

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

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

(код и наименование направления подготовки / специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Оптимизации технологии дистилляции производства карбамида

Обучающийся

Ю.В. Сухов

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

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

Тольятти 2024

Аннотация

Работа посвящена исследованию и оптимизации процесса получения карбамида, направленных на повышение энергоэффективности и надежности производства. В работе особое внимание уделяется охлаждению потока аммиачной воды в промывной колонне отделения дистилляции, что позволяет улучшить стабильность работы агрегата и увеличить глубину очистки потока рециркуляционного аммиака от диоксида углерода за счет смещения термодинамического равновесия реакций образования углеаммонийных солей в сторону продуктов.

В аналитической части работы рассмотрены физико-химические свойства карбамида, промышленная технология его синтеза, а также проблемы, связанные с рециркуляцией непрореагировавшего сырья. Описаны основные этапы и оборудование, используемое на различных стадиях процесса производства карбамида, включая синтез, дистилляцию, концентрацию и кристаллизацию.

Технологическая часть работы включает детальное описание производственной схемы, анализ работы промывной колонны и выбор метода оптимизации процесса дистилляции.

Результаты исследования показывают, что внедрение технологии охлаждения потока аммиачной воды в промывной колонне способствует значительному улучшению показателей процесса производства карбамида. Это позволяет снизить затраты на сырье и энергию, повысить стабильность и надежность работы оборудования, а также уменьшить негативное воздействие на окружающую среду.

Данная работа представляет практическую значимость для предприятий химической промышленности и может быть использована для модернизации существующих и разработки новых производственных установок карбамида, что в конечном итоге способствует повышению конкурентоспособности продукции.

Содержание

Введение.....	4
1 Аналитическая часть.....	5
1.1 Свойства карбамида.....	5
1.2 Промышленный способ синтеза карбамида.....	7
1.3 Проблемы непрореагировавшего сырья.....	9
2 Технологическая часть.....	13
2.1 Общая характеристика производства карбамида.....	13
2.2 Описание технологической схемы в дистилляции среднего давления...16	
2.3 Устройство и принцип работы вспомогательного оборудования.....	22
2.4 Выбор и обоснование способа оптимизации.....	25
3 Расчетная часть.....	28
3.1 Расчет материального баланса промывной колонны.....	28
3.2 Тепловой баланс процесса.....	37
3.3 Расчет теплообменника.....	42
Заключение	49
Список используемой литературы и используемых источников.....	50

Введение

В условиях современных промышленных технологий повышенное внимание уделяется вопросам энергоэффективности и надежности производственных процессов. Особенно актуальной эта проблема становится в химической промышленности, где использование энергозатратных и высокотехнологичных процессов является необходимостью. Одним из ключевых продуктов химической промышленности является карбамид, который широко применяется в сельском хозяйстве в качестве удобрения, а также в различных отраслях промышленности.

Процесс получения карбамида представляет собой сложную технологическую цепочку, включающую в себя несколько стадий, где критически важным является поддержание оптимальных условий для протекания химических реакций. Одной из таких стадий является дистилляция, в ходе которого необходимо эффективно отделять непрореагировавшее сырье от реакционной массы. Этот процесс имеет значительное влияние на стабильность работы всего агрегата.

В центре исследования стоит возможность повышения энергоэффективности и надежности процесса получения карбамида путем охлаждения потока аммиачной воды в промывной колонне отделения дистилляции. Охлаждение данного потока позволяет сместить термодинамическое равновесие реакций образования углеаммонийных солей в сторону продуктов, что приводит к более глубокой очистке рециркуляционного аммиака от диоксида углерода.

Цель работы: увеличение производительности производства карбамида.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- проанализировать технологию синтеза и дистилляции карбамида, взаимосвязи отдельных ее стадий
- разработать рекомендации по интенсификации работы узла дистилляции
- произвести технологические расчеты оборудования

1 Аналитическая часть

1.1 Свойства карбамида

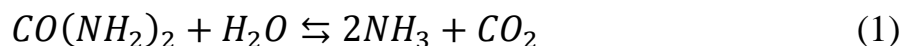
Карбамид или мочеви́на является одним из наиболее «распространённых и значимых азотных удобрений в сельском хозяйстве. Он также находит широкое применение в различных промышленных процессах, включая производство смол, клеев» [5], медикаментов и кормов для животных. Для эффективного использования карбамида в различных областях необходимо знание его основных физико-химических свойств. Физические и химические свойства карбамида, которые определяют его поведение и эффективность в различных приложениях.

Карбамид представляет собой белое кристаллическое вещество без запаха.

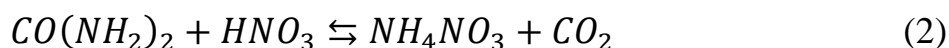
Он хорошо растворяется в воде (1080 г/л при 20°C), плохо растворим в спиртах и практически нерастворим в эфире. Плавится при температуре 133°C. При нагревании выше этой температуры карбамид начинает разлагаться с выделением аммиака и образованием биурета.

Карбамид обладает гигроскопическими свойствами, легко поглощает влагу из воздуха, что требует соблюдения условий хранения для предотвращения слеживания и агломерации. Для исключения негативного влияния этого явления на его качество применяется поверхностная обработка гранул антислеживателем на основе полимерных материалов.

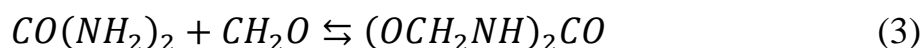
В водных растворах карбамид может подвергаться гидролизу, особенно при повышенной температуре или в присутствии кислот и щелочей, образуя аммиак и углекислый газ по уравнению:



Карбамид устойчив к действию слабых кислот и оснований, однако сильные кислоты и основания могут катализировать его разложение. С концентрированной азотной кислотой Карбамид взаимодействует с образованием нитрата аммония, который также используется в качестве удобрения и компонента взрывчатых веществ по реакции



Карбамид легко реагирует с формальдегидом с образованием мочевино-формальдегидных смол, которые используются в производстве пластмасс, клеев и лакокрасочных материалов, по реакции:



Карбамид является относительно безопасным для человека и окружающей среды при правильном использовании. Он не токсичен и не канцерогенен, однако высокая концентрация может вызывать раздражение кожи и слизистых оболочек [4].

В природных условиях карбамид быстро разлагается под действием микроорганизмов, превращаясь в аммиак и углекислый газ, что делает его экологически безопасным удобрением.

«Карбамид широко используется как азотное удобрение благодаря высокому содержанию азота. Он способствует активному росту растений, повышает урожайность и качество продукции.

В химической промышленности карбамид используется для синтеза различных органических соединений, включая карбаминоформальдегидные, меламинаформальдегидные смолы, которые применяются в производстве пластмасс, клеев, древесных плит и герметиков» [8].

Карбамид применяется в фармацевтике для производства лекарственных препаратов и косметических средств, где он используется как увлажняющий агент.

Свойства определяют не только его области применения, но и поведение карбамида в технологических процессах, воздействие на окружающую среду, что важно для разработки и оптимизации производственных технологий.

1.2 Промышленный способ синтеза карбамида

«Производство карбамида, также известного как мочевины, является важным промышленным процессом, широко используемым для производства азотных удобрений. Технология получения карбамида основана на реакции аммиака и диоксида углерода при высоких температурах и давлениях» [7]. В этом разделе рассмотрим основные этапы промышленной технологии получения карбамида, оборудование, используемое на различных стадиях процесса, а также оптимизацию и усовершенствования, направленные на повышение эффективности и надежности производства.

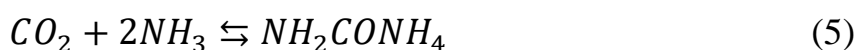
Чаще всего агрегаты синтеза карбамида комбинируются с производством аммиака и производствами его использующими. «В процессе синтеза аммиака образуются оба сырьевых компонента использующихся для его синтеза: аммиак и диоксид углерода [28].

Синтез аммиака обычно является первым этапом в производстве карбамида. Процесс Габера-Боша, используемый для получения аммиака, включает реакцию водорода и азота при высоких температурах (400-500°C) и давлениях (200-300 атм) в присутствии катализатора по уравнению» [12]:



Полученный аммиак далее используется в процессе синтеза карбамида. «При получении водорода из углеводородного сырья образуются значительные количества диоксида углерода в качестве отхода производства.

Вторая стадия включает непосредственный синтез карбамида из аммиака и диоксида углерода. Реакция происходит в реакторе синтеза карбамида при температуре 180-210°C и давлении 140-200 атм по реакциям:



В результате реакции образуется раствор карбамида в воде, содержащий также непрореагировавшие аммиак и диоксид углерода.

Полученный раствор направляется в отделение дистилляции, где происходит отделение непрореагировавших аммиака и диоксида углерода. Для этого используются ректификационные колонны, в которых путем многоступенчатой дистилляции аммиак и диоксид углерода отделяются и рециркулируются обратно в процесс» [16].

Очищенный раствор карбамида концентрируется в вакуум-испарителях до достижения необходимой концентрации. Затем концентрированный раствор подается в кристаллизаторы, где происходит образование кристаллов карбамида.

Кристаллы карбамида сушат и подвергают гранулированию для получения конечного продукта в удобной для транспортировки и применения форме.

В процессе синтеза используются реактор синтеза, ректификационные колонны, вакуум-испарители, кристаллизаторы, грануляторы, сушилки и иное тепло-массообменное оборудование.

Технологическая цепочка получения карбамида сложна и энергозатратна, потому имеет широкий потенциал для оптимизации. Внедрение современных

теплообменников и улучшение изоляции оборудования позволяют снизить энергозатраты на различных стадиях процесса [6].

Эффективная рециркуляция аммиака и диоксида углерода снижает потребность в свежем сырье и уменьшает выбросы.

Использование современных систем автоматизации и контроля позволяет оптимизировать параметры процесса в реальном времени, повышая его стабильность и надежность.

Внедрение технологий очистки выбросов и снижение количества отходов производственного процесса способствует улучшению экологической безопасности производства карбамида.

1.3 Проблемы непрореагировавшего сырья

В процессе производства карбамида значительное внимание уделяется эффективности использования сырья и минимизации потерь. Одной из ключевых стратегий, направленных на достижение этих целей, является рецикл непрореагировавшего сырья. Рецикл позволяет не только экономить ресурсы, но и снижать воздействие на окружающую среду, улучшая общую экологическую устойчивость производства.

Не все аммиак и диоксид углерода, подаваемые в реактор, полностью реагируют. Непрореагировавшие вещества необходимо эффективно отделять и возвращать в процесс. Несовершенство реакции связано с термодинамическим равновесием и кинетическими ограничениями, что требует постоянной рециркуляции значительной части сырья [9].

В процессе отделения карбамида от непрореагировавшего аммиака и диоксида углерода используются промывные колонны и ректификационные установки. Очищенный аммиак возвращается в реактор синтеза, что позволяет значительно снизить потребность в свежем аммиаке и повысить общую экономичность процесса.

Диоксид углерода, который не прореагировал в реакторе синтеза, также может быть отделен и возвращен в процесс. «Для этого используются абсорбционные и десорбционные установки, где диоксид углерода выделяется из газовой смеси и направляется обратно в реактор.

Важным элементом системы рецикла являются промывные колонны, где происходит охлаждение и конденсация паров аммиака. Охлаждение потока аммиачной воды в этих колоннах способствует более глубокой очистке рециркуляционного аммиака от диоксида углерода, что улучшает условия для дальнейшего синтеза карбамида [27].

Использование в технологической цепочке рецикла имеет ряд преимуществ. Рецикл непрореагировавшего сырья позволяет значительно снизить потребление свежего аммиака и диоксида углерода, что уменьшает затраты на сырье и снижает себестоимость конечного продукта» [11]. Благодаря рециклу уменьшается количество энергии, необходимой для производства карбамида, так как меньше энергии тратится на производство и транспортировку свежего сырья. Рецикл снижает выбросы парниковых газов и других загрязняющих веществ в атмосферу, что положительно влияет на окружающую среду. Введение эффективных систем рецикла улучшает стабильность работы реакторов и оборудования, снижая вероятность аварийных ситуаций и увеличивая срок службы оборудования.

Рецикл непрореагировавшего сырья в производстве карбамида является важным аспектом, который позволяет повысить экономическую эффективность, энергоэффективность и экологическую устойчивость процесса. Современные технологии рецикла, включающие использование промывных колонн, абсорбционных и десорбционных установок, играют ключевую роль в оптимизации производственного процесса и достижении высоких показателей качества продукции. Для его реализации применяется процесс ступенчатой дистилляции.

Дистилляция играет важнейшую роль в производстве карбамида, обеспечивая разделение непрореагировавших компонентов и чистого продукта.

Этот этап позволяет эффективно удалять непрореагировавшие аммиак и диоксид углерода, которые затем возвращаются в цикл производства, что значительно повышает экономичность и экологичность процесса.

Стадия дистилляции решает несколько технологических задач. В результате реакции синтеза карбамида не весь аммиак и диоксид углерода превращаются в карбамид. Непрореагировавшие газы необходимо отделить от карбамида и рециркулировать обратно в процесс.

Полученный на стадии синтеза раствор карбамида содержит значительное количество воды, которую необходимо удалить для получения конечного продукта высокой концентрации.

Дистилляция позволяет добиться высокой чистоты карбамида, что особенно важно для его применения в сельском хозяйстве и других отраслях.

От эффективной работы стадии дистилляции зависит производительность всего производства карбамида. Для ее оптимизации можно рассмотреть несколько решений

Описана технология процесс стриппинг разделен на две зоны и проводится в двух режимах. В первой снижается давление и процесс ведется адиабатически, во второй зоне процесс проводится с подводом внешнего тепла. В результате повышается удельная производительность реактора синтеза, снижается тепловая нагрузка на стриппер [10].

«Известен способ в котором поток раствора из зоны синтеза перед подачей на стадию дистилляции при давлении 1,5-2,5 МПа подвергают адиабатической сепарации при давлении 8-12 МПа с последующей дистилляцией при этом же давлении в токе диоксида углерода, взятого в количестве 40-60 % от общего его количества, вводимого в процесс, при этом осуществляют конденсацию-абсорбцию выделенных газов и части газов адиабатической сепарации при том же давлении в контакте с водным раствором углеаммонийных солей, полученным при конденсации-абсорбции газов дистилляции при давлении 1,5-2,5 МПа, и при охлаждении конденсатом, кипящим под избыточным давлением с образованием пара, оставшуюся часть

газов адиабатической сепарации подвергают конденсации-абсорбции при давлении 1,5-2,5 МПа совместно с газами дистилляции, выделенными при давлении 1,5-2,5 МПа, а раствор углеаммонийных солей, полученный при конденсации-абсорбции газов дистилляции при давлении 8-12 МПа, рециркулируют в зону синтеза» [12]. В результате повышается конверсия исходных компонентов в карбамид.

Известен способ, который предполагает регулирование подачи жидкого аммиака в автоматическом режиме для поддержания оптимальной температуры в верхней части промывной колонны. Расход зависит от соотношения сырьевых компонентов, подающихся на стадию синтеза и от параметров работы стадии дистилляции среднего давления. Результатом является увеличение производительности установки [26].

Первые два способа предполагают значительные материальные затраты на реализации, третий не решает полностью проблемы регулирования, так как эффект ввода жидкого аммиака не достаточен для регулирования температуры в средней и нижней частях колонны.

Вывод по разделу: Анализ современных технологий производства карбамида показывает, что наиболее критической стадией является дистилляция, поскольку именно на этом этапе происходит рециркуляция и возврат сырьевых компонентов в синтез. Это обеспечивает высокую степень конверсию и увеличивает общую производительность. Поэтому совершенствование процесса дистилляции является актуальной технической задачей.

2 Технологическая часть

2.1 Общая характеристика производства карбамида

«В качестве сырья, для синтеза карбамида используют углекислый газ (CO_2) и жидкий аммиак (NH_3). Условия протекания процесса – температура 180-189°C и давление 140-160 кг/см². После синтеза, для рециклинга непрореагировавших NH_3 и CO_2 , осуществляется трехступенчатая дистилляция плава, а затем, для получения непосредственно карбамида – двухступенчатая вакуум-выпарка его раствора. После этого проводят гранулирование карбамида в потоке восходящего воздуха, в грануляционной башне. Охлаждение гранул до температуры отгрузки происходит или в аэроохладителе, или в аппарате кипящего слоя» [15].

«В состав производства карбамида входит:

Установка 11 (агрегата №1) и 14 (агрегата №2), в том числе для каждого агрегата:

- отделение компремирования газообразной двуокиси углерода;
- узел подачи жидкого аммиака в реактор;
- синтез карбамида и дистилляция высокого давления;
- дистилляция среднего давления;
- дистилляция низкого давления;
- двухступенчатая вакуум – выпарка;
- узел гранулирования карбамида и система обеспыливания воздуха;
- установка захлаживания гранул в аппарате «кипящего слоя» (КС);
- узел очистки сточной воды;
- система сброса и выброса газов в атмосферу;
- сеть технологического азота и воздуха;
- пароконденсатное хозяйство;
- система обогрева КИПиА;
- узел ввода карбамидоформальдегидной смолы в плав карбамида» [2].

«Основные стадии процесса:

- компремирование газообразной двуокиси углерода с подачей в колонну синтеза;

- подачи жидкого аммиака в колонну синтеза;

- синтез карбамида;

- дистилляция при высоком давлении;

- дистилляция при среднем давлении;

- дистилляция при низком давлении;

- двухступенчатая выпарка;

- очистка сточных вод;

- гранулирования карбамида;

- охлаждения гранул;

- складирования карбамида насыпью и отгрузкой;

- фасовка карбамида в мягкие контейнеры.»[4].

«Двуокись углерода от компрессора 11/14-К-1 и смесь аммиака с карбаматом аммония от эжектора 11/14-EJ-1 вводятся в нижнюю часть реактора 11/14-R-1. Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, футерованный изнутри молибденистой нержавеющей сталью и снабженный четырнадцатью ситчатыми тарелками для перемешивания реакционной смеси. В реакторе при давлении 14-16,7 МПа и температуре 180-189 °С и времени пребывания реакционной смеси в зависимости от нагрузки по CO_2 на агрегат от 45 минут до 1 часа происходит образование карбамата аммония с последующей его дегидратацией и образованием карбамида [14].

Продукты реакции, содержащие карбамид, карбамат аммония, избыточный аммиак, воду, с температурой 180-189 °С поступают в верхнюю часть отпарной колонны 11/14-E-1»[24].

«Отпарная колонна представляет собой вертикальный кожухотрубный теплообменник пленочного типа, футерованный по трубному пространству титаном, имеющий кольцевой распределитель плава и патрубки с

тангенциально расположенными боковыми отверстиями, служащими для создания равномерной пленки плава на стенке трубы. При стекании плава по трубкам за счет массообмена с восходящими газами и тепла насыщенного пара среднего давления, подаваемого в межтрубное пространство, при температуре 185-210 °С происходит разложение карбамата аммония и отгонка CO_2 , аммиака и воды. Раствор карбамида из нижней части отпарной колонны отводится в колонну дистилляции среднего давления 11/14-Е-2. Конденсат из кожуха отпарной колонны сливается в конденсатоотводчик 11/14-МV-4. Пар, выделяющийся из конденсата, возвращается в отпарную колонну; часть конденсата подается в качестве теплоносителя в подогреватель колонны дистилляции 11/14-Е-2, оставшаяся часть, отводится в межтрубное пространство конденсатора карбамата 11/14-Е-5В. Газы дистилляции из верхней части отпарной колонны с температурой 185-200 °С направляются в смеситель 11/14-МЕ-1, где смешиваются с раствором углеаммонийных солей, подаваемым насосом 11/14-Р-2А/В из промывной колонны 11/14-С-1, после чего газожидкостная смесь поступает в трубное пространство конденсатора карбамата 11/14-Е-5А, а затем в трубное пространство конденсатора карбамата 11/14-Е-5В. В них происходит абсорбция газов в растворе УАС и их конденсация с образованием карбамата аммония. Тепло абсорбции и конденсации используется для получения насыщенного пара давлением 0,33-0,45 МПа»[23].

«Карбамат аммония из конденсатора 11/14-Е-5В направляется в сепаратор 11/14-МV-1, отделяется от газов и с температурой 150-160°С эжектором 11/14-ЕJ-1 подается в реактор 11/14-Р-1» [6].

«Для извлечения непрореагировавших компонентов (NH_3 и CO_2) используется двухступенчатая дистилляция. Эти вещества затем поступают в отделение конденсации, где преобразуются в вещества состава: NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4OH . Затем полученные продукты очищают от двуокиси углерода, конденсируют, а непрореагировавший аммиак опять возвращается в производство» [8].

При проведении этого процесса происходит увеличение концентрации карбамида в плаве и за счет удаления непрореагировавших компонентов, и за счет того, что находящийся в плаве карбонат разлагается, с образованием карбамида.

2.2 Описание технологической схемы в дистилляции среднего давления

«Процесс дистилляции раствора карбамида при среднем давлении осуществляется в колонне дистилляции поз. Е-2. Это вертикальный аппарат, состоящий из верхней и нижней части. Верхняя часть сепарирующая, она заполнена кольцами Рашига и имеет кольцевой распределитель раствора с тангенциальным вводом («Инструкция по рабочему месту»). В средней части колонны находится подогреватель, представляющий собой вертикальный кожухотрубный теплообменник пленочного типа, в котором каждая трубка имеет патрубок с тангенциально расположенными боковыми отверстиями. Нижняя часть предназначена для поддержания уровня в аппарате и представляет собой емкость для сбора раствора. В нее поступает поток газа из сепаратора поз. MV-1.»[10].

«Раствор карбамида, выходящий из отпарной колонны поз. Е-1, дросселируется до давления 1,4-1,8 МПа (14-18,0 кгс/см²) и через распределитель вводится в верхнюю часть колонны дистилляции поз. Е-2. Здесь происходит очищение раствора от газов, которые образовались при его дросселировании. Затем раствор вступает в процесс тепло- и массообмена с восходящими газами и распределяется по трубкам подогревателя. В трубках подогревателя температура составляет 155-165 °С. Она поддерживается за счет тепла парового конденсата, подаваемого в межтрубное пространство подогревателя колонны дистилляции из сепаратора пара среднего давления поз. MV-4.»[11].

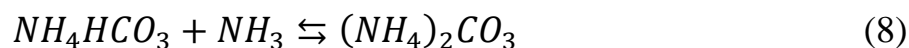
«В процессе массообмена с восходящими газами карбонат аммония разлагается, а образующиеся в результате реакции аммиак, двуокись углерода и пары воды отгоняются. Регулирование температуры в сборнике осуществляется клапаном поз. TRC-3v, который расположен на сбросе конденсата в межтрубное пространство конденсатора поз. E-5, автоматически.

Затем раствор карбамида, поступающий в сборник из трубок подогревателя, поступает в колонну дистилляции низкого давления поз. E-3. На выходе карбамида после дистилляции среднего давления E-2 проводится его отбор. Уровень карбамида в сборнике регулируется клапаном поз. LIC-8v автоматически» [11].

«Газы, собравшиеся в верхней части колонны дистилляции имеют высокую температуру - 136-150 °С, и направляются в межтрубное пространство теплообменника конденсатора поз. E-7 – вертикальный, кожухотрубный теплообменник. В трубки аппарата поз. E-7 подается вода, предназначенная для охлаждения и конденсации газов. За счет охлаждающей воды в межтрубном пространстве конденсатора поз. E-7 температура составляет 70-90°С.»[12]. За счет этого происходит частичная абсорбция в растворе УАС и конденсация газов дистилляции. Регулирование температуры выходящего из аппарата раствора происходит автоматически, путем контроля подачи охлажденной воды через клапан поз. TRC- 7 и температуры охлаждающей воды после холодильников поз. EA-2. Контроль за температурой воды так же осуществляется с использованием вентиляторов и жалюзи. В холодное время года холодильник поз. EA-2 отключают, а охлаждающая вода поступает в аппарат из водооборотного цикла установки [25].

Газожидкостная смесь, полученная в конденсаторе поз. E-7, поступает в промывную колонну поз. С-1. Это вертикальный аппарат, в нижней части которого находится распределитель для газожидкостной смеси (барботером), а в верхней - одна распределительная и пять колпачковых тарелок.

«Раствор собирается в нижней части промывной колонны, называемой кубом. Здесь абсорбция CO_2 из газожидкостной смеси завершается, при этом образуются углеаммонийные соли, в соответствии со следующими реакциями:



Процесс происходит при температуре 63-78°C. Удаление тепла, выделяющегося в процессе абсорбции, происходит за счет испарения жидкого аммиака» [17].

«Регулирование температуры в кубе промывной колонны осуществляется автоматически, за счет изменения подачи жидкого аммиака от насоса поз. P-5A/B на верхнюю тарелку через клапан поз. TRC-5v.

Такими образом раствор УАС из промывной колонны подается центробежным двухступенчатым насосом поз. P-2A/B в смеситель поз. ME-1 конденсатора карбамата поз. E-5.

Уровень раствора в промывной колонне таким образом регулируется автоматически, совместно с регулированием уровня в сборнике раствора УАС поз. V-2, клапаном поз. LRC-9v, изменением подачи раствора УАС на орошение конденсатора поз. E-7 из сборника поз. V-2 и клапаном поз. LRC-14v изменением подачи раствора из промывной колонны насосом поз. P-2A/B к смесителю поз. ME-1.»[13].

«В случае, если необходимо снизить уровень подачи раствора УАС в конденсатор поз. E-5, его избыток можно сбросить в сборник поз. V-2 через дистанционно управляемый клапан поз. HIC-4v.

Подача газообразного аммиака с примесями двуокиси углерода и инертными компонентами из нижней части промывной колонны вверх происходит через колпачковые тарелки. В верхней части колонны аммиак отмывается от CO_2 аммиачной водой, которая поступает в аппарат с помощью насосов поз. P-7A/B из скруббера поз. C-3, состоящего из скруббера и

холодильника. Скруббер включает в себя три колпачковые тарелки и конический распределитель. Поверхность теплообмена в холодильнике составляет 61 м². В скруббер газообразная смесь подается на третью тарелку сверху. По мере загрязнения тарелки промывают с использованием конденсата, находящегося в сети промывок среднего давления. Подача конденсата осуществляется за счет регулирующего клапана поз. FRC-2v.

Затем газообразный аммиак, содержащий примеси инертных веществ, из верхней части колонны, в которой он находится под давлением 1,4-1,8 МПа (14,0-18,0 кгс/см²) поступает в воздушный конденсатор поз. EA-1. В нем, при температуре 35-45 °С, аммиак частично конденсируется, и газожидкостная смесь поступает в сборник поз. V-1. В сборнике, при давлении 1,4-1,8 МПа (14,0-18,0 кгс/см²) возвратный жидкий аммиак смешивается со свежим, который поступает со склада. Газообразная составляющая с инертными веществами подается в межтрубное пространство теплообменника поз. E-10, в котором происходит его конденсация. «Температура в теплообменнике составляет -15-+5°С, в результате чего газообразный продукт конденсируется, нагревая при этом свежий аммиак, подаваемый в сборник поз. V-1» [15].

«Жидкий аммиак накапливается в сборнике поз. V-1, а оставшаяся часть газообразного, с инертными веществами перемещают с нижнюю часть скруббера среднего давления поз. С-3. Это колонна, в верхней части которой находятся ситчатые тарелки, а в средней части – теплообменник пленчатого типа. По мере продвижения по трубкам колонны, аммиак сжижается, а при температуре 30-80°С происходит абсорбция аммиака конденсатом, который подается на верхнюю тарелку от насоса поз. P-18A/B через клапан поз. FRC-12v. Тепло, образующееся в результате абсорбции аммиака, нейтрализуется за счет поступления в межтрубное пространство теплообменника воды из водооборотного цикла.

Образовавшаяся в результате этого процесса аммиачная вода центробежным насосом поз. P-7A/B перекачивается на орошение промывной колонны поз. С-1. Регулирование уровня аммиачной воды в скруббере

происходит автоматически, клапаном поз. LRC-12v, установленном на нагнетании насоса поз. P-7A/B» [16].

«Перед теплообменником поз. E-10 в поступающий туда поток газа поступает азот, объем которого составляет не менее 350 м³/ч. Подаваемый объем зависит от доли в нем горючих веществ в исходной двуокиси углерода, поступающих от компрессоров поз. K-2A/B для разбавления взрывоопасной смеси. В случае поломки азотных компрессоров, или снижении давления азота на входе в цех, он подается на всасе углекислотного компрессора поз. K-1 в количестве, обеспечивающем взрывобезопасность процесса.

Таким образом инертные вещества, содержащие небольшое количество аммиака, сбрасываются из скруббера на свечу поз. ME-1. Качественный состав газов из скруббера, на предмет наличия в них горючих газов, определяется аналитически [30].

Таким образом регулировка среднего давления в системе дистилляции осуществляется автоматически, путем сброса газа из скруббера на свечу поз. ME-1, через клапаны поз. PRC-2v A/B. Параллельно проводится отбор газов для анализа.

Если содержание горючих газов в двуокиси углерода приближается к максимуму и составляет на входе в цех 0,15 % об. и более, вероятность образования взрывоопасной смеси в скруббере поз. C-2 высока. Для того, чтобы избежать аварийной ситуации необходимо подать азот в газовую фазу перед конденсатором поз. E-10, компрессорами поз. MK-2A/B в количестве не менее 300 м³/ч по датчику поз. FR-26» [17].

«Если из-за аварийной ситуации азотные компрессоры поз. MK-2A/B не включились, азот в диоксид углерода подается на всасе компрессора поз. K-1 через клапан поз. FRC-38v, в количестве не менее 300 м³/ч по датчику поз. FR-38.

Проверку диафрагм поз. FR-26 и FR-38 проводят в цехе КИПиА соответственно один раз в 5 и 10 лет. Проверка датчиков перепада давления TED FR-26 и FRC-38 осуществляется чаще, и проходит один раз в 1 и 4 года

соответственно. Азотные компрессоры поз. К-2А/В проходят текущий ремонт через каждые 8640 часов работы, а капитальный ремонт через каждые 25920 часов работы.»[18].

Технологическая схема отделения дистилляции среднего давления приведена на рисунке 1.

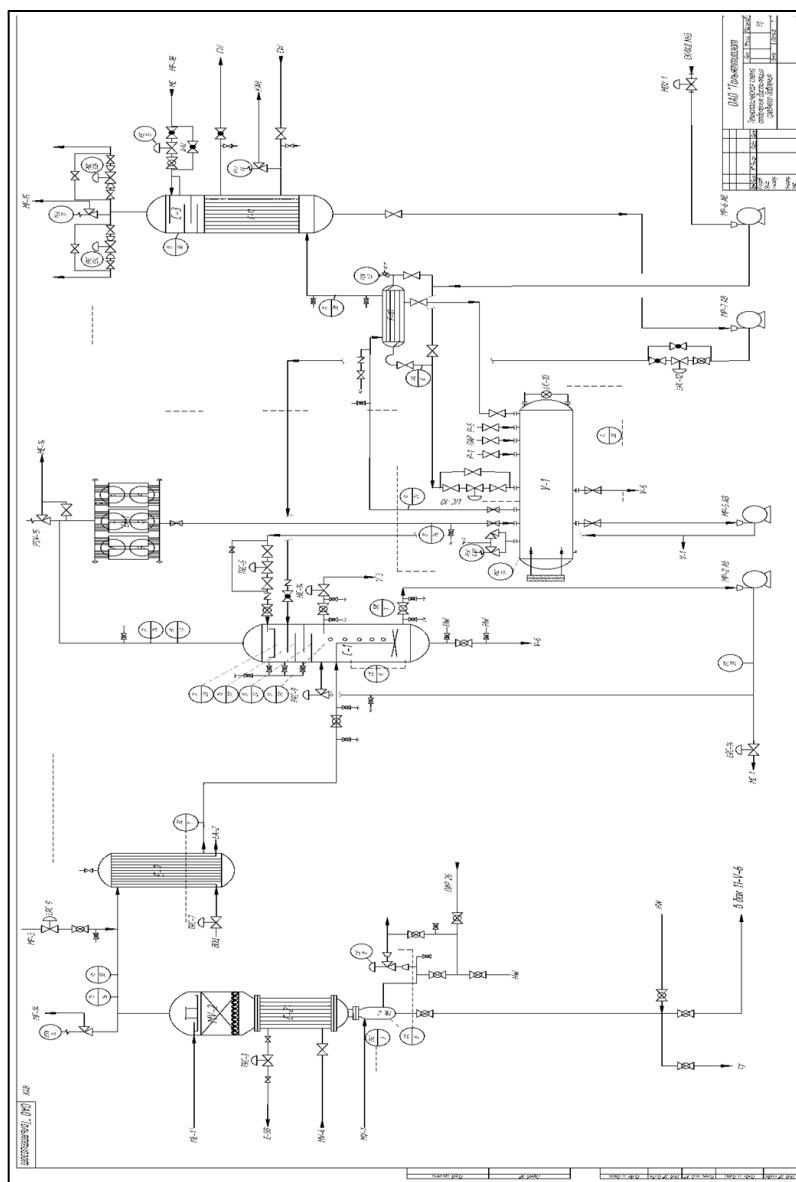


Рисунок 1 – Технологическая схема стадии дистилляции среднего давления

Основными аппаратами стадии являются колонна дистилляции и промывная колонна.

2.3 Устройство и принцип работы вспомогательного оборудования

«Колонна дистилляции представляет собой вертикальный аппарат, состоящий из трех частей:

- верхняя – сепарирующая часть заполнена кольцами Рашига и имеет кольцевой распределитель раствора с тангенциальным вводом;

- подогреватель, расположенный в средней части, представляет собой вертикальный кожухотрубный теплообменник пленочного типа, каждая трубка которого имеет патрубок с тангенциально расположенными боковыми отверстиями;

- нижняя часть – сборник раствора предназначен для поддержания уровня в аппарате. Сюда также вводится поток газа сепаратора» [19].

Аппарат конструктивно состоит из стандартных элементов: обечайки, днищ, штуцеров, люков, опоры и внутренних устройств.

«Корпус колонны состоит из 3 частей, состоящий из обечайки и приваренных днищ [29].

Размер колонны сепаратора: диаметр – 2330 мм, высота – 6270 мм, V – 26,7 м³.

Размер теплообменника подогревателя: диаметр – 1250 мм, высота – 7210 мм.

Размер сборника раствора: высота – 1571 мм, диаметр – 900 мм, V – 0,65 м³.»[21].

Цилиндрическая обечайка выполнена из отдельных элементов в форме цилиндров, свальцованных из листового материала и сваренных продольными швами [22].

Эллиптическое днище приварено к обечайке и представляет собой цилиндрическую отбортованную часть, сопряжённую с выпуклой частью.

Для удобства осмотра в процессе эксплуатации, ремонта, монтажа и демонтажа внутренних устройств предусмотрены два люка D_y 600. Люк состоит

из штуцера и фланцевой крышки. Для облегчения открытия и подъема крышек люки снабжены подъемно-поворотными устройствами.

Аппарат установлен на опоре сварной конструкции, состоящей из опорной обечайки (юбки), фундаментного кольца и укрепляющих элементов. Верхнюю часть опоры приваривают к аппарату, а нижнюю крепят анкерными болтами к фундаменту.

«В колонне в сепараторная часть заполнена кольцами Рашига. Они представляют собой металлические насадки, нашедшие широкое применение в современной промышленности. Работают насадки следующим образом на поверхности насадок происходит абсорбция, когда их помещают в абсорбер. Насадки для эффективной абсорбции должны отвечать ряду специфических требований, они должны иметь высокую удельную поверхность, а также значительный свободный объем, а также обладать незначительным удельным весом для того, чтобы производить минимальное давление на поддерживающие конструкции, оказывать незначительное сопротивление газовому потоку, эффективно распределять по поверхности жидкость и характеризоваться отличной коррозионной стойкостью к тем средам, в которых они будут находиться.»[1].

«Кольца Рашига предназначены для массообменного, теплообменного, а также современного высокоэффективного ректификационного и сепарационного промышленного оборудования.

Раствор карбамида, выходящий из отпарной колонны, дросселируется до давления 1,4-1,8 МПа (14-18,0 кгс/см²) и через распределитель вводится в верхнюю часть колонны дистилляции. Здесь из раствора отделяются газы, выделившиеся при дросселировании, а раствор вступает в тепло- и массообмен с восходящими газами и распределяется по трубкам подогревателя. При стекании раствора по трубкам при температуре 155-165 °С за счет тепла парового конденсата, подаваемого в межтрубное пространство подогревателя колонны дистилляции из сепаратора пара среднего давления и массообмена с восходящими газами происходит разложение карбамата аммония и отгонка

аммиака, CO_2 и паров воды. Температура раствора в сборнике регулируется автоматически клапаном поз. 11/14-TRC-3v, расположенным на сбросе конденсата в межтрубное пространство конденсатора поз. E-5. Раствор карбамида, стекающий в сборник из трубок подогревателя, отводится в колонну дистилляции низкого давления. Уровень в сборнике регулируется автоматически клапаном поз-LRC-2v. Газы из верхней части колонны дистилляции с температурой 136-150 °С направляются в межтрубное пространство теплообменника конденсатора E-4.

Штуцера служат для присоединения к аппарату трубопроводов, контрольно-измерительных приборов, регуляторов, запорной и предохранительной арматуры. Штуцер состоит из патрубка и приваренного к нему фланца.

Промывшая колонна представляющую собой вертикальный аппарат, снабженный распределителем для газожидкостной смеси (барботером) в нижней части, одной распределительной и четырьмя колпачковыми тарелками в верхней части» [2].

«Колпачковые тарелки менее чувствительны к загрязнениям, чем ситчатые, и отличаются более высоким интервалом устойчивой работы колонны с колпачковыми тарелками. Газ на тарелку поступает по патрубкам, разбиваясь затем прорезями колпачка на большое число отдельных струй. Далее газ проходит через слой жидкости, перетикающий по тарелке от одного сливного устройства к другому [21].

При движении через слой значительная часть мелких струй распадается и газ распределяется в жидкости в виде пузырьков. Интенсивность образования пены и брызг на колпачковых тарелках зависит от скорости движения газа и глубины погружения колпачка в жидкость. Колпачковые тарелки изготовляют с радиальным или диаметральной переливами жидкости. Колпачковые тарелки устойчиво работают при значительных изменениях нагрузок

по газу и жидкости. К их недостаткам следует отнести сложность устройства и высокую стоимость, низки предельные нагрузки ею газу,

относительно высоко гидравлическое сопротивление, трудность очистки» [3].

Принцип работы промывной колонны:

«Полученная в конденсаторе поз. Е-7 газожидкостная смесь направляется в промывную колонну поз. С-1, представляющую собой вертикальный аппарат, снабженный распределителем для газожидкостной смеси (барботером) в нижней части, одной распределительной и четырьмя колпачковыми тарелками в верхней части.»[18].

«В растворе, собирающемся в нижней части промывной колонны (в кубе), при температуре 63-78 °С завершается абсорбция CO_2 из газожидкостной смеси с образованием углеаммонийных солей.

Тепло абсорбции снимается за счет испарения жидкого аммиака. Температура в кубе промывной колонны регулируется автоматически – изменением подачи жидкого аммиака от насоса поз. 7А/В на верхнюю тарелку через клапан поз. TRC-3v так же в промывной колонне установлены сигнализации на высокий уровень и низкий уровень в кубовой части., датчики температуры и давления» [13].

2.4 Выбор и обоснование способа оптимизации

При увеличении производительности агрегата до 60000 кг/ч происходит пересыщение раствора углеаммонийных солей в кубе колонны, повышается температура тарельчатой части и в газа, выходящих из верхней части колонны начинает обнаруживаться диоксид углерода. Его наличие приводит к образованию углеаммонийных солей в сборнике жидкого аммиака V-1. Они образуют устойчивую суспензию и при попадании в насосы Р-5 приводят к их остановке. Соли разлагаются в корпусе насоса и вызывают кавитацию

Единственным способом управления температурой процесса в верхней тарельчатой части промывной колонны является дозировка жидкого аммиака на верхнюю тарелку. При увеличении нагрузки на промывную колонну происходит достижение сверхравновесных концентраций углеаммонийных

солей в кубе колонны. Диоксид углерода попадает в тарельчатую часть в сверхпроектных количествах. Происходит разогрев стекающей по тарелкам жидкости за счет тепла реакции и смещение ее равновесия в сторону реагентов. При противотоке фаз в колонне происходит контакт жидкой фазы с высокой температурой с газом с максимальной концентрацией диоксида углерода, что и приводит к описанным негативным эффектам.

Для исключения этого явления предлагается установка холодильника на линии подачи аммиачной воды в колонну и врезка дополнительного ввода аммиачной воды. Таким образом можно будет понизить температуру аммиачной воды, контактирующей с насыщенным газовым потоком, тем самым сместив равновесие реакции. Аммиачная вода прореагирует более полно. Повысится эффективность работы тарельчатой части. Оптимизированная технологическая схема представлена на рисунке 2

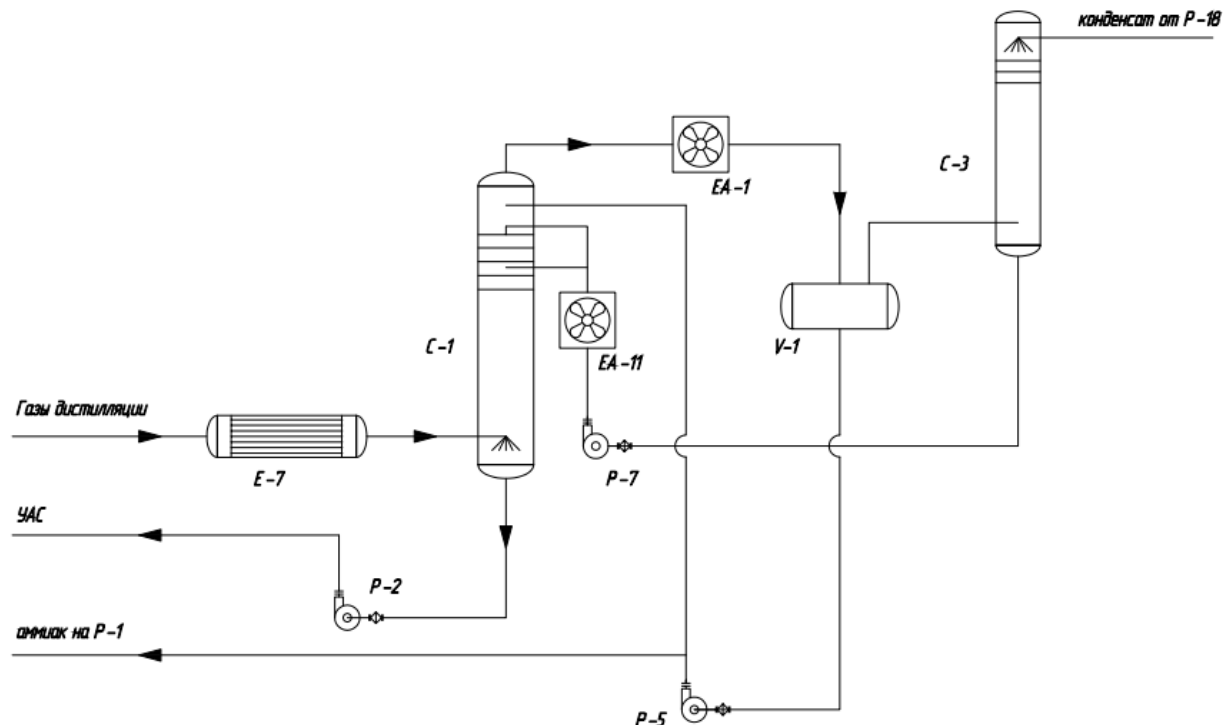


Рисунок 2 – Оптимизированная технологическая схема

Изменение конструкции промывной колонны создаст возможность более глубокой очистки газа дистилляции от углекислого газа и исключит возможность образования суспензии углеаммонийных солей на всасе насосов Р-5, что позволит увеличить производительность агрегата синтеза карбамида на 4%.

Введение данной технологии в производственный процесс будет способствовать не только улучшению качественных характеристик карбамида, но и уменьшению эксплуатационных затрат, что имеет важное значение в условиях современной экономической среды [20].

Вывод по разделу: В работе промывной колонны существует технологическая проблема в виде неполноты поглощения диоксида углерода из газов при повышенной нагрузке. Это приводит к нестабильности работы и несет риск остановки стадии синтеза. Предлагаемое техническое решение позволяет за счет ввода в процесс одного теплообменника избежать этих негативных явлений.

3 Расчетная часть

3.1 Расчет материального баланса промывной колонны

В промывную колонну поступает парожидкостная смесь частично сконденсировавшихся газов дистилляции первой ступени. Верхняя часть орошается раствором аммиачной воды и жидким аммиаком. В результате аммиак связывает углекислый газ в раствор углеаммонийных солей. Газы, очищенные от диоксида углерода, покидают колонну. Схема материальных потоков представлена на рисунке

Материальный баланс процесса можно описать следующим уравнением

$$G_1 + G_2 + G_3 = G_4 + G_5 \quad (9)$$

где G_1 – поток частично сконденсировавшихся газов, кг/ч

G_2 - аммиачная вода от Р-7, кг/ч

G_3 - жидкий аммиак, кг/ч

G_4 - раствор углеаммонийных солей, кг/ч

G_5 -газообразный аммиак и инерты, кг/ч

Состав газожидкостной смеси, поступающей в промывную колонну приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Состав потока газов дистилляции

Компонент	Содержание, % масс
Углеаммонийные соли	1,24
Вода	16,76
Аммиак	36,68
Углекислый газ	44,92
Прочие газы	0,39
Итого	100

Состав аммиачной воды подающейся в тарельчатую часть колонны приведен в таблице 2.

Таблица 2 - Состав потока аммиачной воды, подаваемой в колонну

Компонент	Содержание, % масс
Вода	85
Аммиак	15

Рассчитаем массовые расходы входящих компонентов по формулам:

$$G_{NH_3}^{BX} = G_{1.} \cdot x_i \quad (10)$$

$$G_{CO_2}^{BX} = G_{1.} \cdot x_i \quad (11)$$

$$G_{H_2O}^{BX} = G_{1.} \cdot x_i \quad (12)$$

$$G_{УАС}^{BX} = G_{1.} \cdot x_i \quad (13)$$

$$G_{п.г.}^{BX} = G_{1.} \cdot x_i \quad (14)$$

$$G_{a.v.-NH_3} = G_{2.} \cdot x_i \quad (15)$$

$$G_{a.v.-H_2O} = G_{2.} \cdot x_i \quad (16)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{NH_3}^{BX} = 73278 \cdot 0,3668 = 26879 \text{ кг/ч}$$

$$G_{CO_2}^{BX} = 73278 \cdot 0,4492 = 32915 \text{ кг/ч}$$

$$G_{H_2O}^{BX} = 73278 \cdot 0,1676 = 12283 \text{ кг/ч}$$

$$G_{YAC}^{BX} = 73278 \cdot 0,0124 = 910 \text{ кг/ч}$$

$$G_{п.г.}^{BX} = 73278 \cdot 0,0039 = 291 \text{ кг/ч}$$

$$G_{a.v.-NH_3} = 67773 \cdot 0,15 = 8840 \text{ кг/ч}$$

$$G_{a.v.-H_2O} = 67773 \cdot 0,85 = 58933 \text{ кг/ч}$$

Жидкий аммиак согласно технологическому регламенту подается в количестве 3670 кг/ч

Равновесная концентрация углеаммонийных солей при температуре 70°C составляет 51,6%. Исходя из массового расхода раствора углеаммонийных солей найдем массовый расход углеаммонийных солей по формуле:

$$G_{YAC}^{BЫX} = G_4 \cdot X_{YAC} \quad (17)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{YAC}^{BЫX} = 118437 \cdot 0,516 = 61113,5 \text{ кг/ч}$$

Найдем количество воды в растворе по формуле

$$G_{H_2O}^{BЫX} = G_4 \cdot X_{H_2O} \quad (18)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{H_2O}^{BЫX} = 118437 \cdot 0,484 = 57323,5 \text{ кг/ч}$$

Известен состав газов, выходящих из колонны. Данные приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Состав потока газов, покидающих колонну

Компонент	Содержание, % масс
Вода	5,02
Аммиак	85,92
Углекислый газ	7,86
Прочие газы	1,19
Итого	100

Найдем общий массовый расход газов, покидающих колонну по формуле

$$G_5 = G_1 + G_2 + G_3 - G_4 \quad (19)$$

Подставим значения в формулу

$$G_5 = 73278 + 67773 + 3670 - 118437 = 26284 \text{ кг/ч}$$

Найдем массовый расход компонентов газов по формуле

$$G_{\text{В.П.}}^{\text{ВЫХ}} = G_5 \cdot x_i \quad (20)$$

$$G_{\text{П.Г.}}^{\text{ВЫХ}} = G_5 \cdot x_i \quad (21)$$

$$G_{\text{NH}_3}^{\text{ВЫХ}} = G_5 \cdot x_i \quad (22)$$

$$G_{\text{CO}_2}^{\text{ВЫХ}} = G_5 \cdot x_i \quad (23)$$

Подставим значения в формулы

$$G_{\text{В.П.}}^{\text{ВЫХ}} = 24459 \cdot 0,0502 = 1228 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{п.г.}}^{\text{Вых}} = 24459 \cdot 0,0119 = 291 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{NH}_3}^{\text{Вых}} = 24459 \cdot 0,8592 = 21015 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{CO}_2}^{\text{Вых}} = 24459 \cdot 0,0786 = 1922 \text{ кг/ч}$$

На основании данных расчетов составим материальный баланс. Данные представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Материальный баланс процесса

Приход		Расход	
Компонент	Расход, кг/ч	Компонент	Расход, кг/ч
Газо-жидкостная смесь	-	Раствор углеаммонийных солей	-
Углеаммонийные соли	910	Углеаммонийные соли	61129
Вода	12283	Вода	57308
Аммиак	26879	Газовая фаза	
Углекислый газ	32915	Аммиак	22845
Прочие газы	291	Углекислый газ	1923
Аммиачная вода	-	Вода	1229
Вода	58933	Прочие газы	291
Аммиак	8840	-	-
Жидкий аммиак	3670	-	-
Всего	142886	Всего	142890

Из баланса видно, что очистка газов от диоксида углерода происходит не полностью.

Снижение температуры до 60°C позволит повысить равновесную концентрацию углеаммонийных солей до 52,5%

Пересчитаем материальный баланс при этих данных

Конверсия диоксида углерода в этом случае 98,8%.

Найдем количество диоксида углерода, вступившего в реакцию по формуле:

$$G_{CO_2}^{реар} = G_{CO_2}^{вх} \cdot x \quad (24)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{CO_2}^{р1} = 32915 \cdot 0,988 = 32520 \text{ кг/ч}$$

Тогда в газовой фазе останется диоксида углерода

$$G_{CO_2}^{вых} = G_{CO_2}^{вх} - G_{CO_2}^{реар} \quad (25)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{CO_2}^{вых} = 32915 - 32520 = 395 \text{ кг/ч}$$

Найдем количество аммиака, вступившего в реакцию (1) по формуле:

$$G_{NH_3}^{р1} = G_{CO_2}^{р1} \frac{M_{NH_3}}{M_{CO_2}} \quad (26)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{NH_3}^{р1} = 32915 \frac{17}{44} = 12717 \text{ кг/ч}$$

Найдем количество воды, вступившего в реакцию по формуле:

$$G_{H_2O}^{р1} = G_{CO_2}^{р1} \frac{M_{H_2O}}{M_{CO_2}} \quad (27)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{H_2O}^{p1} = 32915 \frac{18}{44} = 13465 \text{ кг/ч}$$

Массовый расход углеамонийных солей, полученных по реакции (1) найдем по формуле:

$$G_{\text{УАС1}}^{p1} = G_{\text{NH}_3}^{p1} \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{УАС}}} \quad (28)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{\text{УАС1}}^{p1} = 12717 \frac{79}{17} = 59097 \text{ кг/ч}$$

По аналогии с базовой технологией возьмем количество аммиака, вступившего в реакцию (2) 0,3816 от вступившего в реакцию (1).

$$G_{\text{NH}_3}^{p2} = 12717 \cdot 0,3816 = 4853 \text{ кг/ч}$$

Найдем количество углеммонийной соли полученной по реакции (2) по формуле

$$G_{\text{УАС2}}^{p2} = G_{\text{NH}_3}^{p2} \frac{M_{\text{УАС2}}}{M_{\text{NH}_3}} \quad (29)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{\text{УАС2}}^{p2} = 4853 \frac{96}{17} = 27405 \text{ кг/ч}$$

Найдем массовый расход углеаммонийной соли полученной по реакции (1) вступившей в реакцию:

$$G_{\text{УАС1}}^{\text{p2}} = G_{\text{NH}_3}^{\text{p2}} \frac{M_{\text{УАС1}}}{M_{\text{NH}_3}} \quad (30)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{\text{УАС1}}^{\text{p2}} = 4853 \frac{79}{17} = 22552 \text{ кг/ч}$$

Тогда общий расход углеаммонийных солей будет вычисляться по формуле:

$$G_{\text{УАС}}^{\text{ВЫХ}} = G_{\text{УАС}}^{\text{ВХ}} + G_{\text{УАС1}}^{\text{p1}} + G_{\text{УАС2}}^{\text{p2}} - G_{\text{УАС1}}^{\text{p2}} \quad (31)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{\text{УАС}}^{\text{ВЫХ}} = 910 + 59097 + 27405 - 22552 = 63950 \text{ кг/ч}$$

Прочие газы не меняют своего состояния. А расход водяного пара примем равным таковому в базовой технологии.

Рассчитаем массовый расход воды в растворе углеаммонийных солей по формуле:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВЫХ}} = G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВХ}} - G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{p1}} - G_{\text{В.П.}}^{\text{ВЫХ}} \quad (32)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВЫХ}} = 71216 - 13465 - 1229 = 56522$$

Найдем массовый расход аммиака, выходящего из колонны по формуле

$$G_{NH_3}^{ВЫХ} = G_{NH_3}^{ВХ} - G_{NH_3}^{p1} - G_{NH_3}^{p2} \quad (33)$$

Подставим значения в формулу

$$G_{NH_3}^{ВЫХ} = 26879 - 12717 - 4853 = 19984$$

Результаты расчета материального баланса сведены в таблицу 5

Таблица 5 – Материальный баланс оптимизированного процесса

Приход		Расход	
Компонент	Расход, кг/ч	Компонент	Расход, кг/ч
Газо-жидкостная смесь	-	Раствор углеамонийных солей	-
Углеаммонийные соли	910	Углеаммонийные соли	63950
Вода	12283	Вода	56522
Аммиак	26879	Газовая фаза	
Углекислый газ	32915	Аммиак	21819
Прочие газы	291	Углекислый газ	395
Аммиачная вода		Вода	1229
Вода	58933	Прочие газы	291
Аммиак	8840	-	-
Жидкий аммиак	3670	-	-
Всего	142886	Всего	142890

Таким образом можно снизить содержание углекислого газа в аммиаке в 4,86 раза за счет смещения термодинамического равновесия.

3.2 Тепловой баланс процесса

Тепловой баланс процесса характеризуется следующим уравнением:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 \quad (34)$$

где Q_1 - тепло потока газов дистилляции

Q_2 -тепло потока аммиачной воды

Q_3 -тепло реакции

Q_4 -тепло испарения жидкого аммиака

Q_5 -тепло потока выходящих газов

Q_6 -тепло раствора углеаммонийных солей

Q_7 -тепловые потери

Воспользуясь данными материального баланса, рассчитаем тепловые потоки процесса.

Теплоемкость потока газов дистилляции находится по формуле

$$C_1 = \sum_{i=1}^n C_i \cdot x_i \quad (35)$$

Теплоемкость отдельных компонентов потока приведена в таблице 5.
Теплоемкость прочих газов принята по азоту.

Таблица 6 – Теплоемкости компонентов

Компонент	Значение теплоемкости при температуре процесса, кДж/(кг*К)
Аммиак	2,209
Вода	4,182
Диоксид углерода	1,820
Углеаммонийные соли	2,110
Прочие газы	1,020

Рассчитаем среднюю теплоемкость потока газов дистилляции

$$C_1 = 2,209 \cdot 0,367 + 4,182 \cdot 0,168 + 1,82 \cdot 0,449 + 1,02 \cdot 0,004 = 2,33 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

Тепловой поток рассчитывается по формуле:

$$Q_i = G_i \cdot C_i \cdot T_i \quad (36)$$

Найдем тепловой поток газов дистилляции

$$Q_1 = \frac{73278}{3600} \cdot 2,33 \cdot 333 = 15793 \text{кВт}$$

Теплоемкость аммиачной воды 4,44кДж/(кг*к). Найдем тепловой поток вносимый в колонну с аммиачной водой.

$$Q_2 = \frac{67773}{3600} \cdot 4,44 \cdot 333 = 27834 \text{кВт}$$

Данные по энтальпии веществ, участвующих в процессе приведены в таблице [13]

Таблица 7 – Энтальпии образования компонентов реакционной массы

Компонент	Значение энтальпии при температуре процесса, кДж/моль
Аммиак	-46
Вода	-285
Диоксид углерода	-393
Карбонат аммония	-942
Гидрокарбонат аммония	-850

Тепловой эффект реакции определяется по формуле:

$$\Delta H_p = \sum \Delta H_{\text{прод}} - \sum \Delta H_{\text{реак}} \quad (37)$$

Найдем тепловой эффект реакции образования гидрокарбоната аммония:

$$\Delta H_{p1} = -850 - (-46 - 393 - 285) = -126 \text{ кДж/моль}$$

Найдем тепловой эффект реакции образования карбоната аммония:

$$\Delta H_{p2} = -942 - (-46 - 850) = -46 \text{ кДж/моль}$$

Суммарный тепловой поток вносимый реакциями вычисляется по формуле:

$$Q_3 = \frac{G_{\text{уас1}}^{p1} - G_{\text{уас1}}^{p2}}{M_{\text{уас1}}} \cdot \Delta H_{p1} + \frac{G_{\text{уас2}}^{p2}}{M_{\text{уас2}}} \cdot \Delta H_{p2} \quad (38)$$

Подставим значения в формулу:

$$Q_3 = \frac{59097 - 22552}{79 \cdot 3600} \cdot 126 \cdot 1000 + \frac{22552}{96 \cdot 3600} \cdot 46 \cdot 1000 = 19552 \text{ кВт}$$

Тепло испарения жидкого аммиака составляет 1370 кДж/кг [13]. Тепло требуемое на испарение жидкого аммиака подаваемого в колонну определяется по формуле:

$$Q_4 = G_3 \cdot L \quad (39)$$

Подставим значения в формулу:

$$Q_4 = \frac{3670}{3600} \cdot 1370 = 1397 \text{ кВт}$$

Найдем теплоемкость потока выходящих газов

$$C_5 = 2,209 \cdot 0,859 + 1,923 \cdot 0,05 + 1,82 \cdot 0,079 + 1,02 \cdot 0,012 = 2,15 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

Найдем тепловой поток выходящих газов

$$Q_5 = \frac{73278}{3600} \cdot 2,15 \cdot 348 = 15230 \text{ кВт}$$

Найдем теплоемкость потока раствора углеаммонийных солей

$$C_6 = 4,19 \cdot 0,484 + 3,72 \cdot 0,516 = 3,95 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

Найдем тепловой поток раствора углеаммонийных солей

$$Q_6 = \frac{118437}{3600} \cdot 4,32 \cdot 348 = 45221 \text{кВт}$$

Тепловые потери находятся на формуле

$$Q_7 = 0,03 \cdot (Q_1 + Q_2 + Q_3) \quad (40)$$

Подставим значения в формулу:

$$Q_7 = 0,03 \cdot (15793 + 27834 + 715) = 1330 \text{кВт}$$

Таблица 8 – Материальный баланс оптимизированного процесса

Приход		Расход	
Поток	Тепло, кВт	Поток	Тепло, кВт
Тепло газов дистилляции	15793	Испарение жидкого аммиака	1397
Тепло аммиачной воды	27834	Тепло выходящих газов	15230
Тепло реакции	19551	Тепло раствора углеаммонийных солей	45221
		Тепловые потери	1330
Всего	63178	Всего	66734

Таким образом в таблице 8 записаны результаты материального баланса

3.3 Расчет теплообменника

Итак для того чтобы оптимизировать работу промывной колонны предлагается снизить температуру подачи аммиачной воды. Рассчитаем поверхность теплообмена для пластинчатого теплообменника и выберем его.

Исходные данные для расчета:

«Параметры горячего теплоносителя (аммиачная вода):

– расход $G_1 = 46773 \text{ кг/ч} = 12,99 \text{ кг/с}$;

– температура начальная – $75 \text{ }^\circ\text{C}$;

– температура конечная – $50 \text{ }^\circ\text{C}$;

Параметры холодного теплоносителя (оборотная вода):

– температура начальная – $20 \text{ }^\circ\text{C}$;

– температура конечная – $40 \text{ }^\circ\text{C}$;

Принимаем для горячего теплоносителя – аммиачной воды – индекс 1;
для холодного теплоносителя – оборотная воды – индекс 2.

Движение теплоносителей в пластинчатом теплообменнике противоточное (принимается).

Температурный напор по формуле 41 [4]:

$$\begin{array}{r} 75 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 50 \text{ }^\circ\text{C} \\ 40 \text{ }^\circ\text{C} \leftarrow 20 \text{ }^\circ\text{C} \\ \hline \Delta t_{\delta} = 35 \text{ }^\circ\text{C} \quad \Delta t_{\text{M}} = 30 \text{ }^\circ\text{C} \end{array}$$

при $\frac{\Delta t_{\delta}}{\Delta t_{\text{M}}} \leq 2$; $\Delta t_{\text{cp}} = \frac{\Delta t_{\delta} + \Delta t_{\text{M}}}{2}$, (41)

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{35 + 30}{2} = 32,5 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Средняя температура оборотной воды [4]:

$$t_2 = (40 + 20)/2 = 30 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Средняя температура аммиачной воды по формуле 42 [4]:

$$t_1 = t_2 + \Delta t_{\text{ср}}, \quad (42)$$

$$t_1 = 30 + 32,5 = 62,5 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Теплофизические свойства аммиачной воды при $t_1 = 62,5 \text{ }^\circ\text{C}$:

«плотность $\rho_1 = 982 \text{ кг/м}^3$;

удельная теплоемкость $c_1 = 4,182 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$;

коэффициент теплопроводности $\lambda_1 = 0,661 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$;

динамическая вязкость $\mu_1 = 0,452 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$;

критерий Прандтля $Pr_1 = 2,87$.

Теплофизические свойства оборотной воды при $t_2 = 30 \text{ }^\circ\text{C}$:

плотность $\rho_2 = 996 \text{ кг/м}^3$;

удельная теплоемкость $c_2 = 4,18 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$;

коэффициент теплопроводности $\lambda_2 = 0,618 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$;

динамическая вязкость $\mu_2 = 0,804 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$;

критерий Прандтля $Pr_2 = 5,42$.

Тепловая нагрузка аппарата со стороны аммиачной воды по формуле 43 [4]:

$$Q = G_1 \cdot c_1 (t_{1н} - t_{1к}), \quad (43)$$

где G_1 – количество аммиачной воды, кг/с;

c_1 – удельная теплоемкость аммиачной воды, Дж/(кг·К);

$t_{1н}$, $t_{1к}$ – начальная и конечная температура аммиачной воды, $^\circ\text{C}$ [4].

$$Q = 12,99 \cdot 4,182 \cdot (75-50) = 1358,1 \text{ кВт.}$$

Расход оборотной воды по формуле 44 [4]:

$$G_2 = \frac{Q}{c_2(t_{2к} - t_{2н})}, \quad (44)$$

где Q - тепловая нагрузка аппарата со стороны оборотной воды, кДж;

c_2 - удельная теплоемкость оборотной воды, Дж / (кг · К);

$t_{2н}$, $t_{2к}$ - начальная и конечная температура оборотной воды, °С [4].

$$G_2 = \frac{1358,1}{4,18(40-20)} = 16,2 \text{ кг/с.}$$

Значение коэффициента теплопередачи ориентировочно принимаем по табл. 3.4» [19] $K_{ор} = 800 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$.

Площадь поверхности теплообмена ориентировочно по формуле 45 [4]:

$$F_{ор.} = \frac{Q}{K \Delta t_{ср}}, \quad (45)$$

где Q - тепловая нагрузка, Вт;

K - коэффициент теплопередачи $\text{Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$;

$\Delta t_{ср}$ - средняя разность температур, °С» [4].

$$F_{ор.} = \frac{1358100}{800 \cdot 32,5} = 52,2 \text{ м}^2.$$

«Принимаем предварительно «пластинчатый теплообменник типа ТПР с поверхностью пластины $f = 0,6 \text{ м}^2$ » [15]:

- «поверхность $F = 50 \text{ м}^2$;

- количество пластин $N = 84$ шт.

Техническая характеристика пластин $f = 0,6 \text{ м}^2$:

- эквивалентный диаметр канала $d_3 = 7,4 \cdot 10^{-3}$ м;
- поперечное сечение канала $S = 26,2 \cdot 10^{-4}$ м²;
- приведенная длина канала $L_n = 0,89$ м;
- габаритные размеры: длина 1375 мм; ширина 600 мм; толщина 1 мм» [4].

«С целью увеличения коэффициентов теплоотдачи увеличиваем число пакетов (ходов) в теплообменнике. Выбираем компоновку пластин по два симметричных пакета. Тогда количество межпластинных каналов в каждом пакете составит 21» [4].

«Скорость аммиачной воды в 21 каналах по формуле 19» [4]:

$$w_1 = \frac{G_1}{\rho_1 \cdot m \cdot S'} \quad (46)$$

где G_1 – количество аммиачной воды, кг/с;

ρ_1 – плотность аммиачной воды, кг/м³;

m – количество каналов;

S – поперечное сечение канала, м² [4].

$$w_1 = \frac{12,99}{982 \cdot 21 \cdot 26,2 \cdot 10^{-4}} = 0,24 \text{ м/с}$$

Режим движения аммиачной воды по каналам по формуле 20 [4]:

$$Re_1 = \frac{w_1 \cdot d_3 \cdot \rho_1}{\mu_1}, \quad (47)$$

где w_1 – скорость аммиачной воды, м/с;

d_3 – эквивалентный диаметр канала, м;

ρ_1 – плотность аммиачной воды, кг/м³;

μ_1 – динамическая вязкость аммиачной воды, Па·с [4].

$$Re_1 = \frac{0,24 \cdot 7,4 \cdot 10^{-3} \cdot 982}{0,452 \cdot 10^{-3}} = 3858,5 > 100;$$

следовательно, режим турбулентный. Для этого случая находим коэффициент теплоотдачи для аммиачной воды по формуле 21 [4]:

$$\alpha_1 = \frac{\lambda_1}{d_3} 0,135 \cdot Re_1^{0,73} \cdot Pr_1^{0,33} \cdot \left(\frac{Pr}{Pr_{ст}} \right)^{0,25}, \quad (48)$$

где λ_1 – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);

d_3 – эквивалентный диаметр канала, м;

Re_1 – критерий Рейнольдса;

Pr_1 – критерий Прандтля.

Принимаем $Pr = Pr_{ст.}$ » [4]

$$\alpha_1 = \frac{0,661}{0,0074} 0,135 \cdot 3858,5^{0,73} \cdot 2,87^{0,43} = 7871,9 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}).$$

Скорость обратной воды в 21 каналах по формуле 49:

$$w_2 = \frac{G_2}{\rho_2 \cdot m \cdot S}, \quad (49)$$

где G_2 – массовый расход обратной воды, кг/с;

ρ_2 – плотность обратной воды, кг/м³;

m – количество каналов;

S – поперечное сечение канала, м² [4].

$$w_2 = \frac{16,2}{996 \cdot 21 \cdot 26,2 \cdot 10^{-4}} = 0,3 \text{ м/с.}$$

Режим движения обратной воды по каналам по формуле 50:

$$Re_2 = \frac{w_2 \cdot d_3 \cdot \rho_2}{\mu_2}, \quad (50)$$

где w_2 – скорость оборотной воды, м/с;

d_3 – эквивалентный диаметр канала, м;

ρ_2 – плотность оборотной, кг/м³;

μ_2 – динамическая вязкость оборотной воды, Па·с.

$$Re_2 = \frac{0,3 \cdot 7,4 \cdot 10^{-3} \cdot 996}{0,804 \cdot 10^{-3}} = 2750,1 > 100;$$

следовательно, режим турбулентный. Для этого случая находим коэффициент теплоотдачи для оборотной воды по формуле 51 [4]:

$$\alpha_2 = \frac{\lambda_2}{d_3} 0,135 \cdot Re_2^{0,73} \cdot Pr_2^{0,33} \cdot \left(\frac{Pr}{Pr_{ст}} \right)^{0,25}, \quad (51)$$

где λ_2 – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);

d_3 – эквивалентный диаметр канала, м;

Re_2 – критерий Рейнольдса;

Pr_2 – критерий Прандтля.

Принимаем $Pr = Pr_{ст}$ »

$$\alpha_2 = \frac{0,618}{0,0074} 0,135 \cdot 2750,1^{0,73} \cdot 5,42^{0,43} = 7556,5 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}).$$

Коэффициент теплопередачи по формуле 52:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \Sigma R_{ст} + \frac{\delta}{\lambda_{ст}} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (52)$$

где $R_{ст}$ – сопротивление теплопередаче загрязненной стенки, м²·К/Вт

$R_{ст1} = 2900 \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$, $R_{ст2} = 2900 \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$, [19];

$\lambda_{\text{ст}}$ – коэффициент теплопроводности стенки, Вт/(м·К);

$\lambda_{\text{ст}} = 17,5$ Вт/(м·К) для коррозионно-стойкой стали; [19];

δ – толщина стенки, м» [19].

$$K = \frac{1}{\frac{1}{7871,9} + \frac{1}{2900} + \frac{1}{2900 + 17,5} + \frac{1}{7556,5}} = 994 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}).$$

Требуемая поверхность теплообмена:

$$F_p = \frac{1358100}{994 \cdot 32,5} = 42 \text{ м}^2.$$

Проверяем необходимый запас поверхности принятого нормализованного пластинчатого теплообменника по формуле 53 [4]:

$$\Delta = \frac{F - F_p}{F_p} 100\%, \quad (53)$$

$$\Delta = \frac{50 - 42}{42} 100\% = 19 \text{ \%}.$$

Запас попадает в рекомендуемый интервал 15÷30 % .

Принимаем в качестве холодильника аммиачной воды разборный пластинчатый теплообменник типа ТПР со следующими данными:

- поверхность теплообмена $F = 50 \text{ м}^2$;
- поверхность пластины $f = 0,6 \text{ м}^2$;
- количество пластин $N = 84$ шт.
- число последовательно работающих пакетов $X = 2$;
- габаритные размеры: длина 1375 мм; ширина 600 мм; толщина 1 мм.

Вывод по разделу: Для реализации технического решения по оптимизации процесса потребуется установка пластинчатого теплообменника по поверхностью 50 м^2 . В результате концентрация диоксида углерода снижается в 4,6 раза.

Заключение

В работе были рассмотрены вопросы повышения энергоэффективности и надежности процесса получения карбамида с акцентом на охлаждение потока аммиачной воды в промывной колонне отделения дистилляции. Работа охватывает широкий спектр аспектов, связанных с производством карбамида, от анализа его основных свойств до разработки и внедрения оптимизационных решений.

Производство карбамида включает синтез аммиака, синтез карбамида из аммиака и диоксида углерода, а также последующие стадии дистилляции, концентрации и кристаллизации. Основные проблемы производства связаны с неполным использованием сырья, что требует разработки эффективных систем рецикла. Необходимость рециркуляции непрореагировавших аммиака и диоксида углерода является ключевой задачей для повышения эффективности производства. В работе были рассмотрены различные методы и оборудование, используемые для решения этой проблемы, включая промывные колонны и ректификационные установки.

Анализ работы промывных колонн и выбор способа охлаждения потока аммиачной воды показали возможность значительного улучшения технологических показателей.

В результате проведенных расчетов материального и теплового баланса, была предложена схема оптимизации процесса дистилляции. Введение охлаждения потока аммиачной воды позволяет сместить термодинамическое равновесие реакций образования углеаммонийных солей в сторону продуктов, что улучшает глубину очистки аммиака и повышает стабильность работы агрегата. Предложенные в данной работе методы оптимизации процесса получения карбамида, основанные на охлаждении потока аммиачной воды, имеют практическое значение для промышленных предприятий. Реализация данных решений может привести к повышению энергоэффективности, снижению затрат на производство и улучшению экологических показателей.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Баранова Н.И. Анализ технологического процесса производства карбамида как объекта управления. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=10993> (дата обращения 07.06.2024).
2. Голубев И.Ф., Кияшова В.П., Перельштейн И.П., Паришн Е.Б. Теплофизические свойства аммиака. М., Издательство стандартов, 1988. – 264 с.
3. ГОСТ 2081-2010 Карбамид. Технические условия. [Электронный ресурс]. – URL: <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293815/4293815634.htm> (дата обращения 20.05.2022).
4. Дыбина П.В., Соловьева А.С., Вишняк Ю.И. Расчеты по технологии неорганических веществ. Учебное пособие для студентов химико-технологических специальностей. Под общ. ред. д.т.н. проф. П.В. Дыбиной. - М.: Изд. «Высш. шк.», 1968. - 524 стр., 20 табл., 32 ил.
5. Жестков С.В. Разработка высокоинтенсивной энергосберегающей технологии карбамида. [Электронный ресурс]. – URL: <http://tekhnosfera.com/razrabotka-vysokointensivnoy-energoberegayuschey-tehnologii-karbamida> (дата обращения 30.04.2024).
6. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология. Л.: Химия, 1990. – 385 с.
7. Кучерявый В.И., Лебедев В.В. Синтез и применение карбамида. - Л.: Химия, 1980. – 198 с.
8. Мельников Е.Я. Справочник азотчика. Производство разбавленной и концентрированной азотной кислоты: Производство азотных удобрений: Материалы, компрессоры и газгольдеры производств азотной кислоты и удобрений: Энергоснабжение производств связанного азота и органических продуктов 2-е изд. перераб. – М.: Химия, 1988, 464 с.

9. Основы проектирования производств неорганических веществ: учебное пособие / В.Ю. Прокофьев. – Иваново: Иван. Государственный химико-технологический университет, 2015. – 130-135 с.

10. Островский С.В. Совершенствование технологической схемы производства карбамида с целью снижения производственных потерь карбамида и сырья. [Электронный ресурс]. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovershenstvovanie-tehnologicheskoy-shemy-proizvodstva-karbamida-s-tselyu-snizheniya-proizvodstvennyh-poter-karbamida-i-syrya> (дата обращения 20.08.2023).

11. Острога Р.А., Юхименко Н.П., Михайловский Я.Э., Литвиненко, А.В. Технология получения гранулированных удобрений на органической основе. / Европейский журнал передовых технологий. 2016. № 6(89). С.19 - 25.

12. Патент № RU 2081468 С1 Российская Федерация, МПК С08С283/04. Способ получения карбамида : № 94005962/04 : заявл. 08.02.1994 : опубликовано 10.01.1998 / Котлярский Д.В., Гендельман А.Б., Тарасов В.А., Дурач Р.Н. ; заявители Котлярский Д.В., Гендельман А.Б., Тарасов В.А., Дурач Р.Н. — 12 с. : ил. — Текст : непосредственный.

13. Патент № RU 2442882 С1 Российская Федерация, МПК С08С283/04 С08С285/00. Способ получения карбамида : № 2010141628/04 : заявл. 11.10.2010 : опубликовано 20.02.2012. / Сергеев Ю.А., Андержанов Р.В., Воробьев А.А., Солдатов А.В., Головин Ю.А., Шнепп Ю.Б., Ожегин А.В., Прокопьев А.А., Костин О.Н., Кузнецов Н.М., Есин И.В.; заявитель NIPИ KARBAMIDA I PRODUKTOV ORCH SINTEZA OAO NIK AOOT— 10 с. : ил. — Текст : непосредственный.

14. Патент № RU114883 U1 Российская Федерация, МПК В01J2/16. Установка получения гранулированного карбамида : № 2011142032/05 : заявл. 18.10.2011 : опубликовано 20.04.2012 / Махлай В.Н., Семенова В.А., Афанасьев С.В., Комин А.В.; заявитель ОАО «Тольяттиазот» – 13 с. : ил. — Текст : непосредственный.

15. Патент № RU2030381 C1 Российская Федерация, МПК C05C1/02, C08C283/16. Способ получения гранулированного карбамида : № 5059312/04 : заявл. 25.08.1992 : опубликовано 10.03.1995 / Грошева Л.П. Нефедова Т.И. Горшкова Н.В. Греков Г.Т.; заявитель АООТ АКРОН – 6 с. : ил. — Текст : непосредственный.

16. Патент № RU 2280026 C1 Российская Федерация, МПК C08C283/04. Способ получения гранулированного карбамида : № 5059312/04 : заявл. 25.08.1992 : опубликовано 10.03.1995 / Лобанов С.А., Пойлов В.З.; заявитель ГОУВПО ПГТУ – 6 с. : ил. — Текст : непосредственный.

17. Патент № RU2396253 C2 Российская Федерация, МПК C08C283/16, C08C283/04, B01J12/02, B01D1/14. Способ получения мочевины и установка для его осуществления : № 2006106489/02 : заявл. 02.03.2006 : опубликовано 10.08.2010 / Царди Ф. ; заявитель УРЕА КАЗАЛЕ С.А – 11 с. : ил. — Текст : непосредственный.

18. Патент № RU2118002 C1 Российская Федерация, МПК C08C283/04. Способ получения карбамида : № 98108304/04 : заявл. 06.05.1998 : опубликовано 10.08.1998 / Гендельман А.Б, Котлярский Д.В., Тарасов В.А., Симоненко С.П., Герасименко В.И., Огарков А.А.; заявители Гендельман А.Б, Котлярский Д.В., Тарасов В.А., Симоненко С.П., Герасименко В.И., Огарков А.А. – 8 с. : ил. — Текст : непосредственный.

19. Патент № RU2309948 C1 Российская Федерация, МПК C08C283/04, B01J 12/02. Способ и установка для получения карбамида и способ модернизации установки для получения карбамида : № 2006119603/04 : заявл. 05.06.2006 : опубликовано 10.11.2008 / Сергеев Ю.А., Андержанов Р.В., Воробьев А.А., Аксенова Е.Ю., Солдатов А.В., Прокопьев А.А., Костин О.Н.; заявитель ОАО НИИК – 13 с.: ил. — Текст : непосредственный.

20. Патент № RU2454403 C1 Российская Федерация, МПК C08C283/04. Способ получения карбамида № 2011120662/04 : заявл. 20.05.2011 : опубликовано 28.06.2012 / Сергеев Ю.А., Андержанов Р.В., Воробьев А.А.,

Солдатов А.В., Лобанов Н.В., Прокопьев А.А., Кузнецов Н.М., Костин О.Н., Есин И.В., заявитель ОАО НИИК – 10 с. : ил. — Текст : непосредственный.

21. Патент № US 9,192,902 B2 США. Urea reactor tray, reactor, and production process : № 20484963.3 : заявл. 03.08.2010 : опубликовано 25.06.2014/ Ugo Avagliano, Lino Carlessi, Dalmine; заявитель United States Patent. – 2014. – 11 с. : ил. — Текст : непосредственный.

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

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

24. Солдатов А.В., Шестаков Н.А. Строительство агрегата карбамида с использованием существующего резервного оборудования. [Электронный ресурс]. – URL: <https://niik.ru/press-center/publications/%D0%A1%D0%BE%D0%BB%D0%B4%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%B2.pdf> (дата обращения 30.06.2024).

25. Chakraborty R. et al. Antitussive, expectorant activity of *Marsilea minuta* L., an Indian vegetable //Journal of advanced pharmaceutical technology & research. – 2013. – Т. 4. – №. 1. – С. 61.

26. Chi R. et al. Solution-chemistry analysis of ammonium bicarbonate consumption in rare-earth-element precipitation //Metallurgical and Materials Transactions B. – 2003. – Т. 34. – С. 611-617.

27. CRC Handbook of Chemistry and Physics. - 90ed. - CRC Press, 2010. - С. 5-20.

28. Khalid T. Alkusayer (Inventor) Andrew Ollerhead Advised by Professor Stephen J. Kmiotek Ammonia Synthesis for Fertilizer Production [Электронный ресурс]. – URL: https://web.wpi.edu/Pubs/E-project/Available/E-project-102815-141044/unrestricted/MQP_Final_Paper_-_Andrew_Ollerhead.pdf (дата обращения: 10.06.2024).

29. Lino Carlessi Alessandro Gianazza Process for the synthesis of urea comprising a passivation stream at the stripper bottom [Электронный ресурс]. – URL: <https://patents.google.com/patent/US20150025283> (дата обращения: 10.06.2024).

30. Prem Baboo Urea plant energy saving by selection of liner material and internals [Электронный ресурс]. – URL: https://www.researchgate.net/publication/345989868_urea_plant_energy_saving_by_selection_of_liner_material_and_internals (дата обращения: 15.06.2024).