

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Экобиотехнология

(направленность)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: **Разработка предложений по снижению потерь жидкого
низкотемпературного диоксида углерода, удельных
энергозатрат на его производство и повышению качества
товарного CO₂**

Студент Л.В. Аринина (И.О. Фамилия) _____ (личная подпись)

Научный руко- С.В. Афанасьев (И.О. Фамилия) _____ (личная подпись)
водитель

Руководитель программы д.т.н., доцент, С.В. Афанасьев (ученая степень, звание, И.О. Фамилия) _____ (личная подпись)

« ____ » _____ 2017г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой к.п.н., доцент, М.В. Кравцова (ученая степень, звание, И.О. Фамилия) _____ (личная подпись)

« ____ » _____ 2017г.

Тольятти 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОИЗВОДСТВА ЖИДКОГО И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	9
1.1 Опыт использования положений киотского протокола на реализацию программ энергосбережения	9
1.2 Анализ производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода на ОАО «ТОЛЬЯТТИАЗОТ»	18
ГЛАВА 2. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВ ЖИДКОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА ОАО «ТОЛЬЯТТИАЗОТ»	29
2.1 Современные способы очистки газов от диоксида углерода	29
ГЛАВА 3. МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ ЖИДКОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	54
3.1 Повышение эффективности работы блока осушки	54
3.2 Анализ потерь продуктового жидкого низкотемпературного диоксида углерода при его производстве	63
3.3 Предложения по снижению потерь жидкого диоксида углерода	64
3.4 Улучшение качества производимого диоксида углерода	72
ГЛАВА 4. ЭФФЕКТИВНЫЕ УСТАНОВКИ ПОДАЧИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА ПРОИЗВОДСТВО КАРБАМИДА	79
4.1 Компрессорно-насосная установка для обеспечения диоксидом углерода высокого давления процесса производства карбамида	80
4.2. Компрессорно-насосная установка ожижения диоксида углерода и подачи его с высоким давлением на производство карбамида	83
4.3. Компрессорно-насосная установка ожижения диоксида углерода и подачи его под высоким давлением в агрегат синтеза карбамида	86

4.4. Компрессорно-насосная установка ожижения диоксида уг-	89
лерода и подачи его вместе с аммиаком на производство карбамида	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	92
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	94
ПРИЛОЖЕНИЕ А	101
ПАТЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	

ВВЕДЕНИЕ

Одним из ликвидных продуктов, реализуемых ОАО «Тольяттиазот» является жидкий низкотемпературный диоксид углерода. Его получение обусловлено в связи с производством аммиака и карбамида. Одна установка синтеза аммиака способна обеспечить газообразным CO_2 и жидким аммиаком одну установку по производству карбамида. При этом остаётся еще около 30% газообразного CO_2 , который не участвует в процессе производства карбамида. Его направляют в углекислотную установку для производства жидкого диоксида углерода и на производство метанола.

На предприятии эксплуатируются семь агрегатов синтеза аммиака (4 агрегата - фирмы «Кемико» и 3 агрегата - АМ-76), которые суммарно производят около 285 т/ч газообразного CO_2 (2280 тыс. т/год), две установки по производству карбамида, потребляющие по 40 т/ч CO_2 каждая и две установки по производству метанола, потребляющие по 20 т/ч CO_2 каждая, а также установка по производству жидкого низкотемпературного диоксида углерода, производительностью 125 т/ч (1000 тыс. т/год).

В результате, собственное суммарное потребление газообразного CO_2 на ОАО «Тольяттиазот» на производство карбамида и метанола составляет 120 т/ч (960 тыс. т/год). Производство же низкотемпературного жидкого диоксида углерода зависит от потребительского спроса в различное время года. В среднем в год ОАО «Тольяттиазот» поставляет более 70 тыс. т. жидкого низкотемпературного диоксида углерода.

Углекислотная установка включается в работу периодически 3-5 раз в месяц на несколько дней для заполнения жидким диоксидом углерода складов хранения – изотермических ёмкостей, производительность установки в таком режиме работы составляет 30-60 т/ч (вместо предельно возможной — 125 т/ч).

Незначительные объемы производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода по сравнению с установленной мощностью углекислотной установки приводят к большим энергозатратам и потерям продуктового низкотемпературного жидкого диоксида углерода. В связи с этим актуальными становятся решения, направленные на снижение энергопотребления углекислотной установкой, увеличение выхода жидкого низкотемпературного диоксида углерода, снижение потерь продуктового жидкого CO₂ при хранении и заправке транспортных ёмкостей.

Отметим также, что углекислотная установка эксплуатируется 23 года (ввод в эксплуатацию в 1985г.) и была целенаправленно разработана и создана под нужды нефтедобывающей отрасли. В ней заложены технологии и решения 80-х годов для производства и подачи жидкой двуокиси углерода по магистральному трубопроводу к местам добычи нефти. Это означает, что для того, чтобы переориентировать существующую углекислотную установку на потребительский спрос – выпуск пищевого качества жидкого низкотемпературного диоксида углерода (для газирования напитков) необходимо проведение её модернизации. Специалистами предприятия ОАО «Тольяттиазот» совместно с другими проектными организациями был разработан и внедрен ряд предложений, направленных на модернизацию некоторых узлов углекислотной установки, что повышает её конкурентоспособность. Однако остаётся ещё большой потенциал по повышению эффективности существующей схемы производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода.

Анализ производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода на ОАО «Тольяттиазот» показывает, что перед предприятием стоит ряд задач, направленных на повышение эффективности существующих технологических процессов и схем.

Для увеличения производительности по жидкому низкотемпературному диоксиду углерода целесообразнее рассматривать вопросы, связанные со снижением его потерь при производстве, хранении и заправке, которые при правильном решении позволят на треть снизить удельные энергозатраты и

выбросы CO₂ в окружающую среду, а также увеличить отгрузку товарного диоксида углерода.

Актуальность темы обусловлена следующим:

1) Необходимость снижения энергопотребления при производстве низкотемпературного диоксида углерода и выбросов его в окружающую среду.

2) Необходимость снижения потерь низкотемпературного диоксида углерода при его производстве, хранении и заправке.

3) Модернизация углекислотной установки для увеличения выхода жидкого низкотемпературного диоксида углерода и переориентирования ее на потребительский спрос, следовательно повышения ее конкурентоспособности.

Проблема исследования: необходимость принятия оперативных решений для снижения энергопотребления при производстве низкотемпературного диоксида углерода, увеличение выхода товарного продукта, снижение потерь продуктового жидкого CO₂ при хранении и заправке транспортных емкостей.

Цель диссертации: снижение энергопотребления при производстве низкотемпературного диоксида углерода, выбросов его в окружающую среду, потерь при его производстве, хранении и заправке. Модернизация технологической схемы производства для уменьшения энергозатрат, увеличения выхода товарного продукта и переориентирования ее на потребительский спрос.

Объект исследования: установка производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода.

Предмет исследования:

Поставленная в работе цель достигается решением следующих основных задач:

1) Провести анализ существующего технологического процесса и определить объём энергозатрат на производство низкотемпературного диоксида углерода и количество его потерь возникающих при работе.

2) Проанализировать современные способы очистки газов от диоксида углерода

3) Проанализировать возможность использования комплексных методов по снижению образующихся энергозатрат и уменьшению потерь продукта при производстве.

4) Разработать новую систему подачи газообразного диоксида углерода на производство карбамида.

5) Модернизировать технологический процесс углекислотной установки малой производительности

Теоретической и методологической основой исследования являются научные труды отечественных и иностранных ученых (таких, как д.т.н. Афанасьев С.В. (ОАО «Тольяттиазот»), В.М. Харин, Г.В. Агафонов, Д.А., Горьковенко., Кузнецов А.С., Куницкий В.Я., Howard H.E., Shah M.M., Billingham J.F, A. Aspelund, H. Krogstad, T.E. Sandik. и ряд других) в области производства и хранения CO₂, исследования способов улавливания паров газообразных пожаро-, взрывоопасных продуктов в товарный продукт, формирования системы производства низкотемпературного диоксида углерода и её оптимизации на основе принципов комплексного .

В основу методологии принят системный подход, ориентированный на комплексную модернизацию установки производства низкотемпературного жидкого диоксида углерода ОАО «Тольяттиазот»: теоретико-методическое обоснование, статистические и графические методы обработки данных, сравнительный анализ результатов, натурные исследования, компьютерные технологии обработки информации.

Научная новизна:

Предложен комплекс для повышения эффективности существующей схемы производства низкотемпературного диоксида углерода

Предложен комплекс мероприятий по оптимизации технологической схемы производства диоксида углерода направленных на снижение потерь при его производстве и переориентирование ее на потребительский спрос.

Теоретическая и практическая значимость выполнения проекта:

Теоретическая значимость исследования состоит в том, что представленные методы повышения эффективности производств жидкого низкотемпературного диоксида углерода способны уменьшить энергопотребление и увеличить выход товарного продукта, что позволит снизить антропогенную нагрузку на окружающую среду и потери при хранении и транспортировке продукта.

Апробация работы.

Основные положения диссертационной работы были представлены на: Научно-практической конференции "Проблемы экологии городского округа Тольятти и пути их решения» (диплом участника конкурса экологических инициатив "Экотольятти 2015" год),

Защищаемые положения:

1. Оценка энергопотребления объемов выбросов производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода.
- 2 Модернизация углекислотной установки для увеличения выхода жидкого низкотемпературного диоксида углерода и переориентирования ее на потребительский спрос.

Структура диссертации: обусловлена логикой и последовательностью изложения результатов решения задач исследования. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка, включающего 86 наименований. Объем работы составляет 112 страниц машинописного текста, содержит 7 рисунков, 5 таблиц, 7 схем, 1 приложение.

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОИЗВОДСТВА ЖИДКОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

1.1 Опыт использования положений киотского протокола на реализацию программ энергосбережения

Проблема изменения климата уже давно беспокоит мировую общественность. В 1992 г. на конференции ООН по окружающей среде в г. Рио-де-Жанейро (Бразилия) 155 стран, включая, Украину и Россию, подписали Рамочную конвенцию ООН об изменении климата, а в 1997 г. на конференции в г. Киото (Япония) ими был подписан протокол, в котором установлены количественные обязательства по ограничению выбросов парниковых газов. К настоящему времени 189 стран присоединились к данной конвенции, а 161 страна уже ратифицировала Киотский протокол. Суть Киотского протокола сводится к сокращению общемировых выбросов парниковых газов к 2008 г. на 5,2% от уровня 1990 г. Украина взяла на себя обязательство сохранить среднегодовые выбросы в этот период на уровне 1990 г., когда объемы промышленного производства были на 5% выше нынешних.

За последнее десятилетие прошлого века многие промышленно развитые страны испытали экономический подъем, в то время как экономики бывших советских республик переживали стагнацию. Таким образом, промышленно развитые страны в большей или меньшей степени превышают установленные для них уровень выбросов парниковых газов, а в странах с переходными экономиками и в развивающихся странах выбросы ниже установленного для них уровня. Возникший квотный мезальянс стал предпосылкой рыночного подхода к выполнению странами своих обязательств по сокращению выбросов парниковых газов.

16 февраля 2005 г. Киотский протокол вступил в силу после его ратификации государствами, отвечающими за более чем 55% выбросов парниковых газов по состоянию на 1990 г.

Примечательно, что различия между фактическим уровнем выбросов и обязательствами для стран мира перенесли в плоскость рыночных отношений. Благодаря такому подходу промышленно развитые страны самостоятельно выбирает способ реализации своих обязательств. Они могут выполнять количественные обязательства по сокращению выбросов с помощью внутренних мероприятий либо с помощью трех внешних рыночных механизмов:

- международная торговля выбросами;
- механизм совместного осуществления;
- механизм чистого развития.

Кратко остановимся на каждом из указанных рыночных механизмов взаимодействия стран в рамках Киотского протокола.

Международная торговля выбросами — жесткий механизм передачи избыточных единиц установленного количества выбросов парниковых газов (1 единица установленного количества выбросов равная эквиваленту 1 тонне CO₂) от одной стороны к другой. Торговля выбросами на уровне предприятий возможна в случае распределения квот на выбросы парниковых газов внутри страны.

Механизм совместного осуществления — проектно-ориентированный механизм передачи образовавшихся единиц сокращения выбросов, которые будут высвобождены с помощью проекта совместного участия, иностранному инвестору. В данном механизме государство уполномочивает предприятие, на котором реализуется проект совместного участия, передать единицы сокращения выбросов иностранному инвестору, принимающему участие в финансировании данного проекта.

Механизм чистого развития аналогичен механизму совместного осуществления.

На сегодняшний день Россия и Украина не превышают свою национальную квоту по выбросам парниковых газов и, следовательно, может принимать участие в установленных Киотским протоколом рыночных механизмах по передаче квот (ст. 6, 17 Киотского протокола) в качестве продавца [1].

Россия и Украина имеют право участвовать только в двух механизмах торговли выбросами: международная торговля выбросами и механизм совместного осуществления. Поскольку внутренней системы распределения квот на выбросы парниковых газов в Украине нет, то международная торговля выбросами может осуществляться только государством. При этом средства от торговли будут поступать непосредственно в государственную казну или в специальный фонд. Участие в механизме совместного осуществления имеют право отдельные предприятия различных форм собственности при условии независимой международной экспертизы проекта и получении одобрения от государства. Средства от продажи единиц снижения выбросов в этом случае будут поступать непосредственно на счет предприятия, реализующего проект совместного осуществления.

Торговля выбросами с помощью проектов совместного осуществления — новая возможность привлечения предприятиями Украины и России иностранных инвестиций в энергосбережение и техническую модернизацию. Инвестиции (плата за единицы сокращения выбросов парниковых газов) могут достигать от 1,5 до 50 млн. евро на один проект и составлять от 15 до 100% от общих необходимых средств, в зависимости от типа проекта.

В городе Марракеш в ноябре 2001 г. состоялись переговоры представителей различных стран, в ходе которых обсуждали проект создания мирового рынка лицензий на право выброса парниковых газов.

Этот рынок, на котором страны и отдельные компании смогут приобрести неиспользованные лицензии на право выброса парниковых газов, должен сыграть основную роль в решении проблемы парникового эффекта, сократив при этом до возможного минимума расходы по выполнению требований Киотского протокола.

По данным исследовательской группы Climate Strategies, объем рынка может составить до 9 млрд. долл. в год, при этом главными покупателями лицензий на выброс CO₂ должны стать ЕС, Япония, Канада, Австралия, Новая Зеландия, а также США, которым необходимо пересмотреть свое решение о выходе из Киотского протокола и присоединиться к группе потенциальных покупателей лицензий. Будущее этого рынка во многом зависит от того, какую динамику будут демонстрировать цены на лицензии. Определенное представление о будущей динамике цен можно получить на основании анализа уже совершенных сделок. По данным брокерской компании Natsource, связанной с Всемирным банком, целый ряд таких сделок уже был совершен, несмотря на то, что ограничения по объемам выброса пока приняли лишь несколько стран. На конец 2001 г. было заключено около 60 сделок, в ходе которых были проданы права на выброс 55 млн. тонн парниковых газов.

Отчет Всемирного банка предсказывает дальнейший рост торговли лицензиями, несмотря на неопределенность будущего международного сотрудничества по вопросам глобального потепления. По мнению экспертов Банка, развитию глобального рынка выбросов будет способствовать появление как местных рынков лицензий, так и других механизмов, обеспечивающих официальную передачу прав на выброс диоксида углерода [27].

Что же касается международной процедуры реализации проектов совместного осуществления, то, как правило, иностранные покупатели ЕСВ устраивают двухэтапный тендер для отбора наиболее интересных для них проектов, которые в последствии становятся проектами совместного участия.

Типичная международная процедура реализации проектов совместного участия для украинских предприятий включает следующие этапы:

1. Покупатель объявляет тендер на покупку единиц снижения выбросов.

2. Потенциальный продавец единиц снижения выбросов подает проектную заявку, подготовленную по установленной форме, включая краткое технико-экономическое обоснование проекта и письмо поддержки от Министерства охраны окружающей природной среды Украины. Это необходимо, так как в рамках проектов совместного осуществления, в качестве покупателей единиц снижения выбросов, как правило, выступают не частные компании, а правительства. Именно по этой причине каждый такой проект требует одобрения государственных органов.

Необходимо отметить, что, осознавая неизбежность подорожания газа для Украины и необходимость снизить выбросы парниковых газов, Министерство охраны окружающей природной среды начало массовую выдачу предварительных разрешений на реализацию энергосберегающих проектов с использованием механизмов Киотского протокола. Четыре проекта получили окончательное одобрение министерства, еще сорок три — так называемые письма поддержки на реализацию, то есть предварительное одобрение [2].

3. Покупатель оценивает подаваемые заявки и отбирает наиболее интересные для дальнейшего участия в тендере.

4. Продавец готовит и подает полное проектное предложение, включая подробное технико-экономическое обоснование, бизнес-план, письмо одобрения от правительства Украины и прочие сопроводительные документы, а также проходит независимую международную экспертизу проекта.

5. Покупатель оценивает поданные проектные предложения и отчеты независимой международной экспертизы по этим проектам, после чего отбирает для заключения контрактов наиболее перспективные проекты для совместного осуществления.

6. Покупатель заключает с владельцем проект договор о продаже единиц снижения выбросов. В зависимости от его условий, покупатель либо перечисляет аванс в размере 30 – 50%, либо расплачивается с владельцем по факту выдачи единиц снижения выбросов.

Все проекты совместного осуществления должны соответствовать хотя бы одному из принципов дополнительности, которые заключаются в том, что без участия в механизме совместного осуществления проект не смог бы состояться. Иными словами, не каждый проект, приводящий к сокращению выбросов парниковых газов, может быть оформлен как проект совместного осуществления. Предложено три основных принципа дополнительности:

- Проект является нерентабельным без прибыли от продажи единиц снижения выбросов. Внутренняя ставка рентабельности без дохода от продажи единиц снижения выбросов — низкая или отрицательная, а с учетом дополнительной прибыли от продажи единиц снижения выбросов она повышается до приемлемого для инвестора уровня [73].

- Существует альтернатива проекту, которая требует меньших вложений, но и сокращение выбросов также гораздо меньше.

- Проект преодолевает серьезные барьеры, в том числе инвестиционные, технологические, социальные и др.

Без должного обоснования дополнительности проект не может быть оформлен в качестве проекта совместного осуществления.

Какова же стоимость единиц снижения выбросов? Прежде, чем устанавливать стоимость на единицу снижения выбросов, необходимо понять, что это за продукт, и на каком рынке он продается. Проекты совместного осуществления — это фьючерсные контракты. Единицы сокращения выбросов — это товар в будущем времени, который напрямую зависит от степени реализации проекта, а, следовательно, содержит долю риска.

По официальным данным лидера среди покупателей единиц снижения выбросов — нидерландской программы ERUOT, средняя стоимость единиц

снижения выбросов составляет 5,4 евро. По другим данным, в таких странах-продавцах единицы снижения выбросов, как Румыния и Болгария, цена за одну тонну сокращения выбросов доходит до 6 – 10 евро. Кроме того, предприятия, реализующие проекты по энергосбережению, могут рассчитывать на беспроцентные кредиты.

Примеры внедрения энергосберегающих технологий с применением механизмов финансирования по Киотскому протоколу уже есть. Первый такой проект стартовал в сентябре 2006 г. на шахте им. Засядько в Донецкой области. По заключенному между украинским предприятием и правительственными организациями Австрии и Японии фьючерсному контракту шахта получит 2,5 млн. евро. Эти деньги тут же будут потрачены на закупки у австрийских и японских фирм оборудования для утилизации метана, а также на запуск когенерационной электростанции. До сих пор метан, выделяемый при добыче угля, выбрасывался в атмосферу. Интересно отметить, что внедрение проектов по утилизации метана на действующих шахтах позволяет привлекать инвестиции, превышающие стоимость самого проекта.

Второй проект стартует в г. Бориславе Ивано-Франковской области. На местном нефтяном промысле построят установки утилизации попутного газа, выделяемого при добыче нефти. Сейчас его просто сжигают. Модернизация предполагает использование этого газа в качестве дополнительного источника энергии. Заодно это позволит значительно снизить выбросы в окружающую среду. Общая стоимость проекта — 9 млн. евро. Часть этой суммы будет профинансирована за счет кредитов, остальное — выручено от продажи единиц снижения выбросов.

Рост цен на природный газ угрожает сделать производство минеральных удобрений нерентабельным. Поэтому химики в срочном порядке начали принимать меры к совершенствованию производств, позволяющие избежать кризиса. Сильнее всего подорожание природного газа отразится на предприятиях азотной промышленности, использующих его не только как

топливо, но и как сырье для производства базовых химических продуктов — аммиака и метанола.

Одним из наиболее эффективных ресурсов финансирования проектов модернизации существующих производств аммиака и метанола является Киотский протокол. Первый проект совместного осуществления (продажи единиц снижения выбросов) реализуется на Черкасском ОАО «Азот». В течение пяти лет завод сократит выбросы эквивалента углекислого газа на 1,7 млн. тонн. За счет продажи образовавшихся единиц снижения выбросов предприятие привлечет 14 млн. евро инвестиций. Этот положительный опыт планируется распространить и на другие крупнейшие предприятия отрасли: «Ровноазот», «Днепроазот», «Северодонецкий Азот», «Сумыхимпром», Одесский припортовый завод и «Крымский титан». Чтобы привлечь к проектам модернизации европейских покупателей единиц снижения выбросов, при украинском Союзе химиков созданы курсы по подготовке отечественных аудиторов вредных выбросов в атмосферу, поскольку только после комплексного аудита можно рассчитывать на заключение фьючерсных контрактов по торговле единицами снижения выбросов.

Следует отметить, что торговля единицами снижения выбросов, как правило, осуществляется через посредников, являющихся связующим звеном между покупателями и продавцами единиц снижения выбросов. Первые в основном сосредоточены в Европе, поскольку именно европейские компании испытывают большой дефицит квот. В будущем это грозит им большими штрафами. Наиболее перспективные продавцы квот — страны бывшего СССР, причем лидерами являются Россия и Украина.

Компании-посредники занимаются поиском покупателей единиц снижения выбросов по определенным критериям. Зачастую у таких покупателей должны быть не только деньги на покупку квот, но и доступ к технологиям, которые способны решить проблемы энергосбережения на конкретном предприятии. Основной задачей таких компаний является стремление свести риски невыполнения условий договоров по проектам

совместного осуществления к минимуму путем тщательного подбора продавцов и покупателей.

По предварительным оценкам российских специалистов, рациональное использование предусмотренных Киотским протоколом механизмов только Свердловской области может принести около 190 млн. евро инвестиций, которые могут быть направлены на внедрение энергоэффективных технологий, реализацию программ по экологическому росту данного региона.

В этих условиях (высокий уровень энергопотребления при низкой энергоэффективности производственных процессов) использование механизмов совместного осуществления как дополнительного инвестиционного ресурса представляется и целесообразным, и своевременным.

В ближайшие десятилетия ключевым фактором, определяющим динамику выбросов парниковых газов в России, будут являться инвестиции в современные производственные технологии, модернизацию промышленного капитала, управленческие технологии (менеджмент), широкомасштабное стимулирование инноваций в сфере производства и потребления, так как используемые в настоящее время технологии, в своем большинстве, являются энерго- и материалоемкими и неэффективными по современным мировым стандартам.

Таким образом, по данным Минэкономики развития России в среднем снижение выбросов парниковых газов по отношению к уровню 1990 г. составит в первый период 2008 – 2012 гг. около 3 млрд. тонн CO₂.

На пути привлечения иностранных инвестиций в энергосберегающие мероприятия в соответствии с механизмами Киотского протокола первым этапом является инвентаризация выбросов парниковых газов, которая позволяет оценить существующие объемы выбросов предприятия и выявить резервы их снижения. На основе анализа данных инвентаризации разрабатываются проекты снижения выбросов парниковых газов, которые могут быть проинвестированы в соответствии с гибкими механизмами Киотского протокола. В России, как и в Украине, существуют огромные резервы снижения выбросов

за счет довольно простых энергосберегающих мероприятий (рис. 1.).

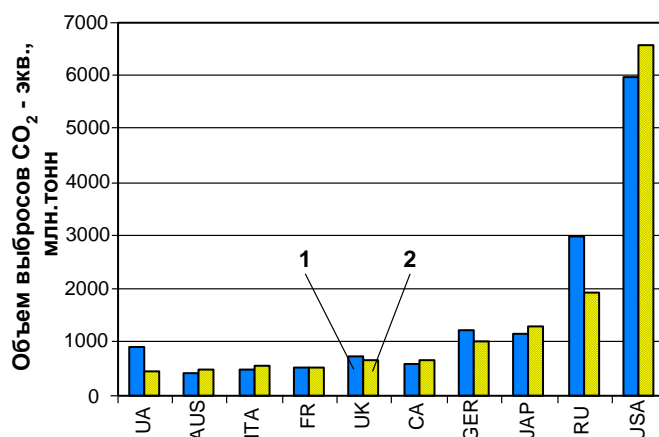


Рисунок 1 - Изменение объемов выбросов парниковых газов (в эквиваленте CO₂): 1 — 1990 г.; 2 — 1998 г.

Активные работы по сокращению выбросов парниковых газов также ведутся на ОАО «Тольяттиазот» [3]. Однако в данном случае, преимущества, предоставляемые Киотским протоколом, пока не используются.

1.2 Анализ производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода на ОАО «Тольяттиазот»

Сырьём для производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода на ОАО «Тольяттиазот» являются экспанзерные газы от производств аммиака. Извлечение CO₂ из экспанзерных газов осуществляется при помощи процессов абсорбции и десорбции. В качестве абсорбентов применяются водные растворы моноэтаноламина и поташа.

Полученный газообразный CO₂ направляется в заводской коллектор на утилизацию или сбрасывается в атмосферу. Из заводского коллектора CO₂ подаётся в углекислотную установку фирмы «Борзиг» (Германия) для производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода. Технологическая схема установки изображена на рисунке 2.

Таким образом, производство жидкого низкотемпературного диоксида углерода состоит из следующих этапов:

- извлечение и охлаждение газообразного CO_2 из экспанзерных газов;
- сжатие газообразного CO_2 до давления 35 кгс/см^2 ;
- осушка сжатого CO_2 ;
- конденсация и хранение жидкого диоксида углерода;
- получение холода для охлаждения и конденсации диоксида углерода;
- наполнение изотермических ёмкостей жидким низкотемпературным диоксидом углерода.

Принцип действия углекислотной установки (рис. 2) заключается в следующем. Углекислый газ из общезаводского коллектора от производств аммиака с температурой $20-50^\circ\text{C}$, с давлением до $0,35 \text{ кгс/см}^2$, в количестве не более $68000 \text{ м}^3/\text{ч}$ (125 т/ч) поступает в предварительный сепаратор, где происходит отделение капельной влаги [4].

Углекислый газ последовательно сжимается в 4-х ступенчатом турбокомпрессоре до давления 35 кгс/см^2 . Газ после каждой ступени охлаждается в промежуточных и конечных аппаратах воздушного охлаждения до температуры $20-45^\circ\text{C}$. В промежуточных холодильниках из газа конденсируется влага, которая отделяется в сепараторах.

Сжатый газ после концевого холодильника дополнительно охлаждается в холодильнике перед блоком осушки до температуры $5-10^\circ\text{C}$ за счет испарения фреона-22 в межтрубном пространстве холодильника и далее поступает в блок осушки. При этой температуре из газа конденсируется дополнительное количество воды, которая выделяется в сепараторе.

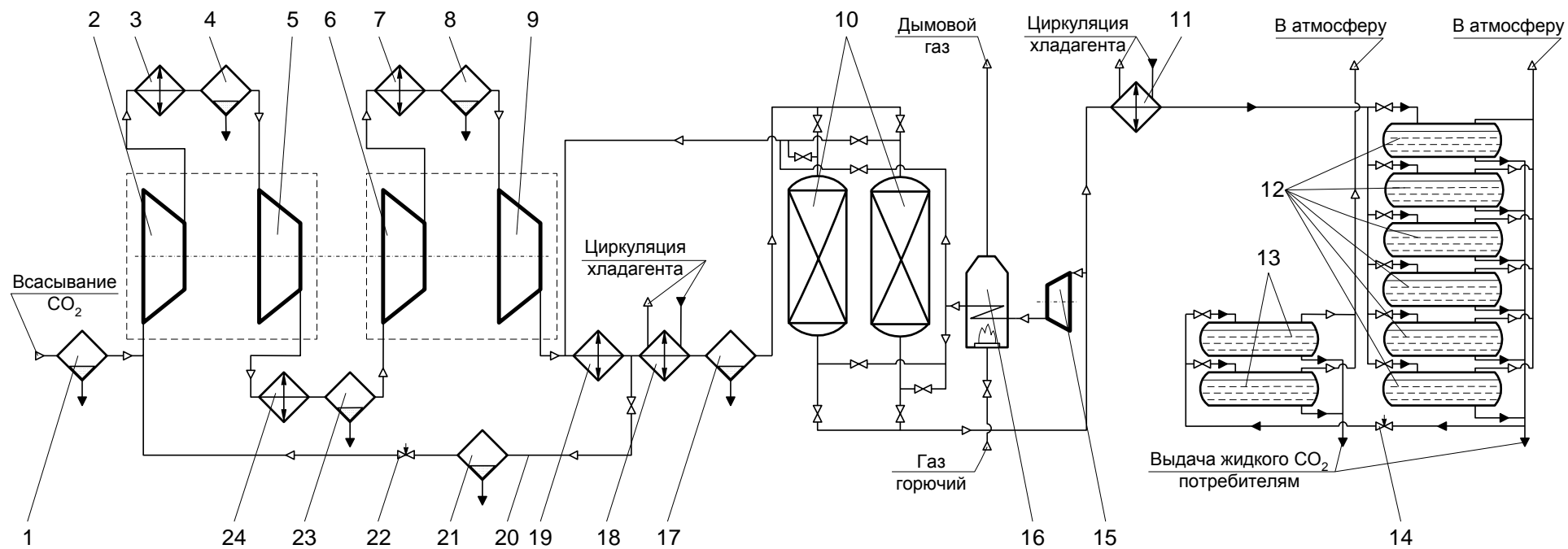


Рисунок 2 - Принципиальная схема существующей установки ожижения диоксида углерода

Турбокомпрессор представляет собой двухкорпусную четырёхступенчатую машину с приводом от синхронного электродвигателя мощностью 14,5 МВт. Корпус низкого давления имеет две секции сжатия по 2 ступени в каждой секции, с числом оборотов ротора 4829 об. в минуту. Привод от электродвигателя через мультипликатор. Корпус высокого давления имеет также 2 секции сжатия по 2 ступени в каждой секции с числом оборотов ротора 10172 об. минуту через мультипликатор.

Противопомпажная защита компрессора обеспечивается регулятором, перепускающим часть охлажденного газа с нагнетания компрессора на всас при снижении расхода до 77% номинальной производительности (до 97 т/ч).

Углекислый газ, освобожденный от капельной влаги, после сепаратора направляется в систему осушки. Содержание влаги в осушенном газе должно соответствовать точке росы не выше минус 38°C.

Система осушки состоит из двух адсорберов, заполненных силикагелем марки КСКГ и КСМГ в два слоя. Силикагель марки КСКГ, обладая высокой влагоёмкостью, поглощает основное количество влаги. Последующий слой мелкопористого силикагеля марки КСМГ обеспечивает окончательную осушку газа до требуемой точки росы [64].

Адсорберы системы работают поочередно в автоматическом или полуавтоматическом режиме согласно циклограмме по двум циклам: «адсорбция» и «регенерация». Продолжительность работы адсорбера по поглощению влаги 12 часов, после чего он переключается на регенерацию, а адсорбер с отрегенированным поглотителем включается в работу.

Для регенерации поглотителя адсорберов используется часть осушенного углекислого газа, который дожимается поршневым компрессором до давления не более 38 кгс/см² и в количестве 6500- 7500 нм³/ч подаётся в змеевик огневого подогревателя.

В огневом подогревателе регенерационный газ нагревается до 190°C теплом дымовых газов, образующихся при сжигании природного «топливно-

го» газа на основной горелке, и поступает в адсорбер. Дымовые газы с температурой не более 550°С отводятся через дымовую трубу в атмосферу.

Регенерационный газ проходит адсорбер снизу вверх, прогревая постепенно слои поглотителя до полной десорбции влаги. Далее регенерационный газ, насыщенный десорбированной влагой, подается в линию нагнетания IV ступени компрессора, где смешивается с основным потоком неосушенного газа и поступает на охлаждение в воздушный холодильник [63].

Нагрев продолжается в течение 8-ми часов, после чего прекращается подача природного газа к горелке подогревателя, и в течение последующих 4-х часов поглотитель регенерируемого адсорбера охлаждается потоком не нагретого сухого углекислого газа. Рабочий цикл блока осушки повторяется.

Осушенный газообразный диоксид углерода из системы осушки с температурой 5-10°С поступает в конденсатор. Конденсация диоксида углерода происходит в трубном пространстве аппарата при температуре -5...-20°С, за счет охлаждения кипящим в межтрубном пространстве фреоном, поступающим из сборника фреона холодильной системы.

Жидкая двуокись углерода из конденсатора с температурой 0...-15°С и давлением 30-35 кгс/см² сливается в емкости хранения.

Все хранилища соединены между собой уравнительными коллекторами по жидкости и газу, а отсекающие задвижки на уравнительных коллекторах позволяют разделить хранилища на две группы. Первая группа включает емкости хранения с давлением 30 кгс/см²; вторая группа - емкости хранения с давлением 16 кгс/см². Схемой предусмотрена выдача и хранение двуокиси углерода в любой группе емкостей или одновременное хранение.

Предлагается, в отличие от схемы рисунок 2, инертные газы и пары двуокиси углерода, выделившиеся из жидкой двуокиси углерода из хранилищ, подавать в верхнюю часть трубного пространства конденсатора, где будет происходить их дополнительное охлаждение парами фреона и конденсация. Сконденсировавшаяся двуокись углерода

будет стекать по наклонным трубкам и сливается в общий поток жидкой двуокиси углерода в емкости. Несконденсировавшиеся газы «отбросной газ» будут сбрасываться через две свечи в атмосферу.

Для повышения давления в хранилищах в процессе хранения предусмотрен трубчатый испаритель жидкой двуокиси углерода, работающий за счет тепла конденсации перегретого водяного пара.

Выдача жидкой двуокиси углерода из хранилищ производится:

- в хранилища низкотемпературной двуокиси углерода;
- в сборник жидкой двуокиси углерода;
- на 4-х местную станцию заправки автоцистерн и на узел налива жидкой двуокиси углерода в танкоконтейнер;
- на заполнение дополнительной емкости для получения гранулированного "сухого льда".

Жидкая двуокись углерода из хранилищ высокого давления через регулирующие клапаны по трубопроводам подается в низкотемпературные емкости, работающие при давлении до 17 кгс/см^2 поочередно: одна на отстое, другая на выдаче. Поддержание давления в низкотемпературных емкостях осуществляется подачей газообразной двуокиси углерода из испарителя [13].

Выдача низкотемпературной жидкой двуокиси углерода из хранилищ производится:

- на 7-ми местную станцию заправки автоцистерн;
- на узел отгрузки в железнодорожные цистерны и танкоконтейнеры;
- на заполнение дополнительной емкости для производства "сухого льда".

Для обеспечения холодом производства жидкой двуокиси углерода применяется фреоновая холодильная установка с центробежным турбокомпрессором, работающим на две изотермы. Всас I ступени работает при температуре испарения фреона – $5 \dots - 20^\circ\text{C}$, что соответствует давлению $0,15 \text{ МПа}$ ($1,5 \text{ кгс/см}^2$). Всас II ступени (промежуточ-

ное давление) работает при температуре испарения фреона не ниже 0°C , что соответствует давлению $0,4\text{ МПа}$ ($4,0\text{ кгс/см}^2$).

Пары фреона-22 из межтрубного пространства конденсатора проходят сепаратор, где отделяются капли жидкого фреона, и поступают на всас I ступени компрессора [5].

Пары фреона-22 из межтрубного пространства холодильника углекислого газа и холодильника фреона проходят сепаратор для отделения капельной жидкости и поступают на всас II ступени компрессора. Сжатые во II ступени до давления конденсации $1,8\text{ МПа}$ (18 кгс/см^2) с температурой $95\text{-}105^{\circ}\text{C}$ пары фреона поступают в воздушный конденсатор, где происходит их охлаждение и конденсация, жидкий фреон собирается в сборник. Из сборника жидкий фреон подаётся в конденсатор и холодильники углекислого газа и фреона.

Заполнение изотермических автоцистерн жидкой двуокисью углерода производится на раздаточных станциях на 4-е точки заполнения и на 7-мь точек заполнения [41].

Жидкая двуокись углерода из уравнительного коллектора хранилищ по линии поступает в расходный коллектор раздаточной станции на 4-е точки заполнения, откуда по гибким шлангам подаётся в автоцистерну. Выделяющаяся в автоцистерне газообразная двуокись углерода сбрасывается в атмосферу.

Для проведения оценки работы углекислотной установки приведём её основные рабочие характеристики, а именно установленную и потребляемую мощность установки, и её производительность по жидкому низкотемпературному диоксиду углерода.

Установленная электрическая мощность углекислотной установки приведена в таблице 1.

Таблица 1- Установленная мощность электрооборудования углекислотной установки

№ п/п	Наименование оборудования	Н, кВт
1	Турбокомпрессор углекислотный	14500
2	Воздушный холодильник I ступени компрессора: - вентилятор № 1; - вентилятор № 2; - вентилятор № 3; - вентилятор № 4.	19,5 22 22 19,5
3	Воздушный холодильник II ступени компрессора: - вентилятор № 1; - вентилятор № 2.	27 30
4	Воздушный холодильник III ступени компрессора: - вентилятор № 1; - вентилятор № 2.	27 30
5	Воздушный холодильник IV ступени компрессора: - вентилятор № 1; - вентилятор № 2.	39 45
6	Компрессор регенерации	49
7	Турбокомпрессор фреоновый	6500
8	Насос фреоновый	19
9	Воздушный холодильник-конденсатор фреона: - вентилятор № 1; - вентилятор № 2; - вентилятор № 3; - вентилятор № 4;	48 44 48 4
10	Насос углекислотный	3
	Всего:	21628

Из таблицы 1 видно, что установленная мощность оборудования в углекислотной установке составляет 21,628 МВт. Следует отметить, что в данной таблице не учтены дополнительные расходы электроэнергии на освещение, вентиляцию и вспомогательные нужды (вакуумирование систем и аппаратов, работа маслонасосов и шкафов управления), которые увеличивают потребление электроэнергии на 0,5...1,5 МВт. В итоге ориентировочное потребление электроэнергии составляет 23 МВт.

Производительность углекислотной установки по жидкому низкотемпературному диоксиду углерода за 2015 г приведена в таблице 2.

Таблица 2 - Характеристики производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода за 2015 год

№ п/п	Месяц	Выработка жидкого низкотемпературного диоксида углерода, т	Потребление электроэнергии (фактическое), кВт	Время работы компрессора CO ₂ , час	Часовая производительность по CO ₂ , т/ч	Часовое энергопотребление, кВт·ч	Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т
1	Январь	3365	1227311	107	31,45	11470	364,71
2	Февраль	3975	1599355	78	50,96	20505	402,35
3	Март	4677	1823564	100	46,77	18236	389,90
4	Апрель	7035	2499761	115	61,17	21737	355,33
5	Май	6034	2674726,7	142	42,49	18836	443,28
6	Июнь	9077	3570561,47	158	57,45	22598	393,36
7	Июль	8633	3323051,1	209	41,31	15900	384,92
8	Август	7458	3793348,86	190	39,25	19965	508,63
9	Сентябрь	6260	2681176,17	224	27,95	11970	428,30
10	Октябрь	6200	2308581	162	38,27	14251	372,35
11	Ноябрь	4189	2005517,68	141	29,71	14224	478,76
12	Декабрь	5599	2209820,9	137	40,87	16130	394,68

Из таблицы 2 видно, что производительность по жидкому диоксиду углерода составляет от 28 до 61 т/ч, а удельный расход электроэнергии 0,355-0,508 кВт·ч/кг. Причём при производительности установки в диапазоне 50...60 т/ч наблюдается максимальное энергопотребление углекислотной установки, которое соответствует установленной мощности оборудования (табл. 2). Так, например, в апреле установка производила 61 т/ч жидкого CO₂

при этом потребляла - 21,737 МВт электроэнергии, а в июне – 57,45 т/ч, потребляя – 22,598 МВт. Сравнивая данные потребляемой мощности установкой с её установленной мощностью – 22...23 МВт (табл. 2.) приходим к заключению, что она не может производить более 61 т/ч жидкого CO_2 , так как её энергопотребление является максимальным и равняется установленной мощности углекислотной установки. Этим и обусловлены высокие удельные энергозатраты на производство жидкого CO_2 . В результате эффективность производства жидкого диоксида углерода составляет 48% (60 т/ч) от установленной мощности углекислотной установки (125 т/ч), т.е. более чем в два раза ниже. По регламенту работы углекислотного компрессора его производительность на нагнетании должна быть не менее 97 т/ч (до 130 т/ч), это обусловлено противопомпажной защитой компрессора [6].

Таким образом, доведение производительности углекислотной установки по жидкому диоксиду углерода до установленной и проектной производительности позволит, во-первых, в 2 раза снизить удельное энергопотребление, во-вторых, уменьшить количество пусков установки в месяц или время её работы.

Если анализировать время работы углекислотного компрессора, то за 2007 год он проработал 1763 часа, т.е. был загружен на 22% относительно своего регламентного времени работы (8000 ч.). Однако столь малая загруженность углекислотной установки обусловлена низким потребительским спросом на жидкий низкотемпературный диоксид углерода или же малой его реализацией. С другой стороны, при увеличении производительности и одновременном снижении удельных энергозатрат можно прогнозировать увеличение сбыта продуктового товара, так как его себестоимость будет ниже существующей.

Основная причина больших удельных энергозатрат на производство жидкого CO_2 кроется в блоке осушки. Это объясняется тем, что углекислотная установка проектировалась и изготавливалась для добычи нефти. В связи с этим требования к степени сухости жидкого диоксида углерода должны

были удовлетворять температуре точки росы -34°C . А при переориентации установки на производство и реализацию жидкого низкотемпературного диоксида углерода его точка росы должна быть не выше -48°C в соответствии с ГОСТ 8050-85, а в действительности до $-56\dots-60^{\circ}\text{C}$ для того, чтобы в изотермических низкотемпературных ёмкостях не накапливались водяные пары при отгрузках продукта [7].

В связи с этим существующий в эксплуатации блок осушки не может обеспечить осушку газообразного диоксида углерода в количестве 125 т/ч с содержанием водяных паров соответствующих точке росы -60°C , а только лишь в количестве 60 т/ч. Для увеличения производительности существующей углекислотной установки по жидкому диоксиду углерода необходимо, во-первых, увеличить объём адсорбента, во-вторых, произвести замену силикагеля на более новый эффективный цеолит, в-третьих, изменить циклограмму работы блока осушки, а также количество и температуру регенерирующего и охлаждающего газа.

Другой не менее важной задачей повышения эффективности существующей установки является снижение потерь жидкого CO_2 при его хранении и заправке транспортных ёмкостей. Данные потери составляют от 25 до 44% от выработанной жидкой углекислоты в зависимости от режима (месяца) работы установки: летний или зимний. Соответственно большие потери CO_2 относятся к летнему режиму работы установки, на который и необходимо ориентироваться при разработке и обосновании предложений повышению эффективности работы существующей установки.

ГЛАВА 2. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВ ЖИДКОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА ОАО «ТОЛЬЯТТИАЗОТ»

Анализируя производство жидкого низкотемпературного диоксида углерода на ОАО «Тольяттиазот», приходим к выводу, что для повышения эффективности производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода целесообразно и необходимо решать следующие задачи:

1. Переход на современные способы очистки экспанзерных газов производств аммиака от CO_2 (внедрение новых эффективных абсорбентов и насадок).
2. Установка дополнительного блока осушки и/или замена силикагеля на новый более эффективный цеолит.
3. Снижение потерь продуктового жидкого CO_2 при его производстве, хранении и отгрузке.
4. Разработка новых предложений по эффективному использованию существующих мощностей углекислотной установки.
5. Разработка новой системы подачи газообразного диоксида углерода на производство карбамида.

2.1 Современные способы очистки газов от диоксида углерода

В настоящее время в России и странах СНГ эксплуатируется более сорока крупнотоннажных агрегатов синтеза аммиака, включающих стадию абсорбционной очистки синтез-газа от CO_2 с помощью водных растворов моноэтаноламина или поташа. Именно такие эксплуатируются на ОАО «Тольяттиазот». Все эти агрегаты запущены в эксплуатацию 15-25 лет назад и их энерготехнологические показатели — 9,5 – 11,5 Гкал/т NH_3 , при этом расход энергии в отделениях абсорбционной очистки достигает 10 % от общей энергоемкости, на сегодняшний день отстают от современного уровня вновь со-

здаваемых агрегатов такого класса — 7,5 – 8 Гкал/т NH_3 [4]. Коренная реконструкция существующих агрегатов с установкой современных печей риформинга, переоборудованием отделения утилизации теплоты и др. требует значительных капитальных вложений [39].

Одним из путей снижения энергоёмкости существующих агрегатов синтеза аммиака является уменьшение затрат низкопотенциальной теплоты в отделении абсорбционной очистки синтез-газа от диоксида углерода за счёт замены абсорбентов, не отвечающих современным требованиям энергетической эффективности [8].

Для приблизительной оценки роли рабочих характеристик абсорбента следует иметь в виду, что около 60 – 80 % капитальных вложений на новую аминую установку связано с количеством циркулирующего амина, которое определяет размеры абсорбера, регенератора, теплообменного оборудования, насосов и т. д. Эксплуатационные затраты на 70 % состоят из энергетических затрат на регенерацию амина.

Поскольку правильный выбор абсорбента позволяет снизить как количество циркулирующего аминного раствора, так и тепловую нагрузку на регенератор, то понятно, что именно оптимально подобранный для конкретного процесса амин (или смесь аминов) является решающим фактором, улучшающим технико-экономические показатели установки в целом.

До середины 70-х годов самым популярным абсорбентом был МЭА, который затем стал вытесняться диэтаноломином (ДЭА), а в 90-е годы — МДЭА. При проектировании новых установок именно МДЭА стал рассматриваться как наиболее оптимальный абсорбент, что, благодаря его преимуществам, правильно в очень многих случаях.

Кратко остановимся на преимуществах и недостатках указанных аминов.

Моноэтаноламин

МЭА как правило используется в виде 10 – 20 % растворов, при этом степень насыщения кислыми компонентами ограничивается 0,35 моль/моль

МЭА. Более высокие концентрации и степень насыщения являются причиной серьезной коррозии оборудования. МЭА хорошо реагирует с такими соединениями, как COS, CS₂, SO₂, SO₃ и кислородом. При температурах выше 130°C МЭА быстро разлагается, причем продукты окисления и термического разложения чрезвычайно коррозионно-активны.

Являясь первичным амином, МЭА хорошо поглощает как с сероводород, так и углекислый газ, что позволяет получить очищенный газ с очень малым содержанием кислых компонентов даже при относительно небольших давлениях [9].

По сравнению с другими аминами МЭА имеет наиболее высокую теплоту реакции с H₂S и CO₂, что определяет повышенные затраты на регенерацию, которые становятся особенно высокими при значительном содержании в очищаемом газе CO₂ (табл. 3).

Таблица 3 - Физико-химические свойства МЭА и МДЭА (содержание основного вещества 99% масс.)

Показатели	МЭА	МДЭА
Формула	НОС ₂ Н ₄ НН ₂	(НОС ₂ Н ₄) ₂ СН ₃ Н
Молекулярный вес	61,1	119,2
Плотность при температуре 20°C, г/см ³	1,015	1,018
Температура кипения при давлении 101,333 кПа, °С	170	247
Температура замерзания, °С	10,5	минус 21
Давление паров при температуре 60°C, Па	660	24
Динамическая вязкость при температуре 25°C, 10 ³ Па с	19	80
Удельная теплоемкость при темп-ре 30°C, кДж/(кг °С)	2,72	2,32
Массовая доля амина в рабочем растворе, %	10 – 20	30 – 50

Диэтаноламин

ДЭА может использоваться в концентрациях до 35 %, а его степень насыщения кислыми компонентами ограничена значением 0,35 моль/моль ДЭА. Продукты термического разложения ДЭА коррозионно-активны, контакт с кислородом, COS и CS₂ также приводит к образованию коррозионно-активных термостабильных солей.

Как вторичный амин, ДЭА хуже (по сравнению с МЭА) поглощает кислые компоненты и имеет определенную селективность к сероводороду по сравнению с углекислым газом.

Теплота реакции ДЭА с H₂S на 5 %, а с CO₂ на 25 % меньше, чем для МЭА.

Метилдиэтаноламин

Концентрация МДЭА в растворе составляет как правило 20 – 50 %, а степень насыщения кислыми компонентами до 0,55 моль/моль МДЭА. Контакт с кислородом приводит к образованию коррозионно-активных термостабильных солей.

Основные преимущества МДЭА перед МЭА и ДЭА следующие:

1. Меньшее парциальное давление, что уменьшает потери амина за счет летучести.
2. Меньшая теплота реакции с кислыми компонентами, что уменьшает тепловую нагрузку на регенерацию и позволяет более глубоко регенерировать амин.
3. Более высокая стойкость к термическому разложению.
4. Существенно меньшая коррозионная активность, что позволяет использовать более концентрированный раствор и более высокую степень насыщения кислыми компонентами и тем самым значительно снизить требуемое количество циркулирующего раствора.
5. Высокая селективность к поглощению H₂S в присутствии CO₂.

Последнее объясняется тем, что как третичный амин МДЭА не имеет свободного атома водорода, непосредственно связанного с атомом азота и

поэтому не может непосредственно реагировать с диоксидом углерода с образованием карбаматов.

Способность избирательно поглощать сероводород в присутствии значительного количества CO_2 является бесспорным преимуществом МДЭА в случаях, когда к очищенному газу не предъявляются жесткие требования по содержанию углекислого газа. Помимо этого кислый газ, поступающий с установки МДЭА очистки, характеризуется повышенным процентным содержанием сероводорода, что улучшает показатели работы установки Клауса [53].

Предварительные расчёты показывают, что эта замена МЭА на МДЭА позволит снизить энергоёмкость стадии очистки как минимум на 25%.

Одно из свойств МДЭА (третичный амин) по сравнению с МЭА (первичный амин) заключается в его меньшей коррозионной активности, что позволяет применять более концентрированные растворы МДЭА (20÷50% масс.) по сравнению с МЭА (10÷20% масс.). Коррозионные исследования, проведенные в условиях, близких к промышленным, подтвердили низкую коррозионную активность растворов МДЭА (коррозия стали составляет 0,01 мм/год при температуре 75°C и степень насыщения 0,45 моль CO_2 /моль амина).

Использование МДЭА обеспечивает экономию энергозатрат (греющий пар) также за счет меньшей теплоты десорбции МДЭА по сравнению с МЭА, при регенерации абсорбента. Сравнительные расчеты показывают, что потребное количество тепла на регенерацию растворов МДЭА на 30÷40% меньше, по сравнению с МЭА.

При применении МДЭА наблюдается значительное снижение деструкции абсорбента по сравнению с растворами МЭА. Отмечено, что на внутренних поверхностях оборудования отсутствуют отложения, возникавшие ранее за счет деструкции применявшихся абсорбентов на основе МЭА. Происходит снижение пенообразования.

Эти положительные моменты, наряду с отмеченной ранее низкой коррозионной активностью растворов МДЭА приводят к тому, что упрощается плановый ремонт оборудования, сокращается время его проведения. Отсутствие отложений на внутренней поверхности оборудования повышает эффективность теплообмена, что также снижает энергозатраты [55].

Смеси аминов

Наиболее часто используются смеси МДЭА в качестве основы с добавлением ДЭА или МЭА чтобы увеличить способность аминного раствора поглощать углекислый газ если это требуется. Концентрация МЭА или ДЭА не превышает 20 %, а суммарная концентрация амина не более 50 %.

Использование смеси аминов позволяет удачно сочетать сильные стороны различных составляющих: низкую коррозионную активность МДЭА, что позволяет поддерживать высокую концентрацию аминного раствора и его степень насыщения кислыми компонентами, и повышенную реакционную способность МЭА или ДЭА к H_2S и CO_2 , что дает возможность достичь требуемую степень очистки газа там, где использование только МДЭА этого не позволяет.

Однако при использовании смесей аминов возникают определенные эксплуатационные трудности с поддержанием требуемого соотношения компонентов в аминном растворе.

При применении растворов абсорбентов на основе МЭА наблюдаются потери МЭА за счет уноса паров на стадии десорбции, где температура потоков достигает $115^{\circ}C - 130^{\circ}C$. При применении МДЭА, температура кипения которого ($247^{\circ}C$) значительно выше чем у МЭА ($170^{\circ}C$), унос амина при регенерации раствора, при рабочих температурах абсорберов, значительно снижается, до величины близкой к нулю.

Таким образом, замена МЭА на МДЭА обеспечит экономию материальных ресурсов на очистку газа за счет:

1. Снижение энергозатрат до 25% за счет:
 - снижения циркуляционного расхода рабочего раствора;

- повышения степени насыщения рабочего раствора;
- меньшей теплоты десорбции МДЭА.

2. Снижения затрат на обслуживание и ремонт оборудования за счет низкой коррозионной активности абсорбентов и отсутствия смолообразования.

Однако при некорректном переходе на новые абсорбенты могут наблюдаться следующие проблемы:

- увеличение расхода тепла на десорбцию раствора;
- повышенная вспениваемость растворов, которая приводит к большим потерям реагента с газами;
- отсутствие необходимой спецификации по составу очищенного газа;
- снижение производительности по сырью;
- наличие большого количества продуктов коррозии.

Температурные пределы для теплоносителя, используемого для регенерации растворов вторичных и третичных аминов, остаются критическими.

Данные проблемы зачастую связаны с отсутствием расчетов по определению оптимальной циркуляции раствора, его концентрации и марки реагента и поверочных расчетов существующего оборудования.

В настоящее время на рынке присутствует большое количество новых реагентов, основанных на МДЭА, которые учитывают специфику технологической схемы любого заказчика. При этом достаточно часто узким местом является правильная постановка задачи, где были бы учтены все существующие проблемы технологической установки.

Выбор оптимальных температурных режимов процесса абсорбции/десорбции обеспечивает поддержание нормального технологического процесса, при котором достигается экономия тепла и отсутствует вскипание насыщенного раствора на входе в колонну.

При переходе от одного поглотителя к другому узким местом становятся контактные устройства в колонных аппаратах, что связано с различия-

ми в физико-химических свойствах растворов. Особенно большое влияние оказывают такие свойства, как поверхностное натяжение и вязкость.

Как правило, в абсорберах и регенераторах аминовых установок используют различные типы тарелок или насадок, которые должны быть проверены с учетом новых условий работы. В случае снижения эффективности работы контактных устройств, при переходе на другой поглотитель должен быть рассмотрен вопрос о замене существующих контактных устройств более современными конструкциями, например, пакетно-вихревого типа [10]. В этом случае важным фактором является выдача исходных данных производителю контактных устройств.

Так, например, на одном из отечественных заводов азотной промышленности был осуществлен переход на новый абсорбент, — активированный МДЭА марки "GAS/PEC". Установка очистки была пущена по двухпоточной схеме. В целях экономии денежных средств (1998 год) запуск проводился на предельно допустимой по нижнему пределу концентрации — 42% по амину. В ходе восьмимесячной эксплуатации были зафиксированы следующие показатели работы оборудования:

- степень насыщения по CO_2 — до 0,45 моль CO_2 /моль амина;
- степень очистки конвекционного газа - 0,03-0,05 об % по CO_2 ;
- остаточное содержание CO_2 в регенерированном растворе поддерживалось: в первом потоке — 0,15 – 0,2 моль CO_2 /моль амина; во втором потоке — 0,01 – 0,02 моль CO_2 /моль амина;
- расход раствора сорбента 590 – 600 м³/час на один поток (до перехода расход сорбента составлял 700 – 780 м³/час по моноэтаноламину на один поток).

В ходе работы наблюдалось отсутствие вскипания раствора, процесс проходит более технологично — без аварийных ситуаций. Узел смолоотделения был отключен. Отключены угольные фильтры. В зимнее время отключались выносные вентиляторы. Регенерированный раствор подавался в аб-

сорбер при температуре 60°C. В течение восьми месяцев наблюдалась экономия по пару и электроэнергиях [11].

По прошествии восьми месяцев на предприятии возникла аварийная ситуация, в связи с чем часть абсорбционного раствора была потеряна. После устранения аварии установка была пущена при концентрации по амину — 33%, что было связано с невозможностью быстрого приобретения достаточного объема чистого сорбента. После чего в ходе работы началась интенсивная коррозия оборудования. При этом в растворе абсорбента отмечалось содержание муравьиной кислоты до 1000 мг/л и железа до 180 мг/л.

Анализ сложившейся ситуации показал следующее [12].

Ряд зарубежных фирм (BASF, Dow Chemical, Union Carbide) производят абсорбенты на основе МДЭА, содержащие добавки пиперазина, этилендиамина, метилмоноэтаноламина. Однако все эти добавки являются летучими компонентами и не обеспечивают стабильности состава сорбента. Кроме этого, эти добавки имеют низкую температуру вспышки, что приводит, при достаточно большом процентном содержании активатора в растворе абсорбента, к повышенной пожароопасности растворов. На описанном выше производстве используются именно такие активаторы МДЭА.

Однако зарубежные фирмы не всегда учитывают технологические особенности отечественных агрегатов, в результате чего простая замена раствора МЭА на МДЭА не дает максимально возможного снижения энергопотребления и даже может привести к возникновению серьезных проблем в ходе эксплуатации. В ряде случаев наблюдается усиление коррозионных процессов. Анализ опыта применения активированного МДЭА позволяет предположить, что причиной повышенной коррозии является применение разбавленных растворов сорбента, которые использовались при высокой степени насыщения CO_2 . Коррозия существенно усиливается при увеличении степени насыщения амина углекислотой выше 0,4 моль CO_2 /моль амина, а также с повышением температуры. При концентрациях CO_2 более 0,5 моль CO_2 /моль амина быстро растет парциальное давление CO_2 над аминным раствором, что

может привести к кавитации в местах с повышенными скоростями потока. Все это накладывает строгие технологические ограничения на состав абсорбционного раствора — концентрация моль CO_2 /моль амина должна быть не более 0,4, что обеспечивается при содержании амина в растворе $> 45 - 50\%$ для стандартных абсорберов аммиачной установки АМ-76.

Отечественные производители, в частности ЗАО «Химтэк Инжиниринг» (г. Санкт-Петербург), предлагают активированный МДЭА собственного производства. Этот абсорбент прошел успешные испытания в процессе очистки природного газа Оренбургского месторождения от кислых примесей (CO_2 и H_2S). Опыт эксплуатации подтверждает, что при этом обеспечивается заданная степень очистки газа от CO_2 , снижаются коррозионные процессы, отсутствуют отложения на теплообменных поверхностях, наблюдается экономия пара на регенерацию, снижается расходная норма амина на очистку за счет уменьшения деградации.

Применительно к стандартной установке синтеза аммиака АМ-76 были проведены расчеты по эффективности использования активированного МДЭА. Применение сорбента позволяет использовать однопоточную схему очистки конвертированного газа от CO_2 с расходом абсорбента $880 \text{ м}^3/\text{час}$ и одним десорбером. При этом реконструкции установки не требуется. Коррозионные испытания абсорбента на стендовой установке в условиях, имитирующих параметры установки АМ-76, показали очень хорошие результаты: коррозия стали составляет $0,01 \text{ мм/год}$ (температура 75°C , степень насыщения $0,45 \text{ моль } \text{CO}_2/\text{моль амина}$) [13].

Таким образом, анализ опыта применения активированного МДЭА на отечественных предприятиях показывает, что необходимо ответственно относиться к рекомендациям разработчиков абсорбентов на основе МДЭА. Нарушение регламента ведения процесса очистки от углекислого газа, а именно: снижение концентрации активатора при увеличении степени насыщения, применение активатора, не отвечающего требованиям ведения процесса и т.д., приводит к тяжелым последствиям для узла очистки. В то же

время известно, что когда соблюдался рекомендованный регламент ведения процесса, проблем не возникало [14].

Учитывая негативную сторону опыта по внедрению активированного МДЭА на отечественных предприятиях, при переводе установок на новые абсорбенты (современная энергосберегающая технология) необходимо:

- жестко соблюдать режимы ведения процесса (степень насыщения, концентрация амина в растворе);
- повысить культуру производства (строгое выполнение производственным персоналом заданных параметров ведения процесса, отсутствие течей оборудования и т.д.);
- подготовка оборудования к переходу на новый сорбент (тщательная отмывка системы от моноэтаноламина и продуктов разложения, устранение неисправностей оборудования);
- вести постоянный контроль скорости коррозии (установка в трубопроводах, как наиболее подверженных коррозии, двух-трех так называемых «свидетелей»).

Применение на заводе различных типов поглотителей нерационально с точки зрения потерь реагентов из-за уноса с кислыми газами, направляющимися на производство серы, после смешения последних в сепараторах для отделения капельной жидкости от кислого газа. Такая смесь не может быть возвращена в систему очистки, так как это будет приводить к увеличению примесей основного реагента [15].

Решение задач по очистке отходящих газов Клауса с помощью так называемой технологии СКОТ позволяет заказчику одновременно рассмотреть вопрос о переходе на единый поглотитель — третичный амин МДЭА.

Такой подход дает ощутимый экономический эффект за счет снижения капитальных затрат на строительство узла очистки отходящих газов. Заказчик получает ожидаемый эффект от замены реагента на существующих узлах сероочистки и регенерации аминового раствора. Дополнительно для сниже-

ния циркуляции возможно использование насыщенного раствора от узла очистки отходящих газов Клауса на существующих узлах сероочистки.

Так, для ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез» был выполнен расчет, который позволил осуществить прием насыщенного раствора МДЭА с комплекса гидрокрекинга на узел регенерации раствора МДЭА, входящего в состав узла доочистки отходящих газов Клауса [9].

Не менее важной задачей является очистка (фильтрация) абсорбентов, так как в процессе аминовой очистки кислых газов от сероводорода и диоксида углерода в циркулирующем растворе накапливаются механические примеси, вызывающие целый ряд проблем. Фильтрация аминов позволяет их избежать:

- Снижается вспенивание раствора, предотвращается нестабильная работа колонн и вынос амина.
- Снижается коррозия оборудования вследствие уменьшения содержания продуктов деградации аминов.
- Снижаются отложения в тепло- и массообменном оборудовании, в результате повышается эффективность работы оборудования, сокращается время на ремонт и очистку аппаратов.
- Предотвращаются аварийные ситуации из-за накопления сульфида железа, способного к окислению с выделением энергии.
- Экономится дорогостоящий амин, расходуемый для обновления и возмещения потерь.

Примеси в аминах можно разделить на два типа: твердые и деформируемые. Твердые частицы, такие как сульфиды и оксиды железа могут удаляться простейшими поверхностными фильтрами типа сеток и мешков. Труднее удаляются деформируемые примеси, такие как гели и смолы, легко проходящие через тонкий фильтрующий слой. Но деформируемые примеси можно удалить фильтрами с жесткой глубинной пористой структурой. Чаще всего это сменные фильтроэлементы из пресованных волокон в виде полых цилин-

дров стандартизованных размеров. Современная технология изготовления позволяет добиваться плотной регулярной пористой структуры, обладающей рядом преимуществ по сравнению с поверхностными фильтрами.

- Высокая прочность: устойчивость к резким перепадам давления.
- Стабильность: отсутствие пропусков через фильтр в течение всего срока службы.
- Градиентная пористость: равномерная забивка, высокий рабочий ресурс.
- Абсолютная фильтрация: эффективность очистки 99,9%.
- Высокая эффективность в отношении деформируемых частиц.
- Контролируемый размер пор: четкое разделение частиц по размерам.
- Удобство в обслуживании: стандартизация типоразмеров картриджей.

Так, например, фирма CUNO (США) производит большой ассортимент таких фильтроэлементов. Наиболее распространены фильтроэлементы типа МикроКлин и более эффективный абсолютный фильтр БетаКлин, а также специально разработанный для очистки органических продуктов ПетроКлин. Фильтропатроны изготавливаются из волокнистых материалов и термополимеризованной смолы, связывающей волокна в жесткую трехмерную структуру. Такая структура фильтрующего слоя обеспечивает глубинный механизм фильтрации и эффективно удерживает загрязнения, не пропуская их в очищенный продукт при пульсациях давления на фильтре до 4,8 бар. Наряду с жесткостью в процессе производства фильтропатроны получают градиентно-пористую структуру с уменьшением размера пор по мере движения жидкости через фильтрующий слой, благодаря чему фильтр работает всем своим объемом одновременно, что существенно увеличивает срок службы патрона [73]. Насечки на поверхности фильтропатронов повышают площадь рабочей поверхности на 65%. «Грязеемкость» фильтров глубинного механизма фильтрации составляет до 100% по массе. Фильтры стандартной модификации

могут эксплуатироваться при рабочей температуре до 120°C, высокотемпературной модификации (Beta-Klean) — до 150°C [27].

Фильтры Petro-Klean, Beta-Klean, Micro-Klean, МКСА (активированный уголь) нашли широкое применение для фильтрации аминов (МЭА, ДЭА, МДЭА) в США, Франции и многих других странах. Высококачественная фильтрация аминов, используемых для очистки газов от H₂S и CO₂, приводит к решению проблем пенообразования, засорения и частых ремонтов теплообменников, удаления углеводородной фракции, экономии амина и др.

Другие разновидности фильтров (Micro-Wynd, Beta-Pure, PolyProKlean), производимых компанией CUNO, изготавливаются из хлопковых, полиэфирных или полиолефиновых волокон различной конструкции. Эти фильтры предназначены для фильтрации химически активных и агрессивных сред, тонкой очистки высокочистых веществ и финальных продуктов [53].

Очистка аминов может производиться глубинными фильтрами, улавливающих твердые и деформируемые примеси, с применением или без применения активированного угля. Фильтры могут устанавливаться как на потоке насыщенного, так и на линии регенерированного амина. Обычно очистке подвергают 20 – 80% от общего потока амина. Если в схеме предусматривается адсорбционная очистка, то фильтры рекомендуется установить и перед углем (для защиты от преждевременной дезактивации), и после него (для улавливания угольной пыли).

В процессе очистки газов протекают реакции с образованием побочных соединений (формаминов, аминокислот, оксазолидонов, мочевины, диаминов), в аминный раствор попадают примеси (тяжелые углеводороды и сульфид железа), которые отрицательно влияют на ведение процесса, например, повышают вспениваемость растворов [43].

Газы, подвергаемые очистке растворами этаноламинов, могут содержать большое количество различных примесей: сернистых соединений, кар-

боновых кислот и др. Со всеми этими соединениями амины образуют такие простые термически стойкие соли, как диамины, получаемые в результате необратимой реакции растворов этаноламинов и CO_2 .

Термостойкие соли, углеводороды и механические примеси являются балластовыми соединениями. Они ухудшают поглотительную способность аминных растворов и повышают их коррозионную активность. Вследствие этого увеличивается расход свежего аминного раствора на подпитку системы, возрастают затраты на ремонт и замену вышедшего из строя оборудования, возникают аварийные остановки [33].

Процесс регенерации не позволяет удалить из аминных растворов термостойкие соли, поскольку температура их разложения выше температуры, при которой происходит регенерация. Кроме того, в растворе могут накапливаться тяжелые углеводороды.

Таким образом, основные балластовые соединения, присутствующие в аминной системе, — это термостойкие соли; аминокпродукты (продукты распада); сульфид железа; углеводороды.

В настоящее время задача очистки растворов аминов в основном решается установкой узла фильтрации, состоящего, как правило, из двух патронных и одного угольного фильтров. Фильтрацией можно удалять как взвешенные частицы, так и растворенные примеси. Количество раствора, выводимого на фильтрацию от механических примесей, составляет 15-20 % общей циркуляции, от растворимых примесей — 7 – 3 % (в зависимости от типа применяемого амина и технологической схемы процесса).

Патронные фильтры предназначены для очистки циркулирующего раствора от механических примесей, к которым можно отнести продукты коррозии оборудования и трубопроводов и частицы угля, уносимого раствором из угольного фильтра-адсорбера. Часть раствора очищается от растворенных примесей в угольном фильтре-адсорбере. Угольные фильтры (как правило, АГ-3 по ГОСТ 20464-75) используются для удаления из раствора тяжелых углеводородов [14].

Внедрение технологии трехступенчатой фильтрации позволяет снизить потери амина в системе и повысить эффективность работы оборудования и трубопроводов. Однако термостойкие соли в таком узле фильтрации не удаляются и поэтому накапливаются в циркулирующем растворе.

Стабилизация концентрации термостойких солей с целью снижения коррозионной активности циркулирующих аминных растворов может быть достигнута разными способами:

- Переход на новые поглотители — вторичные или третичные амины, реакционная способность которых ниже по сравнению с МЭА. При этом процесс образования термостойких солей замедляется, но не прекращается.

- Применение вакуумной дистилляции также не позволяет полностью ликвидировать термостойкие соли и имеет следующие недостатки: большие потери амина, близкие температуры кипения продуктов разделения, сложные условия эксплуатации установки.

Однако для этих целей целесообразнее применять комплексные технологии очистки. Такая технология, например, разработана компанией MPR Services [11, 12]. Данная технология состоит из трех основных процессов:

- SSX™ — удаление механических примесей;
- HCX™ — удаление углеводородов;
- HSSX® — удаление термостойких солей (анионов, катионов, продуктов распада).

Технология SSX™ обеспечивает выведение осажденных твердых частиц до субмикронного уровня. Фильтры, используемые в этом процессе, легко регенерируются и могут эксплуатироваться несколько месяцев; они способны удерживать в 19 раз больше осажденных твердых частиц, чем патронные фильтры.

Как было отмечено, на некоторых заводах в аминных системах используются различные фильтры, которые только частично обеспечивают очистку аминного раствора от механических примесей. Одноразовые патронные

фильтры требуется часто вскрывать вручную, их картриджи после окончания срока эксплуатации необходимо утилизировать. Как правило, при прогрессирующих коррозионных процессах необходима частая замена фильтров, а каждая установка нового картриджа обходится достаточно дорого.

Применение чистых аминных растворов позволяет повысить эффективность производства:

- снижается вспенивание растворов;
- предотвращается нестабильная работа колонн и вынос амина;
- снижаются затраты на подпитку системы амином или (в практике некоторых заводов) исключается полная замена амина на свежий;
- уменьшается коррозия оборудования в результате уменьшения содержания в растворе продуктов деградации аминов;
- снижаются отложения в тепло- и массообменном оборудовании, сокращается время, затрачиваемое на ремонт и очистку аппаратов;
- предотвращаются аварии из-за накопления сульфида железа, способного к окислению с выделением тепла.

Очистка аминных растворов с применением технологий компании MPR Services может выполняться с использованием стационарной установки (рис.3а) или мобильной установки, размещенной на специальном трейлере (рис. 3б).



а)



б)

Рисунок 3 – Внешний вид установок, производства компании MPR Services для комплексной очистки аминов: а — стационарная; б — мобильная на автоприцепе

Мобильную установку не требуется встраивать в стационарное заводское оборудование, что позволяет очищать аминные потоки без остановки производства. Мобильная установка представляет собой замкнутую автономную систему, имеющую все необходимое оборудование и программное обеспечение [25].

Комплексная очистка на основе технологий компании MPR Services обеспечивает низкий уровень содержания осажденных частиц, углеводородов и термостойких солей в растворе, что стабилизирует работу всей аминной системы. Применение процессов SSX™, HCX™ и HSSX® позволяет повысить эффективность производства, в том числе сократить стоимость эксплуатации аминной установки благодаря уменьшению потерь амина, более редкой смене фильтров и замедлению коррозии, увеличить общую производительность и снизить риск ухудшения характеристик продукта [26].

Приведем несколько примеров эффективного применения МДЭА на отечественных агрегатах синтеза аммиака.

В октябре 2000г на ЗАО «Куйбышевазот» начали применять активированный МДЭА раствор для очистки конвертированного газа от диоксида углерода в агрегате аммиака АМ-70, суточной проектной производительностью 1360 тонн.

Ранее на данном предприятии для очистки конвертированного газа от диоксида углерода применялся и принимается 20%-ный водный раствор моноэтаноламина, в принципе являющийся хорошим абсорбентом, но имеющий ряд существенных недостатков, подробно описанных ранее.

Штатными мероприятиями для систем очистки, предпринимаемых с целью устранения вышеуказанных недостатков являлись:

- разгонка смол в выносном смоловыделителе;
- применение антивспенивателя на основе силоксановых эмульсий.

На ЗАО «Куйбышевазоте» для уменьшения коррозионной активности раствора некоторое время вводилась пятиокись ванадия, но так как требова-

лось поддерживать ванадий в пятивалентном состоянии, в регенератор вводили воздух, что ускоряло осмоление МЭА, т.е. требовалась усиленная работа смоловыделителя, а это приводило к выводу пятиоксида ванадия из системы.

Кроме того, утилизация кубового остатка смоловыделителя с пятиокисью ванадия представляла большие проблемы.

Была попытка ввести в систему очистки тетрагидрофуруриловый спирт (ТГФС) (для отмывки с горячих поверхностей осмоленного МЭА и продуктов коррозии), но она на АМ-70 закончилась неудачно из-за высокой летучести паров ТГФС и невозможности иметь низкие температуры наверху абсорбера и регенератора[41].

Относительно удовлетворительную работу показал только ввод едкого калия или поташа в небольших количествах в раствор МЭА. Последние десять лет работы с моноэтаноламином на ЗАО «Куйбышевазот» применяли именно эти добавки. Это застabilизировало, в какой-то мере, работу очистки, и эта стадия из лимитирующих вышла, что позволило в зимних условиях добиться выработки аммиака до 1650 тн. В сутки, а летом, в самую жаркую погоду — не менее 1400 тн/сутки.

Однако, проблемы повышенной коррозии технологического оборудования продолжали быть актуальными.

В итоге в 2000 г. Была осуществлена закупка у компании Basf необходимого количества абсорбента (активированный МДЭА). Привлекательность данного абсорбента обусловлена следующим:

- очень низкая коррозионная активность;
- полное отсутствие осмоления раствора, даже при температуре более 200°C;
- отсутствие необходимости в сколь-нибудь серьезной переделке технологической схемы очистки газа. Достаточно сказать, что из схемы были

исключены только теплообменник и испарители на грубогенерированном растворе и смоловыделитель.

Специалисты Basf рекомендовали по возможности лучше промыть систему перед вводом аМДЭА в систему. Как выяснилось позже этого достичь в должной мере не удалось.

Отложения в теплообменниках, кипятильниках и на глухой тарелке регенератора остались. В течение эксплуатации данного абсорбента не было существенных замечаний, за исключением одного — вспенивание раствора. Основной причиной этого, по мнению специалистов, является постепенное отмывание старых отложений на горячих поверхностях. Для предотвращения этого в раствор абсорбента периодически вводили антивспениватель, также поставленный Basf.

Положительным эффектом от внедрения аМДЭА на ЗАО «Куйбышевазот» является:

- Увеличение мощности стадии очистки конвертированного газа, благодаря чему можно будет достичь выработки 1800 т. Аммиака в сутки без существенных переделок технологической схемы и оборудования. Единственными серьезными препятствиями для достижения такой выработки аммиака являются компрессия воздуха и стадия синтеза аммиака. Здесь требуется большая работа для решения всех проблем, возникающих при ее разработке и реализации.

- Фактически исключены из работы паровые холодильники. Пар $P = 7$ атм. На них вообще отключен, а пар $P = 3,5$ атм. (экономия 13,4 Гкал/час, 102615 Гкал/год) подается только в период отсутствия конвертированного газа в газовых кипятильниках.

- Уменьшена циркуляция рабочего раствора с 1400 м³/час до 1230 м³/час в зимних условиях и до 1320 м³/час в летних условиях.

- Уменьшение удельного расхода аМДЭА по сравнению с расходами МЭА. Ранее расходовалось в год до 200 тонн 100% МЭА. Теперь, за первый

год мы истратили (кроме первичной загрузки) 10 тонн. Кроме того, следует отметить, что в зимних условиях выключают из работы 50% вентиляторов АВО, ранее и зимой работали 90-95% вентиляторов. Качество очистки газа остается по-прежнему высоким. Остаточное содержание CO_2 держится на уровне 10 – 30 ppm.

В октябре 2001 г. Впервые в России на ОАО «Невинномысский Азот» было пущено отделение абсорбционной очистки синтез-газа агрегата синтеза аммиака АМ-70 после модернизации с заменой МЭА на абсорбент на основе МДЭА отечественного производства.

Проведенные на основе данных физико-химических свойств МДЭА–модифицированного расчёты показали, что замена МЭА на МДЭА в условиях технологической схемы агрегата АМ-70 позволяет снизить расход тепла на стадии очистки синтез-газа более, чем на 30 % с сохранением регламентных показателей по степени очистки, производительности агрегата и качества продукционного CO_2 .

Предложенная технология замены абсорбента включала ряд подготовительных работ, в том числе, промывку внутренних поверхностей оборудования, которую проводили на работающем агрегате при проектной нагрузке. Промывку осуществляли путём введения в раствор МЭА органических растворителей. Эта процедура продолжалась в течение месяца и позволила в значительной степени очистить внутренние поверхности аппаратуры от смолистых отложений. Тщательное удаление продуктов деградации МЭА с внутренних поверхностей аппаратуры очень важно, поскольку смолистые отложения не только снижают теплопередачу и увеличивают энергоёмкость процесса, но и, кроме того, растворяясь в МДЭА, вызывают вспенивание раствора (об этом уже говорилось ранее), увеличивают скорость деградации МДЭА и его коррозионную активность.

Поскольку температуры кипения МДЭА и модифицирующих добавок значительно выше, чем у МЭА, и очистка рабочего МДЭА раствора при помощи смолыделителя невозможна, поэтому удаление продуктов деграда-

ции из циркуляционного раствора происходит только на угольном фильтре. В связи с этим были проведены исследования, в ходе которых определялись адсорбционные свойства ряда активированных углей как российского, так и зарубежного производства по отношению к основным компонентам МДЭА и к продуктам деградации. По результатам этих тестов были определены марки углей, наиболее подходящие для использования в отделении абсорбционной очистки. Кроме того, для более устойчивой работы узла очистки на МДЭА была проработана система подачи антивспенивателя [29].

В ходе подготовки к замене абсорбента была также проведена небольшая реконструкция регенератора и узла отдувки горючих примесей. Снижение расхода тепла на десорбцию диоксида углерода при существующем сечении перфорации тарелок регенератора может привести к нарушению гидравлического режима работы аппарата — провалу жидкости. Соответствующие расчеты действительно показали необходимость уменьшения свободного сечения некоторых тарелок регенератора, что и было сделано на ОАО «Невинномысский Азот».

Расчётные технические и экономические показатели модернизации отделения абсорбционной очистки с заменой МЭА на МДЭА были полностью подтверждены при её реализации. Для сравнения в таблице 7.2 приведены некоторые показатели работы агрегата синтеза аммиака АМ-70 ОАО «Невинномысский Азот» до модернизации отделения очистки и после её проведения.

Таблица 4 – Основные показатели работы агрегата АМ-70 при замене МЭА на МДЭА

Наименование показателя	Размерность	Величина	
		до модернизации	после модернизации
Производительность по NH ₃	тонн NH ₃ /ч	61,3	61,6

Продолжение таблицы 4

Содержание CO ₂ в газе после абсорбера	ppm	55	20
Содержание H ₂ в чистой фракции CO ₂	% об.	0,024	0,018
Удельный суммарный расход низкопотенциального тепла в отделении очистки	ккал/нм ³ CO ₂	1505	1070
Расход электроэнергии на воздушные холодильники	кВтч/т NH ₃	17	15,5
Общий объем циркуляции абсорбента	м ³ /ч	1250	1074
Расход пара P = 4 МПа на циркуляцию	тонн пара в час	39,8	34,3

Таким образом, применение на ОАО «Невинномысский Азот» абсорбента CO₂ отечественного производства на основе МДЭА с модифицирующими добавками позволило

- при сохранении регламентных показателей степени очистки конвертированного газа и концентрации водорода в чистой фракции углекислоты снизить расход низкопотенциального тепла на 19,6 Гкал/час или 29%;
- за счёт снижения циркуляции раствора экономия энергетического пара P = 4 МПа составляет 5,5 т/час или в пересчёте 4 Гкал/час или 14 %;
- обеспечить экономия электроэнергии на воздушные холодильники, составляющую 92,5 кВт в час или в пересчёте — 0,26 Гкал/час или 9 %;
- общую условную экономию энергоресурсов 23,9 Гкал/час или 38% от общих энергозатрат отделения очистки (0,39 Гкал/тонну NH₃).

Следует особо отметить, что помимо экономии энергетических ресурсов использование МДЭА имеет ещё ряд технологических преимуществ. Так, например, МДЭА характеризуется более высокой, по сравнению с МЭА, температурой кипения и термической устойчивостью, что снижает неизбежную потерю абсорбента во время работы агрегата. Эксплуатация отделения очистки на МДЭА показала, что удельный расход снизился с 0,5 кг МЭА/тонну NH_3 до 0,1 кг МДЭА/тонну NH_3 , что также имеет немаловажный экономический эффект.

Заводской лабораторией ОАО «Невинномысский азот» было также проведено промышленное испытание скорости коррозии сталей: 09Г2С, 20 и 12Х18Н10Т, в ходе которого образцы сталей были помещены на нижней глухой тарелке регенератора при температуре 120°C. Скорость коррозии стали 09Г2С составила 0,0138 мм/год, стали 20 — 0,0110 мм/год, стали 12Х18Н10Т — 0,0011 мм/год. По результатам ранее проведенных промышленных испытаний на коррозионную стойкость в МЭА скорость коррозии углеродистых сталей составила 0,024 – 0,025 мм/год, стали 12Х18Н10Т — 0,0021 мм/год. Таким образом, скорость коррозии углеродистой и нержавеющей стали в растворе МДЭА примерно в два раза ниже скорости их коррозии в растворе МЭА.

В заключении отметим, что осуществлённая замена абсорбента на ОАО «Невинномысский Азот» была проведена без значительного изменения схемы отделения очистки и с минимальными капитальными затратами. Срок окупаемости такой реконструкции составляет около одного года. Технологические расчёты, проведённые ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», показывают возможность дальнейшего снижения потребления тепла с выдачей в сети завода пара 4 МПа либо снижения потребления природного газа. Однако эти мероприятия требуют изменения схемы и оборудования отделений очистки агрегатов синтеза аммиака и, как следствие, более серьёзных капиталовложений.

Таким образом, применение МДЭА и абсорбентов на его основе позволяет существенно повысить эффективности узла абсорбционной очистки синтез-газа и синтеза аммиака в целом. Экономия энергоресурсов при замене МЭА на МДЭА может достигать 30% от общего расхода энергии (тепловой и электрической) на узел очистки, что подтверждается не только расчетами, но и практикой. Положительным фактором при замене МЭА на МДЭА является возможность использования имеющегося оборудования с минимальными его доработками, ограничивающимися, как правило, заменой массообменной насадки на более эффективную.

ГЛАВА 3. МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ ЖИДКОГО НИЗКО-ТЕМПЕРАТУРНОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

3.1 Повышение эффективности работы блока осушки

Блок осушки представляет собой два адсорбера изготовленных из нержавеющей стали диаметром 1800 мм и высотой 5000 мм, который внутри заполнен силикагелем марки КСКГ и КСМГ. Объем адсорбента загруженного в один адсорбер составляет $7,5 \text{ м}^3$.

Технические характеристики блока осушки (адсорбера):

1. Циклограмма работы адсорбера:
 - адсорбция влаги – 12 часов;
 - регенерация адсорбера – 8 ч;
 - охлаждение адсорбера – 4 часа.
2. Производительность адсорбера по газообразному CO_2 не более $68000 \text{ нм}^3/\text{ч}$ (125 т/ч).
3. Расход регенерирующего и охлаждающего газа – $6500 \dots 7500 \text{ нм}^3/\text{ч}$.
4. Регенерирующий и охлаждающий газ – газообразный CO_2 после осушки.
5. Давление прямого потока – $35 \text{ кгс}/\text{см}^2$.
6. Давление обратного потока (регенерирующего газа) – $38 \text{ кгс}/\text{см}^2$.
7. Температура газообразного CO_2 на входе в адсорбер – $5 \dots 10^\circ\text{C}$.
8. Температура регенерации – 190°C .
9. Температура охлаждающего газа на входе в адсорбер – $5 \dots 10^\circ\text{C}$.
10. Адсорбент – силикагель марки КСКГ и КСМГ.
11. Насыпная плотность адсорбента – КСКГ = $740 \text{ кг}/\text{м}^3$, КСМГ = $400 \text{ кг}/\text{м}^3$.
12. Требуемая точка росы – минус 60°C .
13. Внутренний объем адсорбера – $11,34 \text{ м}^3$.
14. Объем, занимаемый адсорбентом – $7,5 \text{ м}^3$.

Отметим ещё раз, что данный блок осушки был разработан и предназначен для осушки газообразного CO_2 до точки росы -34°C , которая после конденсации и дожатия в насосе должна была использоваться для интенсификации добычи нефти. Степень осушки в таком случае удовлетворяет требованиям. Однако для производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода точка росы осушаемого газообразного CO_2 должна соответствовать температуре -60°C или удовлетворять требованиям ГОСТ 8050-85 - минус 48°C . В связи с этим количество подаваемого на осушку газообразного CO_2 в 2 раза снижено и составляет не более 60 т/ч. Таким образом, для обеспечения работоспособности углекислотной установки блок осушки может осушить не более 60 т/ч газообразного CO_2 , в то время как минимальная производительность углекислотного турбокомпрессора составляет не менее 97 т/ч (обусловлено противопомпажной защитой компрессора), в действительности 100...105 т/ч. Поэтому при выработке жидкой двуокиси углерода 28...61 т/ч (см. табл. 5.2.) количество циркулирующего газообразного CO_2 в турбокомпрессоре (байпасирование с нагнетания на всасывание) составляет 45...75 т/ч, что приводит к существенным энергозатратам.

Для снижения энергозатрат на производство жидкого диоксида углерода и увеличения его производительности предлагается:

1. Установить дополнительно 2 адсорбера, аналогичных имеющимся. Это позволит обеспечить требуемую точку росы осушаемого газообразного CO_2 и производительность углекислотной установки на уровне 125 т/ч.
2. Заменить применяемый силикагель на более эффективный цеолит, например, цеолит марки NaX.

Для оценки эффективности предложенных вариантов проведём их сравнительный анализ.

Влагосодержание газообразного CO_2 зависит от его температуры и определяется по следующей формуле:

$$x = \frac{\mu_{H_2O}}{\mu_{CO_2}} \cdot \frac{P_{H_2O}}{(P - P_{H_2O})}, \quad (1)$$

где

P_{H_2O} - парциальное давление водяных паров при 100%-ном насыщении;

P - общее давление паро-газовой смеси;

$\mu_{H_2O} = 18$ кг/кмоль – молекулярный вес водяного пара;

$\mu_{CO_2} = 44$ кг/кмоль – молекулярный вес диоксида углерода.

Влагосодержание газообразного CO_2 в соответствии с формулой (1) будет следующим при:

1) $p = 1$ кгс/см² и $t = 50^\circ C$ – $p_{H_2O} = 0,125$ кгс/см²; $x = 0,00394$ кг/кг;

2) $p = 35$ кгс/см² и $t = 44^\circ C$ – $p_{H_2O} = 0,092915$ кгс/см²; $x = 0,001087$ кг/кг;

3) $p = 35$ кгс/см² и $t = 6^\circ C$ – $p_{H_2O} = 0,0095379$ кгс/см²; $x = 0,0001115$ кг/кг.

Количество влаги, вносимое в адсорбер потоком CO_2 определим, используя следующие выражение

$$G_{H_2O} = G_{CO_2} \cdot x, \quad (2)$$

где

$G_{CO_2} = 60000$ кг/ч – расход газообразного CO_2 через один адсорбер;

$x = 0,0001115$ кг/кг - влагосодержание газообразного диоксида углерода перед блоком осушки при $p = 35$ кгс/см² и $t = 6^\circ C$.

$$G_{H_2O} = 60000 \cdot 0,0001115 = 6,69 \text{ кг/ч.}$$

Найдём количество влаги, вносимое газообразным диоксидом углерода при работе блока осушки в режиме адсорбции в течение 12 часов,

$$M_{H_2O} = G_{H_2O} \cdot \tau_{адс}, \quad (3)$$

где

$\tau_{\text{адс}} = 12$ часов – время адсорбции;

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 6,69 \cdot 12 = 80,28 \text{ кг.}$$

При обеспечении требуемой точки росы газообразного CO_2 , которая составляет -60°C , силикагель поглощает за 12 часов работы 80,28 кг воды. Если же количество газообразного CO_2 , поступающего на осушку будет 125 т/ч, то количество влаги, вносимое в блок осушки составит 13,94 кг H_2O /ч, и один адсорбер сможет работать всего около 6 часов, что не позволит обеспечить циклограмму работы блока осушка.

В связи с этим предлагается заменить существующий силикагель марки КСКГ и КСМГ на цеолит марки NaX.

Цеолит марки NaX обеспечивает глубокую степень осушки газа (точка росы -80°C) и имеет максимальную адсорбционную ёмкость по парам воды среди прочих адсорбентов, которая в статическом состоянии достигает 22% масс., а в динамическом 19% (см. Приложение № 3).

Таким образом, при замене адсорбента новым определим его время работы в режиме адсорбции. Для этого определим его массу

$$M_{\text{NaX}} = V_{\text{АДС}} \cdot \rho_{\text{NaX}}, \quad (4)$$

где

$V_{\text{АДС}} = 7,5$ м³ – объём загружаемого адсорбента в один адсорбер блока осушки;

$\rho_{\text{NaX}} = 720$ кг/м³ – насыпная плотность цеолита марки NaX.

$$M_{\text{NaX}} = 7,5 \cdot 720 = 5400 \text{ кг.}$$

Для замены старого силикагеля на новый цеолит необходимо 11 т цеолита NaX.

Определим количество влаги, которую может поглотить цеолит при работе в режиме адсорбции

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{NaX}} \cdot a_{\text{NaX}}, \quad (5)$$

где

$M_{\text{NaX}} = 5400$ кг – масса цеолита NaX в одном адсорбере;

$a_{\text{NaX}} = 19\%$ - адсорбционная динамическая ёмкость цеолита марки NaX по парам воды.

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 5400 \cdot 0,19 = 1026 \text{ кг.}$$

Определим время работы цеолита до проскока влаги

$$\tau_{\text{адс}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{G_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (6)$$

где

$M_{\text{H}_2\text{O}} = 1026$ кг H_2O – максимальное количество влаги, которую может поглотить цеолит;

$G_{\text{H}_2\text{O}} = 125000 \cdot 0,0001115 = 13,94$ кг/ч – количество влаги содержащейся в газообразном CO_2 при его расходе 125 т/ч, $p = 35$ кгс/см² и $t = 6^\circ\text{C}$.

$$\tau_{\text{адс}} = 1026 / 13,94 = 73,6 \text{ часа.}$$

Время работы адсорбера на цеолите NaX в режиме адсорбции влаги составляет 3-е суток или 72 часа. При этом будет обеспечиваться требуемая точка росы газообразного CO_2 – минус 60°C .

Однако данный цикл работы неприемлем, так как необходимо предусмотреть работу установки на полную мощность в течение 12 часов. Это обусловлено тем, что при производительности установки в количестве 125 т/ч по жидкому CO_2 она за 12 часов произведёт 1500 т жидкой углекислоты. Имеющиеся склады хранения могут вместить 1600 т (8 ёмкостей по 200 м³, каждая), а значит, в это же время другой адсорбер должен быть отрегенерирован и охлаждён, т.е. подготовлен к работе.

В связи с этим целесообразнее установить небольшой (в 5 раз меньший по габаритам) новый модульный двухадсорберный блок осушки, в котором используется цеолит марки NaX в количестве 1,5 м³ на один адсорбер.

Для более эффективной работы нового блока осушки предлагается в схему углекислотной установки внести некоторые изменения, связанные с подачей регенерирующего и охлаждающего газов. Это позволит снизить рас-

ход энергии на нагрев регенерирующего газа и ускорить время охлаждения адсорбера.

Предлагается в качестве регенерирующего газа использовать газообразный CO_2 , отбираемый после I-ой ступени компримирования в углекислотном турбокомпрессоре перед агрегатом воздушного охлаждения. Регенерирующий газ в данной точке технологической схемы имеет следующие параметры: $p = 0,3 \text{ МПа}$ и $t = 153^\circ\text{C}$, который вначале проходит огневого подогревателя, в котором нагревается до температуры $190^\circ\text{C} \dots 280^\circ\text{C}$ и далее подаётся на регенерацию одного из адсорберов, после чего сбрасывается в атмосферу (рис. 4).

Предлагается в качестве охлаждающего газа использовать неконденсирующиеся газы (инерты), содержащиеся в исходном газообразном CO_2 , которые отводятся из изотермических ёмкостей хранения. Целесообразно вначале провести рекуперацию холода неконденсирующихся газов в переохладителе жидкого диоксида углерода, а затем использовать остаточный холод для охлаждения адсорберов блока осушки. Для этого неконденсирующиеся газы и пары CO_2 из изотермических ёмкостей дросселируются до давления не ниже $0,6 \text{ МПа}$ (выше тройной точки $0,528 \text{ МПа}$) и направляются в переохладитель жидкой двуокиси углерода, который необходимо установить после конденсатора CO_2 . В переохладителе инерты нагреваются и далее направляются в блок осушки на регенерацию одного из адсорберов предварительно дросселируясь на входе в адсорбер до давления $0,15 \text{ МПа}$. После охлаждения адсорбента неконденсирующиеся газы (инерты) сбрасываются в атмосферу.

Наряду с этим целесообразно также полезно использовать пары CO_2 из низкотемпературной ёмкости в качестве добавки в охлаждающий газ, идущий на захлаживание адсорбера или для снижения температуры на всасывании в турбокомпрессор. Для этого пары CO_2 из низкотемпературной ёмкости дросселируются в ресивер (сепаратор), расположенный на линии всасывания турбокомпрессора [71]. Особенно это актуально в летний период работы установки, когда температура окружающей среды достигает 35°C .

Необходимо и достаточно иметь расход регенерирующего и охлаждающего газа в количестве $1300 \text{ нм}^3/\text{ч}$, что в 4-5 раз ниже существующего расхода регенерирующего газа.

Циклограмма работы указанного блока осушки будет следующей:

Время адсорбции – 12 часов.

Время нагрева (регенерации адсорбента) – 3,5 часа.

Время охлаждения – 2 часа.

Время подъёма давления – 0,5 часа.

Время сброса давления – 0,5 часа.

Время переключения – 0,5 часа.

Запас времени адсорбера – 5 часов.

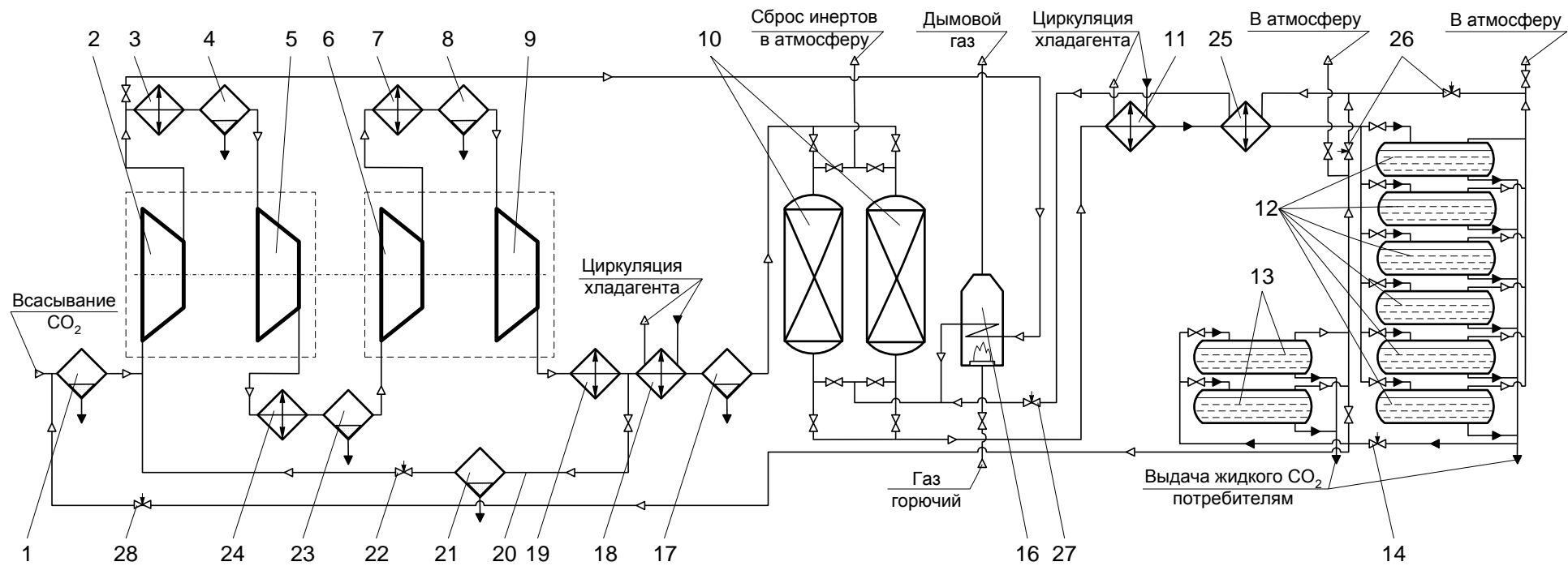


Рисунок 4 - Принципиальная схема установки ожижения диоксида углерода

Предложенные технологические решения обладают рядом достоинств. Они позволяют:

Во-первых, снизить расход топливного (природного газа) на подогрев регенерирующего газа в огневом подогревателе. Раньше регенерирующий газ в количестве 6500-7500 $\text{нм}^3/\text{ч}$ нагревался в огневом подогревателе от 5 до 190°C (на 185°C), теперь в количестве 1300 $\text{нм}^3/\text{ч}$ (в 5 раз меньше) нагревается в подогревателе от 150°C до $190\dots 280^\circ\text{C}$ (на $40\dots 130^\circ\text{C}$).

Во-вторых, сократить время охлаждения адсорбера, так как для этой цели используются неконденсирующиеся газы, которые предварительно дросселируются и имеют температуру на входе в адсорбер ниже -20°C .

В-третьих, полезно использовать холод неконденсирующихся газов (инертных) в рекуперативном теплообменнике для переохлаждения жидкого диоксида углерода, поступающего на хранение в изотермические ёмкости. Это позволяет снизить потери жидкого CO_2 при дросселировании его в низкотемпературные изотермические ёмкости.

В-четвёртых, полезно использовать холод паров CO_2 , образующихся в низкотемпературной ёмкости для снижения температуры газообразного CO_2 на всасывании в углекислотный турбокомпрессор.

В-пятых, сэкономить часть электроэнергии за счёт того, что не требуется работа компрессора регенерирующего газа.

В-шестых, снизить нагрузку на блок осушки (по влаге) и на холодильную машину (по холодопроизводительности) за счёт того, что отсутствует циркулирующий поток регенерирующего и охлаждающего газа.

Часть указанных мероприятий можно внедрять и на существующей схеме производства жидкого CO_2 , даже без замены адсорбента [63].

Таким образом, предложенные решения повышения эффективности работы блока осушки, связанные с заменой силикагеля на цеолит и модернизацией технологической схемы для регенерирующего и охлаждающего газов, позволит увеличить производительность блока осушки до 120 т/ч по газообразному CO_2 с обеспечением требуемой точки росы — минус 60. Как след-

ствие, удельные энергозатраты на производство жидкой двуокиси углерода снизятся в 2 раза. Для более точного заключения необходимо учесть потери диоксида углерода

3.2 Анализ потерь продуктового жидкого низкотемпературного диоксида углерода при его производстве

Основные источники потерь диоксида углерода при его производстве и реализации в конденсированном состоянии:

1. Потери газообразного CO_2 , связанные с продувкой сепараторов влагоотделителей углекислотного компрессора, – 4%.
2. Потери CO_2 на сдувки сепаратора перед блоком осушки после фреонового холодильника и растворимость CO_2 в конденсате – 1,5%.
3. Потери в конденсаторе, обусловленные наличием неконденсирующихся примесей (составом газообразного CO_2 – 98%), – 2%. Неконденсирующиеся газы (инертны) не могут в чистом виде отделиться от жидкого CO_2 после его конденсации. Они захватывают с собой и пары CO_2 – 1%. Итого – 3%.
4. Потери CO_2 за счёт теплопритоков из окружающей среды – 1%.
5. Потери CO_2 , связанные с заполнением низкотемпературной ёмкости хранения в зависимости от давления хранения 1,5...1,7 МПа в среднем, – 16-19%.
6. Потери, связанные с заправкой транспортных ёмкостей низкотемпературным CO_2 , – 7-10%.
7. Потери, связанные с заправкой автоцистерн жидкой углекислотой из складов хранения, имеющих давление 3 МПа, – 21%.

Таким образом, производительность углекислотной установки по жидкому диоксиду углерода будет следующей:

1. $125000 \text{ кг/ч} \cdot 0,96 = 120\ 000 \text{ кг/ч}$.
2. $120\ 000 \text{ кг/ч} \cdot 0,985 = 118\ 200 \text{ кг/ч}$.
3. $118\ 200 \text{ кг/ч} \cdot 0,97 = 114\ 654 \text{ кг/ч}$.

4. $114\ 654\ \text{кг/ч} \cdot 0,99 = 113\ 507\ \text{кг/ч}$ (при $p = 35\ \text{кгс/см}^2$).

5. $113\ 507\ \text{кг/ч} \cdot 0,81 = 91\ 940\ \text{кг/ч}$ (при $p = 17\ \text{кгс/см}^2$).

6. $91\ 940\ \text{кг/ч} \cdot 0,93 = 85\ 504\ \text{кг/ч}$ – количество отгружаемого жидкого низкотемпературного диоксида углерода.

В результате эффективность производства и реализации жидкого низкотемпературного диоксида углерода составляет 68,5%, остальные потери – 31,5%. Отметим, что в летний период работы установки, потери продуктового жидкого низкотемпературного диоксида углерода будут больше.

В связи с тем, что углекислотная установка работает периодически от 2 до 5 пусков в месяц, а непостоянно, то целесообразно снижать потери жидкого диоксида углерода, связанные с его производством, конденсацией и хранением. Особенно это актуально при заполнении низкотемпературных ёмкостей хранения. Для этого предлагается все имеющиеся склады хранения перевести на давление 1,5...1,7 МПа для хранения низкотемпературного жидкого диоксида углерода, который перед поступлением в ёмкости переохлаждается до равновесной температуры хранения при давлении 3,5 МПа, а затем дросселируется в ёмкости. Переохлаждение жидкого диоксида углерода (при давлении 3,5 МПа) осуществляется в дополнительном переохладителе за счёт кипения хладагента от дополнительной «малой» компрессорной или абсорбционной аммиачной холодильной машины. Переохлаждение жидкого CO_2 позволит снизить его потери до 20%, а это значит, что в месяц будет сэкономлено от 500 до 1500 т жидкого низкотемпературного CO_2 .

3.3 Предложения по снижению потерь жидкого диоксида углерода

Для снижения потерь жидкого низкотемпературного диоксида углерода предлагается в состав углекислотной установки включить дополнительно следующее оборудование:

- рекуперативный теплообменник жидкость-газ для CO_2 ;

- отделитель жидкости (буферная ёмкость), работающий при давлении 3,5 МПа. В качестве отделителя жидкости можно использовать одну из ёмкостей хранения;

- переохладитель жидкого диоксида углерода – испаритель холодильной машины;

- холодильную машину.

Наряду с этим следует также применять решения, предложенные для эффективной работы блока осушки.

Принципиальная технологическая схема модернизации углекислотной установки изображена на рисунке 4. Принцип действия установки заключается в следующем.

Газообразный CO_2 компримируется в 4-ёх ступенчатом турбокомпрессоре до давления 3,5 МПа, проходит блок осушки и конденсируется в конденсаторе за счёт кипения фреона-22 от имеющейся холодильной машины. Далее он направляется в рекуперативный теплообменник 29 и поступает в отделитель жидкости 31. Из верхней части отделителя жидкости 31 неконденсирующиеся газы дросселируются до давления 0,6 МПа через дроссельный вентиль 30 в межтрубное пространство рекуперативного теплообменника 29. Жидкий диоксид углерода из нижней части отделителя жидкости 31 подаётся через переохладитель – испаритель холодильной машины 32 в изо-термические ёмкости хранения 12, предварительно дросселируясь вентилем 33 до давления 1,5-1,7 МПа. Пары CO_2 из ёмкостей 12 подаются на всасывание в турбокомпрессор через вентиль 28 или смешиваются с неконденсирующимися газами, идущими на регенерацию блока осушки через дроссельный вентиль 34.

Неконденсирующиеся газы и пары CO_2 после рекуперативного теплообменника 29 дросселируются вентилем 27 и направляются на охлаждение одного из попеременно работающих адсорберов блока осушки, затем сбрасываются в атмосферу [11].

В соответствии с приложением № 4 температура переохлаждения жидкого диоксида углерода перед дросселем 33 должна составлять $-23\dots-28^{\circ}\text{C}$, что позволит без потерь (без образования паровой фазы) его дросселировать до давления $1,5\dots 1,7$ МПа.

В связи с этим определим максимальную тепловую нагрузку переохладителя жидкого CO_2 – испарителя холодильной машины 32.

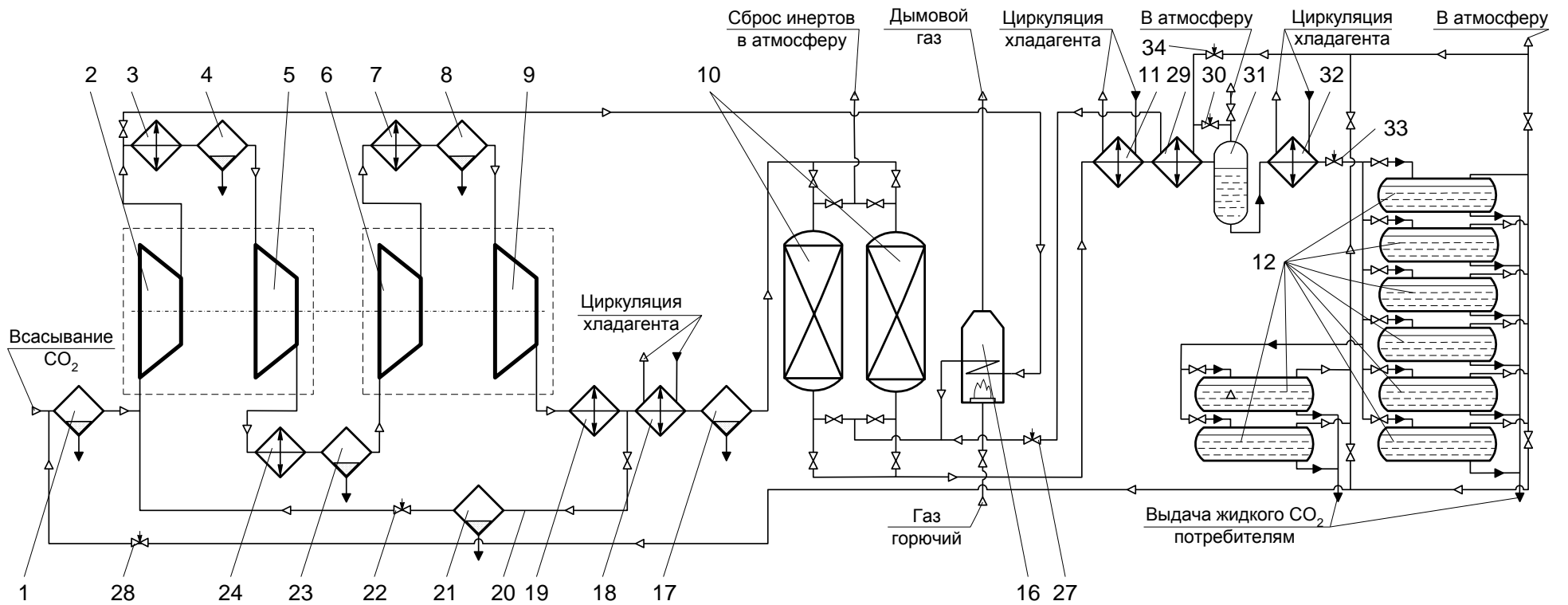


Рисунок 5 - Принципиальная схема установки ожижения диоксида углерода

Необходимо иметь в виду, что, во-первых, температура кипения хладагента в испарителе холодильной машины 32 должна быть на $5 \dots 10^\circ\text{C}$ ниже минимальной температуры дросселирования и составлять -35°C , во-вторых, холодопроизводительность холодильной машины должна обеспечивать переохлаждение жидкого диоксида углерода от 0°C до -8°C при давлении 3,5 МПа.

Отсюда находим и подбираем холодильную машину, холодопроизводительность которой определим по формуле:

$$Q_o = G_{CO_2} \cdot (i_3 - i_4), \quad (7)$$

где

$G_{CO_2} = 114654 \text{ кг/ч} = 31,848 \text{ кг/с}$ – расход жидкого диоксида углерода через испаритель холодильной машины (максимальный) (см. пункт 9);

$i_3 = 200,5 \text{ кДж/кг}$ – энтальпия жидкого диоксида углерода при $p = 3,5$ МПа и $T = 0^\circ\text{C}$;

$i_4 = 134,5 \text{ кДж/кг}$ – энтальпия жидкого диоксида углерода при $p = 3,5$ МПа и $T = -30^\circ\text{C}$.

С учётом указанного

$$Q_o = 31,848 \cdot (200,5 - 134,5) = 2102 \text{ кВт.}$$

В соответствии с Приложение 5 подбираем аммиачный компрессорный агрегат на базе винтового компрессора фирмы HOWDEN (Шотландия) модель WRV321-165 (рис. 6), 2 шт.



Рисунок 6 - Внешний вид холодильной машины (модель WRV321)

Технические характеристики холодильной машины WRV321-165:

Хладагент – аммиак (NH_3 , R717).

Температура конденсации - $+35^\circ\text{C}$.

Температура кипения - -35°C .

Холодопроизводительность – 1210 кВт.

Потребляемая мощность – 227 кВт.

Количество - 2 шт.

Суммарная холодопроизводительность ХМ – 2420 кВт (требуемая максимальная - 2102 кВт).

Выбранная нами холодильная машина позволяет работать углекислотной установке вплоть до давления 1,2 МПа в резервуаре длительного хранения жидкого CO_2 .

Производительность углекислотной установки по жидкому низкотемпературному диоксиду углерода с учётом его переохлаждения составит 114 654 кг/ч.

Таким образом, производительность модернизированной углекислотной установки в течение 12 часов работы составит 1375,8 т, что позволит на 20% сократить время работы установки и увеличить его производительность на 22,7 т/ч. При этом потребление электроэнергии увеличится на 2%, т.е. на

454 кВт по сравнению с энергией потребляемой углекислотной установкой, а удельное энергопотребление на производство жидкого низкотемпературного диоксида углерода снизится на 35% (совместно с модернизацией блока осушки) до 0,2 кВт·ч/кг [55].

Одним из направлений снижения энергопотребления является применение теплоиспользующих холодильных машин. Это становится возможным благодаря тому, что на предприятии имеется большое количество водяного пара разных давлений, которое нуждается в утилизации. В связи с этим вместо компрессорной холодильной машины можно использовать абсорбционную водоаммиачную холодильную машину, что позволит снизить энергозатраты, добиться положительного эффекта от внедрения и утилизировать избыток водяного пара.

Максимальная холодопроизводительность АВХМ нами уже определена – 2102 кВт.

При найденной холодопроизводительности АВХМ определим требуемый расход пара поступающего в генератор АВХМ по формуле:

$$G_{B.П.} = \frac{Q_{h,ABXM}}{i_n - i_k}, \quad (8)$$

где

$$Q_{h,ABXM} = \frac{Q_{o,ABXM}}{\xi_h}, \quad (9)$$

где

ξ_h - тепловой коэффициент трансформации;

$$\xi_h = 0,779 + 0,0071 \cdot t_o - 0,0063 \cdot t_k, \quad (10)$$

где

$t_o = -35^\circ\text{C}$ – температура кипения аммиака;

$t_k = +35^\circ\text{C}$ – температура конденсации аммиака;

$$\xi_h = 0,779 + 0,0071 \cdot (-35) - 0,0063 \cdot 35 = 0,31;$$

$$Q_{h,ABXM} = 2102 / 0,31 = 6780 \text{ кВт};$$

$i_n = 2759,5 \text{ кДж/кг}$ – энтальпия водяного пара при давлении 0,32 МПа и температуре 150°C;

$i_k = 570,93 \text{ кДж/кг}$ – энтальпия конденсата водяного пара при условиях насыщенной жидкости;

$$G_{в.п.} = 6780 / (2759,5 - 570,93) = 11 \ 152 \text{ кг/ч.}$$

В результате получили следующие данные. Для переохлаждения 114 654 кг/ч жидкого диоксида углерода требуется АВХМ с холодопроизводительностью 2102 кВт. При этом расход водяного пара в генераторе АВХМ составляет 11 152 кг/ч. Потребляемая мощность – 20 кВт.

Рассмотрим возможность применения АВХМ для охлаждения, конденсации и переохлаждения диоксида углерода в установке по производству жидкого низкотемпературного CO_2 , т.е. для замены фреоновой компрессорной холодильной машины и дополнительной аммиачной холодильной машины, предлагаемой нами для переохлаждения жидкого CO_2 . При этом определим максимальное количество водяного пара, которое необходимо для работы АВХМ

Холодопроизводительность АВХМ определим по формуле

$$Q_o = G_{\text{CO}_2} \cdot (i_1 - i_2), \quad (11)$$

где

$$G_{\text{CO}_2} = 120000 \text{ кг/ч} = 33,33 \text{ кг/с} \text{ – расход газообразного } \text{CO}_2;$$

$i_1 = 491,6 \text{ кДж/кг}$ – энтальпия газообразного диоксида углерода при $p = 3,5 \text{ МПа}$ и $T = 44^\circ\text{C}$;

$i_2 = 134,5 \text{ кДж/кг}$ – энтальпия жидкого диоксида углерода при $p = 3,5 \text{ МПа}$ и $T = -30^\circ\text{C}$.

С учётом указанного

$$Q_o = 33,33 \cdot (491,6 - 134,5) = 11902 \text{ кВт.}$$

Расход водяного пара найдём в соответствии с уравнением (8) и (9)

$$Q_{h,ABXM} = 11902 / 0,31 = 38394 \text{ кВт};$$

$$G_{B.П.} = 38394 / (2759,5 - 570,93) = 63 \text{ 155 кг/ч.}$$

Таким образом, с целью снижения энергозатрат при производстве жидкого низкотемпературного диоксида углерода, которая заключается в замене компрессорной холодильной машины на абсорбционную водоаммиачную требуется наличие водяного пара низкого давления – Пар 4 в количестве 63 т/ч. Это позволит на 6 МВт снизить потребление электроэнергии или на 26% и достичь удельного энергопотребления углекислотной установки при выпуске жидкого низкотемпературного диоксида углерода на уровне 0,15 кВт·ч/кг.

3.4 Улучшение качества производимого диоксида углерода

Для улучшения качества производимого жидкого низкотемпературного диоксида углерода нами предлагается и рекомендуется:

1. Заменить существующий адсорбент КСКГ на цеолит марки NaX (точка росы осушаемого газа минус 80°C), производства «РеалСорб», г. Ярославль [47]. Это позволит, во-первых, увеличить адсорбционную способность цеолита по водяным парам, во-вторых, увеличить циклограмму работы блока осушки, в-третьих, для регенерации цеолита NaX можно использовать горячий CO₂ после первой ступени компримирования в углекислотном компрессоре, что позволит существующий расход регенерирующего и охлаждающего газа получать в виде низкотемпературной жидкости, в-четвёртых, цеолит NaX обладает прекрасными адсорбционными характеристиками по целому ряду других компонентов: метан, углеводороды, горючие компоненты, азот, кислород, аргон и др., что позволяет дополнительно производить очистку диоксида углерода от примесей, в-пятых, цеолит NaX обладает высокой механической прочностью и малой скоростью истирания, что значительно снижает попадание адсорбционной пыли в поток газообразного CO₂ на выходе из блока осушки.

2. После блока осушки целесообразно установить пылевой фильтр. Например, проходной съёмный Т-образный фильтр серии «TF» компании NUPRO обеспечивает удаление загрязнителей с размером частиц 0,5мкм. Таким образом в конденсатор CO₂ будет поступать осушенный и очищенный диоксид углерода высокой чистоты.

3. В качестве угольного и пылевого фильтра может выступать фильтрационная система CO₂ фирмы «АСКО» (рис.7).

4. Так как производство жидкого низкотемпературного диоксида углерода осуществляется по циклу среднего давления, то в качестве последней инстанции по очистке CO₂ перед его конденсацией могут выступать так называемые «сторожевые фильтры» (рис. 8).



Рисунок 7 - Система фильтрации CO₂ (Duplex)

Система фильтрации CO₂ (Duplex) производства фирмы «АСКО» используется для двухступенчатой фильтрации диоксида углерода. Присоединительные трубопроводы и корпус фильтров выполнены из нержавеющей стали. Первый фильтр или так называемый предварительный фильтр (первая ступень очистки) предназначен для удаления масла, воды и загрязняющих частиц размером 1 мкм. Он обеспечивает защиту второго – угольного фильтра. На рисунке 7 видно, что над первой ступенью фильтрации имеется индикатор, который показывает, когда должны быть заменены картриджи. Вто-

рая ступень фильтрации – активированный угольный фильтр предназначен для удаления других газов, содержащихся в CO₂, и удаляет следы запахов.



Рисунок 8 - Внешний вид сторожевого фильтра

Фирма «Юнион Инжиниринг» (Дания), традиционно специализирующаяся на оборудовании для CO₂, разработала целый ряд таких фильтров, рассчитанных на нижеследующие производительности по CO₂ (табл. 5).

Таблица 5 - Типразмерный ряд сторожевых фильтров

Тип (модель)	Производительность по CO ₂ , кг/ч
PFU 0300	300
PFU 0500	500
PFU 1000	1000
PFU 1500	1500
PFU 2000	2000

Примечание: Прочие производительности по индивидуальному заказу. Сроки исполнения - по требованию заказчика.

Сторожевой фильтр был задуман в качестве конечного страховочного модуля для удаления следов посторонних компонентов, которые могут присутствовать в двуокиси углерода.

Диоксид углерода подается на входной патрубок с байпасом, откуда направляется на фильтрующую колонку. После прохождения колонки газ очищается от возможных частиц фильтрующей набивки на специальном фильтре для удаления твердых частиц.

Угольная набивка фильтра представляет собой специально разработанную смесь, позволяющую удалять следы оксигенатов (спиртов, альдегидов, кетонов), углеводородов (бензины, масла), окислов азота и различных соединений серы [27].

Фильтр твердых частиц предназначен для полного удаления частиц размером более 1 микрона, обеспечивая тем самым полное отсутствие пыли в точке потребления. Срок службы фильтрующего материала – 6 месяцев нормальной работы, после чего он заменяется.

Фильтр поставляется полностью готовым к подключению, смонтированным на единой раме с полной внутренней обвязкой; для его монтажа на месте требуется стандартная фланцевая врезка в линию.

5. Для производства высокого качества жидкого диоксида углерода с чистотой 99,99...99,998% и более следует применять ректификационные системы очистки или так называемые очистительные колонки или системы очистки жидкого CO₂ (рис. 9).



Рисунок 9 - Внешний вид системы очистки CO₂ (PUR-A)

На рисунке 9 представлена систему очистки CO₂ (PUR-A), которую разработала фирма «Юнион Инжиниринг» для своих углекислотных станций.

Это позволило:

1. Повысить степень чистоты CO₂.
2. Не зависеть от чистоты исходного CO₂.
3. Достичь полной утилизации CO₂.

Установка системы очистки одновременно позволяет существенно увеличить выход CO₂.

Использование системы облагораживания CO₂ обеспечивает чистоту получаемого газа 99,99% при 95%-ой чистоте газа-сырца.

Принцип действия системы очистки заключается в следующем. Сухой CO₂, содержащий естественное количество инертных газов, направляется из осушителя системы рекуперации в змеевик куба-испарителя дистилляционной колонны. Внутренняя полость куба-испарителя заполнена жидким CO₂ высокой степени чистоты, который, получая теплоту от змеевика с жидким CO₂, испаряется и инициирует процесс очистки в дистилляционной колонне.

Таким образом, охлажденный в змеевике CO_2 попадает в нижнюю часть наклонного конденсатора CO_2 , где он смешивается с испаренным газом из дистилляционной колонны и сжижается на змеевике.

Под действием силы тяжести жидкий CO_2 накапливается в верхней части дистилляционной колонны, где он проходит сквозь набивку и счетчик потока с испаренным во внутренней полости куба паром. В процессе проникновения сквозь набивку колонны основная масса инертных газов отделяется от жидкого CO_2 и направляется в конденсатор, где сбрасывается в атмосферу в верхней части наклонного конденсатора. Будучи очищенным до крайне высокой степени чистоты жидкий CO_2 , проходя через набивку колонны, попадает во внутреннюю полость куба, откуда посредством силы тяжести или специального насоса направляется в емкость для хранения.

В процессе очистки в дистилляционной колонне поступающий газ очищается до степени 99,99% и только после этого попадает в емкость-накопитель.

На рисунке 10 изображена принципиальная схема очистительной системы жидкого диоксида углерода.

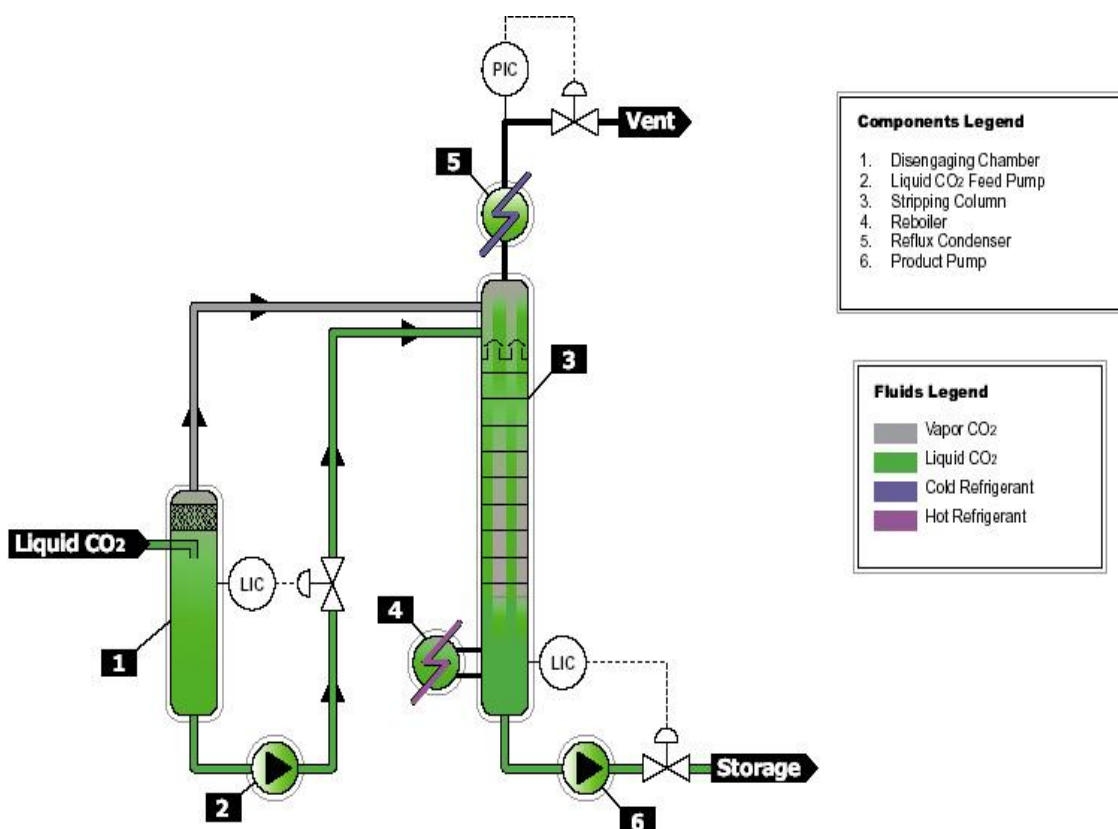


Рисунок 10 - Принципиальная схема очистительной системы жидкого диоксида углерода

Данная система очистки позволяет работать с чистотой исходного жидкого диоксида углерода 80%, доводя его до 99,9%. Если же на входе в систему чистота жидкого CO_2 составляет примерно 95%, то на выходе продуктовый жидкий диоксид углерода будет иметь чистоту 99,998%.

Отметим, что любой из мировых лидеров по производству оборудования для получения CO_2 способен поставить требуемое оборудование по условиям заказчика, начиная от системы осушки и очистки CO_2 и заканчивая целыми комплексами по его производству, включая всю сопроводительную техническую и нормативную документацию.

ГЛАВА 4. ЭФФЕКТИВНЫЕ УСТАНОВКИ ПОДАЧИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА ПРОИЗВОДСТВО КАРБАМИДА

Для компримирования и подачи газообразного диоксида углерода на производство карбамида используются энергоемкие компрессорные установки. Они создаются на базе поршневых или центробежных компрессоров, но могут быть комбинированными и использовать компрессоры разных типов, например, вначале для сжатия CO_2 от 0,1 МПа до 3 МПа — центробежный компрессор, а затем для окончательного сжатия от 3 МПа до 15 МПа — поршневой компрессор.

Недостатком таких установок являются высокие удельные затраты энергии на компримирование CO_2 . При его сжатии в одном компрессоре или группе компрессоров до 15 МПа эти затраты составляют 0,135-0,145 кВт·ч/кг CO_2 .

Как показывают расчеты более целесообразно для этих целей использовать компрессорно-насосные установки, в которых последовательно реализуются следующие процессы: компримирование газообразного диоксида углерода относительно низкого давления в центробежном компрессоре (3 МПа); конденсация CO_2 ; сжатие жидкого CO_2 в насосе до давления синтеза карбамида; газификация CO_2 с рекуперацией холода. При создании эффективных компрессорно-насосных установок, предназначенных для подачи диоксида углерода на производства карбамида, могут так же использоваться сторонние источники холода, например, холодильные машины и др.

Рассмотрим наиболее перспективные созданные нами новые схемы компрессорно-насосных установок, позволяющих осуществлять подачу диоксида углерода и аммиака с требуемыми параметрами на производства карбамида при малых удельных энергозатратах [29].

Отметим, что перед разработкой, изготовлением и внедрением новых технологических систем подачи CO_2 на производство карбамида, нами реко-

мендуется провести испытания подачи жидкого CO_2 на синтез карбамида. Это становится возможным за счёт внедрения мероприятий по увеличению производительности и снижению потерь в существующей углекислотной установке по жидкому низкотемпературному диоксиду углерода. При этом, сохранится существующая производительность по жидкому низкотемпературному диоксиду углерода, а прирост производительности можно будет направлять на производство карбамида.

4.1 Компрессорно-насосная установка для обеспечения диоксидом углерода высокого давления процесса производства карбамида

Рассмотрим возможность создания компрессорно-насосной углекислотной установки, в которой эффективно сочетается процесс получения жидкого CO_2 и подачи его с необходимым давлением (15 МПа) с помощью низкотемпературного насоса в агрегат синтеза карбамида.

В предлагаемой компрессорно-насосной установке газообразный CO_2 сжимается от 0,1 МПа и до относительно невысокого давления (всего до 3,0 МПа), затем охлаждается за счёт холода газификации сжатого до 15 МПа жидкого диоксида углерода, который перед этим конденсируется теплоиспользующей абсорбционной водоаммиачной холодильной машиной, использующей для производства холода теплоту компримирования CO_2 в центробежном компрессоре. Компрессорно-насосная установка характеризуется не только оптимальным построением её технологической схемы, но также применением для снижения удельных энергозатрат внутренних источников холода и тепла в виде потока холодного диоксида углерода, сжатого до давления 15 МПа, а также высокотемпературной части сжатого в центробежном компрессоре газообразного CO_2 .

Таким образом, в данной установке сжатие газообразного CO_2 производится в центробежном компрессоре с 0,1 МПа и до 3,0 МПа, а не до 15 МПа, как в существующих установках. Затем сжатый до этого давления (3,0 МПа) диоксид

углерода ожижается и переохлаждается за счёт холода кипящего аммиака, поступающего в конденсатор-испаритель из абсорбционной водоаммиачной холодильной машины. После этого жидкий диоксид углерода подаётся низкотемпературным насосом под давлением 15 МПа в агрегат синтеза карбамида.

Технологическая схема компрессорно-насосной установки для обеспечения диоксидом углерода высокого давления процесса производства карбамида изображена на рисунке 11.

Принцип действия установки заключается в следующем. Газообразный диоксид углерода подаётся при температуре 45°C в рекуперативный теплообменник 1, в котором он охлаждается до 24°C. Там из него конденсируется влага, отделяемая в сепараторе 2. После этого он компримируется в центробежном компрессоре 3 до давления 3 МПа и поступает с температурой 190-200°C в парогенератор 4, в котором охлаждается до 140-150°C, расходуя тепло на производство пара с температурой 120-130°C. Пар подаётся в теплоиспользующую абсорбционную водоаммиачную холодильную машину 6. Конденсат из холодильной машины возвращается в парогенератор 4 водяным насосом 5.

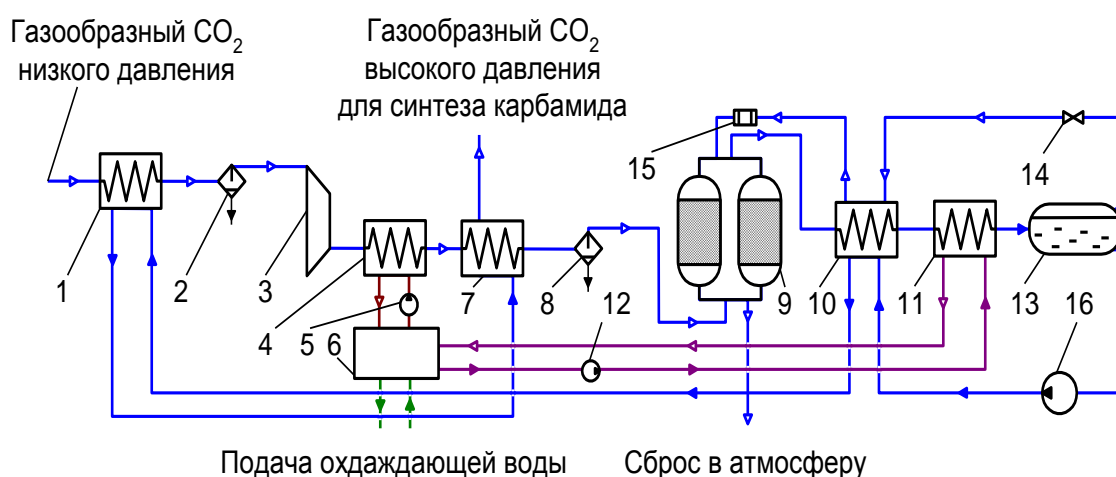


Рисунок 11 - Принципиальная схема компрессорно-насосной установки для обеспечения диоксидом углерода высокого давления процесса производства карбамида

Газообразный CO_2 затем охлаждается в рекуперативном теплообменнике 7 до 35°C . Сконденсированная влага отделяется в сепараторе 8. После этого газообразный диоксид углерода осушается в блоке осушки 9 и охлаждается в рекуперативном теплообменнике 10. Затем он конденсируется и переохлаждается за счёт холода кипящего аммиака в конденсаторе-испарителе 11, в который аммиак подаётся из абсорбционной водоаммиачной холодильной машины 6 аммиачным циркуляционным насосом 12. После этого CO_2 в виде переохлаждённой низкотемпературной жидкости поступает в накопительную ёмкость 13. Пары CO_2 и неконденсирующиеся газы из накопительной ёмкости 13 используются для осуществления процессов регенерации и охлаждения переключающихся адсорберов блока осушки 9. При этом они дросселируются до давления 0,6 МПа через вентиль 14 и последовательно проходят рекуперативный теплообменник 9 и электроподогреватель 15, который в режиме регенерации адсорбера блока осушки включён, а в режиме охлаждения его выключен [10]. После блока осушки 9 пары диоксида углерода и неконденсирующиеся примеси выбрасываются в атмосферу. Жидкий низкотемпературный диоксид углерода из накопительной ёмкости 13 компримируется насосом 16 до давления 15 МПа и, пройдя последовательно три рекуперативных теплообменника 10, 7 и 1, в последнем газифицируется и подаётся в колонну синтеза карбамида.

Компрессорно-насосная углекислотная установка для обеспечения диоксидом углерода высокого давления процесса производства карбамида по предложенной схеме имеет более низкие удельные энергозатраты на производство диоксида углерода высокого давления по сравнению с существующей системой компримирования, а также характеризуется высокой надёжностью.

Например, при компримировании диоксида углерода в количестве $28800 \text{ м}^3/\text{ч}$ в центробежном компрессоре до 15 МПа потребляемая электроэнергия компрессором составляет 7,2 МВт. Удельные затраты в такой установ-

ке на компримирование CO_2 до давления 15 МПа достигают 0,136 кВт·ч/кг. В предлагаемой компрессорно-насосной углекислотной установке суммарные расходы электроэнергии на компримировании CO_2 в количестве 28800 $\text{м}^3/\text{ч}$ в турбокомпрессоре до 3 МПа, его осушку и конденсацию в испарителе абсорбционной водоаммиачной холодильной машины и последующее его сжатия в насосе до 15 МПа, после чего он нагревается и газифицируется в рекуперативных теплообменниках и подаётся в колонну синтеза карбамида, составляют 5,5 МВт, из которых 5,35 МВт приходится на турбокомпрессор и 0,15 МВт на привод насоса и обеспечение работы абсорбционной водоаммиачной холодильной машины. Удельный расход электроэнергии на производство CO_2 с давлением 15 МПа будет равняться 0,104 кВт·ч/кг.

Таким образом, экономия электроэнергии на производство одного и того же количества CO_2 с давлением 15 МПа составит около 24 % или 1,7 МВт. При работе установки в непрерывном режиме можно сэкономить до 13,6 ГВт·ч электроэнергии в год.

4.2 Компрессорно-насосная установка ожижения диоксида углерода и подачи его с высоким давлением на производство карбамида

Перспективным является создание компрессорно-насосной углекислотной установки, в которой возможно эффективное сочетание процессов получения жидкого CO_2 и подачи его с необходимым давлением (15 МПа) с помощью низкотемпературного насоса в агрегат синтеза карбамида.

Для этого предлагается компрессорно-насосная установка, в которой газообразный CO_2 сжимается от 0,1 МПа и до относительно невысокого давления (всего до 3,0 МПа), затем конденсируется при температуре ниже температуры окружающей среды за счёт холода переохлаждённого жидкого аммиака, сжатого вначале до 1,5 МПа перед подачей его после окончательного сжатия с давлением 15 МПа в агрегат синтеза карбамида. Сконденсирован-

ный CO_2 при давлении 3,0 МПа подаётся низкотемпературным насосом под давлением 15 МПа в агрегат синтеза карбамида [33].

В компрессорно-насосной установке сжатие газообразного CO_2 производится в компрессоре с 0,1 МПа и до 3,0 МПа. Затем сжатый до этого давления диоксид углерода охлаждается за счёт холода переохлаждённого жидкого аммиака и низкотемпературным насосом подаётся под давлением 15 МПа в агрегат синтеза карбамида.

Принцип работы предлагаемой компрессорно-насосной установки заключается в следующем (рис. 12).

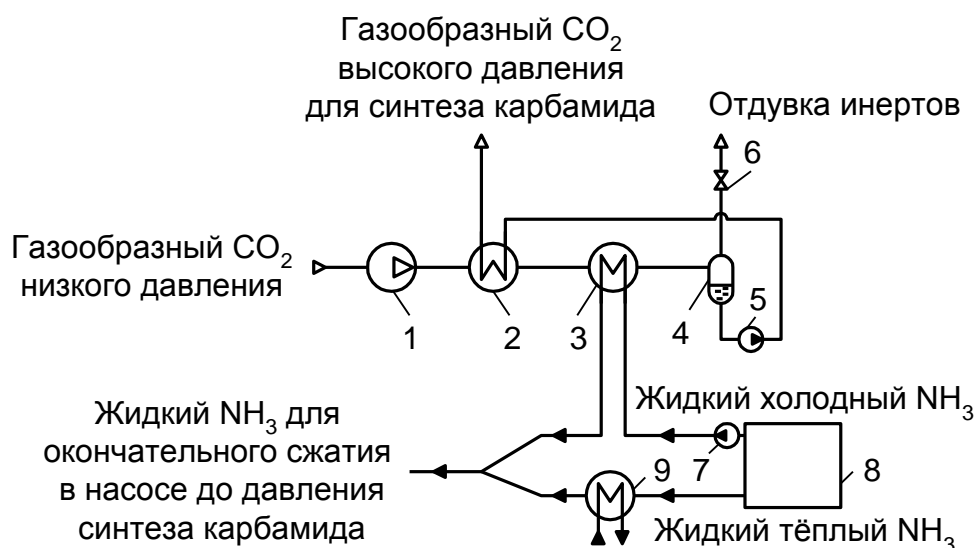


Рисунок 12 - Принципиальная схема компрессорно-насосной установки для ожижения диоксида углерода и подачи его с высоким давлением на производство карбамида

Газообразный диоксид углерода сжимается в компрессоре 1 до давления 3,0 МПа, охлаждается в рекуперативном теплообменнике 2, конденсируется и переохлаждается относительно своей равновесной температуры в конденсаторе 3 за счёт холода жидкого аммиака, сжатого в низкотемпературном насосе 7. После этого он поступает в сепаратор 4. Из сепаратора небольшое количество паров CO_2 и неконденсирующихся газов сбрасываются в атмосферу через вентиль 6. Жидкий CO_2 , отводимый из сепаратора, сжимается в низкотемпературном насосе 5 до давления 15 МПа, затем газифицируется в

рекуперативном теплообменнике 2 за счёт теплоты компримирования газообразного CO_2 в компрессоре 1 и далее подаётся на производство карбамида.

Жидкий холодный аммиак с температурой -30°C после сжатия до 1,5 МПа в насосе 7, входящем в состав аммиачной холодильной установки 8, нагревается в конденсаторе CO_2 3 до температуры -10°C . Жидкий тёплый аммиак с температурой 49°C , поступающий из конденсатора аммиачной холодильной установки 8 охлаждается в водяном теплообменнике 9, после которого смешивается с жидким холодным аммиаком, имеющим температуру -10°C , и подаётся на сжатие в аммиачный насос высокого давления карбамидного производства.

Таким образом осуществляется компримирование газообразного CO_2 до давления 3 МПа, его конденсация за счёт холода жидкого аммиака, который при этом нагревается от -30°C до -10°C при давлении 1,5 МПа и далее смешивается с жидким тёплым аммиаком, предварительно охлаждённым от 49°C до 36°C при таком же давлении 1,5 МПа. В результате температура смешения холодного и тёплого жидкого аммиака составляет $15\dots 20^\circ\text{C}$. Жидкий аммиак после смешения при температуре $15\dots 20^\circ\text{C}$ и с давлением 1,5 МПа подаётся в агрегат синтеза карбамида, в котором окончательно сжимается насосом до давления 15 МПа. Полученный жидкий CO_2 переохлаждается на несколько градусов относительно равновесной температуры конденсации за счёт холода аммиака для предотвращения кавитации в насосе 5. Затем жидкий CO_2 сжимается в насосе 5 до давления 15 МПа и через рекуперативный теплообменник 2 также подаётся в агрегат синтеза карбамида.

Предлагаемая схема компримирования CO_2 обладает следующими преимуществами:

Во-первых, газообразный CO_2 сжимается только до 3 МПа в компрессоре (поршневом, винтовом или центробежном). Во-вторых, конденсация CO_2 осуществляется за счёт полезного использования холода переохлаждённого жидкого аммиака, подаваемого на производство карбамида, т.е. без энергоза-

трат на производство холода. В-третьих, после конденсации CO_2 из сепаратора удаляются в атмосферу неконденсирующиеся газы (инертные). Это способствует получению чистого CO_2 без примесей и снижению работы сжатия. В-четвёртых, дальнейшее сжатие жидкого CO_2 осуществляется в насосе до давления синтеза карбамида. Работа сжатия насоса более, чем на порядок, ниже работы сжатия компрессора от 3 МПа до 15 МПа. В-пятых, снижается на 50% расход воды на охлаждение углекислотного компрессора.

Указанная компрессорно-насосная установка, создаваемая на базе агрегатов синтеза аммиака и карбамида, позволяет при нагреве холодного аммиака от -30°C до -10°C при давлении 1,5 МПа в количестве 14 т/ч произвести 5,5 т/ч жидкого диоксида углерода с давлением 15 МПа, что соответствует объёмному расходу $3000 \text{ м}^3/\text{ч}$. Удельный расход электроэнергии на ожижение и компримирование CO_2 до давления 15,0 МПа составляет 0,103 кВт·ч/кг, что оказывается ниже затрат энергии в существующей системе компримирования.

4.3 Компрессорно-насосная установка ожижения диоксида углерода и подачи его под высоким давлением в агрегат синтеза карбамида

Для подачи диоксида углерода с требуемым давлением в агрегат синтеза карбамида также может использоваться компрессорно-насосная установка в которой газообразный CO_2 сжимается в компрессоре от 0,1 МПа и до относительно низкого давления 1,5 МПа, ожижается за счёт холода кипящего аммиака, подаваемого из компрессорной аммиачной холодильной машины. Ожиженный таким образом CO_2 сжимается в низкотемпературном насосе от 1,5 МПа до давления 15 МПа и подаётся в агрегат синтеза карбамида. Для повышения эффективности компрессорной аммиачной холодильной машины жидкий аммиак после её конденсатора переохлаждается перед дросселированием за счёт холода переохлаждённого жидкого аммиака, сжатого вначале до

1,5 МПа перед подачей его после окончательного сжатия до давления 15 МПа в агрегат синтеза карбамида.

В данной компрессорно-насосной установке, как и в предыдущем варианте, сжатие газообразного CO_2 производится в углекислотном компрессоре с 0,1 МПа и до 1,5 МПа. Кроме этого в предлагаемой установке эффективно используется холод переохлаждённого жидкого аммиака для снижения энергозатрат в компрессорной аммиачной холодильной машине.

Принцип действия предлагаемой компрессорно-насосной установки заключается в следующем (рис. 13). Газообразный CO_2 сжимается в компрессоре 1 до 1,5 МПа, охлаждается в рекуперативном теплообменнике 2 за счёт холода газификации CO_2 высокого давления и ожижается в пластинчато-ребристом компактном конденсаторе-испарителе 3 с использованием холода кипящего жидкого аммиака, поступающего из компрессорной аммиачной холодильной машины. Переохлаждение жидкого аммиака перед дросселем в этой машине осуществляется за счёт холода жидкого холодного аммиака, подаваемого насосом 11 из аммиачного агрегата 13 с предварительным сжатием его до 1,5 МПа перед подачей на производство карбамида. Количество холода, отведённое от холодного жидкого аммиака, компенсируется охлаждением тёплого аммиака оборотной водой в водяном холодильнике 12 с целью обеспечения постоянной температуры смешения холодного и тёплого аммиака, идущего на производство карбамида [43].

Жидкий переохлаждённый диоксид углерода после конденсатора-испарителя 3 поступает в сепаратор 4. Из сепаратора небольшое количество паров CO_2 и неконденсирующихся газов сбрасываются в атмосферу через вентиль 6.

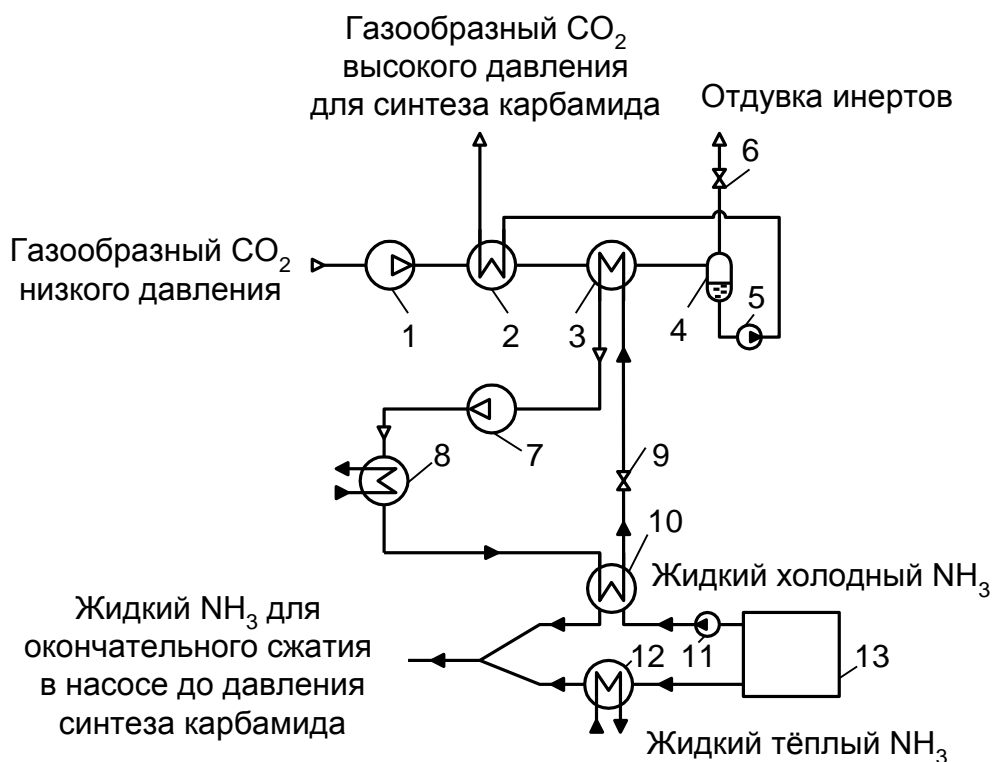


Рисунок 13 - Принципиальная схема компрессорно-насосной установки для ожижения диоксида углерода и подачи его под высоким давлением на производство карбамида

Жидкий CO_2 сжимается насосом 5 и газифицируется в рекуперативном теплообменнике 2 за счёт теплоты компримирования газообразного CO_2 в компрессоре 1. Далее в газообразном виде CO_2 при давлении 15 МПа подаётся на производство карбамида.

Компрессорная аммиачная холодильная машина работает по простому циклу с переохлаждением жидкого аммиака перед дросселированием в конденсатор-испаритель 3 [11]. В ней газообразный аммиак при температуре -30°C поступает на всасывание в компрессор 7, в котором сжимается до давления, соответствующего температуре конденсации $+30^\circ\text{C}$. Конденсация аммиака осуществляется в конденсаторе 8 при помощи оборотной воды. После конденсатора аммиака жидкий аммиак переохлаждается в переохладителе 10 за счёт холода, подведённого от жидкого холодного аммиака, идущего на производство карбамида. В результате такого переохлаждения жидкого аммиака перед дросселированием в дросселе 9 холодопроизводительность ком-

прессорной аммиачной холодильной машины увеличивается на 25%. Это способствует большему выходу жидкого CO_2 из конденсатора-испарителя 3.

Подогретый жидкий холодный аммиак после переохладителя 10 смешивается с жидким тёплым аммиаком, который предварительно охлаждается водой в водяном теплообменнике 12 до температуры, при которой обеспечивается постоянная температура смешения этих потоков, соответствующая $15 \dots 20^\circ\text{C}$. Далее жидкий аммиак направляется в карбамидное производство для последующего его компримирования в насосе до давления 15 МПа [16].

При охлаждении жидкого холодного аммиака от -30°C до $+10^\circ\text{C}$ в количестве 19 т/ч в переохладителе аммиачной холодильной машины, которая в свою очередь вырабатывает около 5 МВт холода на уровне температуры кипения аммиака -30°C , можно сконденсировать CO_2 в количестве 60 т/ч при давлении 1,5 МПа. После этого его можно сжать до давления 15 МПа в насосе, потребляя при этом суммарно около 4 МВт электроэнергии. Удельный расход электроэнергии составит 0,07 кВт·ч/кг, что позволит снизить расход электроэнергии на ожижение и компримирование CO_2 в низкотемпературном насосе до высокого давления 15 МПа на 40%.

4.4 Компрессорно-насосная установка ожижения диоксида углерода и подачи его вместе с аммиаком на производство карбамида

Сжатие и подача диоксида углерода и аммиака на производство карбамида может осуществляться совместно. Для этого предлагается компрессорно-насосная установка, в которой газообразный CO_2 сжимается от 0,1 МПа до 3,0 МПа, затем конденсируется и переохлаждается за счёт холода сжатого до 15 МПа низкотемпературного жидкого диоксида углерода и сжатого до 1,5 МПа жидкого переохлаждённого аммиака. Этот диоксид углерода постоянно накапливается в изотермической ёмкости, откуда насосом направляется в агрегат синтеза карбамида.

Принцип действия предлагаемой компрессорно-насосной установки, предназначенной для ожижения диоксида углерода и подачи его вместе с аммиаком на производство карбамида, заключается в следующем (рис. 14).

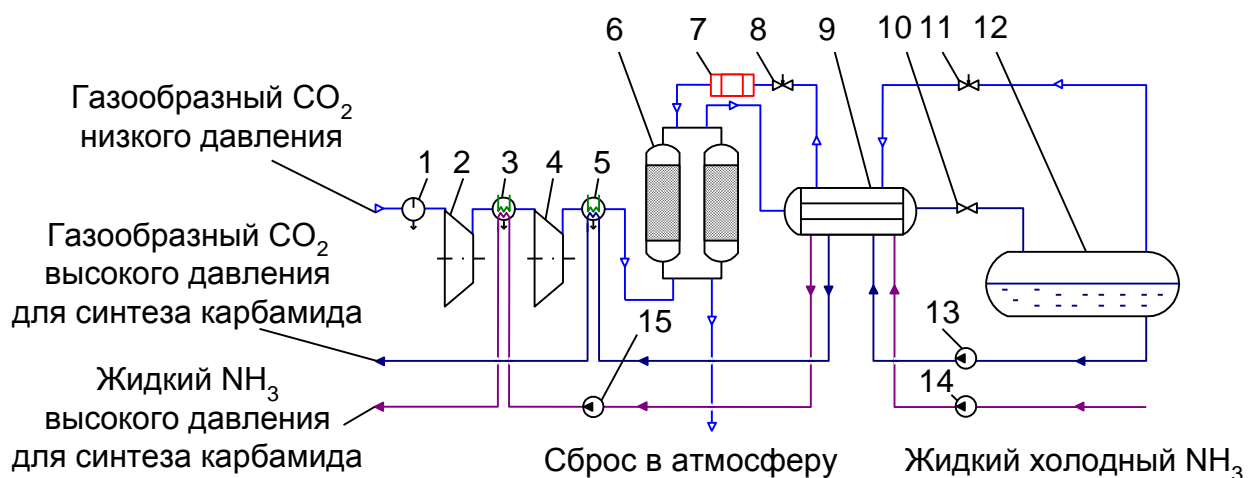


Рисунок 14 - Принципиальная схема компрессорно-насосной установки ожижения диоксида углерода и подачи его вместе с аммиаком на производство карбамида

Газообразный диоксид углерода проходит влагоотделитель 1 и подаётся в компрессор, в котором он последовательно сжимается в первой 2 и второй 4 ступенях до давления 3 МПа и охлаждается в холодильниках-влагоотделителях 3 и 5. Далее поток CO_2 направляется в блок осушки 6 и в конденсатор-переохладитель 9, после которого жидкий диоксид углерода сливается в изотермическую ёмкость 12 через вентиль 10.

Неконденсирующиеся газы и в небольшом количестве пары CO_2 из верхней части изотермической ёмкости 12 дросселируются в конденсатор-переохладитель 9 до давления 0,6 МПа и далее поступают на регенерацию блока осушки 6 через дроссельный вентиль 8 и электроподогреватель 7 при давлении 0,11 МПа. Затем они сбрасываются в атмосферу.

Жидкий переохлаждённый диоксид углерода из нижней части изотермической ёмкости 12 сжимается низкотемпературным насосом 13 до давления 15 МПа, что соответствует давлению синтеза карбамида и подаётся в

конденсатор-переохладитель 9, в котором подогревается, и далее в холодильник-влагоотделитель 5, после которого направляется в установку по производству карбамида.

Жидкий холодный аммиак из трубопровода при температуре $-27\dots-30^{\circ}\text{C}$, сжатый в аммиачном насосе низкого давления 14 до 1,5 МПа, подогревается в конденсаторе-переохладителе 9, в котором конденсирует и переохлаждает жидкий диоксид углерода перед накоплением его в изотермической ёмкости 12, сжимается насосом высокого давления 15 до давления 15 МПа, подогревается в холодильнике-влагоотделителе 3 и подаётся в установку синтеза карбамида.

Описанная выше компрессорно-насосная установка, создаваемая на базе агрегатов синтеза аммиака и карбамида, позволяет при нагреве холодного аммиака от -30°C до -10°C при давлении 1,5 МПа в количестве 14 т/ч произвести 5,5 т/ч жидкого диоксида углерода с давлением 15 МПа, что соответствует объёмному расходу $3000 \text{ м}^3/\text{ч}$. Удельный расход электроэнергии на ожижение и компримирование CO_2 до давления 15,0 МПа составляет 0,1 кВт·ч/кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основываясь на результатах комплексного анализа наиболее важных показателей применяемого оборудования и технологических процессов, реализуемых на производствах ОАО «Тольяттиазот», а так же проведенных патентных исследования и рассмотрении перспективных разработок ведущих мировых фирм-производителей соответствующих установок и оборудования, можно сделать следующие выводы.

Целесообразно проводить модернизацию углекислотной установки на ОАО «Тольяттиазот», направленную, на снижение удельных энергозатрат при производстве жидкого низкотемпературного диоксида углерода. О необходимости этого свидетельствуют большие потери продуктового жидкого CO_2 и соответственно перерасход электрической энергии. Это снижает конкурентоспособность производимого жидкого низкотемпературного диоксида углерода.

В связи с этим по итогам работы предлагается следующее:

1. Изготовить и установить новый двухадсорберный блок осушки. В качестве адсорбента применить цеолит марки NaX. Количество цеолита загружаемого в один адсорбер должно быть не менее $1,5 \text{ м}^3$. Это позволит обеспечивать требуемую точку росы -60°C осушаемого газообразного CO_2 при его производительность – 120 т/ч (вместо 60 т/ч) и сохранении циклограммы работы (время адсорбции – 12 часов).

2. Использовать в качестве регенерирующего потока – газообразный CO_2 после первой ступени компримирования, а в качестве охлаждающего потока – неконденсирующиеся газы. Это позволяет снизить расход топливного газа в огневом подогревателе блока осушки и уменьшить время охлаждения адсорбера. При этом расход регенерирующего и охлаждающего газов уменьшится в 5 раз и составит $1300 \text{ нм}^3/\text{ч}$ вместо $7500 \text{ нм}^3/\text{ч}$.

3. Благодаря увеличению пропускной способности блока осушки по газообразному CO_2 практически отсутствует значительный по расходу (до 70%) циркулирующий поток газообразного CO_2 в турбокомпрессоре, что приводит к снижению удельных энергозатрат на производство жидкого диоксида углерода в 2 раза, т.е. с 0,5..0,35 кВт·ч/кг до 0,2 кВт·ч/кг.

4. Для снижения потерь жидкого низкотемпературного диоксида углерода предлагается установить переохладитель жидкого CO_2 перед дросселированием его в изотермические ёмкости, а хранение жидкой углекислоты осуществлять при давлении 1,5...1,7 МПа. Переохлаждение осуществлять при помощи дополнительной холодильной машины. В результате энергопотребление увеличится на 2-3%, что приведёт к росту производительности по жидкому низкотемпературному диоксиду углерода на 20% и снизит удельные энергозатраты на его производство до 0,18 кВт·ч/кг. Это даст экономию продуктового жидкого низкотемпературного диоксида углерода в количестве 500...1500 т в месяц в зависимости от времени года работы установки.

Перспективным считаем внедрение разработок, направленных на создание принципиально новых компрессорно-насосных установок подачи диоксида углерода под высоким давлением на синтез карбамида. Данные разработки выполнены нами на уровне изобретений.

Таким образом, использование и внедрение разработанных предложений на ОАО «Тольяттиазот» позволит повысить эффективность производства жидкого низкотемпературного и технико-экономические показатели предприятия в целом.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. International patent WO 02/068084 A1. Improved hydrogen and carbon dioxide coproduction / Reddy S.
2. International patent WO 03/011757 A1. Apparatus for preparing pure carbon dioxide (CO₂) from a gaseous carbon dioxide containing product / Martynowicz E., Heijer D., Holtermans M.
3. International patent WO 03/033114 A1. Central carbon dioxide purifier / Billingham J.F., Howard H.E., Hershey K.
4. International patent WO 03/035221 A1. Process for producing liquid carbon dioxide from combustion gas at normal pressure / M. Nurmia.
5. International patent WO 03/062816 A1. Method for analyzing impurities in carbon dioxide / Johnson M.C., Heim C.J., Billingham J.F., Malczewski M.L.
6. International patent WO 2005/075882 A1. Station for filling liquid carbon dioxide to a mobile tank / Kempen C.
7. International patent WO 2005/087349 A1. Method for the removal of carbon dioxide from gas flows with low carbon dioxide partial pressure / Asprion N., Claessen M., Lichtfers U.
8. International patent WO 2005/105669 A1. Method for liquefying solid carbon dioxide / Minkkinen A., Odru P.
9. International patent WO 2006/008482 A1. Process and apparatus for the liquefaction of carbon dioxide / A. Aspelund, H. Krogstad, T.E. Sandik.
10. International patent WO 2006/054008 A1. Method and installation for combined production of hydrogen and carbon dioxide / Gauthier P-R., Polster B., Marty P.
11. International patent WO 2006/097703 A1. A process for the production of hydrogen with co-production and capture of carbon dioxide / Weedon G.G., Torgersen B.

12. International patent WO 2007/068695 A1. Process for the recovery of carbon dioxide / Lichtfers U., Asprien N., Claessen M. and others.
13. International patent WO 2007/092151 A2. "On-site" carbon dioxide generator / Maget H.J.
14. International patent WO 2007/123673 A1. Carbon dioxide and hydrogen production method from synthesis gas / Howard H.E., Shah M.M., Billingham J.F.
15. International patent WO 2007/126972 A2. Carbon dioxide purification method / M.M. Shah, H.E. Howard.
16. International patent WO 94/05960. Method and apparatus for producing liquid carbon dioxide / R. Callahan.¹⁾
17. International patent WO 99/35455 A1. Autorefrigeration of carbon dioxide / Reddy Satish.
18. International patent WO 99/51325. Membrane process for producing carbon dioxide / P. Daus, C. Pauley, J. Koenst, F. Coan.
19. United States Patent №4,498,303. Carbon dioxide liquefaction system / Albert N. Heichberger.
20. United States Patent №4,639,262. Method and apparatus for carbon dioxide liquefaction and evaporation / Albert N. Heichberger.
21. United States Patent №5,747,042. Method for producing carbon dioxide, fungicidal compounds and thermal energy / Choquet C.
22. United States Patent №5,858,068 A. Purification of carbon dioxide / James R. Lansbarkis, Jon S. Gingrich.
23. United States Patent №US 6,511,528 B1. Purification of carbon dioxide / James R. Lansbarkis, Jon S. Gingrich.
24. Алексеев, В.И., Винокурова, Е.А., Пугачев, Е.А. Проектирование сооружений переработки и утилизации осадков сточных вод с использованием элементов компьютерных информационных технологий: Учеб. пособие. – М.: Изд-во «АСВ», 2003.

25. Афанасьев, С.В. Без новаций жить нельзя / Пятилетки Махлая. — С. 58 – 59.
26. Большаков, Н.Ю. Биологические методы очистки сточных вод от органических веществ и биогенных элементов // Экология производства . 2014. №5. с.52-56;
27. Бутина, Н.М., Широкова Г.С. Эффективное использование аминных растворов — ключ к рентабельности производства // Химическая промышленность. — 2006. — №8. — С. 17-19.
28. Василенко, Л.В., Никифоров А.Ф., Лобухина Т.В. 2009 г. Методы очистки промышленных сточных вод.;
29. Ветошкин, А.Г. Процессы инженерной защиты окружающей среды (теоретические основы): Учеб. пособие. - Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2005
30. Вишневский, С.А. Процессы и аппараты химической технологии. Явления переноса, макрокинетика, подобие, моделирование, проектирование. В 5 т. Т.2. Механические и гидромеханические процессы / Под ред. А.М. Кутепова. – М.: Логос, 2001
31. Гелетуха, Г.Г. Возможности получения дополнительных средств на реализацию энергоэффективных проектов через механизм совместного осуществления Киотского протокола / Гелетуха Г.Г., Матвеев Ю.Б. Филоненко А.В. и др. // Компрессорное и энергетическое машиностроение. — №3(5). — 2006. — С. 60 – 64.
32. Гриценко, В.И. Положительное решение по заявке на изобретение РФ №2004115034. Способ получения жидкого диоксида углерода и устройство для его осуществления (варианты) / В.И. Гриценко, Ю.Д. Терентьев, А.В. Громов, Л.В. Попов и др.
33. Дуров, Б.С. Флотационная очистка сточных вод. – М.: Новые технологии., 2003.

34. Дымов, И.С. Скиммеры: современное решение для очистки вод от нефтепродуктов. //Экология производства . 2014. №5.с.52-56;
35. Дымов, И.С. Скиммеры: экологическое решение для очистки вод от нефтепродуктов //Экология производства . 2014. №9. с.;
36. Иванов, Л.Р. Проектирование сооружений для очистки сточных вод (Справочное пособие к СНиП 2.04.03-85)// официальное издание, М.: Стройиздат, 1990.;
37. Исаева, А.В. Удаление механических примесей //Экология производства . 2014. №11. 2014. с.59-60;
38. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
39. Котлер, В.Р. Оксиды азота в дымовых газах котлов. - М.: Энергоатомиздат,1987. -144 с.
40. Кривошеин, Д.А. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков: Учеб. пос. / Д.А.Кривошеин, П.П.Кукин, В.Л.Лапин. – М.: Высшая школа, 2003.
41. Кривошеин, Д.А. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков: Учеб. пос. / Д.А.Кривошеин, П.П.Кукин, В.Л.Лапин. – М.: Высшая школа, 2003.
42. Ксенофонтов, Б.С. Козодаев, А.С. Таранов, Р.А. Виноградов, М.С. Петрова, Е.В. Воропаева А.А. Использование флотоотстойников для очистки сточных вод //Экология производства . 2014. №7. с.;
43. Ксенофонтов, Б.С. Флотационная очистка сточных вод. – М.: Новые технологии., 2003.
44. Кутёпов, А.М. Бондарёва, М.Г., Беренгартен, А.А. Общая химическая технология, Москва "Высшая школа", 1990г
45. Маринин, Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

46. Мухлёнов, И.П. Общая химическая технология. Том 2 - Важнейшие химические производства
47. Новошеев, Д.А. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков: Учеб. пос. / Д.А.Кривошеин, П.П.Кукин, В.Л.Лапин. – М.: Высшая школа, 2003.
48. Панин, И.Н. Рузаев, В.И. Сухотерин, Л.Я. Калмыков, А.А. Оптимизация работы очистных сооружений канализации //Экология производства . 2013. №5.с.71-74;
49. Панова, И.М. Нойберт И. Биологическая очистка по технологии SBR //Экология производства . 2014. №6.с.58-62;
50. Пат. № 4515605 Российская Федерация С1 6 В 01 D 53/56 ,1997 Салова Т.Ю., Николаенко А.В. Способ очистки газов от оксидов азота.
51. Пат. №2055017 Российская Федерация. Способ получения диоксида углерода / Кузнецов А.С., Куницкий В.Я.
52. Пат. №2155708 Российская Федерация. Состав и способ получения диоксида углерода / Георгиевский С.С., Коваль А.И, Тумановский А.А. и др.
53. Пат. №2167814 Российская Федерация. Способ доочистки двуокиси углерода от низкокипящих примесей / Мельников В.Э., Акулов Л.А..
54. Пат. №2175949 Российская Федерация. Способ очистки диоксида углерода от низкокипящих примесей / Мельников В.Э., Акулов Л.А., Борзенко Е.И.
55. Пат. №2206375 Российская Федерация. Способ получения газобразной товарной двуокиси углерода / Айдинов А.М., Бидаш С.А.
56. Пат. №2236373 Российская Федерация. Способ получения жидкого диоксида углерода из газов спиртового брожения / Харин В.М., Семенихин О.А.

57. Пат. №2237615 Российская Федерация. Способ получения жидкого низкотемпературного диоксида углерода / В.М. Харин, Г.В. Агафонов, Д.А. Горьковенко.

58. Пат. №2252063 Российская Федерация. Способ очистки газовых смесей от диоксида углерода (варианты) и устройство для очистки газовых смесей от диоксида углерода (варианты) / Г.П. Бадалян, И.Д. Гридин, Р.И. Гридин, В.И. Еремин и др.

59. Пат. №2279019 Российская Федерация. Устройство для охлаждения сжиженного газа / В.М. Харин, Д.А. Горьковенко.

60. Пат. №27876 Российская Федерация. Способ содержания редкой и газоподобной углекислоты с дымовых газов / Шуваев Л.В., Лавренко О.М.

61. Пат. №75646 Российская Федерация. Способ разделения выходного газа / Филиппи Е. Зарди Ф.

62. Пат. №81912 Российская Федерация. Установка для каталитического очищения диоксида углерода / Барабаш И.И.

63. Плаксин, Л.Л. Положительное решение по заявке на изобретение РФ №2006128642. Способ производства диоксида углерода / Борискин В.В., Данилов К.Л., Плаксин Л.Л. и др.

64. Повтарев, И.А., Блиничев, В.Н., Чагин, О.В. Абсорбция CO_2 растворами диэтанолamina в колонном аппарате с высокоэффективной пакетной вихревой насадкой // Химическая промышленность. — 2008. — №1. — С. 15-16.

65. Рабинович, В.А., Хавин, З.Я. Краткий химический справочник. 4-е. изд.// СПб: Химия, 1994.

66. Родионов, А.И. Оборудование, сооружения, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов / А.И.Родионов, Ю.П.Кузнецов, В.В.Зенков, Г.С.Соловьев. — М.: Химия, 1985

67. Розонов, П.П. Водоочистка с экономической выгодой // Экология производства . №8. 2014.с.;
68. Сайкий, Н.А. Современные способы очистки газов от сероводорода и диоксида углерода // Химическая промышленность. — 2002. — №5. — С. 1-10.
69. СНиП 2.04.02-84* Водоснабжение. Наружные сети и сооружения (с Изменением N 1). // официальное издание, М.: ФГУП ЦПП, 2004;
70. Субботин, В.Р. Оксиды азота в дымовых газах котлов. - М.: Энергоатомиздат, 1987. -144 с.
71. Тимонин, А.С. Инженерно-экологический справочник. В 3-х т. Т.2. - Калуга: Изд-во Н.Бочкаревой, 2003.
72. Харин, Г.В. Положительное решение по заявке на изобретение РФ №2003115715. Способ получения жидкого низкотемпературного диоксида углерода / В.М. Харин, Г.В. Агафонов, Д.А. Горьковенко.
73. Цветкова, И.П. Общая химическая технология. Том 2 - Важнейшие химические производства
74. Чернов, Д.А. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков: Учеб. пос. / Д.А.Кривошеин, П.П.Кукин, В.Л.Лапин. – М.: Высшая школа, 2003.
75. Чухлин, А.В. Удаление механических примесей // Экология производства . 2014. №11. 2014. с.59-60;
76. Широкова, Г.С., Ермаков, А.В. Очистка газов аминами // Химическая промышленность. — 2006. — №1. — С. 26-27.
77. Яковлев, С.В. Водоотведение и очистка сточных вод / Яковлев С.В., Воронов Ю.В. - М.: Изд-во АСВ, 2002

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ПАТЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель настоящего патентного исследования заключается в анализе имеющихся изобретений, относящихся к способам и устройствам производства жидкого и газообразного диоксида углерода, сопутствующим технологическим процессам и оборудованию.

Остановимся на наиболее перспективных технических решениях, позволяющих повысить производительность, энергетическую эффективность и качество диоксида углерода, производимого на ОАО «Тольяттиазот».

При производстве аммиака выделяется значительное количество диоксида углерода, которое может быть использовано в процессах синтеза карбамида и метанола, а также производстве товарного жидкого низкотемпературного диоксида углерода. Анализ показывает, что даже при условии организации совместного производства аммиака и карбамида, образуется значительное количество бросового диоксида углерода. Для повышения экономической эффективности синтеза аммиака целесообразно предусматривать очистку и сжижение диоксида углерода с целью получения дополнительного товарного продукта.

В патентах [1-4] предлагаются способы получения жидкого низкотемпературного диоксида углерода. Во всех случаях предусматривается сжатие в компрессоре высокого давления (до 7,5 МПа) исходного газа, его межступенчатое охлаждение, конденсация, дросселирование с возвратом паров на всасывание компрессора или в его вторую ступень. Отличительными особенностями предложенных способов являются использование дополнительных фильтров [1], вихревых разделителей со сбросом паровой фазы в атмосферу [2], что позволяет повысить чистоту конечного продукта; дросселей и детандеров [3] для снижения удельного энергопотребления при сжижении диоксида углерода.

В патенте [4] предложен способ и устройство для очистки газовых смесей от диоксида углерода посредством его абсорбции водными растворами аминов с возможностью выдачи его в виде товарного продукта. Основной целью данного изобретения является упрощение конструкции такой установки за счет совмещения функций нагревателя (кипятильника) регенератора с собственно регенератором (массообменным аппаратом), снижение общего избыточного давления процесса и парциального давления диоксида углерода за счет изменения конфигурации потоков, уменьшение удельных затрат на очистку газа от диоксида углерода за счет уменьшения теплорассеивающих поверхностей.

Выделение диоксида углерода из газовой смеси путем ее компримирования до давления 1,5 МПа (3,0 МПа, 6,0 МПа) с последующим охлаждением за счет теплообмена с обратным потоком (обедненным по CO_2) и расширением в детандере с производством внешней работы и последующей сепарацией жидкого CO_2 предлагается в патенте [5]. После чего жидкий низкотемпературный диоксид углерода подается потребителю, а при необходимости предварительно очищается в специальной установке.

Способ производства диоксида углерода из продуктов сжигания углеводородного топлива, включающий детандирование предварительно сжатого дымового газа, описывается в патенте [6]. В предлагаемом способе производства диоксида углерода дымовой газ перед его расширением в детандере осушается и охлаждается, в том числе за счет рекуперативного теплообмена с обратным отбросным потоком. После расширения происходит сепарация из охлажденного потока газа низкого давления твердой фазы диоксида углерода. При этом процесс сепарации твердой фазы диоксида углерода сопровождается дополнительным его охлаждением. В качестве варианта источника холода для охлаждения сепаратора твердого CO_2 предлагается использовать холод газификации сжиженного природного газа.

В патенте [7] предложен способ и установка для производства газообразного диоксида углерода из дымовых газов. Способ включает очистку дымовых газов от двуокиси серы, адсорбцию диоксида углерода, его десорбцию, осушку силикагелем и очистку, а также регенерацию сорбентов. Десорбцию CO_2 проводят путем нагрева сорбента — цеолита дымовыми газами до температуры десорбции, а побочный продукт — осушенный азотный газ получают во время адсорбции CO_2 , для чего осушку дымовых газов и их очистку от двуокиси серы проводят перед адсорбцией CO_2 , причем одновременно. Кроме того, цеолиты перед нагревом во время их регенерации продувают продуктовым диоксидом углерода при температуре окружающей среды до полного удаления не адсорбирующихся примесей. Регенерацию силикагеля выполняют путем продувки полученным во время адсорбции осушенным азотным газом. Авторы отмечают, что внедрение предложенного способа позволит сократить энергозатраты и себестоимость получения газообразного диоксида углерода.

Сущность изобретения, описанного в патенте [8], заключается в получении диоксида углерода способом, включающим термическую обработку насыщенного диоксидом углерода раствора алканоламина, содержащего горючие газы, в регенераторе, отгонку примесей из верхней зоны регенератора путем их продувки десорбирующей смесью, содержащей углекислоту и водяной пар при температуре до 110°C , и отвод целевого продукта из нижней зоны регенератора ниже точки ввода раствора алканоламина, в котором расход десорбирующей смеси в верхней зоне регенератора определяют по формуле:

$$Q_{B.з.} = K \cdot Q_{\text{CO}_2} + (c_p - c_p) \cdot n,$$

где $Q_{B.з.}$ — расход десорбирующей смеси в верхней зоне регенератора, г/моль CO_2 ; K — коэффициент, равный $0,05 \dots 0,2$; Q_{CO_2} — общий расход десорбирующей смеси в регенераторе, г/моль CO_2 ; c_p — фактическая степень карбонизации раствора алканоламина при рабочих давлении и температуре, г/моль

CO_2 на моль амина; c_p — равновесная степень карбонизации раствора алкалоламина при рабочих давлении и температуре, г/моль CO_2 на моль амина; n — концентрация амина в растворе, моль.

В патентах [9, 10] описаны способы извлечения и выдачи в качестве продукта диоксида углерода из газовых потоков с низким парциальным давлением CO_2 , например, природного газа, которые могут применяться в составе ожижителей природного газа. Особое внимание авторы [9, 10] уделяют подбору оптимального для данных условий абсорбента. При этом рассматривались следующие абсорбенты и их смеси: диметилэтанолламин, диметилэтиленамин, тетраметилпропандиамин, метилдиэтанолламин, метиламинопропиламин и др. В качестве базовой в [9] рассматривается простая схема, состоящая из абсорбера и десорбера, в которой насыщенный CO_2 абсорбент дросселируется непосредственно в десорбер. В [10] на потоке абсорбента, выходящего из нижней части абсорбера, предлагается установить дополнительную расширительную емкость, что позволит повысить эффективность извлечения диоксида углерода из природного газа.

В патенте [11] предложена установка по очистке и ожижению диоксида углерода. Основными компонентами данной установки являются скруббер, компрессор низкого давления (авторы отмечают высокую эффективности применения винтового компрессора), фильтры, заполненные активированным углем, адсорбционный осушитель, конденсатор и емкость для хранения жидкого низкотемпературного CO_2 . Конденсация очищенного, осушенного и сжатого до 1,8 МПа диоксида углерода осуществляется за счет работы холодильной машины с температурой кипения порядка минус 30°C .

Оригинальная установка по получению жидкого диоксида углерода, ориентированная на использование в качестве сырья газов спиртового брожения, предложена в патенте [12]. В данной установке благодаря предложенным схемным решениям, а также эффективному использованию эжекторов достигается более глубокая очистка диоксида углерода от примесей.

Для извлечения диоксида углерода из дымовых газов и последующего его ожижения в патенте [13] предложена оригинальная схема. В данной схеме предлагается использовать совмещенные абсорбер и десорбер, предназначенные для извлечения CO_2 из дымовых газов при низком давлении. Отводимая из десорбера газовая смесь, обогащенная диоксидом углерода, охлаждается и сжимается до высокого давления (например, до 10 МПа) и частично сжижается при охлаждении водой. Снижение давления диоксида углерода до давления его хранения в стационарных емкостях происходит в три ступени при его расширении в турбодетандерах. Комбинирование процессов расширения/охлаждения позволяет обеспечить высокую чистоту конечного продукта. Примеси сбрасываются в окружающую среду.

Способ и установка по извлечению диоксида углерода из дымовых газов предложена в патенте [14]. Данная установка предназначена для извлечения CO_2 из дымовых газов, образующихся при сжигании различных сельскохозяйственных и промышленных отходов. В патенте предложена интересная система комплексного контроля всех процессов, протекающих в предложенной установке. Для обеспечения оптимального состава дымового газа и снижения содержания в нем NO_x и других вредных примесей предусмотрена подача в котел воздуха, обогащенного кислородом.

В патенте [15] предлагается установка для глубокой очистки диоксида углерода и подачи его потребителям. Для очистки CO_2 от примесей используется двухколонный ректификационный аппарат. В установке предусмотрена возможность возврата части загрязненного диоксида углерода от его потребителей.

Для автономного производства жидкого или газообразного диоксида углерода применяются различные установки, как правило, базирующиеся на сжигании углеводородного топлива (природного газа, мазута, угля и др.). Однако, с экономической точки зрения, более выгодно в качестве исходного сырья для производства CO_2 использовать отбросные газы других произ-

водств, т.е. создавать технологические комплексы одновременно производящие несколько продуктов. Примером такого комплекса может служить установка одновременно производящая водород и диоксид углерода. Несколько вариантов схемных решений таких установок описано в патентах [16-19]. Общей чертой предлагаемых в указанных патентах решений является следующее. Использование в качестве сырья для производства H_2 и CO_2 синтез-Газа, получаемого непосредственно в установке или поставляемого со стороны. Для выделения диоксида углерода из подготовленного синтез-Газа применяются абсорбционные либо адсорбционные установки; для производства водорода — адсорбционные установки. Во всех случаях предполагается выдача CO_2 в жидком виде.

В патентах [20] и [21] предлагаются схемы установок для очистки и ожижения диоксида углерода, реализующие циклы высокого давления (давление нагнетания компрессора 6 и 4,8 МПа, соответственно).

В схеме, предложенной в патенте [20], осушка сжатого диоксида углерода предусмотрена между второй и третьей (последней) степенями сжатия компрессора. Сжатый до 6 МПа CO_2 сжижается в водяном конденсаторе и направляется в дистилляционную колонну высокого давления. Жидкий CO_2 из куба колонны подвергается двукратному дросселированию, причем перед каждым дроссельным вентилем предусмотрено переохлаждение потока за счет холода обратных потоков. В итоге конечным продуктом установки, реализующей предложенную схему, будет чистый низкотемпературный диоксид углерода со следующими параметрами: минус $50^\circ C$ и 0,65 МПа.

Дистилляционная колонна для очистки диоксида углерода также применена и в схеме патента [21]. Принцип работы предлагаемой схемы не отличается от предыдущей. Газ, обогащенный диоксидом углерода (70...90% CO_2), сжимается в компрессоре до 4,8 МПа, осушается, предварительно охлаждается, дросселируется и поступает в дистилляционную колонну. Жид-

кий CO_2 из куба колонны может выдаваться в виде продукта или после газификации подаваться на технологию.

Относительно новым направлением в технологии извлечения и очистки диоксида углерода является использование мембран. В патентах [22] и [23] предложены схемы установок для извлечения CO_2 из газовых смесей с последующим его ожижением.

Принцип работы предлагаемых в указанных патентах схем следующий. Дымовой газ или другая газовая смесь, содержащая CO_2 , сжимается в компрессоре, охлаждается, осушается и затем подается в мембранные модули. Пермеат (газ, обогащенный CO_2) поступает в установку ожижения, в которой методами дистилляции или парциальной конденсации достигается требуемая чистота диоксида углерода.

Схема согласно патенту [22] имеет одну ступень мембранного разделения, рециркуляция газа не предусмотрена. Часть холода, необходимого для сжижения CO_2 , производится при расширении ретанта (газа, обедненного относительно CO_2).

В схеме патента [23] предусмотрено двухступенчатое мембранное разделение и рециркуляция газа, дополненного пермеатом первой ступени разделения перед подачей его во вторую ступень. В остальном схемы аналогичны.

Более простой способ производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода, основанный на использовании мембранных технологий, описан в патенте [24]. Предложенная технологическая цепочка включает следующие элементы. Компрессор, сжимающий газовую смесь (дымовой газ) до требуемого давления, определяемого типом используемых мембранных элементов. Сжатый дымовой газ направляется в блок предварительной очистки, в котором он очищается от механических примесей, масла и других примесей. Сжатый и очищенный дымовой газ поступает в мембранный блок, в котором он разделяется на диоксид углерода и смесь других газов, которая

выбрасывается в атмосферу. Выделившийся в мембранном блоке диоксид углерода сжимается во втором компрессоре, давление нагнетания которого зависит от выбранного цикла ожижения CO_2 (высокого давления — 7,5...7 МПа; среднего давления — 1,8...2,5 МПа; низкого давления — 0,6...0,8 МПа). Далее жидкий диоксид углерода с помощью насоса под требуемым давлением подается в технологические линии или в наполнительную рампу.

Для выделения диоксида углерода из дымового газа в патенте [25] предлагается использовать метод адсорбции. Авторы, на основе проведенных исследований, делают вывод, что использование адсорбции (абсорбции) имеет ряд преимуществ перед мембранным выделением CO_2 . Это, в первую очередь, сниженные затраты энергии на компримирование исходного дымового газа. Использование же мембран будет эффективно при создании простых, компактных высокопроизводительных установок.

В патентах фирмы UOP LLC (США) [26] и [27] для глубокой очистки газообразного диоксида углерода, применяемого в пищевой промышленности и точных лабораторных экспериментах, предлагается использовать специально разработанные для этих целей молекулярные сита типа MFI. Использование предлагаемых молекулярных сит позволяет проводить очистку CO_2 от кислорода (до 1 ppm), органических примесей (до 10 ppm) и других примесей.

В отличие от [26], в котором для очистки диоксида углерода авторами предлагается использовать специально разработанные молекулярные сита типа MFI, в частности, ZSM-5, ZSM-12 и ZSM-23 в [27]. Помимо указанных молекулярных сит предусматривается применение и других адсорбентов. Так, в данном патенте для комплексной очистки CO_2 предлагается адсорбционный фильтр, в котором последовательно размещены следующие слои адсорбентов: цеолит; окислы металлов; силикагель (алюмостабильный или др.); активированный уголь; силикагель; молекулярные сита типа MFI (ZSM-5,

ZSM-12, ZSM-23 или их комбинация); цеолит; механический фильтр; силикагель.

В патентах [28] и [29] рассматриваются способы доочистки двуокиси углерода от низкокипящих примесей, включающие сжатие исходной смеси в компрессоре, последовательное охлаждение в водяном холодильнике и теплообменнике-ожижителе, осушку в адсорбционном блоке, конденсацию и последующую доочистку в ректификационной колонне с получением очищенной от низкокипящих примесей жидкой двуокиси углерода. В патенте [28] часть исходной смеси после осушки направляют в змеевик ректификационной колонны, а после охлаждения в змеевике конденсируют вместе с остальной частью исходной смеси и перед подачей на доочистку в ректификационную колонну направляют в переохладитель, в котором для переохлаждения основной части жидкостного потока используют часть сконденсированной исходной смеси, сдросселированной до промежуточного давления.

Схема, согласно патенту [29], отличается от предыдущей тем, что для получения необходимого потока пара в ректификационной колонне часть потока исходной смеси подается в испаритель колонны непосредственно после последней ступени компрессора без предварительного охлаждения. Подача в испаритель части исходной смеси после последней ступени компрессора обеспечивает наличие высокого температурного напора между кипящей кубовой жидкостью и охлаждающимся или конденсирующимся в трубках испарителя потоком исходной смеси в кубе колонны, что снижает величину потока, направляемого в испаритель, и уменьшает его теплопередающую поверхность.

В патенте [30] предложена установка для каталитической очистки диоксида углерода от примесей горючих газов, которую можно использовать в производстве карбамида. Предлагаемая установка размещается после первой степени сжатия неочищенного диоксида углерода в компрессоре агрегата карбамида. Она включает в себя контактный аппарат с палладий содержащим

катализатором, на котором происходит дожигание горючих компонентов. Для реализации процесса каталитического дожигания в поток неочищенного диоксида углерода до его сжатия или после первой ступени сжатия подают некоторое количество кислорода. Для охлаждения очищенного CO_2 , выходящего из указанного контактного аппарата, предусмотрена форсуночная камера. Применение описанной в патенте установки позволяет значительно сократить расход электроэнергии, оборотной воды, а также объема загрузки дорогостоящего катализатора по сравнению с подобными установками, осуществляющими каталитическое дожигание горючих примесей на входе в углекислотный компрессор.

Система заправки жидкого диоксида углерода в транспортные цистерны (изотермические емкости) предложена в патенте [31]. Отличительная особенность предложенной системы заправки — возможность возврата паров CO_2 , образующихся при переливе жидкого диоксида углерода в транспортные цистерны. Авторами [31] также предложено несколько вариантов блока контроля и регулирования системы заправки.

В некоторых практических случаях требуется перевести в жидкое состояние твердый диоксид углерода. Такая необходимость может возникать при расширении предварительно сжатого дымового газа в детандере, в результате чего содержащийся в нем CO_2 выпадает в виде сухого льда. В патенте [32] предложен способ ожижения твердого диоксида углерода. Согласно данному патенту, процесс ожижения твердого диоксида углерода реализуется следующим образом. Твердый диоксид углерода накапливается (загружается) в емкости. Посредством теплопритоков он сублимирует, образуя пары, всасываемые компрессором, сжимаются до 0,5...0,7 МПа, охлаждаются в конечном холодильнике и поступает в конденсатор. Конденсатор представляет собой трубный пучок, расположенный на поверхности твердого CO_2 . Жидкий диоксид углерода из конденсатора подается потребителю или на хранение в изотермическую емкость.

Для охлаждения сжиженного газа, в том числе и диоксида углерода, и одновременного удаления из него кристаллов примесей в патенте [33] предложен способ и соответствующее устройство. Поставленная цель достигается тем, что устройство для охлаждения сжиженного газа, содержащее дроссельный вентиль, дополнительно комплектуется фильтром, выполняющим одновременно функции фильтрования и дросселирования. Причем фильтр установлен после дроссельного вентиля.

В таком устройстве кристаллы примесей, образующиеся при дросселировании, задерживаются фильтром. По мере накопления примесей в фильтре его гидравлическое сопротивление постепенно возрастает, поэтому увеличивается и перепад давления на фильтре. Для обеспечения стабильной работы всей установки суммарный перепад давления на дроссельном вентиле и фильтре поддерживается постоянным. В течение определенного времени это осуществляется соответствующим изменением перепада давления на дроссельном вентиле путем увеличения степени его открытия. После полного открытия дроссельного вентиля фильтр отключают и подвергают регенерации. Непрерывность работы установки обеспечивается за счет наличия второго фильтра. Для управления работой установки авторами предлагается использовать специальную автоматическую систему, содержащую датчики давления в подводящем и отводящем трубопроводах и соответствующие исполнительные механизмы дроссельного вентиля и запорной арматуры.

В патентах [34] и [35] предложена оригинальная конструкция конденсатора диоксида углерода, представляющая собой вертикальный кожухотрубный теплообменник. Его особенностью является подача газообразного CO_2 под слой жидкости (барботирование). Автором разработана система автоматики, позволяющая обеспечивать эффективную работу аппарата.

Для получения небольших количеств диоксида углерода могут применяться генераторы, действие которых основано на разложении специальных

композиций (твердых или жидких). Именно такие генераторы и способы их работы описаны в патентах [36] и [37].

В качестве исходного сырья авторами [36] для получения газообразного диоксида углерода предлагается использовать щавелевую кислоту ((COOH)₂) или ее дигидрат ((COOH)₂·2H₂O). Разложение указанных химических соединений проводится при воздействии на них электрического тока (1,2 В, 0,75 А/см²). В качестве дополнительного продукта при разложении щавелевой кислоты можно получать водород (66,7% — CO₂; 33,3% — H₂).

Согласно [35], сырьем для производства диоксида углерода является состав на основе бикарбоната натрия, содержащий графит при следующем соотношении компонентов, масс: графит 2,5...3,5, бикарбонат натрия — остальное. Диоксид углерода получают термическим разложением бикарбоната натрия. При этом термическому разложению подвергают вышеуказанный порошкообразный однородный состав, спрессованный под давлением 1750...2250 кгс/см², расположенный между слоями токопроводящего порошка с электрической проводимостью не менее 600 Ом⁻¹см⁻¹. Причем термическое разложение осуществляют путем подачи электрического тока при мощности, потребляемой на участке спрессованного порошкообразного однородного состава, равной 1,5...10 Вт/г состава. Использование данного изобретения дает возможность регулировать расход газа в процессе его регенерации и не требует специального оборудования для нагрева состава.

В патенте [38] описан способ определения примесей в диоксиде углерода, описано несколько вариантов подключения аналитического оборудования к источнику CO₂.