

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 «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Экобиотехнология

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: Инновационные решения в области ресурсосбережения для агрегатов аммиака ПАО «Тольяттиазот»

Студент

Ю.Н. Шевченко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

С.В. Афанасьев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель
программы

к.х.н., д.т.н., доцент, С.В. Афанасьев

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

(личная подпись)

« ____ » _____ 2018г.

Допустить к защите

Заведующий
кафедрой

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

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

(личная подпись)

« ____ » _____ 2018г.

Тольятти 2018

Перечень принятых сокращений

АВС – азотоводородная смесь

аМДЭА - активированный метилдиэтаноламин

АСВК - аммиаксодержащий восстановительный компонент

ИХ – изотермическое хранилище

КФК – карбамидоформальдегидный концентрат

МДЭА – метилдиэтаноламин

МЭА – моноэтаноламин

ПДК – предельно допустимая концентрация

ПСВ – поглотитель сероводорода

ПАЭ – преобразователь акустической эмиссии

СДЯВ – сильнодействующее ядовитое вещество

ФККО - Федеральный Классификационный Каталог Отходов

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Анализ агрегатов аммиака с позиции ресурсосбережения.....	12
1.1 Технология производства аммиака	12
1.2 Очистка конвертированного газа от диоксида углерода	16
1.3 Характеристика применяемого сырья	25
1.4 Материальный баланс абсорбера очистки газа с МДЭА абсорбентом.....	27
1.5 Характеристика отхода этаноламина	33
1.6 Технологии хранения жидкого аммиака	34
Выводы по главе 1.....	39
Глава 2. Предложение технологических решений по переработке отходов этаноламинов в производстве аммиака	40
2.1 Использование отхода этаноламина при производстве проаминного модификатора карбамидоформальдегидных смол марки АМ-1.....	40
2.2 Использование отхода этаноламина при производстве лакокрасочных материалов	50
2.3 Использование отхода метилдиэтанолamina для получения ПСВ..	52
Выводы к главе 2.....	54
Глава 3. Мероприятия в области ресурсосбережения изотермических хранилищ аммиака	55
3.1 Воздействие на окружающую среду агрегатов аммиака.....	55
3.2 Расчет потенциальных масштабов выбросов аммиака при аварии на изотермике	61

3.3 Мероприятия в области технического освидетельствования изотермических хранилищ	71
3.4 Очистка газовых выбросов с изотермических хранилищ аммиака.....	88
Выводы к главе 3.....	91
Заключение.....	93
Список используемых источников.....	95

Введение

Россия входит в десятку лидеров по производству аммиака. «Тольяттиазот» - химическое предприятие, производящее ежегодно около 3-х миллионов тонн аммиака. Аммиак используется в качестве источника азота для производства удобрений, в производстве пластмасс, взрывчатых веществ, гидразина, аминов, амидов, нитрилов и других органических азотных соединений, для производства красок и фармацевтических препаратов. Жидкий аммиак является важным растворителем, а также применяется в качестве хладагента (R-717).

Любое химическое производство является потенциально опасным объектом, оказывающим влияние на окружающую среду при производстве продукции. В современном мире ресурсосбережение является гарантом экологизации производства, снижения экологических рисков.

В последние годы существенно возросли требования к охране окружающей среды. По мнению специалистов, основной путь оздоровления заключается в переходе производства на безотходную технологию.

При производстве аммиака на крупнотонажных агрегатах типа АМ-76 образуются большие количества кубового остатка моноэтаноламинной очистки, подлежащие сжиганию. Эта процедура сопряжена со значительными финансовыми затратами и негативно отражается на экономических показателях работы агрегата аммиака. В работе с позиции ресурсосбережения анализируется проблема переработки отходов этаноламинов, образующихся в процессе длительной эксплуатации в качестве абсорбентов в технологических процессах выделения диоксида углерода из конвертированного газа (из смеси CO_2 с водородом) на одной из стадий промышленного производства аммиака.

Токсико-гигиеническими исследованиями показано, что отходы этаноламинов относятся ко второму классу опасности и представляют собой

пожаровзрывоопасные вещества. Их попадание в повышенных концентрациях на очистные сооружения вызывает гибель активного ила, а в водоёмах с пониженной скоростью течения воды - размножение сине-зелёных бактерий.

Наряду с рассматриваемыми проблемами затронут и такой важный экологический вопрос, как снижение выбросов в атмосферу загрязняющих веществ склада хранения аммиака. В настоящее время считается общепризнанным, что появление фотохимического смога в промышленных городах обусловлено высокой концентрацией в тропосфере формальдегида и оксидов азота.

Загрязнение воздушного бассейна промышленными отходами и неблагоприятные от этого последствия ставят проблему сохранения чистоты окружающей среды в число одной из важнейших.

Актуальность работы обусловлена тем, что:

1. На предприятии ПАО «ТольяттиАзот» в процессе длительной эксплуатации растворов этаноламинов в качестве абсорбентов в технологических процессах выделения диоксида углерода из конвертированного газа образуются отходы высокого класса опасности.

2. Изотермические хранилища аммиака относятся к опасным производственным объектам ввиду реальной вероятности разгерметизации и выхода больших объемов сжиженного газа на производственную площадку.

3. При «дыхании» изотермических хранилищ аммиака происходит выброс паров аммиака, которые поступают на сжигание на факел. В высокотемпературной зоне топочных камер образуется NO_x , который в 6-7 раз токсичнее SO_2 , что создает серьезную экологическую проблему для окружающей среды.

Цель исследования – снижение антропогенной нагрузки от агрегатов аммиака.

В рамках поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Провести анализ работы установки очистки конвертированного газа от диоксида углерода.

2. Предложить методы снижения антропогенной нагрузки от отработанных этаноламинов на окружающую среду путем их промышленной переработки.

3. Определить основные факторы, определяющие безопасную эксплуатацию изотермических хранилищ.

4. Предложить технологические решения, направленные на повышение безопасности эксплуатации изотермических хранилищ и снижения выбросов оксидов азота в атмосферу.

Объектами исследования в данной работе выступают:

1. Водные растворы моноэтаноламина и метилдиэтаноламина, проработавшие длительный срок на узле очистки от диоксида углерода, содержащемся в конвертированном газе.

2. Изотермическое хранилище аммиака.

Предметом исследования являются:

1. Способы переработки токсичных отходов этаноламинов.

2. Технологические решения по повышению безопасности эксплуатации изотермических хранилищ и снижения выбросов оксидов азота в атмосферу.

Теоретической и методологической основой исследования являются научные труды отечественных и зарубежных ученых в области химической технологии и ресурсосбережения.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

1. Предложено три принципиально различных инновационных варианта утилизации крупнотоннажных отходов этаноламинов в новые продукты, которые широко востребованы как модификаторы и регуляторы скорости в процессе кислотной поликонденсации карбамида с формальдегид-содержащим продуктом в клеевые и пропиточные смолы для деревообработки, в качестве сырьевого компонента в производстве олифы и

нейтрализатора сероводорода при очистке нефти до достижения требуемой остаточной концентрации, направляемой далее на нефтеперерабатывающие заводы.

2. Предложен оригинальный подход к проведению технического освидетельствования изотермических хранилищ жидкого аммиака, позволяющий минимизировать потери аммиака при эксплуатации агрегата и добиться снижения экологических рисков.

3. По методике РД 52.04.253-90 проведен расчет потенциальных масштабов объемов выбросов аммиака при максимальном сценарии полного разрушения изотермического хранилища аммиака.

4. Предложена оригинальная технология очистки дымовых газов от оксидов азота.

Практическая значимость исследования:

В ходе проведенного исследования предложено три принципиально различных инновационных варианта утилизации крупнотоннажных отходов этаноламинов в новые продукты, которые широко востребованы как модификаторы и регуляторы скорости в процессе кислотной поликонденсации карбамида с формальдегид-содержащим продуктом в клеевые и пропиточные смолы для деревообработки, в качестве сырьевого компонента в производстве олифы и нейтрализатора сероводорода при очистке нефти до достижения требуемой остаточной концентрации, направляемой далее на нефтеперерабатывающие заводы.

По сравнению с неорганическими буферными составами разработанный на основе отхода моноэтаноламина модификатор карбамидоформальдегидных смол марки АМ-1 значительно дешевле. Модификатор целесообразно рекомендовать к широкому использованию при получении смол различного назначения.

Частичная замена дорогостоящих реагентов на АМ-1 при изготовлении синтетической и натуральной олифы позволяет одновременно сохранить на

высоком уровне комплекс их рабочих свойств и снизить себестоимость производимых продуктов.

В роли поглотителя сероводорода предложена высокоэффективная композиция, содержащая отход метилдиэтанолamina.

Предложены технологические решения по повышению ресурсосбережения изотермических хранилищ, позволяющие снизить затраты, связанные с простоем оборудования. Результаты исследования в дальнейшем позволят проводить планирование мероприятий по ликвидации возможного заражения территории при аварии на изотермическом хранилище аммиака.

Предлагаемая технология очистки газовых выбросов с изотермического хранилища аммиака позволяет добиться эффективности удаления оксидов азота в пределах 90 % и более с проскоком аммиака ниже 50 ppm.

Защищаемые положения:

1. Технологические решения по переработке отходов этаноламинов.
2. Технологическое решение по повышению ресурсосбережения при проведении технического освидетельствования хранилищ жидкого аммиака.
3. Технология очистки газовых выбросов с изотермических хранилищ аммиака.

Личный вклад: автор лично проводил расчет материального баланса абсорбера очистки газа с МДЭА абсорбентом; систематизацию полученных экспериментальных данных, давая им научное обоснование; расчет потенциальных масштабов объемов выбросов аммиака по методике РД 52.04.253-90; осуществил аппаратурный подбор и обосновал «точки» акустического исследования, принимал участие в научном оформлении материалов по предлагаемой технологии очистки газовых выбросов.

Апробация результатов диссертации:

Результаты работы докладывались на конференциях:

1) Всероссийская научно-практическая конференция «Ресурсосбережение и экологическое развитие территорий».

2) Региональная научно-практическая конференция «Инновации и «зеленые» технологии», 29 ноября 2017.

Опубликованность результатов:

По результатам исследований были написаны статьи:

1) Афанасьев С.В., Шевченко Ю.Н., Сергеев С.П. Каталитический способ очистки дымовых газов от оксидов азота // Материалы Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (3-5 ноября 2016 г.) / СамГТУ, г.Самара 2016 стр. 23-24.

2) Афанасьев С.В., Шевченко Ю.Н. Кравцова М.В., Сергеев С., Ярославцев К. Мониторинг изотермических хранилищ жидкого аммиака// Химическая техника. Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий.2016. №12. С.28-30

3) Афанасьев С.В, Шевченко Ю.Н., Сайкин С.А., Сергеев С.П. Снижение выбросов паров метанола в атмосферу вследствие «глубокого дыхания» складских резервуаров// Химическая техника. Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий.2017. №3. С.32-33

4) Афанасьев С.В, Шевченко Ю.Н. Аппараты для нейтрализации газовых выбросов, содержащих формальдегид и оксиды азота// Международная научно-практическая конференция (г.Уфа 23 мая 2017): Материалы конференции. -Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ,2017. с.232-234.

5) Афанасьев С.В., Шевченко Ю.Н., Сергеев С.П. Разработка эффективных способов переработки токсичных отходов этаноламинов, образующихся в производстве аммиака/ Региональная научно-практическая конференция «Инновации и «зеленые» технологии», 29 ноября 2017.

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников, включающего 73 наименование, в том числе 7

иностранных источников. Объем работы составляет 102 страницы машинописного текста, содержит 23 рисунка, 16 таблиц, 27 формул.

Глава 1. Анализ агрегатов аммиака с позиции ресурсосбережения

1.1 Технология производства аммиака

Строение молекулы

Молекула аммиака (NH_3) «имеет форму тригональной пирамиды с атомом азота в вершине. Три неспаренных p-электрона атома азота участвуют в образовании полярных ковалентных связей с 1s-электронами трёх атомов водорода (связи N–H), четвёртая пара внешних электронов является неподелённой, она может образовать донорно-акцепторную связь с ионом водорода, образуя ион аммония NH_4^+ »[61].

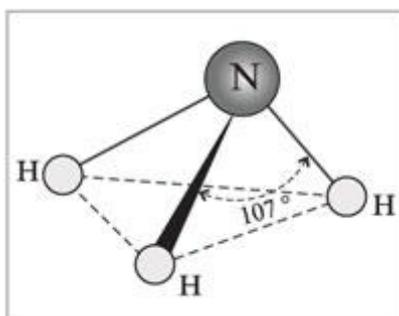


Рисунок 1.1 – Молекула аммиака

В этом случае структура аммиака становится тетраэдрической, а гибридизация – sp^3 .

Физические свойства аммиака

Аммиак – бесцветный газ, обладающие удушающим и нейротропным действием. Химическая формула – NH_3 , относительная молекулярная масса – 17,03, хорошо растворим в воде. В воде аммиак гидролизуется, с образованием сильного основания – гидроксида аммония.

Аммиак находится в газообразном состоянии при атмосферном давлении температуре выше минус $33,4^\circ\text{C}$. Его можно перевести в жидкое состояние при атмосферном давлении охлаждением до минус $33,6^\circ\text{C}$, а при более высоких температурах - соответствующим повышением давления,

поэтому аммиак относится к сжиженным газам. При температуре плюс 77,8°С превращается в твердое белое вещество.

Производство аммиака

Основная производственная деятельность ПАО «Тольяттиазот» связана с выпуском: аммиака (агрегаты «Кемико» - 4 единицы, агрегаты «АМ-76» - 3 единицы), карбамида (2 агрегата), жидкой углекислоты, мебели, полиэтиленовой плёнки, фритты, базальтового волокна, огнеупоров, карбамидоформальдегидного концентрата (КФК) (по 5 ниткам), карбамидоформальдегидной смолы (КФС).

На данное время в странах СНГ эксплуатируется около 40 агрегатов аммиака. Существующие агрегаты работают уже по 30-40 лет и требуют серьезных вложений для стабилизации своей работы, модернизации и для повышения энергетической эффективности. Большинство действующих аммиачных агрегатов построены в 70-80-е годы. Их проектная мощность составляла 1360 т/сутки, а удельная норма расхода газа – 1250 м³ /т.

До недавнего времени все усилия производителей были направлены на то, чтобы максимально снизить расходные коэффициенты на действующих установках и повысить проектную мощность до 1700-2000 т/сутки.

В России действуют 28 агрегатов аммиака, которые производят более 13 млн. тонн продукции в год.

По мнению специалистов, если этот объем аммиака производить на энергоэффективных агрегатах, высвобождается до 4,5 млрд. м³ /год природного газа. На выработку тонны аммиака российские агрегаты потребляют 1115-1380 м³ природного газа [52].

В таблице 1.1 представлено ранжирование производства аммиака по странам по категориям: производство-потребление-импорт-экспорт.

Таблица 1.1 - Производство аммиака, потребление, импорт и экспорт, 2014 г.
(тыс т/год)

Страна	Производство	Потребление	Импорт	Экспорт
Беларусь	873	919	57	11
Россия	12029	9039	0	2990
Казахстан	90	103	13	0
Туркменистан	400	400	0	0
Узбекистан	1207	1195	0	12
Украина	2454	1881		573
Итого	17053	13537	70	3586

Все агрегаты производства аммиака на территории России, характеризуются сравнимыми показателями по уровню энергопотребления и воздействия на окружающую среду. Данное обстоятельство объясняется тем, что все они построены по однотипной технологической схеме, которая различается в основном аппаратным оформлением отдельных стадий технологического процесса и включает в себя:

- 1) сжатие природного газа до давления не более 4,5 МПа;
- 2) очистку от сернистых соединений (до содержания серы не выше $0,5 \cdot 10^{-4}$ %);
- 3) паровоздушную двухступенчатую конверсию природного газа (до остаточного содержания метана не более 0,5 %);
- 4) средне- и низкотемпературную конверсию оксида углерода (до содержания $0,5 \div 0,8$ об. %);
- 5) очистку конвертированного газа от диоксида углерода (до не более 0,05 % в очищенном газе) одним из методов;
- 6) метанирование остатков оксида и диоксида углерода (до их содержания $5 \div 10 \cdot 10^{-4}$ %);
- 7) сжатие АВС до давления $20 \div 32$ МПа с промежуточным отбором части АВС на стадию сероочистки;
- 8) синтез аммиака и выделение его из циркуляционного газа.

На рисунке 1.2 представлена блок-схема производства аммиака.

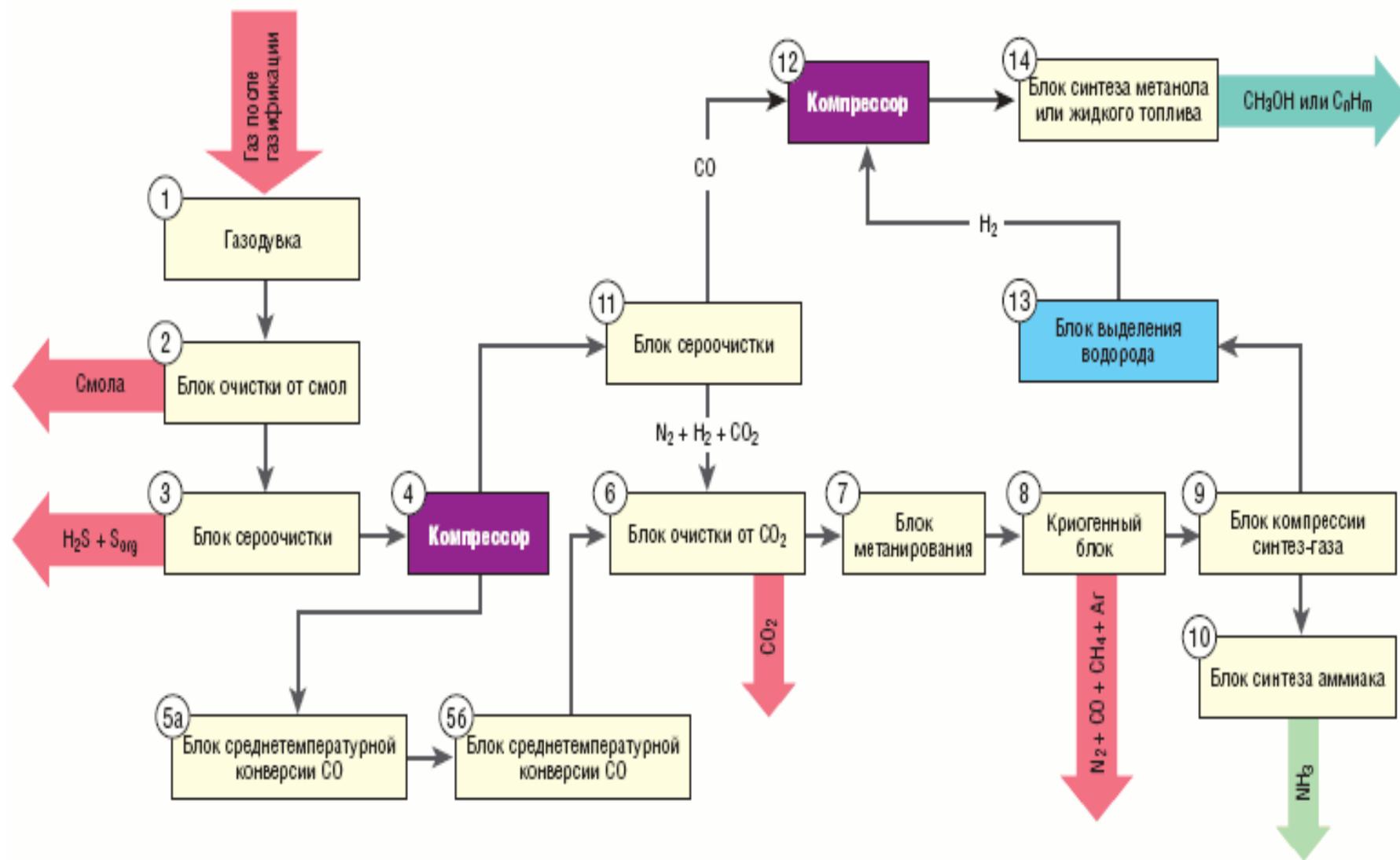


Рисунок 1.2 – Блок-схема технологии производства аммиака

1.2 Очистка конвертированного газа от диоксида углерода

Процесс производства аммиака – это сложный процесс, состоящий из нескольких технологических этапов, одним из которых является процесс очистки газов, предполагающий удаление из газов вредных примесей. Это необходимо и для предотвращения отравления катализаторов, и для снижения концентрации ненужных, а зачастую вредных примесей, циркулирующих в агрегатах, что обеспечивает стабильные условия и повышает эффективность производства.

Большинство заводов по производству аммиака, основанных на процессе парового риформинга используют систему удаления углекислого газа с помощью химической абсорбции.

На предприятии ПАО «Тольяттиазот» используются следующие технологии:

1. На агрегате АМ76 в качестве абсорбента используют раствор метилдиэтанолamina, который обладая щелочными свойствами при взаимодействии с кислотами образует соли.

2. На агрегате «Кемико» используется поташный раствор по методу «Бенфильд». Принцип очистки основан на поглощении диоксида углерода горячим поташным раствором по методу «Бенфильд», состоящим из карбоната калия (K_2CO_3), содержащим диэтиламин (ДЭА - активатор) и пятиокись ванадия (V_2O_5 - ингибитор).

Недостатками процесса поташной очистки являются высокий расход электроэнергии, низкая скорость абсорбции, что приводит к необходимости значительной циркуляции раствора и обуславливает увеличение габаритов аппаратов.

«Впервые схема аминовой установки с фенилгидразином в качестве абсорбента была разработана и запатентована в США, с тех пор аминовые процессы нашли широкое распространение в химической промышленности.

Процесс был усовершенствован применением в качестве поглотителя водных растворов алканоламинов. Алканоламины, являясь слабыми

основаниями, вступают в реакцию с кислыми газами H_2S и CO_2 , за счет чего происходит очистка газа. Образующиеся соли при нагревании насыщенного раствора легко разлагаются» [20].

В процессах очистки газа от H_2S и CO_2 широко используются следующие этаноламины: моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА), метилдиэтаноламин (МДЭА).

«Процесс МДЭА-очистки, имеет определенные преимущества перед поташной очисткой. Применение МДЭА раствора позволяет улучшить технико-экономические показатели процесса очистки газа от кислых компонентов за счет селективной абсорбции, а также за счет большей ёмкость абсорбента на единицу объёма при поглощении CO_2 . МДЭА очистка существенно дороже поташной очистки. Однако, благодаря ряду усовершенствований (применение схем с разделенными потоками, совмещение тепло- и массообмена, увеличение степени насыщения абсорбента) показатели процесса резко улучшаются» [20].

Принимая ко вниманию все выше перечисленные достоинства метилдиэтаноламина (МДЭА) по сравнению с моноэтаноламином (МЭА) и диэтаноламином (ДЭА) в последние годы наблюдается вполне объяснимая целесообразная тенденция замены последних на метилдиэтаноламин.

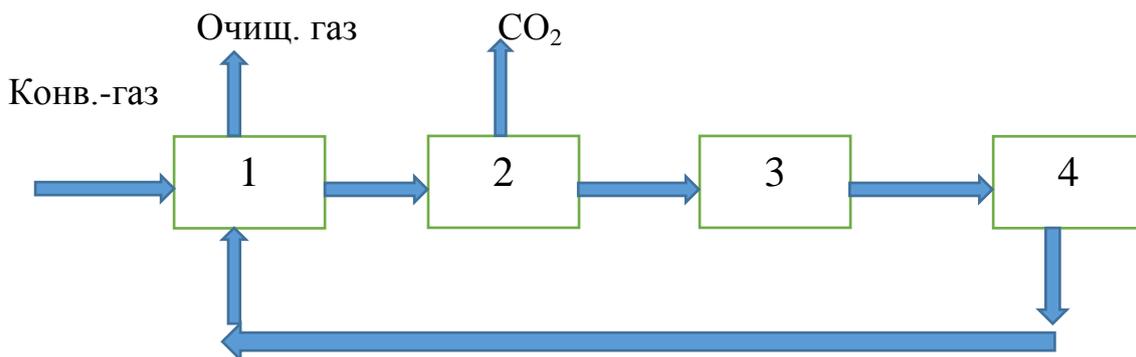
В данной работе объектом исследования является технологический процесса очистки синтез-газа на агрегате АМ76. Сам процесс является многостадийным.

Процесс выделение диоксида углерода из конвертированного газа происходит в насадочном или тарельчатом абсорбере по двухпоточной схеме (нижняя секция и верхняя секция). Эффективность очистки зависит от температур раствор амина и исходного газа. Синтез газ подается в агрегат под давлением 28 атм, при этом температура должна быть в пределах $500^{\circ}C$. Раствор абсорбента МДЭА (45-50%) имеет температуру $46-60^{\circ}C$. Температура процесса абсорбции находится в пределах $47-65^{\circ}C$.

В растворе МДЭА находится значительное количество коррозионно-

активных веществ: смолы, муравьиной кислоты, термостойких солей, что приводит к увеличению вспениваемости раствора и ускорению процесса деградации, поэтому в качестве антивспенивателя применяется пиперазин. Согласно отчета ОАО «ГИАП» снижение концентрации МДЭА ниже 36% и пиперазина ниже 4% приводит к увеличению коррозионной активности, а также к увеличению скорости деградации раствора.

На рисунке 1.3 представлена блок-схема технологии очистки.



1 – выделение диоксида углерода из конвертированного газа; 2- регенерация раствора МДЭА; 3 – охлаждение раствора МДЭА; 4- насосы раствора МДЭА.

Рисунок 1.3 - Блок-схема узла очистки конвертированного газа от диоксида углерода

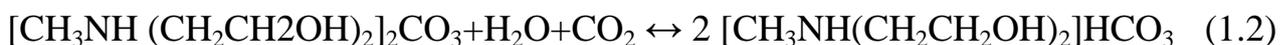
Принцип очистки конвертированной газовой смеси: на первом этапе процесса конвертированный газ, содержащий около 17,06% об. углекислого газа подается в нижнюю часть абсорбера, орошаемой раствором МДЭА, где очищается до содержания CO_2 не более 10 мас % об. На втором этапе в верхней части абсорбера происходит доочистка газа до содержания CO_2 в газе не более 0,03% об. В верхней части абсорбера освобожденный от CO_2 синтез-газ проходит колпачковые тарелки, орошаемые флегмой. Газоанализаторами анализируется концентрация CO_2 после первого и второго этапов очистки. В верхнюю часть колонны поступает бедный раствор абсорбента, в среднюю часть - полубедный раствор, в нижнюю часть - насыщенный раствор. Расходование МДЭА раствора, поступающего на орошение абсорбера, регулируется автоматически.

Процесс абсорбции

На первой стадии абсорбции образуется главным образом карбонат метилдиэтаноламмония:



На второй стадии происходит дальнейшее связывание CO_2 :



Обе реакции являются обратимыми.

Повышение температуры и понижение давления приводят к разрушению соединений, полученных при хемосорбции, поэтому стадия абсорбции протекает при благоприятных для поглощения CO_2 условиях: пониженных температурах и повышенном давлении. Эффект разрушения соединений при повышении температуры и понижении давления используется при десорбции абсорбента. Конвертированная газовая смесь направляется на стадию метанирования для дальнейшей переработки.

МДЭА циркулируя в системе очистки, проходит две взаимосвязанные стадии: абсорбции и регенерации, которая проходит в регенераторе - колонном аппарате, разделенном на две секции, заполненном насадкой и работающим по двухпоточному принципу, как и абсорбер.

На рисунке 1.4 представлен перечень обязующихся в результате десорбции веществ.

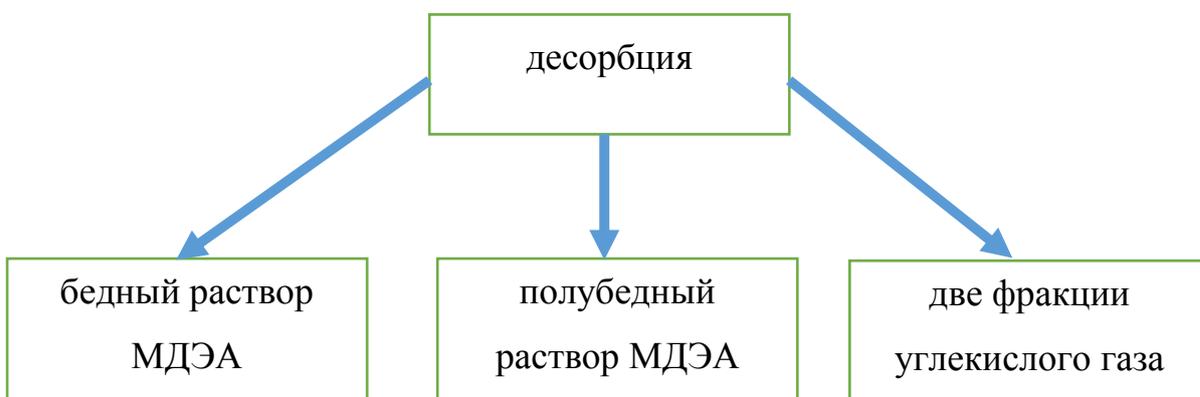


Рисунок 1.4- Механизм десорбции абсорбента МДЭА

Углекислый газ выводится из цикла. Так называемая «чистая» фракция составляет большую часть получаемого CO_2 и при этом содержит

незначительные среды горючих веществ, следовательно, область ее применения обширна, она может быть направлена, например, на производство карбамида, углекислоты и т.д. «Грязная» фракция содержит до 5% горючих веществ, проходит в верхней части регенератора-рекуператора колпачковые тарелки, орошаемые флегмой, встроенный сепаратор и выводится с температурой около 60 - 75°C и давлением 0,4-0,5 атм. из регенератора-рекуператора. Затем «грязная» фракция охлаждается до 45°C в воздушном холодильнике-конденсаторе, проходит сепаратор для отделения конденсата (флегмы) и подлежит выбросу в атмосферу. Количество «грязной» фракции регулируется автоматически.

На российских и зарубежных предприятиях по выпуску аммиака в технологических процессах выделения диоксида углерода из конвертированного газа, как правило, применяют водные растворы поташных и этаноламинных абсорбентов с концентрацией активного компонента до 40 % масс. Системы с более высокой концентрацией использовать нецелесообразно по следующим причинам: ускоряются коррозионные процессы, увеличивается вязкость раствора, что ухудшает смачивание абсорбционной насадки и снижается коэффициент абсорбции.

Наряду с CO₂ происходит поглощение и других кислых газов – сероводорода, сернистого газа. Обе эти реакции обратимы и экзотермичны, причем карбонаты этаноламина легко разлагаются при нагревании с выделением диоксида углерода, что позволяет осуществлять очистку конвертированного газа в циклическом режиме. Процесс проводят при температуре 35–50°C и давлении около 3 МПа в насадочных или тарельчатых колоннах. Предельная абсорбционная емкость моноэтаноламина составляет один моль углекислого газа на моль этаноламина, при этом степень карбонизации равна единице. В практических условиях степень карбонизации существенно меньше и составляет 0,65–0,75.

Характеристики абсорбентов

Этаноламины или аминоспирты – химические соединения, имеющие

две функциональные группы – спиртовую, позволяющую аминам легко растворяться в воде и аминогруппу, реагирующую с кислым газом [2]. На рисунке 1.5 представлена классификация аминов.



Рисунок 1.5- Классификация аминов

В таблице 1.2 представлены структурные формулы промышленных аминов.

Таблица 1.2 – Структурные формулы промышленных аминов

Название	Тип	Формула
Моноэтаноламин	Первичный	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
Диэтаноламин	Вторичный	$(\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2)_2\text{NH}$
Метилдиэтаноламин	Третичный	$\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$
Пиперазин	Вторичный	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$

Грамотный выбор абсорбента позволяет добиться:

- 1) снижения количества циркулирующего аминового раствора;
- 2) снижения тепловой нагрузки на регенератор.

Следовательно, с позиции ресурсосбережения определяющим фактором при разработке технологического процесса является выбор оптимального абсорбента.

В таблице 1.3 представлены сравнительный анализ физико-химических свойств абсорбентов МЭА и МДЭА, из которого видно, что абсорбент МДЭА обладает оптимальными характеристиками.

Таблица 1.3 - Физико-химические свойства МЭА и МДЭА

Показатели	МЭА	МДЭА
Молекулярный вес	61,1	119,2
Кинематическая вязкость при 20°С, сСт (мм²/с)	1,831	2,304
Коррозионная активность, мм/год:		
Насыщенный абсорбент	0,022	0,016
Регенерированный абсорбент	0,008	0,007

При применении МДЭА наблюдается:

1) Значительное снижение деструкции абсорбента по сравнению с растворами МЭА. Не происходит потери амина, не образуются твердые осадки на внутренних поверхностях теплообменников, снижение количество теплоты на регенерацию.

2) Возможность селективного извлечения сероводорода в присутствии CO₂, следовательно, увеличение доли H₂S в кислом газе.

3) Не образует нерегенерируемых амидов (что является одной из причин вспенивания в абсорбере) при взаимодействии с карбоновыми кислотами, ингибиторами коррозии.

4) Более высокая термическая стабильность.

5) Меньшая коррозионная активность раствора. Упрощается плановый ремонт оборудования.

6) МДЭА имеет низкое давление насыщенных паров, следствием чего является уменьшение потерь амина.

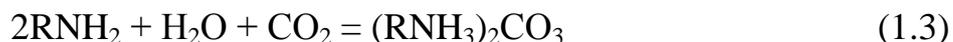
Очистка газа водным раствором метилдиэтанолamina на предприятии ОАО «Тольяттиазот» применяется с 2007 года, до этого применялся раствор МЭА.

Регенерация абсорбентов

На регенерацию амина расходуется до 70% энергетических затрат предприятия по производству аммиака.

В процессе длительной эксплуатации растворов этаноламинов происходит снижение их концентраций в результате протекания побочных процессов, снижающих производительность абсорбционных аппаратов. Причиной является щавелевая и уксусная кислоты, которые образуются в этаноламинном растворе и сильно диссоциированы. Кроме того, накапливаются так называемые "связанные" органические кислоты. В их присутствии происходит образование нерастворимых комплексов с железом – смолистых соединений, вызывающих вспенивание рабочего раствора.

Этаноламины обладают щелочными свойствами и при взаимодействии с кислыми газами образуют соответствующие соли. В настоящее время достаточно хорошо изучена их абсорбция водными растворами моноэтаноламина (МЭА), диэтаноламина (ДЭА) и метилдиэтаноламина (МДЭА). В качестве промежуточных продуктов образуются карбонаты и бикарбонаты. Эти соединения при температуре выше 100°C диссоциируют с выделением из растворов поглощенного газа. Взаимодействие моноэтаноламина RNH_2 (где R - группа CH_2-CH_2OH) с двуокисью углерода может быть представлено следующими реакциями:



При поглощении двуокиси углерода водным раствором МЭА выделяется - 66 кДж/моль тепла, при абсорбции сероводорода - 65 кДж/моль.

Из технической литературы известно, что с повышением температуры и понижением давления равновесие химических реакций, протекающих при абсорбции, сдвигается влево. На этом основана регенерация любого абсорбента.

Регенерация раствора МДЭА происходит в регенераторе - колонном аппарате, разделенном на две секции, заполненном насадкой. В верхней

секции происходит регенерация насыщенного раствора до содержания диоксида углерода не более 50 г/л за счет тепла парогазовой смеси, которая поступает из нижней части регенератора, затем раствор разделяется на два потока. Первым потоком является грубо-регенерированный раствор, который поступает в нижнюю часть абсорбера. В свою очередь, в нижнюю часть регенератора для тонкой и тщательной регенерации поступает второй поток. После регенератора оба потока охлаждаются в холодильниках, тонко-регенерированный раствор фильтруется и каждый поток подается в свою часть абсорбера.

Причиной коррозии и эрозии аппаратов является загрязнение абсорбента продуктами разложения, осмоления, окисления, неорганических примесей. Вследствие этого в технологическом цикле предусмотрена система очистки рабочего МДЭА-раствора, состоящая из 6 фильтров - 4 механических и 2 угольных.

На рисунке 1.6 представлена реализуемая на производстве поэтапная схема очистки абсорбента.

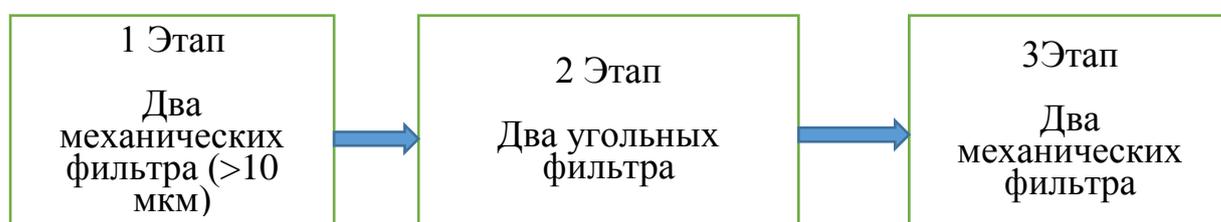


Рисунок 1.6 – Схема очистки абсорбента

На первом этапе очистки раствора МДЭА от продуктов разложения расположены два механических фильтра (перед угольными фильтрами), улавливающие частицы размером более 10 микрон. Перепад давления по слою абсорбента на механических фильтрах должен быть не более 0,5 кгс/см², что контролируется перепадодометрами.

Далее раствор поступает на второй этап очистки – систему угольных фильтров, которая позволяет очистить абсорбент от продуктов разложения. Расход на каждый фильтр составляет не более 50 м³ /час. Перепад на угольных фильтрах контролируется в пределах не более 1,5 кгс/см². Далее

очищенный от продуктов разложения раствор поступает на механические фильтры.

На третьем этапе очистки от угольной пыли установлены два механических фильтра улавливающих частицы более 4-5 микрон. Перепад давления по слою абсорбента на механических фильтрах должен быть не более 0,5 кгс/см².

Фильтрация через систему угольных и механических фильтров, позволяет снизить концентрацию коррозионно-активных веществ (смолы, муравьиной кислоты), соединения железа.

В процессе очистки абсорбента необходимо контролировать перепады на механических фильтрах. Периодически фильтры необходимо подвергать регенерации (горячей водой, температура 80-90°C). В процессе очистки фильтров их отключают, при этом включая в работу резервный фильтр. При полном насыщения загрязняющими компонентами угольные фильтра подлежат замене, так как регенерация от смол в больших концентрациях невозможна. Количество свежих загрузок угольных фильтров зависит от качества раствора абсорбента.

Все емкости с МДЭА для исключения контакта раствора с кислородом воздуха находятся под буферным азотом с давлением не выше 0,05 кгс/см² изб.

Сравнительные расчеты, представленные в технической литературе [19,43,45,51], показывают, что на регенерацию растворов МДЭА тратится на 30-40% меньше тепла, по сравнению с МЭА, что объясняется меньшей теплотой десорбции.

Вывод: использование в качестве абсорбента МДЭА обеспечивает экономию энергетических затрат.

1.3 Характеристика применяемого сырья

Состав конвертированной газовой смеси (КГС) на входе в отделение МДЭА очистки (в % об.):

N₂- 20,17% об.;
H₂- 61,85% об.;
CO – 0,31% об.;
CO₂- 17,06% об.;
CH₄ – 0,28% об.;
Ar- 0,32% об.

Наличие водорода в конвертированной газовой смеси указывает на то, что смесь способна к возгоранию. Предел взрываемости 4,0-75% (по водороду). В состав смеси входит окись углерода, являющаяся чрезвычайно-токсичной.

Итоговым продуктом после стадии метанирования является азотоводородная смесь, состав которой представлен ниже (% об.):

N₂- 24,32% об.;
H₂- 74,56% об.;
CO – 0,39% об.;
CO₂- 50 ppm;
CH₄ – 0,34% об.;
Ar- 0,385% об..

Активированный уголь марки СКТ-3 ТУ 6-16-2727-2015 – твердое гранулированное вещество, обладающее высокими адсорбционными свойствами пыль, которого обладает пожароопасными свойствами. Насыпная плотность 550 г/дм³. Угольная пыль токсична, вызывает антракоз при вдыхании. ПДК в воздухе – 3,5 мг/м³. Температура самовоспламенения 405°С.

Катализатор метанирования никелевый, на алюминиевой основе. Отработанный катализатор относится к токсичным отходам, вследствие наличия карбонит никеля - Ni(CO)₄, ПДК в воздухе 0,0005 мг/м.

Антивспениватель ПМС-200 (полиметил силиконовая жидкость) - молочно-белая жидкость стойкая к расслаиванию, плотность которой 1 г/см³. Температура замерзания 0°С, температура кипения 300°С.

В таблице 1.4 представлен состав рабочей смеси абсорбера.

Таблица 1.4 – Состав рабочей смеси

Вещество	Характеристика	Состав
Вода	Химическая формула H_2O	50%
Пиперазин (активатор)	Химическая формула $C_4H_{10}N_2$. Класс опасности 2 ПДК м.р, – 51 мг/м ³ Бесцветные кристаллы, обладающие хорошей растворимостью, с характерным аминным запахом.	5%
Метилдиэтаноламин (основное вещество)	Химическая формула $CH_3N(CH_2CH_2OH)_2$ Класс опасности – 3 (токсичное вещество) ПДК м.р, – 5 мг/м ³ Химическая формула $C_{12}H_{17}NO_2$ МДЭА смешивается с водой в любых соотношениях, температура вспышки паров 71°C.	35- 40%

1.4 Материальный баланс абсорбера очистки газа с МДЭА абсорбентом

На рисунке 1.7 представлены материальные потоки абсорбера, применяемого для очистки газа с МДЭА абсорбентом.



Рисунок 1.7 - Материальные потоки абсорбера очистки газа

Данные для расчета:

Данные для технологического расчета принимаем в соответствии с техническим регламентом агрегата №7 ПАО «Тольяттиазот» [58].

В таблице 1.5 представлен состав газа.

Таблица 1.5 - Состав газа, в % об.

Вещество	% об
H ₂	61,85
N ₂	20,17
CO ₂	17,06
CH ₄	0,28
CO	0,32
Ar	0,32

Объем (количество) конвертированного газа - 276560 м /ч.

Количество диоксида углерода в очищенном газе - 0,005 % (об.)

Концентрация N-метилдиэтанолamina принимается равной 40 %.

Температурный режим выбран на основе данных технологического регламента.

Температура синтез-газа:

- 1) при входе в абсорбер - 50°C;
- 2) при выходе из абсорбера - 70°C.

Температура МДЭА раствора:

- 1) при входе в абсорбер - 50°C;
- 2) при выходе из абсорбера - 68°C.

Расчет проводится в следующей последовательности:

Определим количество и состав поступающего на очистку конвертированного газа:

$$V_i = (V * n_i)/100, \quad (1.5)$$

где

V- объем расхода газовой смеси, м³/ч;

V_i - объем расхода компонента газовой смеси, м³/ч;

n_i - концентрация компонента газовой смеси, % об.

$$m_i = \frac{V_i * M_i}{22.4}, \quad (1.6)$$

где

m_i - расход по массе компонента газовой смеси, м³/ч;

V_i - объем расхода компонента газовой смеси, м³/ч;

M_i - масса (молярная) компонента газовой смеси, кг/кмоль.

Подставим данные из таблицы 1.5 в формулы (1.5), (1.6):

Водород:

$$V_{H_2} = \frac{276560 * 61,85}{100} = 171052,36 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{H_2} = \frac{171052,36 * 2}{22,4} = 15272,53 \text{ кг/ч}$$

Азот:

$$V_{N_2} = \frac{276560 * 20,17}{100} = 55782,15 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{N_2} = \frac{55782,15 * 28}{22,4} = 194727,69 \text{ кг/ч}$$

Углекислый газ:

$$V_{CO_2} = \frac{276560 * 17,06}{100} = 47181,14 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{CO_2} = \frac{47181,14 * 44}{22,4} = 92677,24 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Метан:

$$V_{CH_4} = \frac{276560 * 0,28}{100} = 774,37 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{CH_4} = \frac{774,37 * 16}{22,4} = 553,12 \text{ кг/ч}$$

Угарный газ:

$$V_{CO} = \frac{276560 * 0,32}{100} = 884,99 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$m_{CO} = \frac{884,99 * 28}{22,4} = 1106,24 \text{ кг/ч}$$

Аргон:

$$V_{Ar} = \frac{276560 * 0,32}{100} = 884,99$$

$$m_{Ar} = \frac{884,99 * 40}{22,4} = 1580,34 \text{ кг/ч}$$

Данные расчета технологического газа представим в итоговой таблице 1.6.

Баланс по диоксиду углерода составим при следующем допущении: содержание CO_2 в очищенном газе примем равным 0,005 % об.

Составим пропорцию с учетом этого допущения:

$$229378,86 - 99,995$$

$$x - 0,005,$$

Тогда

$$x = \frac{229378.86 * 0.005}{99.995} = 11.47$$

$$47181,14 - 11,47 = 47169,67$$

Таблица 1.6 - Состав технологического газа

Приход				Расход			
Неочищенный газ	м ³ /ч	% об.	кг/ч	Очищенный газ, м ³ /ч	м ³ /ч	% об.	кг/ч
H ₂	171052,36	61,85	15272,53	H ₂	171052,36	74,56	15212,53
N ₂	55782,15	20,17	69727,69	N ₂	55782,15	24,32	69727,69
CO ₂	884,99	0,32	1106,24	CO ₂	884,99	0,39	1106,24
CH ₄	47181,14	17,06	92677,24	CH ₄	11,47	0,005	22,53
CO	774,37	0,28	553,12	CO	774,37	0,34	553,12
Ar	884,99	0,32	1580,34	Ar	884,99	0,385	1580,34
Газ перед очисткой	276560	100	180917,16	Очищенный газ	229390,33	100	88262,45

Подставим данные в формулу (1.6):

$$m_{CO_2} = \frac{47169,67 * 44}{22,4} = 92654,71 \text{ кг/ч}$$

Количество диоксида углерода в уходящем конвертированном газе:
 $92677,24 - 92654,71 = 22,53 \text{ кг/ч/}$

Определим расход МДЭА раствора для поглощения $47169,67 \text{ м}^3/\text{ч}$ диоксида углерода.

Способность раствора к поглощению, выражаемая отношением моль диоксида углерода на моль амина (степень карбонизации). Обозначим степень карбонизации МДЭА:

на выходе – $0,5 \text{ кмоль } CO_2/\text{кмоль МДЭА}$;

на входе – $0,1 \text{ кмоль } CO_2/\text{кмоль МДЭА}$,

В результате средняя степень карбонизации составит:

$$0,5 - 0,1 = 0,4 \text{ кмоль } CO_2/\text{кмоль МДЭА}.$$

Определим количество МДЭА для поглощения $47169,67 \text{ м}^3/\text{ч}$ диоксида углерода. Составим пропорцию:

$$0,4 \text{ кмоль } CO_2 \text{ ————— } 1 \text{ кмоль МДЭА}.$$

$$\frac{92654,71}{44} \text{ кмоль } CO_2 \text{ ————— } x \text{ кмоль МДЭА}$$

Тогда:

$$x = \frac{92654,71}{44 * 0,4} = 5264,47 \text{ кмоль}$$

Мольная масса МДЭА - 119 кг/кмоль, тогда масса 100 % МДЭА раствора составит:

$$m_{\text{МДЭА } 100\%} = 119 * 5264,17 = 626471,93 \text{ кг/ч}$$

Количество 40 % МДЭА раствора:

$$m_{\text{МДЭА}(40\%)} = \frac{626471,93 * 100}{40} = 1566179,83 \text{ кг/ч}$$

Количество насыщенного МДЭА раствора составит:

$$m_{\text{МДЭАнас.}} = m_{\text{CO}_2} + m_{\text{МДЭА}(40\%)} \quad (1.7)$$

Подставив данные в формулу (1.7) получим:

$$m_{\text{МДЭАнас.}} = 92654,71 + 1566179,83 = 1658834,54 \text{ кг/ч.}$$

Представим результаты расчета виде сводной таблицы 1.7.

Таблица 1.7 - Сводная таблица материального баланса абсорбера

Приход			Расход		
Наименование	кг/ч	%, масс.	Наименование	кг/ч	%, масс.
Неочищенный газ	180917,16		Очищенный газ	88262,45	
H ₂	15272,53	8,44	H ₂	15272,53	17,3
N ₂	69727,69	38,54	N ₂	69727,69	79,00
CO ₂	92677,24	51,23	CO ₂	22,53	0,03
CH ₄	553,12	0,31	CH ₄	553,12	0,63
CO	1106,24	0,61	CO	1106,24	1,25
Ar	1580,34	0,87	Ar	1580,34	1,79
Итого	180917,16	100,0	Итого	88262,45	100,0
МДЭА раствор	1566179,83		МДЭА раствор	1658834,54	
Итого	1747096,99	100,0	Итого	1747096,99	100,0

1.5 Характеристика отхода этаноламина

«В процессе этаноламиновой очистки конвертированного газа от CO_2 протекают многочисленные параллельные реакции, вызывающие необратимые изменения состава раствора, приводящие к потерям абсорбента» [19].

В качестве побочных продуктов идентифицированы 1- (2-оксиэтил) имидазолидон-2 и 1 –(2-оксиэтил) этилендиамин.

«Растворы этаноламинов вызывают коррозионное разрушение оборудования в определённых условиях, особенно при высоких степенях насыщения кислыми газами. Подобно растворам аммиака, они негативно действуют на медь, цинк и их сплавы, следовательно, стальные аппараты и трубы, соприкасающиеся с растворами аминов, нельзя выполнять из этих металлов. В кипящих водных растворах МЭА малоуглеродистые стали также подвергаются коррозии под действием CO_2 » [63]. Систематически абсорбент подвергается очистке, о чем было сказано ранее. При накоплении примесей в этаноламине проблема решается его заменой на свежий МЭА. Примерно раз в 5 лет производят замену абсорбента (в зависимости от эксплуатации, т.е. характеристик стабильности технологического процесса). В более ранние годы отработанный раствор абсорбента сливался на очистные сооружения. Пипиразин, который используется как антивспениватель обладает мутагенными, тератогенными свойствами, являясь высоко токсичным веществом.

Токсико-гигиеническими исследованиями показано, что отходы этаноламинов относятся ко второму классу опасности и представляют собой пожаровзрывоопасные вещества. Их попадание в повышенных концентрациях на очистные сооружения вызывает гибель активного ила, а в водоёмах с пониженной скоростью течения воды - размножение сине-зелёных бактерий. Его утилизацию проводят методом сжигания в специальных печах. Отход хранится в стальных бочках: типа IA1 по ГОСТ 13950-91; типа I и II по ГОСТ 6247-79 или полиэтиленовых бочках.

На предприятии АО «ТольяттиАзот» около 500 тонн абсорбента заменено на свежий. Следовательно, на предприятии имеется острая необходимость в технологиях переработки этого отхода.

1.6 Технологии хранения сжиженного аммиака

«Узел хранения аммиака является важной составной частью технологического цикла всего производства, являясь сложным и ответственным этапом. Узел хранения состоит из изотермического хранилища (ИХ), во внутреннем резервуаре которого непосредственно хранится аммиак и оборудования для приема, охлаждения, хранения и выдачи продукта потребителю. При хранении аммиака в изотермических резервуарах на 1 тонну расходуемой стали приходится около 45 тонн аммиака при хранении в изотермических резервуарах, и около 3 тонн аммиака при хранении под давлением, следовательно, с позиции ресурсосбережения ИХ – оптимальная технология хранения» [1].

Хранение производится под избыточным давлением 2-8 КПа, охлаждение емкостей производится до температуры минус 33°C.

Все резервуары оснащены предохранительными и дыхательными клапанами.

Изотермическое хранение - это способ хранения при постоянной низкой температуре в жидком виде аварийно опасных химических веществ, имеющих при атмосферном давлении низкую температуру кипения.

Недостатком этого способа являются трудности реализации изотермических емкостей промышленных объемов, неизбежные утечки за счет испарения, необходимость сложного холодильного оборудования.

В настоящее время в России и странах СНГ находятся 55 изотермических резервуаров отечественной и импортной поставки.

На территории РФ имеется более 10 единиц изотермических хранилищ жидкого аммиака, причем только в городском округе Тольятти их насчитывается 3 (введены в эксплуатацию в 80-х годах), а на предприятии

ПАО «КуйбышевАзот» в настоящее время идет реконструкция заводского склада жидкого аммиака со строительством дополнительного ИХ.

Изотермические резервуары (ИР) – это крупные инженерные сооружения, представляющие собой цилиндрические (одно и двустенные) вертикальные стальные резервуары с теплоизоляцией. Размеры: диаметр 15 - 46 м, высота 20-35 м, объем 20000-60000 м³ (10-30 тыс. тонн жидкого аммиака) [21].

Конструктивные элементы агрегатов, соприкасающихся при работе с аммиаком и смазочным маслом, должны быть химически инертными по отношению к аммиаку и маслу. Аммиак взаимодействует с медью, цинком и их сплавами, оставаясь инертным к чугуну и сплавам. С учетом этого материал ИХ: сталь E.355IFP AFNOR A.36201 (соответствует стали 16ГС по ГОСТ 5520) и сталь A131CS ASTM A.131.73 (соответствует стали ВСтЗсп по ГОСТ 380).

Конструктивно многие действующие резервуары представляют собой оболочковую конструкцию, сваренную из листов следующей толщины: цилиндрическая стенка – от 32 мм (нижний пояс) до 8,6 мм (14 пояс); плоское днище – 5,2 мм, окрайка днища – 11,2 мм; сферическая крыша (настил) – 8 и 16 мм [11].



Рисунок 1.8 – Изотермический резервуар

«В конструкциях двустенных ИР как отечественной, так и импортной поставки межстенное пространство между резервуарами заполнено тепловой изоляцией из вспученного перлитового песка; в конструкции отечественной поставки дополнительно устраивается компенсационный слой по наружной поверхности внутреннего резервуара из эластичного минерального войлока в обкладке из металлической сетки. Компенсационный слой теплоизоляции стенки частично компенсирует температурные деформации конструкций внутреннего резервуара. Для теплоизоляции днища применяют перлитобетонные блоки с заполнением стыков перлитовым песком (ИР импортной поставки) и пеностеклоблоки (ИР отечественной поставки).

ИР оснащены штуцерами ввода и вывода сжиженного и газообразного продукта, защитными устройствами от превышения давления и образования вакуума, контрольно-измерительными приборами и указателями уровня.

Особенное внимание следует уделить участкам с наиболее вероятным образованием трещин в вертикальных и горизонтальных сварных соединениях нижних поясов стенки и в швах окрайка днища, включая сварной шов сопряжения стенки корпуса с днищем (уторный шов), в местах пересечения вертикальных и горизонтальных швов, в швах приварки штуцеров трубопровода и патрубка люка-лаза к внутренней оболочке ИР. Возможно появление трещин в сварных соединениях с выходом и без выхода на основной металл» [53].

Проблема технического диагностирования объекта

Сложность конструкции, наличие большого количества сварных швов, их труднодоступность для проведения обследования требует только более ответственного подхода к контролю технического состояния как самого хранилища, так и его силового корпуса. Наличие сварных швов, различно сориентированных в пространстве, обуславливает присутствие внутренних напряжений и присутствие внутренних дефектов.

Внутренний резервуар практически недоступен для проведения периодического контроля, а его разрушение приводит к катастрофическим

последствиям. Поэтому он становится объектом главного внимания при разработке системы мониторинга.

Согласно результатам, технических диагностирований изотермических резервуаров на предприятии «ТольяттиАзот», проведенных экспертной организацией ООО «НПФ Промэкспертиза», на сегодняшний день ИР находятся в удовлетворительном состоянии, за исключением осадки фундаментов и теплоизоляции, поэтому необходим постоянный, непрерывный контроль за ИР. Поскольку фундамент проседает неравномерно, то повышается напряжение в металлических несущих конструкциях, что естественно ведет к появлению новых и увеличению площади имеющихся дефектов.

В целях повышения безопасности хранилищ необходимо осуществление постоянного контроля технического состояния внутреннего резервуара, тепловой изоляции основных технологических параметров, фундамента, а также прогноза остаточного ресурса. С целью обеспечения бесперебойного технологического процесса в качестве метода контроля предлагается организация постоянного контроля внутреннего резервуара изотермического хранилища на основе акустико-эмиссионного метода. Проведение испытаний с применением метода акустической эмиссии позволяет обнаружить дефекты в металле внутреннего корпуса. В последующем, обнаруженные дефекты, которые образовались в процессе эксплуатации хранилища подтверждаются неразрушающими методами (свищи, поры, трещины).

«На входе в изотермическое хранилище и на выходе из него установлены дистанционно управляемые отсекатели для быстрого отключения хранилища от остальных трубопроводов производства при аварийных ситуациях. Хранилище оборудовано предохранительными клапанами, сбрасывающими газ на собственную факельную установку в случае превышения давления более чем на 10 кПа. На случай понижения давления установлен дыхательный клапан, открывающийся при

возникновении вакуума и соединяющий хранилище с атмосферой. При снижении давления паров аммиака в хранилище ниже нормы отсекаелей прекращается подача газообразного аммиака в аммиачный компрессор производства аммиака» [17].

Сброс паров аммиака на факел

При эксплуатации изотермических хранилищ наблюдаются процессы «большого» и «малого» дыхания при которых в атмосферу выбрасываются пары аммиака. Большим дыханием называют вытеснение паров наружу или подсос воздуха внутрь аппарата при изменении в них уровня жидкости. Малым дыханием называют вытеснение паров наружу или подсос воздуха внутрь аппаратов, вызываемые изменениями температуры газового пространства под влиянием изменения температуры внешней среды [55]. Пары аммиака направляются на утилизацию путем сжигания на факеле. Соответственно при сжигании газа, содержащего аммиак, при высокой температуре факела большая часть аммиака переходит в оксиды азота (NO_x). «Часть монооксида азота на выходе из трубы окисляется до диоксида азота и суммарная концентрация оксидов азота, выходящих вместе с дымовыми газами может достигать заметных концентраций – около 0,1%, что создает серьезную экологическую проблему для окружающей среды» [9].

На рисунке 1.9 представлен схематично процесс выделения паров аммиака из изотермического резервуара, причиной которого является «дыхание» ИХ.

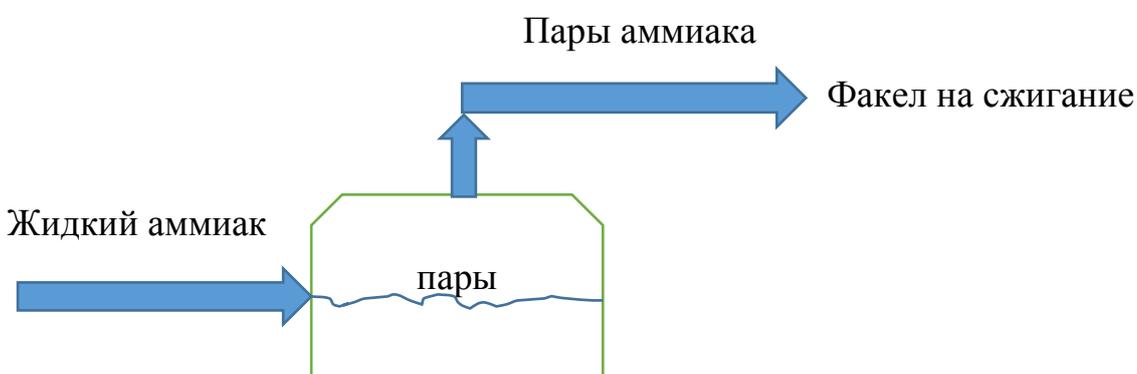


Рисунок 1.9 – Схема «дыхания» ИХ

Выводы по главе 1:

1) Анализ технологического процесса очистки конвертированного газа от диоксида углерода определил направление оптимизации процесса с позиции ресурсосбережения – переработка отхода этаноламинов, образующегося в процессе эксплуатации абсорбента.

2) Определены составы входящих и выходящих из абсорбера потоков. Проведенный расчет материального баланса абсорбера очистки газа с МДЭА абсорбентом показал, что расход МДЭА раствора для поглощения 47169,67 м³/ч диоксида углерода составляет 92654,71 кг/ч.

3) На основе анализа технологии хранения сжиженного аммиака сделаны выводы о необходимости предложения мероприятий в области технического диагностирования агрегата.

4) При сжигании газовых выбросов с изотермических хранилищ в атмосферу выбрасываются оксиды азота. В настоящее время считается общепризнанным, что появление фотохимического смога в промышленных городах обусловлено высокой концентрацией в тропосфере формальдегида и оксидов азота. Следовательно, назревает острая необходимость в очистке газовых выбросов.

Глава 2. Предложение технологических решений по переработке отходов этаноламинов в производстве аммиака

2.1 Использование отхода этаноламина при производстве проаминного модификатора карбаминоформальдегидных смол марки АМ-1

Преимущества карбаминоформальдегидных смол

Карбаминоформальдегидная смола— синтетическая смола, являющаяся , продуктом поликонденсации карбамида и формальдегида.

Смолы на основе КФК (карбаминоформальдегидного концентрата) имеют более низкие расходные нормы по сырьевым материалам (таблица 2.1).

Таблица 2.1- Расходные нормы по сырьевым материалам

Компонент, кг	Технология синтеза смолы	
	На основе КФК-80	На основе формалина
Карбамид	365	455
Вода	128	-
Хлористый аммоний	0,5	2,5
Едкий натрий	0,5	1,2

Использование КФК позволяет интенсифицировать процесс получения смолы, уменьшить время варки с 9 -11 до 4 -5 часов [42], что дает ощутимую экономию энергозатрат.

Предлагаемое техническое решение имеет серьезный экологический эффект от внедрения.

По мнению авторов [42], производственные мощности Российских предприятий позволяет производить порядка 500 тыс тонн в год КФ-смолы с использованием 37% формалина. Проиллюстрируем это простым расчетом суммарного загрязнения в масштабах РФ.

Если объем высокотоксичных надсмольных вод взять равным 400 кг на тонну произведенной товарной смолы.

Суммарное загрязнение в масштабах России считаем по формуле:

$$M = V_{\text{произ}} * V_{\text{над.вод}}, \quad (2.1)$$

где

M - суммарное загрязнение, тонн;

$V_{\text{произ}}$ - объем производства, тонн;

$V_{\text{над.вод}}$ - объем высокотоксичных надсмольных вод на тонну произведенной продукции, кг/тонн[42].

Поставив данные в формулу (2.1) получим суммарное загрязнение в масштабах России:

$$M = 500000 * 0,4 = 200000 \text{ тонн.}$$

В 200 тыс тонн сточных вод содержится 16-25 тыс тонн метанола и 10,3 – 17,2 тыс тонн формальдегида [42].

Следующим важным моментом, который необходимо учитывать является то обстоятельство, что в «формалиновых» смолах присутствует до 1% метанола (химическая формула - CH_3OH , 3 класс опасности). Следовательно, при прессовании древесно-стружечной плиты (ДСП), древесноволокнистой плиты (ДВП, МДФ), выброс метанола в производственные помещения составит:

$$V_{\text{м}} = V_{\text{произ}} * D, \quad (2.2)$$

Где

$V_{\text{м}}$ - объем выбрасываемого метанола, тонн;

$V_{\text{произ}}$ - объем производства, тонн;

D - доленое содержание метанола в продукте.

Поставив данные в формулу (2.2) получим

$$V_{\text{м}} = 500000 * 0,01 = 5000 \text{ тонн.}$$

С учетом выше сказанного непосредственное загрязнение метанолом окружающей среды достигнет 21-30 тыс тонн в год, формальдегидом в объеме 10,3-17,2 тыс тонн в год. Анализ технической литературы показывает, что ни на одном из предприятий лесопромышленного комплекса не установлены установки по сжиганию надсмольных вод [42]. Экологический эффект от внедрения КФК (карбамидоформальдегидного концентрата)

вместо формалина в производство карбаминоформальдегидных смол составит исключение образования около 200 тыс тонн в год высокотоксичных надсмольных вод, которые относятся к 4 классу опасности. Код ФККО (Федеральный Классификационный Каталог Отходов) 31556211104.

Известно, что при синтезе карбаминоформальдегидных смол из карбамида и 37% -ного формалина в качестве модификатора могут быть использованы полиамины, этоналамины и другие органические соединения, причем их существенным недостатком является невысокая модифицирующая активность.

На рисунке 2.1 представлена блок – схема технологии получения карбаминоформальдегидных смол по [29].

Технология: смешение в аппарате 1,67 кмоль карбамида, 0,40 кмоль меламина, 3,39 кмоль формальдегида в виде 37%-ного водного раствора, 0,08 кмоль уротропина и 115-160 кг воды, с последующим нагреванием содержимого аппарата до 70°C и выдерживанием реакционной смеси при этой температуре в течение 10 минут. По окончании выдержки температуру поднимают до 80-85°C и сополиконденсацию завершают за 7-15 мин. Недостатком рассматриваемого способа является невысокое содержание сухого остатка и, соответственно, пониженная вязкость пропиточной меламинокарбаминоформальдегидной смолы.

Недостатки:

- 1) многостадийность и продолжительность процесса;
- 2) низкая степень конверсии по формальдегиду, так как отгонная вода на стадии концентрирования смолы содержит до 5-8 % не прореагировавшего формальдегида.



Рисунок 2.1 – Блок-схема технологии получения карбамидоформальдегидной смолы [29]

Известно, что процесс получения смол на основе карбамидоформальдегидного концентрата имеет ряд особенностей из-за повышенной реакционной способности карбамидоформальдегидной композиции на стадии кислой стадии поликонденсации (2 стадия на рисунке 2.1) [42]. Это объясняется пониженным содержанием примесей в формальдегид-содержащем продукте, выполняющих функции буферной системы и препятствующих резкому снижению уровня pH при вводе кислого агента.

Проведенный патентный поиск показал, что оптимальное технологическое решение было найдено авторами [42]. На рисунке 2.2 представлена блок-схема технологического решения.

Авторами был разработан и впервые реализован на практике способ получения смолы с использованием карбамидоформальдегидного концентрата марки КФК-85 – продукт конденсации раствора карбамида с газообразным формальдегидом, выпускаемый по ТУ 2223-009-00206492-07. Он предусматривает ввод буферного соединения в два приема: перед загрузкой первой порции карбамида на щелочной стадии и при завершающей доконденсации, соответственно. В качестве последнего были исследованы различные модифицирующие продукты: бура, тринатрийфосфат, тринатрийполифосфат, моноэтаноламин, аминный модификатор АМ-1 и др. [48].

Исследование влияния модифицирующих продуктов проводилось по следующей методике: в колбу ёмкостью 0,5 л загружают 100 г карбамидоформальдегидного концентрата марки КФК-85, содержащего $(60 \pm 0,5)$ % масс. Формальдегида во всех формах, $(25 \pm 0,2)$ % масс. Карбамида, вода – остальное и дополнительно вводят 22 г воды и 0,1 г модификатора. Содержимое нагревают до 40°C и загружают первую порцию карбамида до достижения мольного соотношения карбамид: формальдегид = 1:2. Конденсационный раствор при интенсивном перемешивании нагревают до 90°C и выдерживают десять минут. По завершении щелочной стадии

конденсации температуру реакционной смеси снижают до 80°C и в смесь вводят 10 %-ный водный раствор хлористого аммония (кислый агент) для понижения рН до $5,2 \pm 0,2$. Конец кислой стадии поликонденсации определяют по технологической пробе: в химический стакан с 50 мл воды, охлажденной до 12 – 14°C, прибавляют 3 мл реакционной смеси. Конденсацию прекращают после появления устойчивой мути или малой коагуляции. **Благодаря использованию добавки модификатора** время кислой стадии поликонденсации увеличивается до 15 – 50 минут, что позволяет избежать преждевременный переход раствора смолы в твёрдое состояние до окончания её синтеза [48].

Среди изученных соединений в качестве модификаторов синтеза карбамидоформальдегидных смол наилучшие результаты удалось достичь при использовании тетрабората натрия и аминного модификатора марки АМ-1. Их добавка в количестве 0,05 – 0,15 масс. % в расчете на 100 масс. % КФК-85 на щёлочной стадии конденсации позволила увеличить продолжительность последующей кислой стадии поликонденсации, свести к минимуму вероятность неконтролируемого перехода карбамидоформальдегидного олигомера в твердое состояние [42,43].

«При детальном изучении данного процесса было установлено, что роль буфера сводится не только к стабилизации уровня рН реакционной смеси. Согласно полученных в ходе исследования экспериментальных данных, в отсутствие буфера, например, буры, моноэтаноламина, тринатрийфосфата и других, зависимость вязкости конденсационного раствора от продолжительности кислой стадии носит экспоненциальный характер. При этом кинетическую кривую можно условно разбить на два участка. Первый соответствует стадии формирования молекулярных структур определенной длины и разветвленности с высокой функциональностью по метилольным группам. Вследствие этого карбамидоформальдегидные олигомеры обладают достаточной растворимостью в воде» [43].

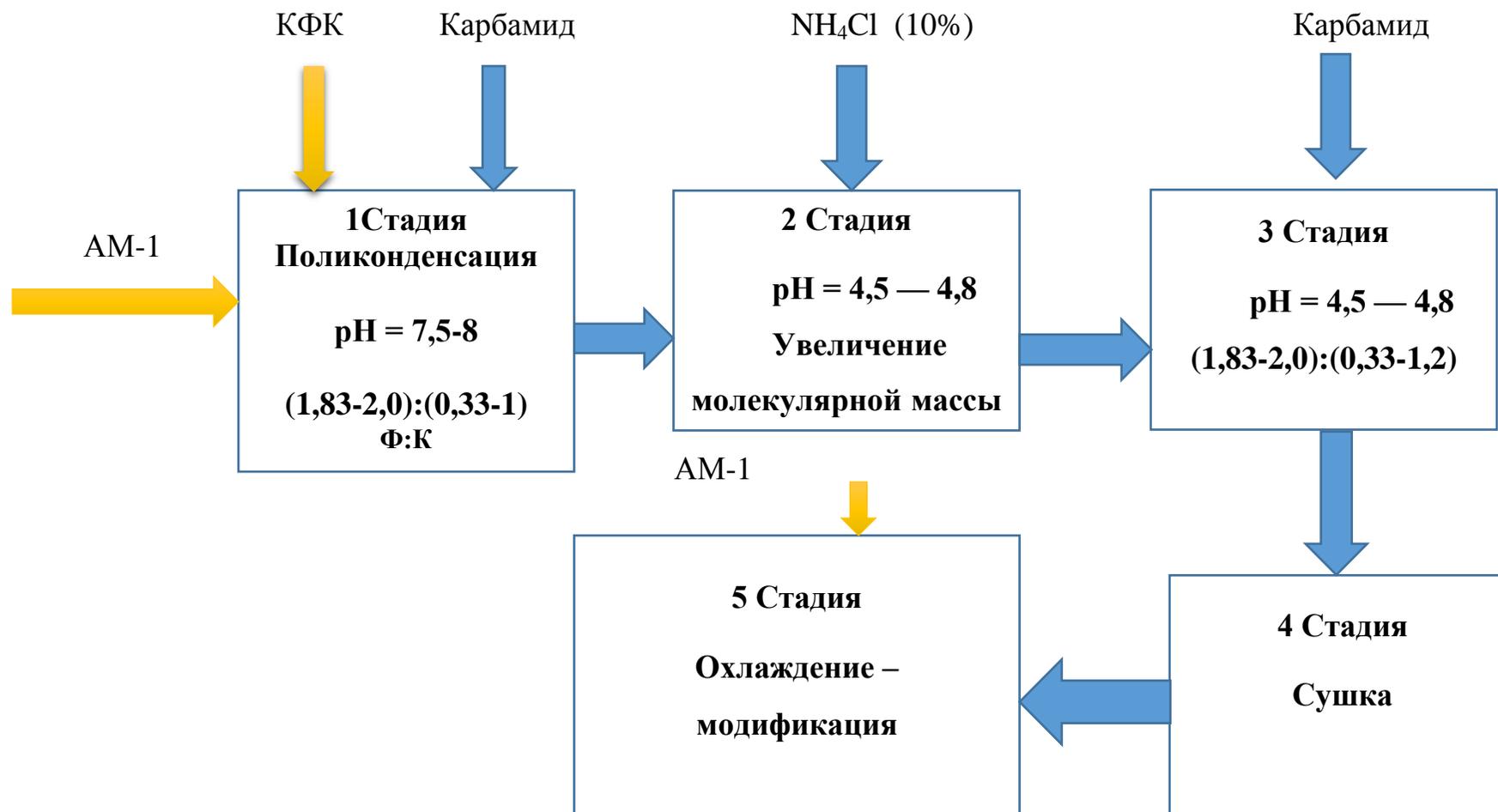


Рисунок 2.2 – Блок-схема технологии получения карбамидоформальдегидной смолы. (Патент на изобретение RU №2204569, МПК С 08 G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидной смолы/ С.В. Афанасьев, В.Н., Махлай, А.С. Виноградов, В.А. Семёнова)

«Образованию разветвленных молекул способствует повышенное содержание в карбамидоформальдегидном концентрате КФК-85 три и тетраметилолмочевин. Вследствие своей разветвленности образующиеся структурные образования характеризуются небольшой длиной при относительно высокой молекулярной массе. По указанной причине их клеящая способность должна быть несколько ниже линейных молекул с равной молекулярной массой» [43].

«Второй участок кривой (стадия кислотной поликонденсации) описывает этап гелеобразования и сшивку гелевых структур в пространственно-развитую полимерную сетку. При этом наблюдается резкое уменьшение функциональности композиции по метилольным группам с потерей ее растворимости в воде» [43].

«При осуществлении процесса в присутствии буферной добавки зависимость вязкости конденсационного раствора от длительности кислой стадии существенно меняется. Наряду с увеличением продолжительности кислой стадии поликонденсации удастся существенно повысить вязкость композиции, а также избежать преждевременного образования широко разветвленных нерастворимых структур (рисунок 2.3, таблица 2.2)» [43].

Данный результат объясняется тем, что тетраборат натрия и другие буферные системы «выполняют не только функции стабилизатора pH реакционной смеси, но одновременно являются регуляторами разветвленности и молекулярной массы смолы. Наиболее вероятным объяснением является предположение об образовании» [43] мостиковых звеньев между молекулами буфера и метилольными группами карбамидоформальдегидного концентрата КФК-85.

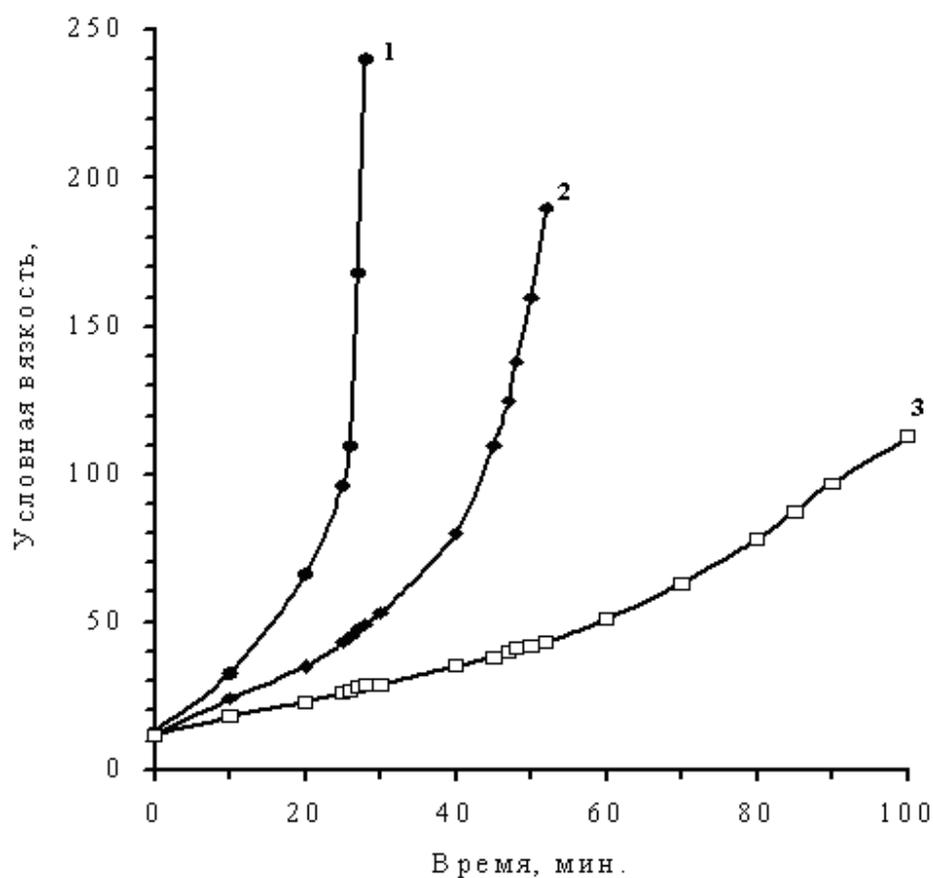


Рисунок 2.3 Влияние дозировки буфера на длительность кислой стадии

1 – без буфера; 2 – 0,05 % масс. Буры; 3 – 0,1 % масс. Буры.

Таблица 2.2 – Влияние количества добавленного модификатора аминного марки АМ-1 на продолжительность кислой стадии поликонденсации при синтезе клеевой карбаминоформальдегидной смолы

Количество АМ-1, введённого в карбаминоформальдегидный концентрат, масс. ч.	0,05	0,07	0,10	0,15	0,20
Время кислой стадии поликонденсации, мин	10	15	25	38	45

В случае применения органических буферных систем, «возможно их химическое взаимодействие с метильными группами с образованием прочных ковалентных связей. По указанной причине вводимые добавки являются не только регуляторами реакционной способности карбаминоформальдегидной композиции на стадии кислой поликонденсации,

но и вполне обоснованно могут рассматриваться как модификаторы смолы» [13].

Высокоэффективный модификатор АМ-1, вырабатывается на предприятии ПАО «Тольяттиазот» по ТУ 2423-017-00206492-2002 из отработанного моноэтаноламина с узла очистки конвертированного газа от CO₂, путём его пропускания через адсорбер с активированным углём.

Характеристики аминного модификатора представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 Характеристика аминного модификатора марки АМ-1

Параметр	Характеристика
Внешний вид	однородная вязкая жидкость от коричневого до темного цвета
Растворимость в воде	в любом соотношении
Массовая доля аминоспиртов, масс. %, не менее	80
Содержание воды, масс. %, не более	20
рН, не менее	12
Гарантийный срок хранения, месяцев, не менее	6

«Экспериментально установлено, что входящие в состав АМ-1 химические продукты способны реагировать с метилольными группами, выступая тем самым в качестве модифицирующих соединений и регуляторов разветвленности карбамидоформальдегидной смолы.

По сравнению с неорганическими буферными составами продукт АМ-1 значительно дешевле, он рекомендован к широкому использованию при получении смол различного назначения» [43].

2.2 Использование отхода этаноламина при производстве лакокрасочных материалов

Олифы – это жидкие, пленкообразующие вещества, получающиеся из растительных масел, представляющие собой полимеризованное масло (эферы глицерина и жирных кислот).

Для приготовления олифы используют высыхающие масла, молекулы которых содержат двойные связи. В промышленности олифу получают путем нагревания масла до температуры выше 160°C с одновременным продуванием кислородом и добавлением сиккативов и растворителей.

Прозрачные жидкости, «они высыхают в тонком слое на воздухе, образуя мягкую эластичную пленку, нерастворимую в воде и в органических растворителях. Высыхание олифы обусловлено процессами полимеризации масла, которые инициируются гидроперекисями, образующимися при взаимодействии с кислородом воздуха.

Процесс сопровождается образованием пространственной сетки. Сопряженных двойных связей и кислородсодержащих групп, в результате чего формируется пленка светло-желтого цвета, нерастворимая в воде и органических растворителях. Пигменты влияют на скорость высыхания олифы и на эффективность ее удаления в процессе очистки. Старение олифы сопровождается протеканием процессов структурирования или деструкции, в зависимости от того, в каких условиях протекает процесс – на свету или в темноте» [60].

Интересным направлением утилизации отработанного моноэтаноламина является изготовление лакокрасочных материалов, в частности синтетических олиф. В указанном случае он выступает в качестве модификатора и вводится в реакционную смесь в определенном количестве на завершающей стадии процесса [13].

Олифы в зависимости от исходного сырья подразделяют в соответствии с таблицей 2.4 [25].

Таблица 2.4 – Классификация олифы

Наименование олифы	Растительное масло, применяемое для изготовления олифы	Обозначение олифы
Натуральная	Льняное	НЛ
	Конопляное	НК
Оксоль	Высыхающие масла (льняное, конопляное)	ОВ
	Полувысыхающие масла (подсолнечное, кукурузное и др.)	ОПВ
Комбинированная	Смесь высыхающих и полувысыхающих масел	КМБ
Синтетическая	-	СН
Композиционная	В соответствии с технической документацией на олифу	КМП

Полученные при этом исследовании авторами [13] результаты иллюстрируются данными таблицы 2.5.

Таблица 2.5- Влияние вводимого АМ-1 на свойства получаемых олиф

Наименование показателя	Значение показателя по примерам				
	1	контр.	3	4	контр.
Тип олифы	натуральная		синтетическая		
Количество модификатора, мас. %, на 100 масс. % олифы.	5	-	4,5	6,5	-
Цвет по иодометрической шкале, мг J ₂ /100 см ³	менее 500		более 800		
Условная вязкость по вискозиметру типа ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре (20 ± 0,5) °С, с	20	16	24,5	26	19,2
Кислотное число, мг КОН	8	8	8,2	8,2	8,1
Содержание нелетучих, масс. %	56,2	57,0	56,1	56,0	56,0
Отстой по объему, масс. %,	1				
Прозрачность	полная				
Время высыхания до степени 3 при температуре (20± 2) °С, час, не более	24	24	36	32	48

Из приведённых в ней данных можно видеть, что частичная замена

дорогостоящих реагентов на аминный модификатор АМ-1 при изготовлении синтетической и натуральной олиф позволяет сохранить на высоком уровне комплекс их рабочих свойств.

Исследование свойств синтетических олиф с добавкой аминного модификатора АМ-1 осуществлялось по методикам, приведённым в ГОСТ 32389 – 2013. Олифы. Общие технические условия.

2.3 Использование отхода метилдиэтанолamina для получения ПСВ

Важным направлением применения отработанных этаноламинов может стать подготовка нефти перед её отправкой на нефтеперерабатывающий завод.

Правильная подготовка нефти – обязательный показатель ее качества. Для эффективного управления содержанием H_2S в углеводородах и в продуктах их переработки в нашей стране и за рубежом используются поглотители сероводорода (ПСВ).

Авторами [22] предлагается новый эффективный ПСВ, использующий отработанный абсорбент на основе метилдиэтанолamina (МДЭА) с отделения абсорбционной очистки диоксида углерода агрегата синтеза аммиака типа АМ-76. Содержание МДЭА и смолистых соединений в нём находится в диапазоне 30÷35%. В состав поглотителя сероводорода включен карбамидоформальдегидный концентрат марки КФК -85.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что более глубокая очистка природного газа от H_2S и CO_2 достигается при использовании растворов алканоламинов в органических растворителях, причём наиболее подходящим представителем является N-метилпирролидон (N-МП), вводимый в концентрации до 20%.

Взаимодействие нейтрализатора сероводорода с сырой нефтью является сложной реакцией. Метилдиэтанолamin реагирует в роли основания, а содержащийся в нефти сероводород – кислоты:



В таблице 2.6 представлены составы исследованных поглотителей сероводорода, композиции Дельта НС-1, Дельта НС-2, Дельта НС-3.

Таблица 2.6 – Составы исследованных поглотителей сероводорода

Композиция	Концентрация ингредиентов, % масс.					Плотность, г/см ³	рН	t заст., °С, не выше
	МДЭА	ФК-85	Этанол	Н-МП	Вода			
Дельта НС-1	37,0	-	-	-	63,0	1,088	8,7	-20
Дельта НС-4	22,2	40,0	-	10	27,8	1,166	8,5	-25
Дельта НС-5	-	40,0	60,0	-	-	0,975	7,7	-35

Исследования показали, что для указанной нефти с содержанием в ней сероводорода 160 ppm расход наиболее эффективного Дельта НС-4, необходимый для достижения в ней концентрации H₂S в 20 ppm, составляет 1,29 кг/тонну очищаемой нефти.

Поскольку нефти отличаются по содержанию сероводорода, и такой показатель не является универсальным, расход ПСВ необходимо относить не на нефть, а к количеству растворённого в ней сероводорода. В этом случае он составит 9,3 г/г (грамм ПСВ на грамм сероводорода) для достижения его содержания в 20 ppm. В случае полной нейтрализации это количество должно быть увеличено на 0,1 г продукта «Дельта НС-4».

Выводы по главе 2:

Представляло интерес разработать альтернативные экологически безопасные способы утилизации отходов этаноламинов, образующихся на агрегатах аммиака. В качестве объектов исследования взяты водные растворы моноэтаноламина и метилдиэтаноламина, проработавшие длительный срок на узле очистки диоксида углерода, содержащемся в конвертированном газе с целью его последующего использования на других технологических установках.

В ходе проведенного исследования предложено три принципиально различных инновационных варианта утилизации крупнотоннажных отходов этаноламинов в новые продукты, которые широко востребованы как модификаторы и регуляторы скорости в процессе кислотной поликонденсации карбамида с формальдегид-содержащим продуктом в клеевые и пропиточные смолы для деревообработки, в качестве сырьевого компонента в производстве олифы и нейтрализатора сероводорода при очистке нефти до достижения требуемой остаточной концентрации, направляемой далее на нефтеперерабатывающие заводы.

По сравнению с неорганическими буферными составами разработанный на основе отхода моноэтаноламина модификатор карбамидоформальдегидных смол марки АМ-1 значительно дешевле, он рекомендован к широкому использованию при получении смол различного назначения.

Частичная замена дорогостоящих реагентов на АМ-1 при изготовлении синтетической и натуральной олифы позволяет одновременно сохранить на высоком уровне комплекс их рабочих свойств и снизить себестоимость производимых продуктов.

В роли поглотителя сероводорода впервые предложена высокоэффективная композиция, содержащая отход метилдиэтаноламина.

Глава 3. Мероприятия в области ресурсосбережения изотермических хранилищ аммиака

3.1 Воздействие на окружающую среду агрегатов аммиака

За последние 30 лет в мире произошло более 150 крупных химических аварий, в результате погибли десятки тысяч людей. Городское население постоянно живет в условиях риска химического поражения [38].

Проблема безопасности опасных производственных объектов особо актуальна в настоящее время. Изотермические резервуары (ИР) являются объектами особого контроля.

Анализ технической литературы позволяет сделать вывод, что в большом количестве случаев, разрушения резервуаров происходят практически сразу после ввода агрегатов в эксплуатацию или через временной промежуток в 15-20 лет. В первом варианте причинами разрушений с большой долей вероятности являются монтажные дефекты, во втором – физический износ. Отдельная причинно-следственная связь - нарушение норм технологического процесса, повлекшие аварийную ситуацию.

Из всех возможных сценариев аварий – разрушение резервуара с купольными покрытием от повышения внутреннего давления при отказе компрессоров, либо предохранительных клапанов. Поэтому система акустико-эмиссионного мониторинга должна быть ориентирована на предупреждение именно этого сценария аварии. На основании фактов и анализа риска аварий и разрушений приходим к выводу, что наиболее вероятный и наиболее опасный сценарий аварии ИР: нарушение в работе агрегата компримирования аммиака, приводящее к его остановке, повышению температуры в резервуаре и росту внутреннего давления до значения, в 2–3 раза превышающего расчетное. Далее может произойти разрушение резервуара по двум сценариям: либо обрыв анкеров при

недостаточной их прочности, недопустимая деформация корпуса и разрушение сварного соединения стенки с днищем, либо – при повышенной прочности анкеров – разрушение сварного соединения стенки с крышей. Именно такие сценарии аварии реализовались при двух документально зафиксированных случаях в истории эксплуатации изотермических резервуаров: в СССР в г. Ионава в 1989 г. и в США в г. Гейсмар, шт. Луизиана в 1984 г. Из этих двух сценариев аварии наиболее опасный – первый: отрыв стенки от днища с полным проливом жидкого аммиака во внешнюю среду (Ионава)[63].

После разрушения железобетонного ограждения сжиженный аммиак беспрепятственно разлился по территории завода, образовав озеро ядовитой жидкости с поверхностью испарения около 10 000 м² [1], а в результате возгорания склада с нитрофоской произошло выделение ядовитых газов (аммиака, окислов азота и хлора и т.д.).



Рисунок 3.1 Хранилище жидкого аммиака, ПО Азот Ионава Латвия, 1989

Дальнейшая цепочка развития ситуации:

пожар - возгорание склада с нитрофоской - разложение нитрофоски - выделение ядовитых газов (аммиака, окислов азота и хлора и т.д.) – загрязнение окружающей среды.

«При анализе этой аварии были определены две возможные основные причины:

1. превышение в хранилище избыточного давления;
2. образование микротрещин в месте сварки цилиндра и днища резервуара» [11].

Таблица 3.1 - Причины аварийности

Причина	Число случаев, %
Дефекты, обнаруженные и ликвидированные при осмотре резервуаров	63/29
Не обнаруженные (скрытые) дефекты, проявившиеся через некоторое время после планового осмотра ИР	61/28
Усталостные явления	52/24
Коррозия	30/14
Другие причины, включая ползучесть	10/5

«Второй сценарий – отрыв крыши от стенки значительно менее опасный, так как в этом случае продукт остается во внутреннем резервуаре (г. Гейсмар)» [64]. Дефектами внутреннего резервуара, недопустимыми по условиям эксплуатации, являются трещины, сквозная коррозия, потеря устойчивости. Факторы, способными повлиять на повреждаемость:

- 1) разрушение узлов анкерных креплений внутреннего резервуара к фундаментной плите;
- 2) отклонение резервуара от вертикального положения;
- 3) повышенная вибрация входных и выходных патрубков;
- 4) нарушение теплоизоляции, разрушение фундамента.

В 1997 году при участии В.Д. Кальнера были сделаны прогнозные оценки и определены последствия потенциально возможного выброса аммиака в промышленной зоне предприятия «КуйбышевАзот» (г.Тольятти). Прогнозное моделирование выброса аммиака из хранилища на предприятии показывает, что химическому заражению в случае аварии подвергнется практически вся центральная часть города с потенциальной гибелью 11,7 тысяч человек, тяжелые и среднетяжелые поражения получат 23,5 тысяч человек.



Рисунок 3.2 – Сценарии развития аварии разгерметизации ИХ

Авария – опасное техногенное происшествие, создающее на объекте, определённой территории или акватории угрозу жизни и здоровью людей и приводящее к разрушению зданий, сооружений, нарушению производственного процесса, а также к нанесению ущерба окружающей природной среде.

Аварии в промышленной сфере, в том числе на химическом объекте, показали, что обеспечить абсолютную безопасность их невозможно. В тоже время необходимо добиваться их относительной безопасности, доводя аварийный риск до приемлемого, допустимого уровня. Аварийную ситуацию может создать выброс жидкого аммиака, сопровождающийся испарением аммиака с поверхности образовавшегося пролива и образованием аммиачно-воздушного облака.

При изотермическом хранении, доля аммиака, уходящего в первичное облако примерно в 100 раз меньше, чем в случае выброса при хранении под давлением.

Как известно, риск нежелательного события является вероятностной характеристикой и рассчитывается по формуле:

$$R = P * V \quad (3.1)$$

Где P – вероятность или показатель частоты нежелательного события в течение года;

V – ущерб от последствий аварии, инцидента, т.е. длительность нахождения оборудования в нерабочем состоянии.

Вероятность P рассчитывается на основе многолетних наблюдений за эксплуатацией резервуаров).

$$P_1 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ год}^{-1}$$

Принятие оптимальных решений, позволяющих минимизировать затраты и обеспечить приемлемый уровень безопасности таких объектов, должно осуществляться на основании анализа риска.

На рисунке 3.3. представлены стадии анализа риска.

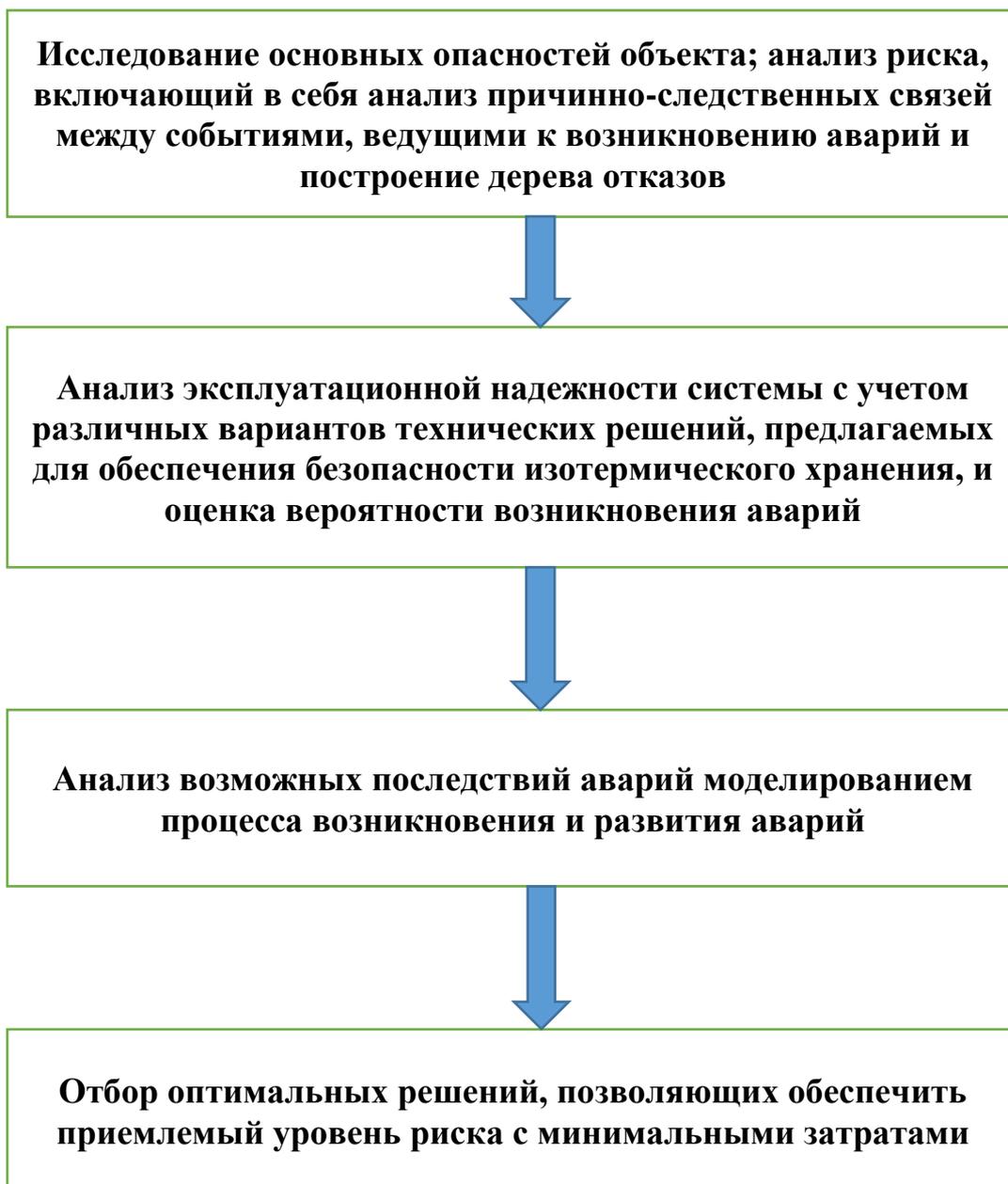


Рисунок 3.3 - Стадии анализа риска

«Наиболее вероятный и наиболее опасный сценарий – нарушение в работе агрегата компримирования аммиака, приводящее к его остановке, повышению температуры в резервуаре и росту внутреннего давления до значения, в 2–3 раза превышающего расчетное. За этим следует разрушение резервуара по двум сценариям: либо происходит обрыв анкеров при недостаточной их прочности, недопустимая деформация корпуса и разрушение сварного соединения стенки с днищем, либо (при повышенной прочности анкеров) разрушение сварного соединения стенки с крышей. Фактическая частота аварий изотермического резервуара с одной силовой

стенкой по причине роста внутреннего давления. Ресурс большинства длительно нагруженных материалов, конструкций и сооружений определяется процессом микротрещинообразования, протекающим в условиях упругого деформирования» [11].

«Разрушение состоит из двух стадий. На первой стадии происходит мелкодисперсное (рассеянное по объему объекта либо локально сгруппированное в области дефекта) накопление концентрации микротрещин, состоящее из кинетически неоднородного и однородного этапов. На второй стадии возникает укрупненный локализованный разрыв сплошности (образование или рост трещины), протекающего упруго либо пластически.

Анализ показывает, что продолжение аварии с отрывом стенки наружного резервуара от днища и полным проливом аммиака во внешнюю среду невозможен при выполнении любого из двух условий:

1. при своевременном вводе компрессора в работу после его остановки и прекращении дальнейшего развития аварии и/или при надежной работе предохранительных клапанов;
2. при повышенной прочности анкеров» [11].

3.2 Расчет потенциальных масштабов выбросов аммиака при аварии на изотермике

В рамках данной работы в качестве возможной гипотетической аварии был рассмотрен максимальный сценарий полного разрушения изотермического хранилища аммиака и последующего вылива 30.000 т аммиака. Расчет производился по методике РД 52.04.253-90 [56].

При изотермическом хранении аммиака в результате аварии образуется первичное и вторичное облако.

Термины и определения

«Зона заражения СДЯВ - территория, на которой концентрация СДЯВ достигает значений, опасных для жизни людей.

Под прогнозированием масштаба заражения СДЯВ понимается определение глубины и площади зоны заражения СДЯВ.

Первичное облако - облако СДЯВ, образующееся в результате мгновенного (1-3 мин) перехода в атмосферу части СДЯВ из емкости при ее разрушении.

Вторичное облако - облако СДЯВ, образующееся в результате испарения разлившегося вещества с подстилающей поверхности.

Пороговая токсодоза - ингаляционная токсодоза, вызывающая начальные симптомы поражения.

Под эквивалентным количеством СДЯВ понимается такое количество хлора, масштаб заражения которым при инверсии эквивалентен масштабу заражения при данной степени вертикальной устойчивости атмосферы количеством СДЯВ, перешедшим в первичное (вторичное) облако.

Площадь зоны фактического заражения СДЯВ - площадь территории, зараженной СДЯВ в опасных для жизни пределах.

Площадь зоны возможного заражения СДЯВ - площадь территории, в пределах которой под воздействием изменения направления ветра может перемещаться облако СДЯВ» [56].

В работе, в качестве возможной гипотетической аварии будет рассмотрен максимальный сценарий полного разрушения изотермического хранилища аммиака и последующего вылива 30000 тонн аммиака.

В таблице 3.2 представлены метеорологические характеристики, определяющие условия рассеивания загрязняющих веществ в атмосферном воздухе г. Тольятти, по данным, предоставленным Тольяттинской специализированной гидрометеорологической обсерваторией.

Согласно [52] среднесуточная температура окружающей среды в летний период составляет 20°C. Значительное увеличение скорости ветра (6-7 м/с и более) способствует быстрому рассеиванию облака. В таблице 3.2 представлены метеорологические характеристики и коэффициенты для г.о. Тольятти.

Таблица 3.2 – Метеорологические характеристики и коэффициенты

Наименование характеристики	Величина
Коэффициент, зависящий от стратификации атмосферы, А	160
Коэффициент рельефа местности	1,0
Средняя максимальная температура наружного воздуха наиболее жаркого месяца года, С	Плюс 26,6
Средняя минимальная температура наружного воздуха наиболее жаркого месяца года, С	Плюс 15,3
Среднегодовая роза ветров, %	
С	16
СВ	8
В	7
ЮВ	8
Ю	25
ЮЗ	18
З	9
СЗ	9
Скорость ветра по средним многолетним данным, повторяемость превышения которой составляет 5 %, м/с	7

Для расчета принимаем самые неблагоприятные условия: средняя скорость ветра 1 м/с. Степень вертикальной устойчивости воздуха принимаем - инверсия.

Время, прошедшее после аварии, принимаем равным 1 час. Толщина слоя жидкости для СДЯВ (h), разлившейся свободно на подстилающей поверхности, принимается равной 0,05 м по всей площади разлива.

«Предельное время пребывания людей в зоне заражения и продолжительность сохранения неизменными метеорологических условий (степени вертикальной устойчивости воздуха, направления и скорости ветра) составляют 4 часа. По истечении указанного времени прогноз обстановки должен уточняться» [56].

Предприятие ОАО «Тольяттиазот» располагается в г. Тольятти, Самарской области, РФ. Предприятие расположено на расстоянии ~ 12 км в направлении на восток от Центрального района г. Тольятти и ~ 9,5 км в направлении на северо-восток от Комсомольского района города. Согласно

п.7.1.1 СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 ОАО «Тольяттиазот» относится к предприятиям 1 класса опасности.

Ближайшие селитебные территории расположены за границей расчётной СЗЗ основной производственной площадки ОАО «Тольяттиазот» в направлениях: - п. Васильевка – в западном направлении, на расстоянии 3600 м от границы промплощадки; - п. Зеленовка – в южном направлении, на расстоянии 2150 м; - п. Рассвет – в северо-западном направлении, на расстоянии 4150 м. [52].

Границы расчётной санитарно-защитной зоны для основной производственной площадки ОАО «Тольяттиазот» установлены:

в северном направлении – 2100 м;

в северо-восточном – 2450 м;

в восточном – 1750 м;

в юго-восточном – 2100 м;

в южном – 2000 м.

Прогнозирование глубины зоны поражения

«Значение глубины зоны заражения при аварийном выбросе (разливе) СДЯВ определяется по таблице П1 и таблице 2 методики в зависимости от количественных характеристик выброса и скорости ветра» [56].

1) Определение количественных характеристик выброса СДЯВ

Количественные характеристики выброса СДЯВ для расчета масштабов заражения определяются по их эквивалентным значениям.

Определение эквивалентного количества вещества в первичном облаке

Эквивалентное количество вещества по первичному облаку (в тоннах) определяется по формуле:

$$Q_{\text{э1}} = k_1 * k_3 * k_5 * k_7 * Q_0, \quad (1)$$

где

k_1 - коэффициент, зависящий от условий хранения СДЯВ (приложение 3 [55]);

K_3 - коэффициент, равный отношению пороговой токсодозы хлора к пороговой токсодозе другого СДЯВ (приложение 3) [56];

K_5 - коэффициент, учитывающий степень вертикальной устойчивости воздуха: принимается равным для инверсии - 1, для изотермии - 0,23, для конвекции - 0,08;

K_7 - коэффициент, учитывающий влияние температуры воздуха (приложение 3 [56]; для сжатых газов $K_7=1$);

Q_0 - количество выброшенного (разлившегося) при аварии вещества, тонн [56].

Расчет производим для изотермика объемом 30000 м³.

По формуле (1) определяем эквивалентное количество вещества в первичном облаке СДЯВ:

$$Q_{э1} = 0,01 * 0,04 * 1 * 1 * 30000 = 12 \text{ т}$$

Определение эквивалентного количества вещества во вторичном облаке

Эквивалентное количество вещества во вторичном облаке рассчитывается по формуле:

$$Q_{э2} = 1 - K_1 * K_2 * K_3 * K_4 * K_5 * K_6 * K_7 * \frac{Q_0}{h*d}, \quad (3)$$

Где K_2 - коэффициент, зависящий от физико-химических свойств СДЯВ (приложение 3);

K_4 -коэффициент, учитывающий скорость ветра (приложение 4);

K_6 – коэффициент, зависящий от времени N , прошедшего после начала аварии. Значение K_6 определяется после расчета продолжительности T (ч) испарения вещества (см.п.4.2).

Время испарения T (ч) СДЯВ с площади разлива определяется по формуле:

$$T = \frac{h*d}{K_2*K_4*K_7} \quad (4)$$

Где

h -толщина слоя СДЯВ,м;

d -плотность СДЯВ ,т/м³ ;

K_2, K_4, K_7 – коэффициенты в формулах (1)-(3)»[56].

Толщина слоя жидкости для СДЯВ (h), разлившихся свободно на подстилающей поверхности, принимается равной 0,05 м по всей площади разлива.

Подставив данные в формулу (4) получим:

$$T = \frac{0,05 * 0,681}{0,025 * 1 * 1} = 1,36 \text{ (ч)}$$

Расчет производится для $N=1$ час, следовательно при $N < T$ значение коэффициента K_6 определяется по формуле:

$$K_6 = N^{0,8}, \quad (5)$$

Подставив данные формулу (5) получим:

$$K_6 = 1^{0,8} = 1$$

Подставляем все данные в формулу (3):

$$Q_{э2} = 1 - 0,01 * 0,025 * 0,04 * 1 * 1 * 1 * 1 * \frac{30000}{0,05 * 0,681} = 872,25 \text{ т}$$

Расчет глубины зоны заражения при аварии на химически опасном объекте

Расчет глубины зоны заражения первичным (вторичным) облаком СДЯВ при авариях на технологических емкостях, хранилищах и транспорте ведется с использованием приложений 2 и 5 методики [56].

В приложении 2 [56] приведены максимальные значения глубины зоны поражения первичным (Γ_1) или вторичным (Γ_2) облаком СДЯВ, определяемые в зависимости от эквивалентного количества вещества (его расчет проводится согласно п.2.1) и скорости ветра. Полная глубина зоны заражения Γ (км), обусловленной воздействием первичного и вторичного облака СДЯВ, определяется по формуле:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} + 0,5\Gamma_{\min}, \quad (6)$$

где

Γ_{\max} – наибольший из размеров Γ_1 и Γ_2 ;

Γ_{\min} – наименьший из размеров Γ_1 и Γ_2 ;

По приложению 2 для 12 т интерполированием находим глубину зоны заражения для вторичного облака:

$$\Gamma_1 = 21,27 \text{ км},$$

По приложению 2 для 872,25 т интерполированием находим глубину зоны заражения для вторичного облака:

$$\Gamma_2 = 331,06 \text{ км},$$

Подставив данные в формулу (6) получим:

$$\Gamma = 331,06 + 0,5 * 21,27 = 341,7 \text{ км}$$

Полученное значение сравнивается с предельно возможным значением глубины переноса воздушных масс $\Gamma_{\text{п}}$, определяемым по формуле:

$$\Gamma_{\text{п}} = N * V, \quad (7)$$

где

N - время от начала аварии, ч;

V - скорость переноса переднего фронта зараженного воздуха при данной скорости ветра и степени вертикальной устойчивости воздуха, км/ч.(приложение 5).

Расчет производится для $N=1$ час.

Поставив данные в формулу (7) получим:

$$\Gamma_{\text{п}} = 1 * 5 = 5 \text{ км}$$

За окончательную расчетную глубину зоны заражения принимается меньшее из двух сравниваемых между собой значений. Таким образом через 1 ч после аварии облако зараженного воздуха может представлять опасность для населения, проживающего на расстоянии до 5 км.

Определение площади заражения СДЯВ

Площадь зоны возможного заражения для первичного (вторичного) облака СДЯВ определяется по формуле:

$$S_{\text{в}} = 8,72 * 10^{-3} * \Gamma^2 * \varphi, \quad (8)$$

Где

$S_{\text{в}}$ – площадь зоны возможного заражения СДЯВ, км²;

Γ – глубина зоны заражения, км;

φ - угловые зоны возможного заражения, таблица 1 [56].

Подставим данные в формулу (8), получим:

$$S_B = 8,72 * 10^{-3} * 5^2 * 180 = 39,24 \text{ км}^2$$

Площадь зоны фактического заражения (км^2) рассчитывается по формуле:

$$S_{\phi} = K_8 * \Gamma^2 * N^{0.2}, \quad (9)$$

Где

K_8 – коэффициент, зависящий от степени вертикальной устойчивости воздуха. Принимается равным 0,081 при инверсии [56].

Подставив данные в формулу (10) получим:

$$S_{\phi} = 0,081 * 5^2 * 1^{0.2} = 2,03 \text{ км}^2$$

«Определение времени подхода зараженного воздуха к объекту и продолжительности поражающего действия.»

Время подхода облака СДЯВ к заданному объекту зависит от скорости переноса облака воздушным потоком и определяется по формуле:

$$t = \frac{x}{v}, \quad (10)$$

где

x – расстояние от источника заражения до заданного объекта, км;

v – скорость переноса переднего фронта облака зараженного воздуха, км/ч (приложение 5)» [56].

Учитывая, что предприятие расположено на расстоянии ~ 12 км в направлении на восток от Центрального района г. Тольятти и $\sim 9,5$ км в направлении на северо-восток от Комсомольского района города. x примем равным 9,5 км.

Подставим данные в формулу (10):

$$t = \frac{9,5}{5} = 1,9 \text{ ч}$$

Определение продолжительности поражающего действия СДЯВ

Продолжительность поражающего действия СДЯВ определяется временем его испарения с площади разлива T , соответственно, как было подсчитано выше: $T=1,36$ ч.

«Зона возможного заражения облаком аммиака

На картах (схемах) зона возможного заражения облаком ограничена полуокружностью или сектором, имеющим угловые размеры φ и радиус, равный глубине зоны заражения Γ . Центр окружности, полуокружности или сектора совпадает с источником заражения» [56]. В нашем расчетном случае: $\varphi = 180$, $\Gamma = 5$ км.

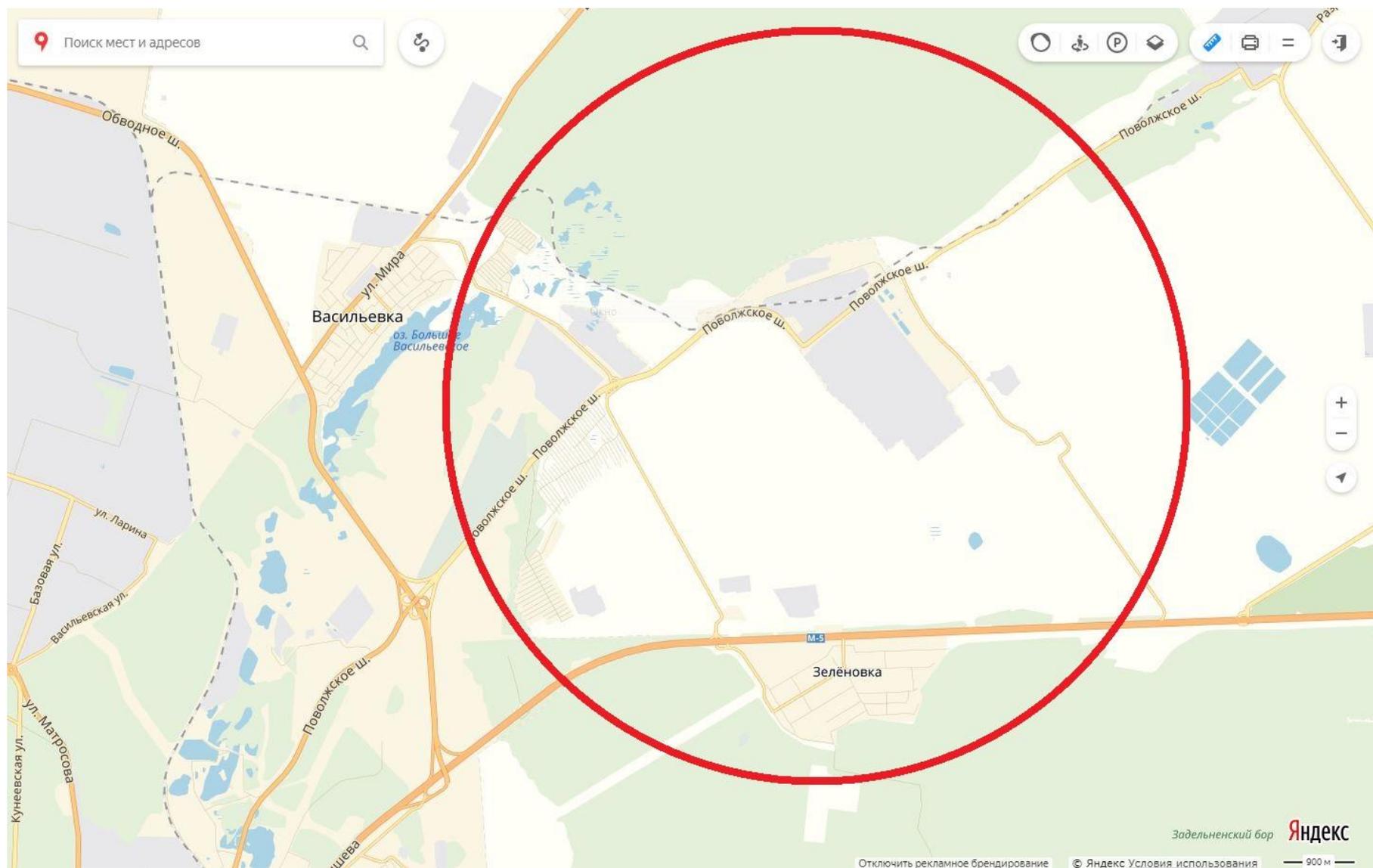


Рисунок 3.4 - Зона потенциального заражения при полном разрушении ИХ на ПАО «ТольяттиАзот»

3.3 Предложение мероприятий по повышению ресурсосбережения

Технологическое оборудование подвергается техническому освидетельствованию по специально разработанной и утвержденной Госгортехнадзором России "Инструкции по комплексному обследованию и техническому освидетельствованию изотермических хранилищ сжиженного аммиака" до пуска в работу, после изготовления и периодически в процессе эксплуатации.

При освидетельствовании исследуют состояние внутренних и наружных поверхностей, влияние среды на стенки аппаратов, а также проводят гидравлические испытания аппаратов на прочность перед пуском в работу и в последующем не реже одного раза в 10 лет на пробное давление.

Конструктивно многие действующие резервуары представляют собой оболочковую конструкцию, сваренную из листов следующей толщины: цилиндрическая стенка – от 32 мм (нижний пояс) до 8,6 мм (14 пояс); плоское днище – 5,2 мм, окрайка днища – 11,2 мм; сферическая крыша (настил) – 8 и 16 мм. Схема резервуара представлена на рисунке 3.5.

Сложность конструкции, наличие большого количества швов, их труднодоступность для проведения обследования требует только более ответственного подхода к контролю технического состояния как самого хранилища, так и его силового корпуса.

«Ранжирование на основании данных о фактическом техническом состоянии устройства должно проводиться по следующим факторам:

- 1) Фактор коррозионного воздействия технологической среды.
- 2) Фактор общей коррозии (скорость коррозии, остаточный ресурс, определенный по скорости коррозии).
- 3) Фактор продолжительности эксплуатации.
- 4) Фактор выявленных дефектов:
 - а) время появления дефекта, относительно начала эксплуатации;
 - б) причина образования дефектов;
 - с) параметры дефекта;

- d) возможные последствия, вызванные наличием дефекта;
 - e) повторяемость дефекта;
 - f) склонность к развитию;
 - g) устранимость дефекта.
- 5) Фактор изменений, произошедших с ИХ за время эксплуатации (изменение в конструкции, консервация и т.д.)» [37].

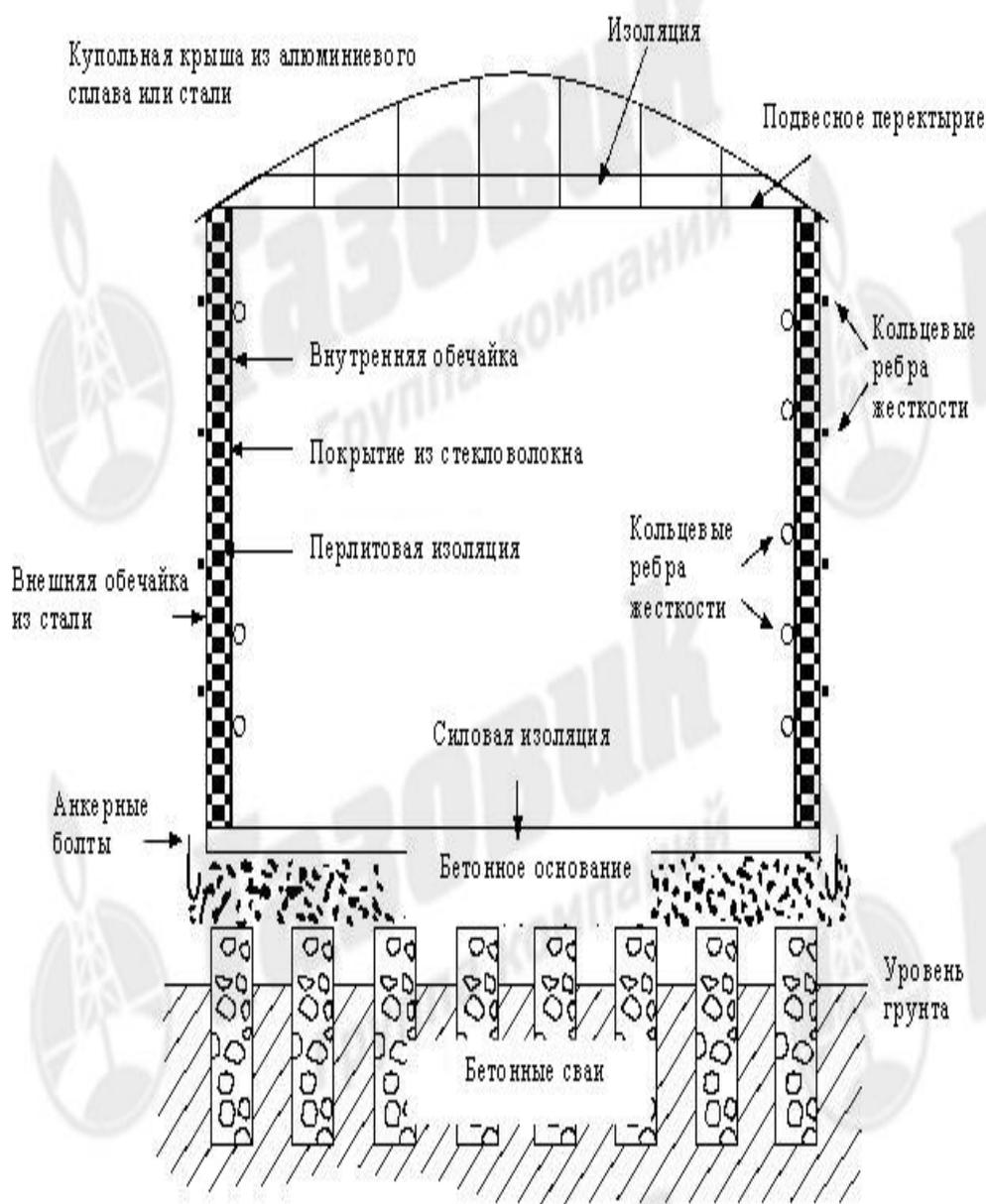


Рисунок 3.5 Схема резервуара

Известным и традиционным способом контроля технического состояния силового корпуса является периодическое техническое освидетельствование, включающее внутренний осмотр и гидроиспытание.

Но очевидные технические трудности, связанные с подготовкой хранилища к проведению освидетельствования (опорожнение, дегазация, очистка внутреннего объема, монтаж и последующий демонтаж лесов и т.д.), невозможность получения объективных и качественных результатов для оценки состояния металла при проведении внутреннего осмотра, не дающая полной гарантии интегральная характеристика безопасности корпуса, полученная при гидроопрессовке, заставляют искать иные пути решения проблемы контроля технического состояния изотермического хранилища.

Помимо технической проблемы существует чисто экономическая сторона вопроса. Хотя сами затраты на проведение технического освидетельствования относительно невелики, но выключение из технологического процесса мощного накопителя готовой продукции вынуждает предприятие нести значительные прямые расходы от его простоя.

Использование неразрушающих средств контроля при техническом освидетельствовании: УЗД, капиллярной дефектоскопии и ряда других видов контроля, регламентированных нормативными документами и широко применяемых в машиностроении, значительно повышают уровень, качество и объективность получаемых результатов. Однако, особого выигрыша по срокам проведения технического освидетельствования их применение не дает. Следовательно, нет сокращения и стоимости работ, связанных с проведением контроля технического состояния. Поэтому актуальным является поиск средств и идеологии контроля, позволяющих сократить эти сроки и эти затраты.

Недостатками традиционного метода являются: необходимость технической подготовки ИХ к мониторингу, невозможность получения объективных и качественных результатов для оценки состояния металла при проведении внутреннего осмотра, простой накопителя готовой продукции вынуждает предприятие нести экономические потери.

На рисунке 3.6 представлен алгоритм проведения традиционного мониторинга.

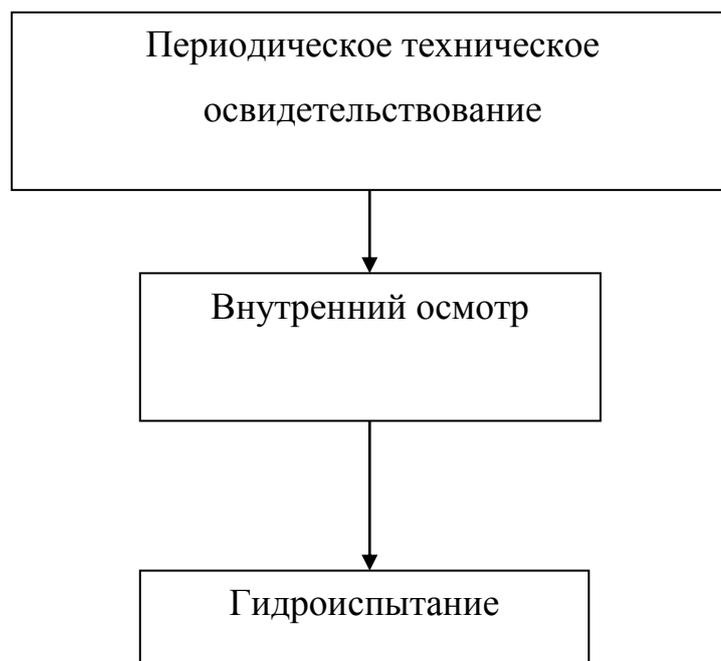


Рисунок 3.6 - Алгоритм традиционного мониторинга

Существенный прорыв в решении указанных выше проблем появляется в случае применения средств неразрушающего контроля, использующих явление акустической эмиссии, возникающей в металле нагруженной конструкции [26].

1) Методика проведения акустического контроля

Объективной альтернативой традиционному методу является применение средств неразрушающего контроля, использующих явление акустической эмиссии (АЭ), возникающей в металле нагруженной конструкции. АЭ- класс явлений, при которых переходные упругие волны порождаются быстрым высвобождением энергии от локальных источников внутри материала.

Внезапное движение источника эмиссии вызывает возникновение волн напряжения, которые распространяются в структуре материала и достигают п-э преобразователя, затем усиливаются, регистрируются аппаратурой, подвергаясь дальнейшей обработке и интерпретации.

Этот метод позволяет проводить одновременное тестирование всего корпуса ИХ с фиксацией не только самих дефектов, но и указанием места их локализации.

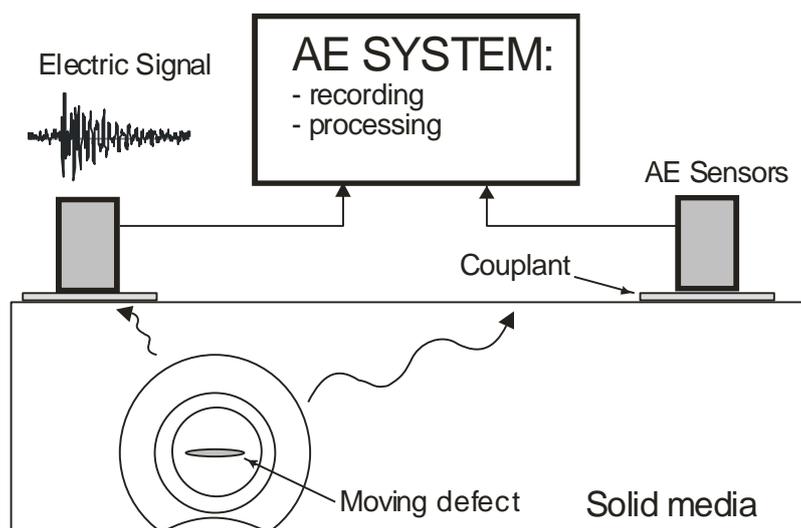


Рисунок 3.7- Схема АЭ

Применение акустической эмиссии позволяет сократить время технических освидетельствований с одновременным повышением точности и качества прогноза возможности дальнейшей эксплуатации изотермического хранилища с определением остаточного ресурса.

Уровень развития современной компьютерной техники позволяет использовать высоконагруженные алгоритмы, обрабатывающие сигналы повышенной точности в кратчайшие сроки в режиме реального времени.

На сегодняшний день имеющаяся законодательная и нормативная база вполне достаточна для внедрения системы мониторинга промышленной безопасности на всех изотермических хранилищах сжиженных газов. Применение комплексов мониторинга существенно повышает промышленную безопасность, эффективность эксплуатации ИР, сберегает их ресурс, увеличивает работоспособность опасных производств.

В акустическом мониторинге необходимо использовать два вида сигналов:

- 1) дискретные (для определения трещин, коррозий);
- 2) непрерывные (питтинговая коррозия, дислокационное скольжение).

На рисунке 3.8 представлены типы сигналов в зависимости от видов разрушений.

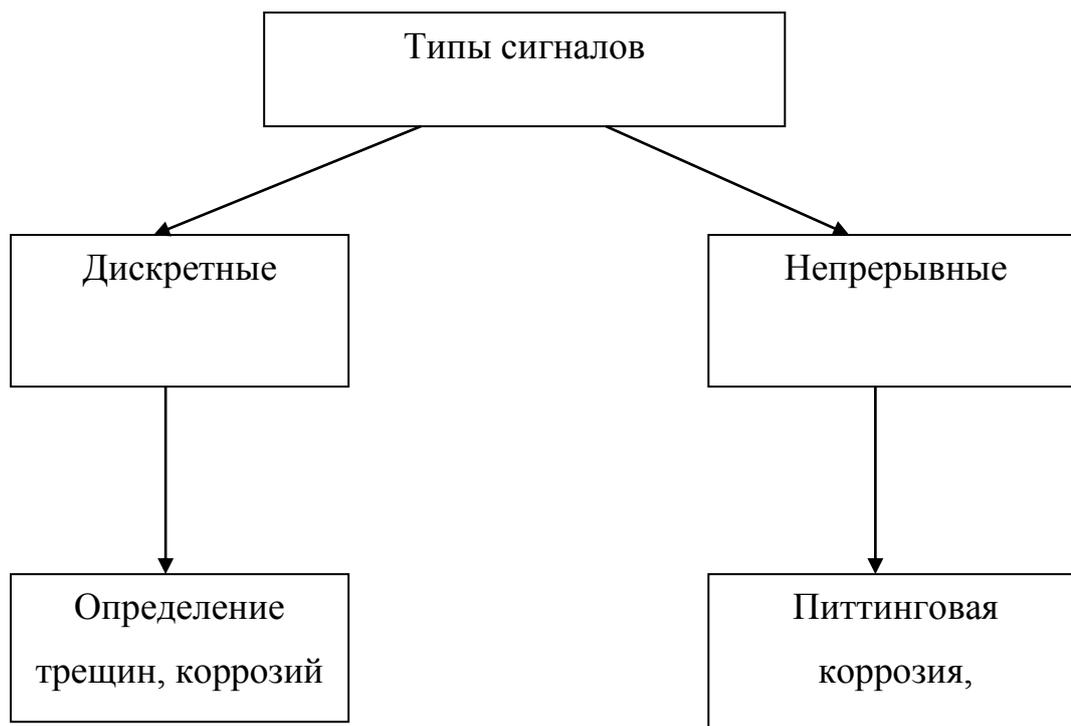


Рисунок 3.8 - Типы сигналов – виды разрушений

Этот метод неразрушающего контроля позволяет в значительной мере сократить сроки проведения освидетельствования и получить достоверные данные о состоянии всех элементов конструкции без проведения сканирования поверхности контролируемого объекта.

Особенно эффективным и оптимальным указанный вид контроля становится при оценке технического состояния крупногабаритных и труднодоступных для контроля конструкций. В нашем случае - несущего корпуса изотермических хранилищ. Он позволяет осуществлять одновременное тестирование всего корпуса или значительной его части с фиксацией не только самих дефектов (структурные изменения в металле, подрастающие трещины, подрезы, непровары, язвенные поражения и другие скрытые дефекты), но осуществлять их локацию с указанием месторасположения и оценкой опасности для конструкции. Что касается коррозионного растрескивания (без анализа его механизма), то, при акустико-эмиссионном контроле оно фиксируется в начальной стадии (в нашем случае минимальная глубина коррозионного поражения, составляет 0,1 мм). Важным фактором является то, что на его базе возможно также

создание систем мониторинга.

Поэтому в настоящее время у большинства специалистов по неразрушающему контролю и владельцев изотермических хранилищ, несмотря на критику со стороны отдельных фирм, занимающихся проблемами контроля технического состояния изотермических хранилищ, например, фирм National Vulkan Engineering Group Ltd и BASF Chemical Ltd в адрес разрешающей способности метода, не возникает сомнения в целесообразности его применении при проведении оценки технического состояния изотермического хранилища. Вопрос заключается в оптимальности его использования или при периодическом техническом освидетельствовании, или в системах постоянно действующего контроля. Как в первом, так и во втором случае с его помощью решаются вопросы, позволяющие исключить возможность отказа в работе изотермического хранилища по причине недопустимого развития дефектов в металле внутреннего корпуса, а также осуществить прогноз возможности его дальнейшей эксплуатации с определением остаточного ресурса. Однако, необходимо отметить, что, несмотря на отмеченные выше положительные моменты, ни сам метод, ни его материальное воплощение в различных системах контроля не могут и не являются панацеей от недопустимого превышения давления в результате нарушения технологического регламента или неправильного действия персонала, а также актов саботажа и терроризма. Принципиальное различие в применении указанных выше направлений акустико-эмиссионного контроля состоит в том, что мониторинговые системы, созданные на его базе, позволяют осуществлять постоянное слежение за процессом развития дефектов, используя широкий информационный спектр, представляемый этим методом, вовремя предупреждая о возникновении нежелательных и недопустимых ситуаций. Бесспорно, что периодический контроль такими качествами не обладает. Однако, принимая во внимание, что развитие дефектов долговременный процесс, который принципиально поддается анализу и в какой-то мере

прогнозу, можно согласиться, что периодический контроль за техническим состоянием по решаемым задачам и получаемым результатам становится адекватным постоянному контролю.

Так, у любой оболочечной конструкции согласно статистическим данным, например, данным "Комитета британского объединения технических служб и британского комитета по использованию атомной энергии", наиболее вероятный период проявления скрытого дефекта - это первые два или три года работы конструкции, после чего, даже при длительной эксплуатации, вероятность возникновения разрушения очень мала. Коррозионное растрескивание, имеющее место в отдельных хранилищах и проявление которого наблюдается без определенной закономерности, имеет, как известно, инкубационный период не ниже десяти лет. Более того, исследованиями тех же фирм показано, что даже при наличии коррозионного растрескивания возможна дальнейшая эксплуатация хранилища. В основе этого решения лежат результаты, исключаящие сомнение в том, что выявленные дефекты могут оказать влияние на несущую способность резервуара даже без их восстановления. Поэтому, если проведено качественное комплексное обследование конструкции с применением акустико-эмиссионного метода, результаты которого убедительно свидетельствуют о высокой надежности контролируемого объекта, или по результатам которого проведен комплекс восстановительных мероприятий, то более предпочтительным, как нам кажется, становится периодический контроль с периодом, который может устанавливаться индивидуально в каждом конкретном случае. Что касается рубежной отметки по сроку эксплуатации, то она может корректироваться по результатам периодически проводимого акустико-эмиссионного контроля.

Параметры акустической эмиссии

- 1) число зарегистрированных превышений сигналами АЭ установленного уровня дискриминации за заданный интервал времени;
- 2) суммарная АЭ, приведенная к единице времени;

3) амплитуда АЭ, т. е. максимальное значение сигнала АЭ в течение выбранного интервала времени;

4) среднеквадратичное значение амплитуды энергии сигнала (импульса) АЭ.

Таким образом, акустическая эмиссия отличается от большинства методов неразрушающего контроля в трех ключевых аспектах.

1. Источником сигнала служит сам материал, а не внешний источник, результатом чего является то факт, что метод АЭ обнаруживает развивающиеся, т.е. наиболее опасные дефекты.

2. Метод является дистанционным, он не требует сканирования поверхности объекта для поиска локальных дефектов, а лишь правильного размещения датчиков на поверхности объекта для осуществления локации источника АЭ.

3. Окончательная оценка допустимости выявленных источников АЭ осуществляется с использованием измеренных параметров дефектов на основе нормативных методов механики разрушения, методик по расчету конструкций на прочность и других действующих нормативных документов.

Принципиальное различие в применении указанного выше направления акустико-эмиссионного контроля состоит в том, что мониторинговые системы, созданные на его базе, позволяют осуществлять постоянное слежение за процессом развития дефектов, используя широкий информационный спектр, представляемый этим методом, вовремя предупреждая о возникновении нежелательных и недопустимых ситуаций.

Особенностью метода АЭ, ограничивающей его применение, является в ряде случаев трудность выделения сигналов АЭ из помех. Это связано с тем, что сигналы АЭ являются шумоподобными, поскольку АЭ является случайным импульсным процессом. Поэтому, когда сигналы АЭ малы по амплитуде, выделение полезного сигнала из помех представляет собой сложную задачу. При развитии дефекта, когда его размеры приближаются к критическому значению, амплитуда сигналов АЭ и темп их генерации резко

увеличивается, что приводит к значительному возрастанию вероятности обнаружения такого источника АЭ.

Таблица 3.3 - Сравнительная характеристика методов неразрушающего контроля НК) и метода акустической эмиссии (АЭ)

Традиционные методы НК	Метод акустической эмиссии
Большая трудоемкость подготовительных работ и контроля.	Трудоемкость десятки (сотни) раз меньше.
Невозможность распознавания дефектов, которые развиваются под действием эксплуатационных нагрузок.	Обнаружение наиболее опасных (развивающиеся под действием эксплуатационных нагрузок) видов дефектов.
Для проведения контроля требуется полное прекращение эксплуатации объекта.	Осуществление контроля в условиях реальной эксплуатации или при воздействии эквивалентных испытательных нагрузок при кратковременном останове агрегата.

Необходимо отметить, что потенциальное развитие задач диагностирования объектов должно развиваться в направлении перехода от фиксации дефекта к расчету влияния этого дефекта на конструкцию и оценки вероятности разрушения агрегата.

По мнению авторитетных ученых для АЭ представляет сложность процесс прогнозирования разрушения. «С большой долей вероятности, достаточно надежно можно прогнозировать по параметру нагружения наступление предельного состояния за 10...20 % до разрушения для объекта простой формы, из однородного материала. При усложнении ситуации, например, при случайном характере нагружения или усложнении конструкции объекта ситуация становится более неопределенной» [63].

2) Аппаратная часть

Аппаратура для проведения акустико-эмиссионного контроля должна быть максимально чувствительной в диапазоне от 20кГц до 1200 кГц к любым видам структурных изменений металла.

Классические системы акустического мониторинга работают по принципу детектирования сигнала по превышению сигналом порога, задаваемого оператором. Данный подход обладает рядом существенных недостатков:

- 1) Оператор произвольно задает пороговый уровень сигнала, следовательно, при таком подходе неизбежны потери сигналов малых амплитуд. Квалификация персонала – ключевой фактор достоверности интерпретации сигналов.
- 2) При интерпретации сигналов на первое место выходит такой фактор, как профессионализм оператора. При некорректной оценке событий малой амплитуды возможна неправильная интерпретация событий малой амплитуды, неоправданное их игнорирование, тогда как именно события малой магнитуды предшествуют крупным событиям разрушения, что может повлечь за собой цепочку фатальных событий.

Для того, чтобы избежать потерь фундаментально важных событий (микрповреждений) малой амплитуды, и чтобы повысить надежность и точность прогноза, используется беспороговая, непрерывная регистрация потока АЭ, а детектирование сигнала происходит на программном уровне, используя мощность современных персональных компьютеров с применением уникальных, в том числе патентованных, математических алгоритмов нахождения и обработки сигналов реального времени повышенной точности.

Преобразователи акустической эмиссии (ПАЭ) и другие датчики системы комплексного диагностического мониторинга крепятся на стенке резервуара с помощью приваренных к стенке держателей в специальных кессонах, позволяющих осуществить установку датчиков на наружной

поверхности внутренней оболочки изотермического резервуара и исключают воздействие на них теплоизоляционного материала (перлита). Оборудование способно регистрировать широкий спектр процессов: затвердевание, кристаллизация, трение, удары.

Помимо вышеперечисленного, предлагается дополнительно оснащать систему комплексного диагностического мониторинга изотермического хранилища сжиженного аммиака датчиками влажности, которые рекомендуется устанавливать в местах крепления датчиков акустической эмиссии и температуры. Датчики влажности позволяют с большей достоверностью судить о состоянии и качестве теплоизоляции изотермических резервуаров. Дополнительно можно рекомендовать оснащать систему комплексного диагностического мониторинга метеостанцией для контроля ветровых нагрузок и определения наличия осадков для фильтрации сигналов акустической эмиссии.

Нормативные документы [55] требуют проведения контроля методом АЭ всей поверхности контролируемого объекта и обеспечения равномерного распределения ПАЭ по элементам корпуса изотермических резервуаров: цилиндрической оболочке и крыше.

Ответственный этап при организации акустического мониторинга – выбор количества точек анализа.

«При качественно выполненном монтаже резервуара и надежном контроле качества сварных соединений физических причин для роста усталостных трещин в корпусе внутреннего резервуара нет. Корпус внутреннего резервуара, выполненный без грубых дефектов, способен выдержать десятки тысяч циклов полного налива-слива жидкого аммиака. Образование хрупкой трещины при захолаживании резервуара для жидкого аммиака, температура кипения которого находится в диапазоне климатических зимних температур, явление – близкое к невероятному. Установка ПАЭ с целью предупреждения этой близкой к невероятной ситуации также лишена смысла, тем более что процесс хрупкого разрушения

в этом случае произойдет мгновенно, и система акустического монитора не сможет обеспечить его предотвращение» [63].

«Точками» мониторинга должны быть наиболее уязвимые места. Основными дефектами внутреннего резервуара, недопустимыми по условиям эксплуатации, являются трещины, сквозная коррозия, потеря устойчивости.

Потенциально опасными местами внутреннего резервуара ИХА являются сварной уторный шов, днище, монтажный сварной шов (при рулонной сборке), сварные швы и основной металл нижних поясов резервуара, сварные швы в местах соединения входного и выходного трубопроводов и стенки резервуара.

Факторами, способными повлиять на повреждаемость, являются разрушение узлов анкерных креплений внутреннего резервуара к фундаментной плите, отклонение резервуара от вертикального положения, повышенная вибрация входных и выходных патрубков, нарушение теплоизоляции, разрушение фундамента.

Анализ напряжения деформированного состояния резервуара с купольной крышей показывает, что при давлении газа до 13 кПа окрайка днища прижимается к плоскому основанию давлением жидкости и не отрывается от основания независимо от наличия или отсутствия анкеров. При бóльших давлениях газа анкера активно включаются в работу. До тех пор, пока резервуар удерживается анкерами, напряжение в окрайке днища в уторном узле практически постоянно, определяется гидростатическим давлением жидкости и незначительно зависит от давления газа. Видно, что в этом случае при всех значениях давления газа напряжение в узле стыка стенки с днищем меньше напряжения в узле стыка стенки с крышей. Поэтому при наличии анкеров и их надежной работе, при любом давлении газа отрыв стенки от днища невозможен, так как отрыв крыши от стенки произойдет раньше.

При отсутствии анкеров окрайка днища сильно деформируется, и напряжения в узле стыка стенки с днищем при всех значениях давления газа,

превышающих в данном случае $0,13 \text{ кгс/см}^2$, оказываются выше напряжений в узле стыка стенки с крышей. Поэтому при обрыве анкеров в первую очередь должен произойти отрыв стенки от днища, что и имело место в Ионаве.

Если происходит обрыв анкеров, вызванный ростом давления, то изгибные меридиональные напряжения в окрайке днища в районе уторного узла оказываются значительно выше напряжений в стенке резервуара. Поэтому разрушение (раскрытие) стенки по вертикальным сварным соединениям, тем более, с учетом полистовой сборки, исключая образование протяженных вертикальных швов, практически невозможно, так как ранее него произойдет разрушение сварного соединения стенки с днищем[64].

Классическая схема установки ПЭА предусматривает равномерную их установку по элементам корпуса изотермического резервуара: на крыше и на цилиндрической оболочке.

Анализ технической литературы показывает, что «в процессе эксплуатации изотермического хранилища и в случае аварийного повышения давления большая часть поверхности резервуарного стакана, кроме узких зон высотой по 0,5 м от днища и крыши, находится в слабо напряженном состоянии. **Из этого следует, что контролировать нужно только узкие зоны сопряжения стенки с днищем и крышей.**

Для такого контроля состояния металла достаточно разместить небольшое количество датчиков ПАЭ равномерно по периметру наружной стенки на высоте $\sim 0,5 \dots 1$ м от днища и на таком же удалении от крыши. Это существенно сократит затраты средств на организацию мониторинга складов жидкого аммиака.

Природа опасного состояния для наружного резервуара ясна априори – развитие пластических деформаций на линии стыка крыши (днища) и стенки при повышении давления. Поэтому для идентификации источника эмиссии в этом случае достаточно зонной локации, что вполне обеспечивается одним

слоем ПАЭ по высоте. Установка ПАЭ на наружной крыше (также как и на днище в межстенном пространстве) с целью планарной локации источников эмиссии (определения координат источника эмиссии на поверхности оболочки) для этого не требуется» [63].

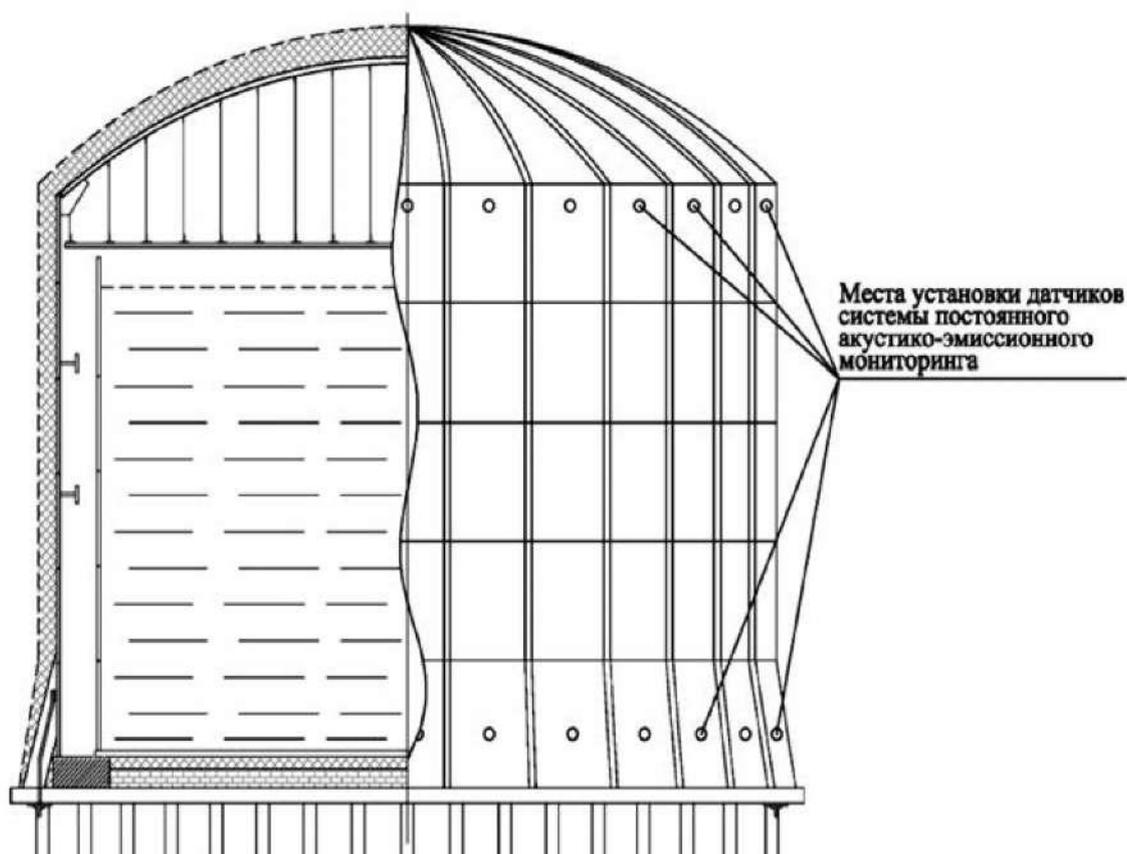


Рисунок 3.9- Схема расположения ПАЭ на наружной поверхности ИР

Рабочим элементом резонансного датчика акустической эмиссии является пьезоэлектрический сигнал, который преобразует механическое движение в электрический сигнал. Кристалл располагается в специальном корпусе с доньшком в виде пластинки и разъемом (рисунок 3.10).

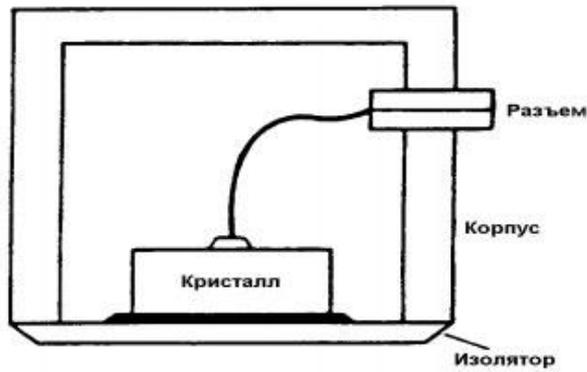


Рисунок 3.10 – Конструкция резонансного АЭ датчика

«Датчик возбуждается волнами напряжения, попадающими на его доньшко, и преобразует их в электрические сигналы. Эти сигналы поступают на расположенный поблизости предусилитель, усиливаются и на конечном этапе регистрации поступают на основную измерительную и обрабатывающую аппаратуру. В последнее время с целью достижения больших удобств при установке и одновременно снижения чувствительности к электромагнитным наводкам, предусилители делают миниатюрными и размещают непосредственно в корпусе датчика, получая совмещенный датчик-предусилитель.

Обычно датчик устанавливается на объект контроля с помощью специальных бандажей, магнитных или других креплений, при этом поверхность соприкосновения с доньшком смазывается жидкой смазкой. В некоторых случаях датчик крепится к волноводу.

После установки датчика, прежде чем система будет запущена, ее работоспособность проверяется путем слома специального грифеля-имитатора АЭ и анализа акустического отклика на датчике. При правильной установке сигнал от слома должен напоминать сигнал от импульсного точечного воздействия.

В случае многоканальной локации расстояние между ПАЭ выбирают таким образом, чтобы сигнал от имитатора АЭ, расположенного в любом месте контролируемой зоны, обнаруживался тем минимальным количеством преобразователей, которое требуется для расчета координат» [55].

Для выбора расстояния между ПАЭ производят измерение затухания, при этом выбирают представительную часть объекта без патрубков, проходов и т.д., устанавливают ПАЭ и перемещают (через 0,5 м) имитатор АЭ по линии в направлении от ПАЭ на расстояние до 3 м.

В качестве имитатора АЭ рекомендуется использовать пьезопреобразователь. Расстояние между ПАЭ при использовании зонной локации задают таким образом, чтобы сигнал имитатора АЭ регистрировался в любом месте контролируемой зоны хотя бы одним ПАЭ и имел амплитуду не меньше заданной. Как правило, разница амплитуд имитатора АЭ при расположении его вблизи ПАЭ и на краю зоны не должна превышать 20 дБ.

Максимальное расстояние между ПАЭ не должно превышать расстояния, которое в 1,5 раза больше порогового. Последнее определяют, как расстояние, при котором амплитуда сигнала от имитатора АЭ равна пороговому напряжению. Ширина контролируемой зоны должна быть не менее 100 мм на каждую сторону от оси шва.

Измерение скорости звука, используемое для расчета координат источников АЭ, производят следующим образом [55]:

1. Имитатор акустической эмиссии располагают вне групп ПАЭ на линии, соединяющей ПАЭ, на расстоянии 10 - 20 см от одного из них.
2. Определяются пары ПАЭ, для которых проводится серия измерений (число измерений не менее 5), на основе которых определяется среднее время распространения звуковой волны.
3. По среднему времени распространения звуковой волны и известному расстоянию между ПАЭ вычисляют скорость распространения сигналов АЭ.

Итогом выше сказанного является то, что АЭ:

- 1) обеспечивает обнаружение и регистрацию развивающихся дефектов, что позволяет классифицировать их по степени опасности;
- 2) обладает весьма высокой чувствительностью к растущим дефектам (предельная чувствительность акустико- эмиссионной аппаратуры

по теоретическим оценкам составляет порядка 10^{-6} мм², что соответствует выявлению скачка трещины протяженностью 1 мкм на величину 1 мкм);

3) обеспечивает контроль всего объекта с использованием одного или нескольких ПАЭ контроля, неподвижно установленных на поверхности объекта.

4) положение и ориентация дефекта в пространстве не влияют на частоту выявляемости.

3.4 Очистка дымовых газов

При эксплуатации изотермических хранилищ жидкого аммиака технологически наблюдаются выпуски жидкого аммиака в атмосферу, происходящие через испарительные емкости. Пары аммиака поступают на сжигание на факельную установку, работающую на природном или сжиженном газе. Факельная установка должна соответствовать требованиям, изложенным в Руководстве по безопасности факельных систем.

При сжигании газа, содержащего аммиак, при высокой температуре факела большая часть аммиака переходит в оксиды азота, что увеличивает содержание последних в дымовых газах и значительно усиливает коррозию газораспределительной аппаратуры.



Сегодня не без основания полагают, что повышенное содержание парниковых газов способствует потеплению климата и к 2020 году их выбросы должны быть сокращены на 25 % по сравнению с существующим уровнем [12].

Для очистки от оксидов азота предлагается следующая технология. Образующиеся газы NO_x смешиваются с воздухом и аммиакосодержащим восстановительным компонентом (АСВК) и направляются на каталитический реактор. Селективное каталитическое восстановление осуществляют в ректоре при температуре 250-450°C на катализаторе блочного типа.

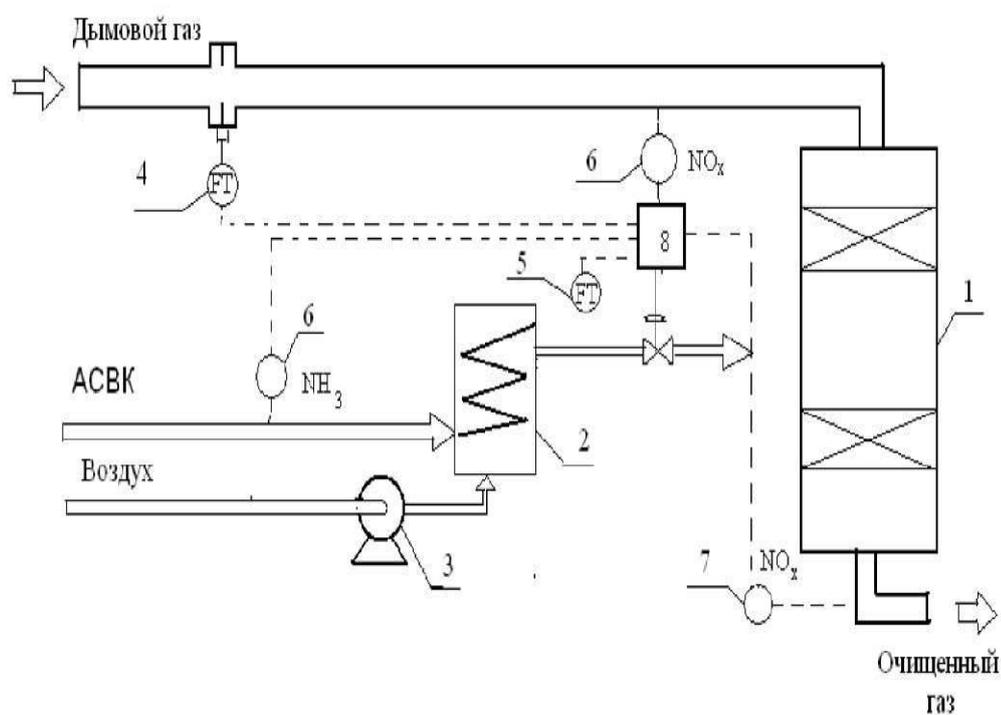
В качестве АСВК предлагается использовать танковые газы

производства аммиака, состав которых представлен таблице 3.4.

Таблица 3.4- Состав танковых газов в % об.

Вещество	% об
аммиак	20-30
метан	18-24
водород	25-35
аргон	3,8-4,8
азот	остальное

На рисунке 3.11 представлена принципиальная схема предлагаемого технологического решения.

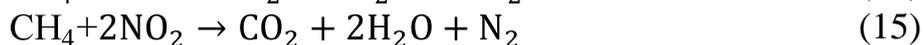
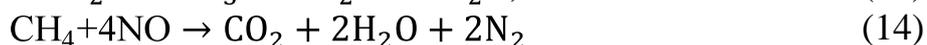
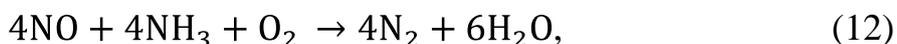


1-реактор;2-теплообменник; 3-воздуходувка; 4-датчик расхода дымового газа; 5-датчик расхода АСВК; 6- газоанализатор содержания аммиака; 7-газоанализатор содержания оксидов азота; 8-блок управления.

Рисунок 3.11– Принципиальная схема очистки дымовых газов от оксидов азота

Эффективность удаления NO_x на данном катализаторе может достигать 90 % и более с проскоком аммиака ниже 50 ppm, в то время как некаталитические методы характеризуются гораздо меньшей степенью очистки, а проскок аммиака с трудом может быть отрегулирован на приемлемом уровне [12].

Важно отметить, что в случае предлагаемого способа очистки наряду с аммиаком оксиды азота взаимодействуют и с другими компонентами восстановительной системы, в частности с водородом и метаном [6].



В предлагаемой технологии предусмотрено смешения оксидов азота с воздухом и аммиакосодержащим восстановительным компонентом (АСВК), в качестве которого взяты танковые газы производства аммиака, а селективное каталитическое восстановление оксидов азота дымовых газов проводят в реакторе при температуре 250 - 350 °С на вольфрамо-ванадиевом оксидном катализаторе блочного типа [6].

В соответствии с приведенной схемой дымовые газы смешиваются с воздухом и подогретым до этой же температуры АСВК вышеуказанного состава и направляются в реактор селективного каталитического восстановления. Выбранная температура является оптимальной, так как при ее снижении возможно образование смеси нитрита и нитрата аммония, а в случае более высокой – снизится селективность работы катализатора [6].

Необходимое массовое соотношение между оксидами азота в дымовых газах и аммиаком в аммиакосодержащем восстановительном компоненте регулируется датчиками расхода, а также газоанализаторами содержания

аммиака и оксидов азота, выведенными на блок управления установки. Объем реакторного блока, и масса катализатора рассчитываются, исходя из количества очищаемых дымовых газов. Расход воздуха преимущественно зависит от содержания монооксида азота в дымовых газах и достигается с помощью воздухоудовки [12].

Степень очистки нитрозных газов регулируется скоростью их подачи в зону реакции и объемным соотношением дымовые газы: АСВК, что является несомненным преимуществом предлагаемой технологии.

Выводы по главе 3:

1) В качестве гипотетической аварии рассмотрен максимальный сценарий полного разрушения изотермического хранилища аммиака и последующего вылива 30.000 т аммиака. По методике [56] были рассчитаны:

- a) Эквивалентное количество вещества в первичном облаке СДЯВ
 $Q_{э1} = 12$ тонн.
- b) Эквивалентного количества вещества во вторичном облаке СДЯВ
 $Q_{э2} = 872,25$ т
- c) Определено время подхода зараженного воздуха к объекту и продолжительности поражающего действия $t = 1,9$ ч.
- d) Глубина зоны заражения при аварии на химически опасном объекте 5 км.
- e) Площадь заражения СДЯВ $2,03$ км².

2) Предложены технические мероприятия по повышению ресурсосбережения изотермических хранилищ аммиака: проведение технического освидетельствования резервуаров методом акустической эмиссии. Подобрана аппаратная часть. Произведен аргументированный выбор количества датчиков, мест их установки. Предложенные в работе решения позволят снизить затраты, связанные с простоем оборудования. Особенности предлагаемого варианта расположения ПАЭ являются:

- a) свободный доступ к датчикам АЭ, что обуславливает их свободный контроль и ремонтпригодность;
 - b) значительное сокращение количества датчиков АЭ, что естественно положительно скажется на стоимости реализации технологии.
- 3) Предложен способ очистки газовых выбросов с изотермических хранилищ аммиака с эффективностью удаления NO_x около 90%.

Заключение

В результате проведенного исследования:

1) Проведен анализ технологического процесса очистки конвертированного газа от диоксида углерода, который позволил определить основное направление оптимизации процесса с позиции ресурсосбережения – переработка отхода этаноламинов, образующегося в процессе эксплуатации абсорбента. Определены составы входящих и выходящих из абсорбера потоков.

2) Проведены:

а) Расчет материального баланса абсорбера очистки газа с МДЭА абсорбентом, который показал, что расход МДЭА раствора для поглощения 47169,67 м³/ч диоксида углерода составляет 92654,71 кг/ч.

б) Расчет основных объемных характеристик по методике [56] при максимальном сценарии гипотетической аварии полного разрушения изотермического хранилища аммиака и последующего вылива 30000 т аммиака.

3) Предложен аминный модификатор карбамидоформальдегидных смол марки АМ-1, позволяющий на стадии их синтеза регулировать реакционную способность и предотвратить преждевременное отверждение. По сравнению с неорганическими буферными составами разработанный на основе отхода моноэтаноламина модификатор карбамидоформальдегидных смол марки АМ-1 экономически выгоден. Модификатор целесообразно рекомендовать к использованию при получении смол различного назначения.

4) Показана возможность использования, отработанного МЭА при получении олиф. Частичная замена дорогостоящих реагентов на АМ-1 при изготовлении синтетической и натуральной олиф позволяет одновременно сохранить на высоком уровне комплекс их рабочих свойств и снизить себестоимость производимых продуктов.

5) Предложена высокоэффективная композиция на основе отхода метилдиэтанолamina для очистки нефти от сероводорода. Технический результат заключается в повышении эффективности нейтрализатора, обладающего высокими технологическими свойствами и высокой реакционной и поглотительной способностью и обеспечивающего высокую степень очистки углеводородных (нефти, нефтепродуктов и углеводородных газов) и водных сред нейтрализатором при использовании в составе дешевых компонентов: отходов производства в виде отработанных реагентов, побочных продуктов, кубовых остатков.

6) Предложены технические мероприятия по повышению ресурсосбережения изотермиков: проведение технического освидетельствования резервуаров методом акустической эмиссии. Подобрана аппаратная часть. Произведен аргументированный выбор количества датчиков, мест их установки. Предложенные в работе решения позволят снизить затраты, связанные с простоем оборудования.

7) Предложен способ очистки газовых выбросов с изотермических хранилищ аммиака с эффективностью удаления NO_x около 90%.

Таким образом, предлагаемые инновационные решения в области ресурсосбережения для агрегатов аммиака ПАО «Тольяттиазот» позволяют свести к минимуму их негативное воздействие на окружающую среду.

Список используемых источников

1. Азаров Н.И., Богатов Н.Д., Массарский Ю.З., Пучков С.М., Разуваев И.В. Опыт обеспечения промышленной безопасности изотермических хранилищ сжиженных газов при их эксплуатации по фактическому техническому состоянию//Безопасность труда в промышленности. 2011. №5. с. 7–10.
2. Анучин К.М., Мирошниченко Д.А. Возможность применения метилэтаноламина, активированного пиперазином, в качестве абсорбента для глубокой очистки газа от CO₂ на основании расчетов в программе Petro-SIM / Научно-технический сборник Вести газовой науки, №1 (21) 2015. с. 9-16.
3. Афанасьев С.В. Пожарная безопасность технологических процессов. Уч. пособие. Самара. Сам. научн. центр РАН, 2015. 520 с.
4. Афанасьев С.В. Энергосберегающие технологии переработки продувочных газов производства аммиака. /С.В. Афанасьев, О.С. Рощенко, Г.К. Лавренченко, А.В. Копытин. Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2012. №1(19).С.17-19.
5. Афанасьев С.В., Махлай В.Н. Карбамидоформальдегидный концентрат. Технология. Переработка //Самара СНЦ РАН.2012. – 298 с.
6. Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Л., Обысов А.В., Дульнев А.В. Промышленный катализ в газохимии: Под ред.д.т.н. С.В.Афанасьева. Монография-Самара: АНО «Издательство СНЦ»,2018 г., 160с.
7. Афанасьев С.В., Сергеев С.П. Катализаторы и аппараты для нейтрализации формальдегидсодержащих газовых выбросов. Тезисы докл. Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения).» 03-05 ноября 2016 г. / СамГТУ, г.Самара 2016 стр. 19-20.

8. Афанасьев С.В., Сергеев С.П., Волков В.А. Современные направления производства и переработки диоксида углерода//Химическая техника. Научно-технический журнал. 2016. №11. с.30–33.
9. Афанасьев С.В., Трифионов К.И. Физико-химические процессы в техносфере. Учебник/ Самара. Изд-во Самарского научн. центра РАН. 2014 - 195 с.
10. Афанасьев С.В., Шевченко Ю.Н. Аппараты для нейтрализации газовых выбросов, содержащих формальдегид и оксиды азота/ Международная научно-практическая конференция (г.Уфа 23 мая 2017): Материалы конференции -Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2017.с. 232-234.
11. Афанасьев С.В., Шевченко Ю.Н. Кравцова М.В., Сергеев С., Ярославцев К. Мониторинг изотермических хранилищ жидкого аммиака// Химическая техника. Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий.2016. №12. с.28-30.
12. Афанасьев С.В., Шевченко Ю.Н., Сергеев С.П. Каталитический способ очистки дымовых газов от оксидов азота // Материалы Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (3-5 ноября 2016 г.) / СамГТУ, г. Самара 2016 с. 23-24.
13. Афанасьев С.В., Шевченко Ю.Н., Сергеев С.П. Разработка эффективных способов переработки токсичных отходов этаноламинов, образующихся в производстве аммиака/ Региональная научно-практическая конференция «Инновации и «зеленые» технологии", 29 ноября 2017.
14. Байбурин Р.А., Егоров В.И. Методика оценки интегрального показателя степени риска аварий на резервуарных парках / Промышленная безопасность на взрывопожароопасных и химически опасных производственных объектах. Технический надзор, диагностика и экспертиза: Материалы научно-практической конференции /ред. кол.: Н.Х. Абдрахманов и др. - Уфа: изд-во УГНТУ, 2007. - С. 34-36.

15. Безопасность работ в химических производствах: сб. офиц. материалов и метод. указаний / Л. В. Емельянов [и др.]. - 2-е изд., перераб. и доп. - Киев : Техника, 1980. - 398 с.
16. Белов П.Г. Системный анализ и моделирование опасных процессов в техносфере: Учебное пособие для студ. высш. учеб. заведений. - М.: Издательский центр «Академия», 2003. -512 с.
17. Бесчастнов М.В. Промышленные взрывы. Оценка и предупреждение. М.:1991. 432с.
18. Бигус Г.А., Зайчук В.И. Обнаружение коррозионного поражения внутренней стенки резервуара акустико-эмиссионным методом// Техническая диагностика и неразрушающий контроль. — 1999. — № 3. — С. 38-41.
19. Бутина Н.М., Широкова Г.С. Эффективное использование аминных растворов - ключ к рентабельности производства // Химическая промышленность. 2006. №8. С. 17–19.
20. Балабоков О.С. Очистка газов в химической промышленности. Процессы и аппараты / О.С. Балабоков, Л.Ш. Балтабаев. - М.: Химия, 1991.- 256 с.
21. Бондаренко В.Л., Симоненко О.Ю., Дьяченко О.В., Симоненко Ю.М. Перспективы получения редких газов из отдувочных потоков производства аммиака // Холодильная техника и технология. 2007. №2(106). С. 5 – 9.
22. Волков В.А., Турапин А.Н., Афанасьев С.В. Разработка комплексного поглотителя сероводорода и диоксида углерода из нефтегазопромысловых сред.// Нефть. Газ. Инновации. Научно-технический журнал. 2014, №4. с.99 – 102.
23. Галеев В.Б. Аварии резервуаров и способы их предупреждения/ В.Б.Галеев, Д.Ю.Гарин, О.А.Закиров, Ю.А.Фролов, Р.А. Байбурун, М.Р. Шарафиев. – Уфа: ГУП «Уфимский полиграфкомбинат» 2004 -164 с.
24. Головкин Г.А. Установки для производства инертных газов / Г.А. Головкин. Л.: Машиностроение, 1974. - 384 с.

25. ГОСТ 32389 – 2013.Олифы. Общие технические условия.
26. ГОСТ 27655-88 Акустическая эмиссия. Термины, определения и обозначения.
27. ГОСТ 6221-90. Аммиак безводный сжиженный. Технические условия, 1991. – 20 с.
28. Губарев Н.Н., Стенин Г.Д. НК соединений внутренней оболочки изотермического хранилища жидкого аммиака/ В мире неразрушающего контроля,№13(41),2008.-с.28-30.
29. Доронин Ю.Г., Свиткина М.М., Мирошничено С.Н.. Синтетические смолы в деревообработке. М.: Лесная промышленность. 1979, С.176.
30. Дульнев А.В., Ефремов В.Н.,Обысов М.А. и др. Исследование Ni-Su катализаторов нанесенного типа, полученных с применением керамических носителей//Журнал прикладной химии.-2004.-Т.77,№9.-с.1501-1509.
31. Дульнев А.В., Ефремов В.Н., Обысов М.А. и др. Нанесенные никель-медные катализаторы очистки газовых выбросов производств азотной кислоты от оксидов азота//Катализ в промышленности.-2005.№3.-с.26-32.
32. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию. - М.: Химия, 1983. - 546 с.
33. Иванов В.И. Основные проблемы и задачи акустико-эмиссионного диагностирования//Труды сессии РАН и деловой программы форума «Территория NDT 2016» / Сборник научных трудов. М.: Издательский дом «Спектр», 2016. – 308 с. ил. С.
34. Иванов В. И., Быков С. П., Рябов А. Н. О критериях оценки степени опасности дефекта по параметрам акустической эмиссии // Дефектоскопия. 1985. № 2. с. 62 – 68.
35. Иванов В. И., Власов И. Э. Метод акустической эмиссии. Неразрушающий контроль: Справочник. В 7 т. / Под общ. ред. В. В. Клюева. Т. 7. Кн. 1. М.: Машиностроение, 2005. 340 с.

36. Иванов В. И., Власов И. Э. Основные проблемы акустико-эмиссионного контроля промышленных объектов: Труды II Междунар. науч.-техн. конф. «Инновационные технологии в методе акустической эмиссии». Москва–Липки. 8 – 12 ноября 2010. с. 6.
37. Иванов В. И., Коновалов Н. Н., Котельников В. С., Котельников В. В., Мусатов В. В. Вопросы оценки риска аварии с использованием технического диагностирования // Контроль. Диагностика. 2015. № 3. с. 12 – 20.
38. Кальнер В.Д., В.А. Полозов В.А. Экологический императив выживания. Кн.1 - М.: Калвис, 2012.-324с.-(Серия «21 век сквозь призму экологии»).
39. Клюев В.В., Соснин Ф.Р., Филинов В.Н. и др. Неразрушающий контроль и диагностика: Справочник/. Под ред. Клюева В.В. — М.: Машиностроение, 1995. —488 с.
40. Лавренченко Г.К., Копытин А.В., Афанасьев С.В. и др. Совершенствование производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода в циклах среднего давления. // Технические газы. Научно-технический журнал. 2013. №2. с.60-62.
41. Лавренченко Г.К., Копытин А.В., Швец С.Г. Пути повышения эффективности крупных аммиачных ходильных машин // Технические газы. 2008. № 3. С. 60 – 63.
42. Махлай В.Н., Афанасьев С.В. Введение в химию карбамидоформальдегидного концентрата. –Тольятти: Изд-во Тольяттинского политех.института,2001.-114с.
43. Махлай В.Н., Афанасьев С.В. Химия и технология карбамидоформальдегидного концентрата. Монография. - Самара: изд-во СНЦ РАН, 2007 -234 с.
44. Махлай В.Н., Афанасьев С.В., Сайкин С.А. Опыт утилизации кубового остатка МЭА-очистки производства аммиака// Химическая промышленность. -2004.-Т.81.-№4.-с.214-217.

45. Мусатов В. В., Сазонов А. Н., Овчинников А. А., Божик П. В. Техническое диагностирование в рамках систем контроля технических устройств //Труды сессии РАН и деловой программы форума «Территория NDT 2016» / Сборник научных трудов. М.: Издательский дом «Спектр», 2016. – 308 с. ил. с.221-226.
46. Набоков С.В., Петкина Н.П. Абсорбенты для очистки газов от H_2S и CO_2 : опыт и перспективы применения этаноламинов на газоперерабатывающих заводах ОАО «Газпром» Научно-технический сборник Вести газовой науки, №1 (21) 2015. с. 3-8.
47. Патент на изобретение RU№2296000 России, МПК В 01 D 53/56, В 01 D 53/86, В 01 J 23/16. Способ очистки дымовых газов от оксидов азота. /Афанасьев С.В., Махлай В.Н., Буданов Ю.Н., Лисовская Л.В.№2005124644. Заявл. 03.08.05, опубл. 27.03.07. Бюл. №9.
48. Патент на изобретение RU №2204569, МПК С 08 G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидной смолы/ С.В. Афанасьев, В.Н., Махлай, А.С. Виноградов, В.А. Семёнова.
49. Патент на изобретение RU №2231533, МПК С 09 Д 157/02, 191/00, С 09 F 7/02, С 09 F 240/00, 242/00. Способ получения модифицированной олифы/В.Н. Махлай, С.В. Афанасьев, М.Е. Макаров.
50. Патент на изобретение №2059663 России, МПК С 08 G 12/12.Способ получения карбамидоформальдегидной смолы / В.Г. Потапов, А.Н. Дудичев.
51. Патент на изобретение №2370508 России. МПК С 08 L 61/24. С 10 G 29/22. Нейтрализатор сероводорода и способ его использования/ А.М. Фахриев, Р.А. Фахриев.
52. Производство аммиака. Установка получения аммиака из продувочных газов//Официальный сайт ПАО «ТольяттиАзот». URL:http://www.toaz.ru/files/2163/Poluchenie_ammiaka_iz_produvochnyh_gazov.pdf (дата обращения 27.01.2018).

53. РД 03-410-01 «Инструкция по проведению комплексного технического освидетельствования изотермических резервуаров сжиженных газов».

54. РД 03-131-97 «Правила организации и проведения акустико-эмиссионного контроля сосудов, аппаратов, котлов и технологических трубопроводов».

55. РД 52.04.253-90 «Методика прогнозирования масштабов заражения сильнодействующими ядовитыми веществами при авариях (разрушениях) на химически опасных объектах и транспорте.

56. Саркисов П.Д. Проблемы энерго- и ресурсосбережения в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии // Химическая промышленность. 2000. №1. с. 20–27.

57. Современные технологии производства аммиака//Аналитический портал химической промышленности «Новые химические технологии». URL: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=4156&cat_id=5&page_id=4 (дата обращения 30.11.2017).

58. Технологический регламент агрегата №7 ОАО «Тольяттиазот».

59. Трифонов К.И., Афанасьев С.В., Катышев С.Ф. Естественные и техногенные источники загрязнения биосферы. Учебник/ Самара. Изд-во Самарского научн. центра РАН. 2014 - 148 с. (36).

60. Федосеева Т.С. Материалы для реставрации живописи и предметов прикладного искусства//Государственный научно-исследовательский институт реставрации/ URL: <http://www.gosniir.ru/library/gosniir-books/materials-for-restoration.aspx> (дата обращения 25.01.2018).

61. Фоксфорд//Учебник химии 11 класс. URL:<https://foxford.ru/wiki/himiya/ammiak> (дата обращения 20.11.2017).

62. Ханухов Х.М., Алипов А.В., Четвертухин Н.В., Чернобров А.Р. Конструкционные мероприятия по повышению безопасности и снижению риска

эксплуатации изотермических резервуаров для хранения жидкого аммиака//Безопасность труда в промышленности. №8. 2015. С. 74–82.

63. Широкова Г.С., Ермаков А.В. Очистка газов аминами // Химическая промышленность. 2006. №1. с. 26–27.

64. Юрша И.А. Опыт внедрения энергосберегающих технологий в азотной промышленности // Химическая промышленность. 2001. №4. с. 14–16.

65. Martin J PEACOCK .Improving the Noise Discrimination for an Ammonia Tank AE Test//30th European Conference on Acoustic Emission Testing & 7th International Conference on Acoustic Emission University of Granada. 12–15 September, 2012.

66. Sebenik A., Osredkar U., Zigon M., Vizovisek I. Studu of the Reaction between Urea and Formaldehyde by DSC and ^{13}C NMR – Spectroscopy // Angew. Makromol. Chem. 1982. №102. p. 81– 85.

67. Cullen D., Kimmel H. Advanced design for submerged liquid ammonia pumps // Hydrocarbon engineering. 1998. №4. p. 2–4.

68. Kumlin K., Simonson R. Urea-Formaldehyde Resins. Separation of low Molecular Weight Compounds in Urea Formaldehyde Resins by Means of Liquid Chromatography // Angew. Makromol. Chem. 1978. №68. p. 175.

69. Kumlin K., Simonson R. Urea-Formaldehyde Resins. The Formation of N,N-Dimemethylolures and Trimethylures in Urea-Formaldehyde Mixstures // Angew. Makromol. Chem. 1978. №72. p. 67 –74.

70. Kumlin K., Simonson R. Urea-Formaldehyde Resins. Formation Reactions of Monourea Methylol Compounds during Resin Preparation.// Angew. Makromol. Chem.1980.№ 86. p. 143 – 156.

71. Kumlin K., Simonson R. Urea-Formaldehyde Resins. Formation of Condensation Products during Resin Preparation // Angew. Makromol. Chem. 1981. №93. p. 27 – 42.

72. Nair B.R..Francis D/J/Kinetics and Mechansm of Urea Formaldehyde Reaction//Polumer.-1983.-№24.-p 626-630.