната калия [10].

Коэффициент массоотдачи в жидкой фазе:

$$\beta_{\text{жф}} = 6,24 \cdot 10^5 D_{\text{ж}}^{0,5} [U/(1-\varepsilon)]^{0,5} h_0 [\mu_{\Gamma}/(\mu_{\Gamma} + \mu_{\text{ж}})]^{0,5},$$

$$\beta_{\text{жф}} = 6,24 \cdot 10^5 \cdot (1,87 \cdot 10^{-9})^{0,5} [0,064/(1-0,75)]^{0,5} \cdot 0,015 [13,1/(13,1+960)]^{0,5} = 0,0023 \text{ м/с,}$$

$$\beta_{\text{жф}} = 0,0023 \cdot \rho_{\text{ж}} = 0,0023 \cdot 1128 = 2,6 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с.}$$

Коэффициент массоотдачи в газовой фазе:

$$\beta_{\text{гф}} = 6,24 \cdot 10^5 D_{\Gamma}^{0,5} (w/\varepsilon)^{0,5} h_0 [\mu_{\Gamma}/(\mu_{\Gamma} + \mu_{\text{ж}})]^{0,5},$$

$$\beta_{\text{гф}} = 6,24 \cdot 10^5 \cdot (0,99 \cdot 10^{-6})^{0,5} (10/0,75)^{0,5} \cdot 0,015 [13,1/(13,1+960)]^{0,5} = 3,95 \text{ м/с,}$$

$$\beta_{\text{гф}} = 3,95 \cdot \rho_{\Gamma} = 3,95 \cdot 1,29 = 5,1 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с.}$$

Коэффициент массопередачи [16]:

$$K_{yf} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{rf}} + m \frac{1}{\beta_{kf}}},$$

$$K_{yf} = \frac{1}{\frac{1}{5,1} + \frac{0,64}{2,6}} = 2,2 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}$$

где m это коэффициент распределения определённый из эмпирического уравнения, значение которого равно 0,64

Суммарная поверхность тарелок:

$$F = \frac{M}{K_{yf} \Delta p_{cp}} = \frac{983,8}{2,2 \cdot 71,8} = 6,23 \text{ м}^2$$

Рабочая площадь тарелки:

$$f = \varphi \cdot 0,785 \cdot D^2,$$

$$f = 0,1 \cdot 0,785 \cdot 3^2 = 0,706.$$

где $\varphi = 45\%$ - доля рабочей площади тарелки.

Требуемое число тарелок:

$$n = F/f = 6,23/0,706 = 8,8 \text{ шт.}$$

Принимаем с запасом 9 тарелок.

Таким образом, выбираем три колонны по три тарелки в каждой.

Высота каждой колонны:

$$H = H_T(n-1) + Z_1 + Z_2 = 0,5(3-1) + 1,6 + 2,8 = 5,4 \text{ м,}$$

где $H_T = 0,5 \text{ м}$ – расстояние между тарелками;

$Z_1 = 1,6 \text{ м}$ – высота сепарационного пространства;

$Z_2 = 2,8 \text{ м}$ – высота кубового пространства [17].

3.5 Технологический расчет вихревого регенератора.

Принцип действия регенератора основан на использовании пара для разделения смеси насыщенного карбоната калия и диоксида углерода на обедненный раствор и чистый диоксид углерода. Данная установка действует по принципу ректификации.

По материальному балансу пересчитаем составы фаз из массовых в мольные доли по соотношению:

$$x_F = \frac{\overline{x}_F M_e}{\overline{x}_F M_e + \overline{x}_F M_M},$$

где $M_{K_2CO_3} = 99 \text{ кг кмоль}$ и $M_{CO_2} = 44 \text{ кг кмоль}$ - молекулярные массы соответственно карбонат калия и диоксида углерода;

$x_F = 25\%$ - мольная доля легколетучего компонента в насыщенном водном растворе карбоната калия;

$x_D = 98\%$ - мольная доля легколетучего компонента в дистилляте;

$x_w = 0,1\%$ - мольная доля легколетучего компонента в растворе карбоната калия глубокорегенерированным;

$$x_F = \frac{0,25 \cdot 44}{0,25 \cdot 44 + 1 - 0,25 \cdot 99} = 0,43 \text{ кмоль/кмоль смеси,}$$

$$x_D = \frac{0,98 \cdot 44}{0,98 \cdot 44 + 1 - 0,98 \cdot 99} = 0,99 \text{ кмоль/кмоль смеси,}$$

$$x_w = \frac{0,001 \cdot 44}{0,001 \cdot 44 + 1 - 0,001 \cdot 99} = 0,002 \text{ кмоль/кмоль смеси.}$$

По диаграмме $y-x$ (см. рисунок 3.1) находим y^* при соответствующем значении x_F , таким образом, $y^* = 0,63$, [18].

Относительный мольный расход жидкости:

$$F = \frac{x_D - x_w}{x_F - x_w} = \frac{0,99 - 0,002}{0,74 - 0,43} = 2,3,$$

Тогда минимальное флегмовое число:

$$R_{min} = \frac{x_D - y_F^*}{y_F^* - x_F} = \frac{0,99 - 0,74}{0,74 - 0,43} = 0,8.$$

Рабочее число флегмы:

$$R = 1,3 \cdot R_{min} + 0,3 = 1,3 \cdot 0,8 + 0,3 = 1,34.$$

Запишем уравнения рабочих линий.

Для верхней части колонны:

$$y = \frac{R}{R+1} x + \frac{x_D}{R+1} = \frac{1,34}{1,34+1} x + \frac{0,99}{1,34+1} = 0,57x + 0,32.$$

Для нижней части колонны [16]:

$$y = \frac{R+F}{R+1} x + \frac{F-1}{R+1} = \frac{1,34+2,3}{1,34+1} x + \frac{2,3-1}{1,34+1} = 1,56x - 0,55.$$

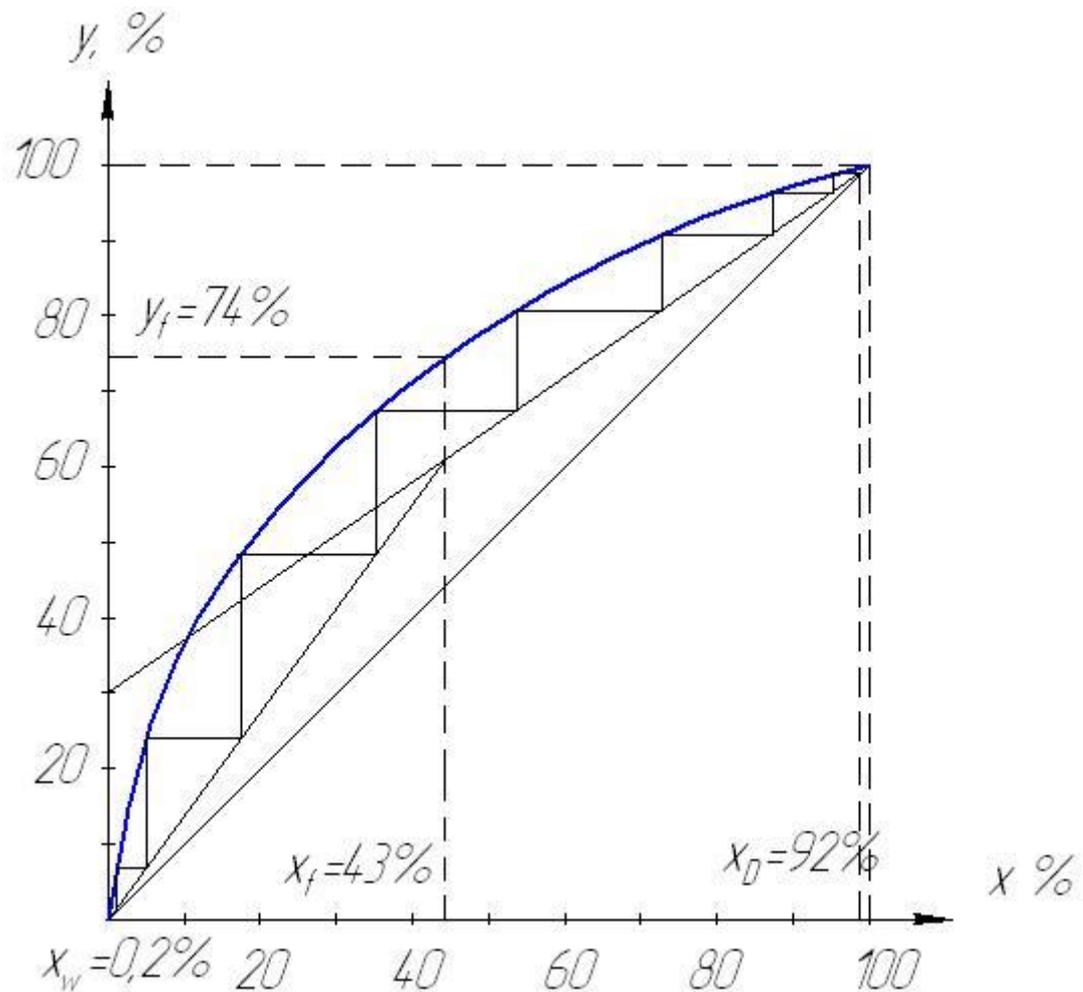


Рисунок 3.1 - Диаграмма у-х для смеси карбоната калия и диоксида углерода [17]

Определение скорости пара и диаметра колонны.

Средние концентрации в жидкой фазе:

а) для верхней части колонны:

$$x_{\text{ср.в}} = \frac{x_D + x_F}{2} = \frac{0,99 + 0,43}{2} = 0,71 \text{ кмоль кмоль}^{-1}$$

б) для нижней части колонны:

$$x_{\text{ср.н}} = \frac{x_F + x_W}{2} = \frac{0,43 + 0,002}{2} = 0,22 \text{ кмоль кмоль}^{-1}$$

Средние составы паровой фазы:

а) для верхней части колонны:

$$y_{\text{ср.в}} = 0,57 \cdot x_{\text{ср.в}} - 0,32 = 0,57 \cdot 0,71 + 0,32 = 0,72,$$

б) для нижней части колонны [19]:

$$y_{\text{ср.н}} = 1,56 \cdot x_{\text{ср.н}} - 0,55 = 1,56 \cdot 0,22 - 0,55 = 0,44.$$

Средние температуры определяем по t-x-y диаграмме на рисунке 3.2;

$$\begin{aligned} y_{\text{ср.в}} = 0,72, & \quad t_{\text{ср.в}} = 89,5^\circ\text{C}, \\ y_{\text{ср.н}} = 0,44, & \quad t_{\text{ср.н}} = 100,9^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

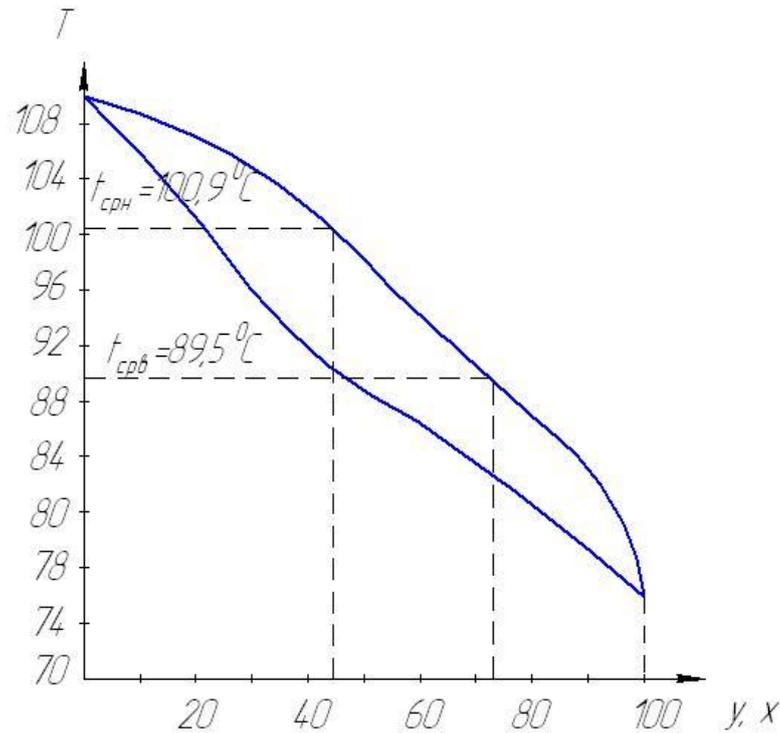


Рисунок 3.2 Диаграмма t-x-y смеси карбоната калия и диоксида углерода [17].

Средние молярные массы и плотности пара:

а) для верхней части колонны:

$$M'_B = M_{K_2CO_3} \cdot y_{ср.в} + 1 - y_{ср.в} \cdot M_{CO_2} = 99 \cdot 0,72 + 1 - 0,72 \cdot 44 = 83,6 \text{ кг/кмоль},$$

$$\rho_{ув} = \frac{M'_B}{22,4} \cdot \frac{T_0}{T_0 + t_{ср.в}} \cdot \frac{P}{P_0} = \frac{83,6}{22,4} \cdot \frac{273}{273 + 89,5} = 2,8 \text{ кг/м}^3.$$

б) для нижней части колонны:

$$M'_H = M_{K_2CO_3} \cdot y_{ср.н} + 1 - y_{ср.н} \cdot M_{CO_2} = 99 \cdot 0,44 + 1 - 0,44 \cdot 44 = 55 \text{ кг/кмоль},$$

$$\rho_{ун} = \frac{M'_H}{22,4} \cdot \frac{T_0}{T_0 + t_{ср.н}} = \frac{55}{22,4} \cdot \frac{273}{273 + 100,9} = 1,8 \text{ кг/м}^3.$$

Средняя плотность пара в колонне:

$$\rho_y = \frac{\rho_{ув} + \rho_{ун}}{2} = \frac{2,8 + 1,8}{2} = 2,3 \text{ кг/м}^3.$$

Принимаем среднюю плотность жидкости в колонне $\rho_k = 1128 \text{ кг/м}^3$.

Скорость пара в колонне $w = 1,5 \text{ м/с}$.

Объемный расход пара при средней температуре в колонне:

$$t_{ср} = \frac{t_{ср.в} + t_{ср.н}}{2} = \frac{89,5 + 100,9}{2} = 95,2^\circ\text{C}.$$

Средние молярные массы жидкости в верхней и нижней частях колонны находят по формулам:

$$M_B = M_{K_2CO_3} \cdot x_{ср.в} + M_{CO_2} \cdot 1 - x_{ср.в} = 99 \cdot 0,71 + 44 \cdot 1 - 0,71 = 83,1 \text{ кг/кмоль},$$

$$M_H = M_{K_2CO_3} \cdot x_{ср.н} + M_{CO_2} \cdot 1 - x_{ср.н} = 99 \cdot 0,22 + 44 \cdot 1 - 0,22 = 56,1 \text{ кг/кмоль}.$$

Мольную массу дистиллята в данном случае можно принять равной мольной массе легколетучего компонента – диоксида углерода $M_D = 44$ кг/кмоль.

Мольную массу насыщенного раствора карбоната калия определим по формуле:

$$M_F = M_{K_2CO_3} \cdot x_F + M_{CO_2} (1 - x_F) = 99 \cdot 0,43 + 44 (1 - 0,43) = 67,7 \text{ кг/кмоль.}$$

Средние массовые потоки пара в верхней G_B и нижней G_H частях колонны:

$$G_{yB} = \frac{G_D(R+1)M'_B}{M_D} = \frac{20000(1,34+1) \cdot 83,6}{3600 \cdot 44} = 24,7 \text{ кг с,}$$

$$G_{yH} = \frac{G_D R+1 M'_H}{M_D} = \frac{20000 \cdot 1,34+1 \cdot 55}{3600 \cdot 44} = 16,3 \text{ кг с,}$$

$$G_{cp} = \frac{24,7+16,3}{2} = 20,5 \text{ кг с.}$$

Диаметр колонны:

$$d = \frac{\sqrt{4 \cdot G_{cp}}}{\pi \cdot \rho_{cp} \cdot w} = \frac{\sqrt{4 \cdot 20,5}}{3,14 \cdot 2,3 \cdot 1,5} = 2,82 \text{ м.}$$

По каталогу выбираем стандартный диаметр колонны $d=3$ м.

Определение числа тарелок и высоты колонны по рисунку 3.1.

В верхней части колонны $n'_T = 4$ ступеней;

В нижней части колонны $n''_T = 4$ ступеней;

Общее число тарелок $n = n'_T + n''_T = 4 + 4 = 8$ ступеней.

Число действительных тарелок рассчитаем по формуле:

$$n = \frac{n_T}{\eta} = \frac{8}{0,98} = 8,2.$$

Принимаем с запасом 10 тарелок.

В верхней части колонны $n'_T = 5$ тарелок.

В нижней части колонны $n''_T = 5$ тарелок.

Для более эффективной работы принимаем 2 вихревых аппарата по 5 ступеней

Высота тарельчатой части колонны:

$$H = H_T(n-1) + Z_1 + Z_2 = 0,5(5-1) + 1,6 + 2,8 = 6,4 \text{ м.}$$

где $H_T = 0,5$ м – расстояние между тарелками;

$Z_1 = 1,6$ м – высота до крышки верхнего пространства;

$Z_2 = 2,8$ м – высота кубового пространства.

4. Аналитический контроль производства

В ряде источников даются следующие определения термина «контроль». В стандарте ISO 9000:2015 под контролем понимается определение соответствия заданным требованиям. Согласно ГОСТ 15467-79 под контролем качества подразумевается проверка соответствия показателей качества продукции установленным требованиям. Эта деятельность реализуется с целью подтверждения того, что выпускаемая готовая продукция соответствует или не соответствует требованиям, которые установлены в нормативной документации.

На крупнотоннажных производствах необходимо, контролировать и регулировать основные процессы производства с центрального пункта управления (ЦПУ). Автоматический аналитический контроль должен быть, в идеале, частью автоматизации регулирования и управления технологическим процессом, т.е. частью комплексной системы управления.

Контроль в процессе производства связан с прослеживанием качества непосредственно в ходе производства на определенных стадиях. При этом осуществляется отбор образцов (проб) и контроль их качества. Важно не передавать брак на последующие стадии производства с целью избежать незапланированных и избыточных затрат, связанных с переработкой или утилизацией такой продукции.

Контроль предполагает проверку продукции на соответствие эталонным образцам, включая параметры внешнего вида, правильность маркировки, а также проведение лабораторных испытаний по определенным показателям качества. Основной целью является своевременное выявление отклонений и, при необходимости, проведение корректировки технологических процессов для обеспечения соответствия качества производимой продукции. Поэтому управлять надо не только качеством самой продукции, но и процессами. Необходим контроль соблюдения требований технологических инструкций и стандартных операционных процедур (СОП) на всех стадиях производственного цикла, включая этапы хранения и транспортирования, на которых также возможна порча продукции.

На основании результатов анализа, проведённого в лаборатории предприятия, делается заключение о соответствии вещества (раствора, газа) нормам. Ниже перечислены некоторые типы таких показателей.

Результаты газового анализа

	На входе в отделение очистки газа от CO ₂	После очистки газа от очистки газа от CO ₂
CO ₂	17,43%	0,05%
CO	0,49%	0,58%
H ₂	61,44%	74,38%
N ₂	19,95%	24,15%
Ar	0,24%	0,3%
CH ₄	0,46%	0,55%

Нормы контроля для отделения очистки конвертированного газа показаны в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Наименование стадии, место отбора проб	Контролируемые показатели	Частота контроля	Нормы и технологические показатели	Методы контроля
1	2	3	4	5

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5
Трубопровод конвертированного газа на выходе из конвертора CO	Объемная доля CO	1 раз в сутки	не более 0,8 %	Хроматографически
Конвертированный газ по высоте абсорбера	Объемная доля CO ₂	по требованию	от 0,005 до 18 %	хроматографически
Трубопровод конвертированного газа на выходе из абсорбера	Объемная доля CO ₂	1 раз в неделю	0,005 %	хроматографически
Трубопровод раствора Бенфильд на входе в абсорбер	Массовая доля: K ₂ CO ₃ (глубококореген.) K ₂ CO ₃ (слабореген.)	1 раз в сутки	от 22 до 28 % от 27 до 35 %	Потенциометрически
Трубопровод раствора Бенфильд на всасе насоса	Массовая доля: K ₂ CO ₃ АСТ-1	1 раз в сутки 1 раз в сутки	от 1 до 3 % от 4 до 6 %	потенциометрически потенциометрически

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5
Трубопровод глубокорегенир ированного раствора в теплообменник	Массовая доля: K_2CO_3 Массовая концентраци я железа Массовая концентраци я хлоридов	1 раз в 8 часов 1 раз в сутки 1 раз в сутки	от 36 до 40 % не более 80 мг/дм ³ не более 100 мг/дм ³	Потенциометрически колориметрически колориметрически
Трубопровод углекислоты на выходе из регенератора	Объемная доля CO_2	1 раз в сутки	не менее 99 %	хроматографически

5. Безопасность и экологичность производства

Так как на всех стадиях процесса присутствует водород процесс производства аммиака имеет большую область ПДК по взрываемости и воспламенению. По мимо водорода в состав газа входит азот, оксид углерода, метан – все эти вещества негативно влияют на здоровье человека.

В случае разгерметизации аппарата, насоса, либо порыва трубопровода образуется взрывоопасное облако в рабочей зоне. Если концентрация вещества достигнет критической точки, существует возможность, образование открытого огня, что может привести к объёмному взрыву с возгоранием в рабочей зоне, либо без.

Исходным продуктом (сырьем) для получения аммиака является азото-водородная смесь следующего состава (объемная доля):

N_2 - не более 24,6 %;

H_2 - не менее 74,0 %;

$CO + CO_2$ - не более 0,0015 % (15 ppm).

CH_4 - не более 1,4 %;

Характеристики веществ и материалов, обращающихся в процессе очистки азото-водородной смеси, приведены в таблице 5.1 [17].

Таблица 5.1 Характеристики веществ и материалов, обращающихся в процессе очистки азото-водородной смеси

Наименование вещества	Агрегатное состояние	Плотность, кг/м ³	ПДК, мг/м ³	Класс опасности	Характер токсического воздействия на организм человека
1	2	3	4	5	6
Метан	газ	0,55	7000 мг/м ³	4	В больших концентрациях оказывает удушающее действие. Признаки асфиксии – учащение пульса, увеличение объема дыхания
Водород	газ	0,0695	-	-	Физиологически инертный газ; при высоких концентрациях вызывает удушье вследствие уменьшения нормального давления кислорода.

Продолжение таблицы 5.1

1	2	3	4	5	6
Аммиак	газ	0,59 7	20 мг/м ³	4	Токсичный газ, с удушливым резким запахом и едким вкусом. Высокие концентрации вызывают обильное слезотечение и боль в глазах, удушье, сильные приступы кашля, головокружение, боли в желудке, рвоту, отек гортани, легких, химические ожоги глаз и кожи. Порог восприятия обонянием 35 мг/м ³ .
Оксид углерода	газ	0,96 7	20 мг/м ³	4	Горючий, бесцветный газ без запаха, отравляющее вещество, вызывающее кислородное голодание, приводящее к удушью; больше всего при отравлении страдает центральная нервная система.
Диоксид углерода	газ	1,53	-	-	Бесцветный газ кисловатого вкуса и запаха, наркотик, раздражает кожу и слизистые оболочки, в относительно малых концентрациях возбуждает дыхательный центр, в очень больших - угнетает; при объемной доле.
Карбонат калия «Бенфильд»	Жидкое вещество		2 мг/м ³	3	Раствор карбоната калия - прозрачная жидкость с зеленоватым оттенком, негорючая, раздражает дыхательные пути и желудочно-кишечный тракт; при попадании на кожу возможно ее омертвление.

В цехе очистки азото-водородной смеси существуют следующие потенциальные опасности:

- взрывоопасность помещений и наружных установок очистки азото-водородной смеси определяется в зависимости от возможного выделения и образования взрывоопасных смесей горючих газов;

- пожароопасность помещений и зон наружных установок за счет применения смеси газов, содержащих водород, метан, азот, оксид углерода, которые являются взрыво- и пожароопасными;

- токсичность стадии очистки определяется возможным присутствием в воздухе рабочей зоны оксида углерода, которые относящийся к 4 классу опасности (ПДК в рабочей зоне – 20 мг/м³). Газообразный оксид углерода вызывает отравления;

- опасность удушья на стадии очистки связана с понижением объемной доли кислорода в воздухе, за счет выделения в ограниченное пространство метана, водорода, азота, диоксида углерода при прорывах этих газов;

- электротравмы, так как любое химическое производство относится к особоопасным по степени поражения людей электрическим током;

- механические травмы при эксплуатации рабочими оборудования, машин, аппаратов;

Обоснование категории помещения по взрывопожарной и пожарной опасности веществ, производится в соответствии с нормами пожарной безопасности СП12.13130.2009. Пожароопасные свойства веществ приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Пожароопасные свойства веществ

Наименование веществ	Температура вспышки, °С	Температура самовоспламенения, °С	Концентрационные пределы воспламенения, °С		Температурные пределы воспламенения, °С		Теплота сгорания, кДж/м ³
			нижний	верхний	нижний	верхний	
Водород	-	510	4,12	75,0	-	-	120000
Метан	-	537,8	5,28	14,1	-	-	49800
Оксид углерода	-	605	12,5	14	-	-	45000
ДЭА (диэтанол-амин)	220	405	1,9	-	-	-	1345

По правилам устройства электроустановок (ПУЭ) наружная установка по очистке азото-водородной смеси имеет класс взрывоопасности В-1г, категория и группа взрывоопасных смесей для водорода II СТ1, для метана I Т1.

При количественной оценке взрывоопасности технологической блока очистки синтез-газа руководствуемся «Общими правилами взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств (ОПВХП-88)» [4].

Согласно документу степень взрывоопасности определяется суммой энергий адиабатического расширения парогазовой фазы (ПГФ), полного сгорания имеющихся и образующихся из жидкости паров за счет внутренней и внешней энергии и определяется по формуле:

$$E = G''_1 \cdot q + \sum(G_{2i} \cdot q_i) + G''_{\Sigma} \cdot q, \text{ кДж},$$

где G''_1 - масса ПГФ в аварийном аппарате, кг;

q - теплота сгорания ПГФ, кДж/кг;

G_{2i} - масса ПГФ, поступившей из смежных аппаратов, кг;

G''_{Σ} - масса паров, образуемых при испарении жидкости, кг;

$$E = 1000 (0,74 \cdot 120000 + 0,014 \cdot 49800 + 0,000015 \cdot 45000) = 89497 \cdot 10^3 \text{ кДж}.$$

Масса взрывоопасного парогазового облака (m'), приведенная к пропановому эквиваленту, определяется по формуле:

$$m' = E / (4,6 \cdot 10^4), \text{ кг},$$

$$m' = 89497 \cdot 10^3 / (4,6 \cdot 10^4) = 2015 \text{ кг}.$$

Относительный энергетический потенциал (Q_B) технологического блока, определяется по формуле:

$$Q_B = \frac{\sqrt[3]{E}}{16,534},$$

$$Q_B = \frac{\sqrt[3]{89497 \cdot 10^3}}{16,534} = 27,2.$$

Категория взрывоопасности технологического блока определяется, принимая во внимание эти значения. По этим данным категория взрывоопасности II.

В соответствие с ГОСТ 12.3.002-75 безопасность процесса и оборудования обеспечивается за счет выбора определенных параметров состояния технологической среды, которые тщательно контролируются на стадии очистки азото-водородной смеси.

Для обеспечения безопасности технологического процесса в цехе предусмотрены мероприятия:

- производство непрерывное;
- производство автоматизировано;
- предусмотрено дистанционное управление технологическим процессом.

На протяжении всего процесса очистки газа, начиная с полного сжигания метана и до получения чистого продукта водорода, ведется строгий контроль и регулирование параметров процесса: температуры, давления, уровня с помощью средств автоматизации таких, как расходомеры, манометры, электрические мосты, термопреобразователи сопротивления и другие.

Процесс получения водорода ведут под давлением, что существенно снижает возможность образования водородосодержащих соединений. Допустимые погрешности и надежность средств автоматизации соответствует требованиям «Общие правила взрывобезопасности» [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выпускная квалификационная работа выполнена согласно задачи и исходным данным, в результате чего сформулированы следующие выводы:

1. Рассмотрена действующая технологическая схема производства аммиака. Описана и проанализирована схема абсорбционно-десорбционного цикла диоксида углерода, определены главные недочёты имеющейся системы очистки газа.
2. Проанализировав современную научно-техническую литературу были предложены новые вихревые контактные аппараты: два вихревых регенератора, три вихревых абсорбера, улучшенная насадочная колонна и обновлённая контракция фильтра. Изменение имеющихся аппаратов ориентирована на наращивание пропускной способности по газу в 3-4 раза, сокращение расходов на капитальный ремонт в 8 раз, себестоимости – на 2,25%. В данной разработке используются менее мощные насосы, и она легче в обслуживании.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кузнецова Л.Д. Синтез аммиака / Л.Д. Кузнецова, Л.Д. Дмитриенко. – М.: Химия, 1982. – 296с.
2. Carbonate solutions for carbon capture: a summary / Joshua Stolaroff - U.S. Department of Energy by Lawrence Livermore National Laboratory, October 15, 2013.
3. ChemCAD Simulation of Benfield Process to Remove CO₂ from Natural Gas and Inspection of Temperature Profile of Key Units / Niaz Bahar Chowdhury, Nahin Bahar Chowdhury - Advances in Mechanical Engineering and its Application (AMEA) /Chemical Engineering Department, Bangladesh University of Engineering and Technology, Dhaka, Bangladesh; Mechanical Engineering Department, Chittagong University of Engineering and Technology, Chittagong, Bangladesh, 2013.
4. Effect of Different Organic Promoters on Carbon Dioxide Absorption by Potassium Carbonate / M. Hussein - Alexandria University, Faculty of Engineering, Chemical Engineering Department, Alexandria, Egypt; M.E.Kenawy - Abu Qir Fertilizer and Chemical Industry Co., Alexandria, Egypt; M.M.Mostafa - Abu Qir Fertilizer and Chemical Industry Co., Alexandria, Egypt; February, 2015.
5. Use of Vanadium(V) Oxide as a Catalyst for CO₂ Hydration in Potassium Carbonate Systems / Nathan Johann Nicholas, Gabriel da Silva, Sandra Kentish, and Geoffrey W. Stevens; The Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies (CO₂CRC), Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne, Australia, 2014.
6. Андреев Ф.А. Технология связанного азота / Ф.А. Андреев, С.И. Карган. – М.: Химия, 1966.
7. Design of a CO₂ Absorption System in an Ammonia Plant / Jason Underwood, Group Leader, Gwendolyn Dawson, Christin Barney Chemical Engineering 403, November 10, 2007.
8. Производство аммиака: технологический регламент / ОАО ТольяттиАзот. – Тольятти, 1979.
9. Кононова Г.Н. Расчёт материального баланса химико-технологических систем интегральным методом / Г.Н. Кононова, В.В. Сафонов. – М.: МИТХТ, 1999.
10. Лацинский А. А. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры / А.А. Лацинский, А.Р. Толчинский. – Л.: Машиностроение, 1976.
11. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу ПАХТ / К.Ф. Павлов, П.Г Романков, А.А Носков. – Л.: Химия, 1987.

12. Коган В.Б. Равновесие между жидкостью и паром: в 2-х т / В.Б. Коган. – М.: Наука, 1966. –1Т.
13. Мельникова Е.Я. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений / Е.Я. Мельникова, В.П. Салтанова. – М.: Химия, 1983.
14. Данквертс П.В. Газо-жидкостные реакции / П.В. Данквертс; пер. с англ. под общ. ред. И.А. Гильденבלата. – М.: Химия, 1973.
15. Юкельсон И. И. Технология основного органического синтеза / И.И. Юкельсон. – М.: Химия, 1983.
16. Махоткин А. Ф. Теоретические основы очистки газовых выбросов производства нитратов целлюлозы / А.Ф. Махоткин. – Казань: Казан. гос. технол.ун-т, 2003.
17. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. – М.: Химия, 1971.
18. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии / Ю. И. Дытнерский. – М.: Химия, 1991.
19. Криворот С. А. Конструкция и основы проектирования машин и аппаратов химической промышленности / С.А. Криворот. – М.: Машиностроение, 1976.
20. Плановский А. Н. Процессы и аппараты химической промышленности / А. Н. Плановский, В. М. Рамм, С. З. Каган. – М.: Химия, 1968.
21. Поникаров И. И. Расчеты машин и аппаратов химических производств и нефтепереработки / И.И. Поникаров. – М.: Альфа, 2008.
22. Вредные вещества в промышленности: в 3-х т. Т.1 / под ред. В.Н. Лазарева. – М.: Химия, 1976.
23. Обеспечение производственной и экологической безопасности: методические указания и рекомендации по дипломному проектированию / сост. Ф. М. Гимранов, Д. К. Шаяхметов, Н. К. Нугаева; Казан. гос. технол. ун-т. – Казань, 1988.
24. Макаров Г. В. Охрана труда в химической промышленности. / Г. В. Макаров. – М.: Химия, 1989.
25. Справочник по технике безопасности / под ред. П. А. Долина. – М.: Энергоиздат., 1982.
26. Интеллектуальная автоматика в курсовых и дипломных проектах: учебное пособие / сост. В.П. Ившин, И.А. Дюдина, А.В. Фафурин; Казань. гос. технол. ун-т. – Казань, 2007.
27. Экономическое обоснование курсовых и дипломных работ: методические указания / сост. Ю. Н. Барышев, В. И. Вольперт и др.; Казан. гос. технол. ун-т. – Казань, 1996.
28. ГОСТ 6221-90. Аммиак жидкий технический. Технические условия

29. Ходаков Ю. В., Эпштейн Д. А., Глориозов П. А. § 19. Взаимодействие азота с водородом // Неорганическая химия. Учебник для 9 класса. — 7-е изд. — М.: Просвещение, 1976.
30. Малина И.К. Синтез аммиака // Книга для чтения по неорганической химии. Пособие для учащихся. Ч. II. — М.: Просвещение, 1975.
31. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 2001.
32. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. — М.: Химия, 1994.
33. Акимова Л. Д. Изучающим основы холодильной техники. — М., 1996.
34. Плановский, А.Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии/ А.Н. Плановский, П.И. Николаев. - М.: Химия, 1987.
35. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: учебник для вузов. Кн.1,2 / под общ. ред. В.Г. Айнштейна. – М. : Химия, 1999.
36. Плановский, А.Н. Процессы и аппараты химической технологии/ А.Н. Плановский, В.М. Рамм, С.З. Коган. - 5-е изд.– М. : Химия, 1968.
37. Воробьева, Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств/ Г.Я. Воробьева. – М.: Химия, 1975.
38. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник - 3-е изд., перераб. и доп./ В.А., Рабинович, З.Я. Хавин. - Л.: Химия, 1991.
39. Александров, И.А. Ректификационные и абсорбционные аппараты/ И.А. Александров. - М.: Химия, 1978.
40. Олевский, В.М. Роторно-пленочные тепло- и массообменные аппараты/ В.М. Олевский, В.Р. Ручинский. - М.: Химия, 1977.