

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

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Экобиотехнология

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: Оптимизации узла абсорбции формальдегида на установке
КФК-85 ПАО «Тольяттиазот» с целью сокращения количества
метанолсодержащих стоков

Студент С.С. Четверов _____
(И.О. Фамилия) (личная подпись)

Научный С.В. Афанасьев _____
руководитель (И.О. Фамилия) (личная подпись)

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

« ____ » _____ 2019г.

Допустить к защите

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

« ____ » _____ 2019г.

Тольятти 2019

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Теоретический анализ технологического процесса получения карбамидоформальдегидного концентрата	6
1.1 Процессы хемосорбции формальдегида водой.....	6
1.2 Преимущества и недостатки крупнотоннажных установок производства формалина на примере известных зарубежных фирм	10
1.3 Промышленные способы получения карбамидоформальдегидного концентрата.....	26
Выводы по 1 главе.....	39
Глава 2. Разработка способа усовершенствования схемы производства КФК-85	40
2.1 Исследование влияния факторов на свойства карбамидоформальдегидного концентрата	40
2.2 Экспериментальная апробация разработанной схемы.....	47
2.3 Охлаждения промышленных объектов, современные методы и системы.....	54
2.4 Патентный поиск использования абсорбционной бромистолитиевой холодильной машины в промышленной индустрии	54
2.6 Подбор абсорбционной холодильной машины	65
2.7 Предложенные изменения технологической схемы работы установки производства карбамидоформальдегидного концентрата	69
Выводы по 2 главе.....	70
Список используемых источников.....	74

Введение

ПАО «Тольяттиазот», впервые в России реализовал собственный инновационный промышленный способ получения КФК-85 описанный в монографии Махлая В.Н. и Афанасьева С.В. «Химия и технология карбамидоформальдегидного концентрата», к его выпуску приступили и другие крупные заводы, прежде всего ОАО «Метафракс», ОАО «Акрон», ОАО «Щекиназот». С привлечением ведущих фирм решается задача создания крупных установок по выпуску безметанольного концентрированного формалина. Сегодня практически все деревообрабатывающие предприятия России, располагающие участками и цехами по выпуску смол, перешли на использование карбамидоформальдегидного концентрата и решают задачи по снижению токсичности вырабатываемой плитной продукции.

Актуальность проблемы исследования

Следует отметить, что внедрение нового продукта позволило улучшить как экономическую, так и экологическую ситуацию на десятках заводов, производящих древесноволокнистые и древесностружечные плиты, свести к минимуму количество высокотоксичных формальдегидсодержащих стоков, формирующихся в процессе синтеза различных аминосмол.

Несомненным успехом отечественной отраслевой и заводской науки за указанный отрезок времени явилось создание широкого ассортимента смол различного назначения, ингибиторов формальдегидной и солевой коррозии, полимерных наполнителей для вододисперсионных лакокрасочных материалов, антипиренов пропитывающего и вспучивающего типов.

Все это указывает на то, что возможности карбамидоформальдегидного концентрата отнюдь не исчерпываются синтезом карбамидоформальдегидных смол, а гораздо шире. Иными словами, ныне вырабатываемый формальдегидсодержащий продукт следует рассматривать

как базовый, ибо на его основе возможно получение обширной группы материалов.

Дальнейшее развитие лесотехнического комплекса России немислимо без широкого внедрения новых прогрессивных разработок и, в первую очередь, технологий получения смол нового поколения, что позволит повысить качество плитной продукции и сделать ее более конкурентоспособной на внешнем рынке.

На установке КФК-85 в летний период образуется огромное количество сточных вод, так как в их составе присутствует формальдегид – это приводит к выходу из строя очистных сооружений. Другими проблемами являются большие потери тепловой энергии, отсутствие захлаженной воды для стабилизации производственных процессов и хранения товарного продукта.

Проблема исследования: необходимость снижения количества стоков из санитарной зоны абсорбционной колонны в канализацию и отсутствие мероприятий для их реализации.

Цель работы: снижение антропогенной нагрузки на окружающую среду за счет уменьшения количества загрязняющих стоков от производства карбамидоформальдегидного концентрата.

Объект исследования: установка КФК-85 мощностью 25 тыс. тон на ПАО «Тольяттиазот».

Предмет исследования: захлаженная вода на узле абсорбции формальдегид-содержащего газа на установке КФК-85.

Задачи для достижения поставленной цели:

1. Проанализировать процесс работы установки КФК-85, установить проблемы при производстве КФ-концентрата и современные методы решения этих проблемы.

2. Оптимизировать узел абсорбции формальдегид-содержащего газа путем совершенствования существующей схемы производства КФК-85.

Научная новизна исследования состоит в использовании абсорбционной бромисто-литиевой холодильной машины (АБХМ) в

разработанной схеме внедрения. Переработка пара в заоложенную воду, сокращение выброса стоков с санитарной зоны абсорбционной колонны.

Теоретическая значимость исследования состоит в изменении технологической схемы, включении в неё узла заоложивания воды, возврата сточных вод на узел приготовления раствора карбамида. Как результат - замедление скорости протекания реакции Конницаро-Тищенко и стабилизация рН при хранении КФК-85.

Практическая значимость исследования: повышение качества производимой продукции, снижение количества выбросов вредных веществ в окружающую среду.

Научные статьи и материалы научных конференций

Был сделан доклад на конференции, организованной на XII международной специализированной выставке «Нефтедобыча. Нефтепереработка. Химия». На тему «Оптимизация установки получения карбамидоформальдегидного концентрата на площадке ПАО «Тольяттиазот» мощностью 25 тысяч тон/год с целью сокращения количества метанолсодержащих сточных вод» на научно-практической конференции «Инновационные разработки для предприятий нефтехимии» (25 октября 2018г.).

Защищаемые положения:

Повышение качества производимой продукции, снижение количества выбросов вредных веществ в окружающую среду.

Структура магистерской диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, списка используемых источников, включающего 83 наименования. Объем работы составляет 82 страницы машинописного текста, содержит 23 рисунка и 13 таблиц.

Глава 1. Теоретический анализ технологического процесса получения карбамидоформальдегидного концентрата

1.1 Процессы хемосорбции формальдегида водой

Извлечение из продуктов реакции формальдегида и метанола поглощением заоложенной водой выполняется в абсорбционных системах колонного типа разной конструкции и подробно рассмотрено в монографии Накрохина Б.Г., Накрохина В.Б. [1, С.348]. Общность всех промышленных разработок состоит в том, что предварительно охлажденные газы поступают вниз абсорбера, а в верхнюю часть аппарата подается заоложенная вода, которая, пройдя абсорбер и поглотив формальдегид и метанол, выводится как товарный формалин с содержанием формальдегида 37-50% масс. и метанола 0,5-1,5% масс. «Количество подаваемого на орошение абсорбента зависит от заданной концентрации формальдегида в формалине. Сверху абсорбера уходит отработанный газ, содержащий кроме других продуктов около 1,5% (об.) оксида углерода. 70-75% (об.) абгаза возвращается обратно в процесс, остальной абгаз выбрасывается в атмосферу, либо направляется на каталитический дожиг». Главное назначение последнего - обезвреживание от оксида углерода и формальдегида.

Практически на всех формалиновых установках имеет место адиабатическое фракционирование растворов формальдегида при заданном давлении, которое сопровождается образованием азеотропов. Состав последних определяется параметрами ведения процесса. При атмосферном давлении азеотроп содержит приблизительно 20% формальдегида, тогда как при давлении 0,5 МПа от 50 до 70% масс.

Кинетические реакции сольватации и полимеризации, протекающие в водном растворе формальдегида, определяют результаты процесса ректификации, и равновесие достигается очень редко.

50 %-ный раствор формальдегида с малым количеством метанола, не содержащий стабилизирующей добавки, может оставаться неизменным в течение приблизительно 25 суток при 60°C.

По указанной причине крепкий формалин не транспортируют на большие расстояния, а предпочитают перерабатывать на месте.

Зависимость продолжительности хранения формалина от содержания в нем формальдегида и метанола очень важна для производителей данного продукта и представлена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Минимальная температура хранения формалина в зависимости от содержания в нем формальдегида и метанола

Концентрация формальдегида, % масс.	30	37	37	37	37	43	50
Содержание метанола, % масс.	1	1	7	10	12	1	1
Минимальная температура хранения, °С	7	30	21	7	6	55	65

«У водных растворов, содержащих более 40 %(масс.) формальдегида, в процессе их кипения температура отгонки постепенно повышается.

Она изменяется от 103°C для 50 %-ного формалина до приблизительно 113°C для 80 %-ного. Последний при охлаждении застывает в виде густой пасты, состоящей из полиоксиметиленгликолей, трудно поддающейся утилизации» [1].

Приведенные факты хорошо согласуются с данными, представленными в таблице 1.2. Она иллюстрирует взаимосвязь температуры кипения растворов формальдегида с величиной парциального давления.

Таблица 1.2 - Температура кипения растворов формальдегида и их парциальные давления

Приблизительная (средняя) концентрация раствора CH_2O , %	Колебание концентрации во время перегонки, %	$P_{\text{общ}}$, мм рт.ст. (кПа)	Температура в кубе, °С (К)	Концентрация CH_2O в дистилляте, %	Давление формальдегида мм рт. ст. (кПа)
1	2	3	4	5	6
20	19,3-19,4 19,4-19,4 20	756 (100,0) 756,5 (100,6) 760 (101,3)	100,9 (373,9) 100,9 (373,9) 100,9 (373,9)	17,9 18,2 18,0	90(12,0)
40	37,9-38,7 38,7-39,4 40	759 (101,2) 759 (101,2) 760 (101,3)	101,6 (374,6) 102,0 (375,0) 101,8 (374,8)	27,6 27,7 28,0	142(18,9)
50	49,9-51,2 51,2-51,6 50	745 (99,3) 745 (99,3) 760 (101,3)	102,7 (375,7) 102,9 (375,9) 103,2 (378,2)	34,0 34,5 34,0	175(23,3)
60	59,3-60,2 60,2-6 60	739 (98,5) 739 (98,5) 760 (101,3)	103,2 (378,2) 103,1 (378,1) 103,9 (379,9)	38,1 38,2 38,0	203(27,0)
70	68,3-69,9 69,9-70,2 70	748 (99,7) 748 (99,7) 760 (101,3)	107,0 (380,0) 107,3 (380,3) 107,5 (380,5)	41,5 42,4 42,0	229(30,5)
80	81,5-82,5 82,5-83,0 80	742 (98,9) 742 (98,9) 760 (101,3)	113,0 (386,0) 114,5 (387,5) 112,5 (385,5)	48,1 49,6 48,0	267(35,5)

Отличие процесса извлечения формальдегида и метанола из продуктов реакции, полученных на металлооксидных катализаторах, по сравнению с металлическими катализаторами состоит в том, что в первом случае

концентрация формальдегида и метанола значительно ниже, а паров воды значительно больше. Это обусловлено тем, что выделившийся при окислении метанола водород превращается в воду, а в методе с металлическими катализаторами - около половины. Низкое содержание формальдегида и метанола и высокая концентрация паров воды затрудняет абсорбцию и получение концентрированного формалина, однако позволяет получать продукт с улучшенным комплексом свойств.

«Первое промышленное производство формалина из метанола с применением металлооксидных катализаторов было организовано почти одновременно в нескольких странах в 1955-60 годах. К этому времени химическая технология достигла большого уровня развития, а выпускаемое оборудование позволяло полностью автоматизировать пожаровзрывоопасный технологический процесс» [3].

Все действующие установки получения формалина, насколько позволяют судить публикации в литературе, по схемам и аппаратурному оформлению достаточно близки друг к другу. В основном они различаются по способам охлаждения продуктов реакции и использования экзотермического тепла химического процесса, а также способам получения рабочей смеси и аппаратурному оформлению отдельных стадий. По составу вырабатываемого формалина и удельным расходам метанола и энергии большой разницы между установками также нет.

В состав схем технологического процесса получения формалина с использованием металлооксидного катализатора входят три основные стадии:

- получение воздушно-абгазовой метанолсодержащей рабочей смеси;
- каталитическое превращение метанола в формальдегид;
- абсорбция образовавшегося формальдегида и непрореагировавшего метанола из продуктов реакции.

Существуют установки, где извлечение формальдегида выполняется одновременно водой и водным раствором карбамида с получением формалина и карбамидоформальдегидного концентрата.

Разные разработчики предлагают различные методы осуществления основных и дополнительных стадий технологии получения формалина и неодинаковое аппаратное оформление.

В частности, получение рабочей спирто-воздушной смеси может быть достигнуто испарением метанола и смешением его паров с подогретой смесью воздуха с абгазом, адиабатическим испарением метанола в аппаратах типа скруббер или впрыскиванием метанола механическими форсунками в нагретую смесь воздуха с абгазом. Охлаждение продуктов реакции выполняется в кожухотрубчатом теплообменнике водой с ее испарением или смесью воздуха с абгазом, а далее рабочей смесью. Охлаждение катализатора в трубчатом реакторе в большинстве случаев осуществляется жидким или испаряющимся теплоносителем. Существуют и другие модификации данной стадии процесса.

Как указывалось, ранее, технологический процесс получения формалина из метанола на металлооксидных катализаторах выполняется на непрерывно действующих установках в трех типах реакторов идеального вытеснения:

- 1) трубчатых с охлаждением катализатора в трубках;
- 2) многослойных, многополочных, много секционных объемных аппаратах с охлаждением продуктов реакции между слоями катализатора;
- 3) комбинированных с укороченной трубчатой частью и одним слоем катализатора, расположенным в объемном реакторе.

1.2 Преимущества и недостатки крупнотоннажных установок производства формалина на примере известных зарубежных фирм

1.2.1 Анализ установки фирмы «Монтеэдиссон»

Одно из первых промышленных производств формалина на металлооксидных катализаторах было построено итальянской фирмой «Монтеэдиссон», имеющей большой опыт инженерной химической технологии (рис. 1.1).

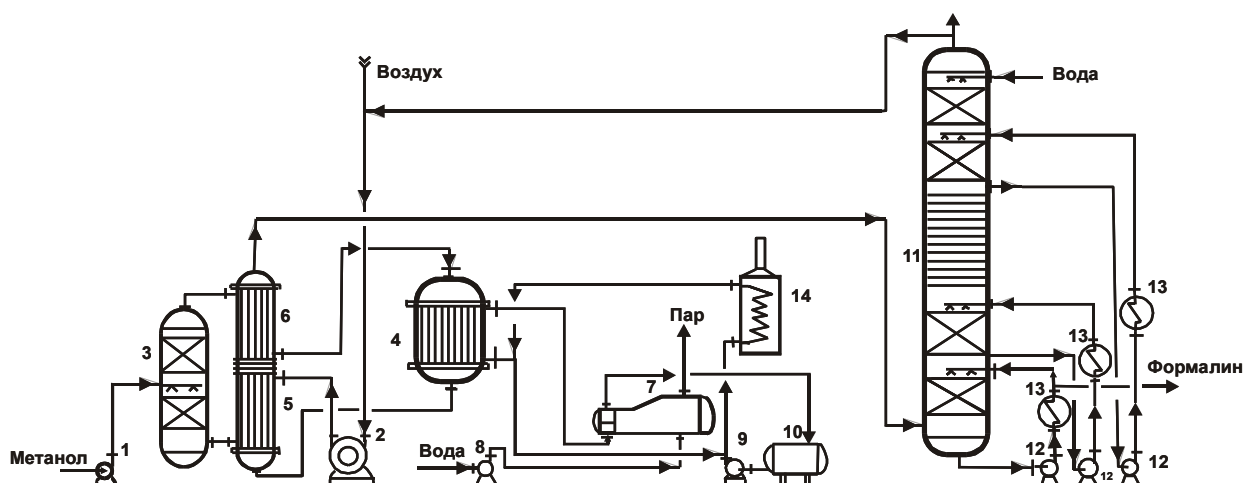


Рисунок 1.1 - Технологическая схема итальянской фирмы
«Монтеэдиссон»

1 - насос метанола; 2 – нагнетатель смеси воздуха с абгазом; 3 - спиртоиспаритель; 4 - реактор; 5 - подогреватель смеси воздуха с абгазом; 6 - перегреватель рабочей смеси; 7 - охладитель теплоносителя - парогенератор; 8 - насос воды; 9 - циркулирующий насос теплоносителя; 10 - сборник теплоносителя; 11 - абсорбер; 12 - насосы абсорбера; 13 - холодильники абсорбера; 14 - подогреватель теплоносителя при пуске.

На этой установке получение рабочей воздушно-абгазовой метанолсодержащей смеси производится адиабатическим испарением метанола за счет тепла, аккумулированного нагретой смесью воздуха с абгазом. «Процесс испарения спирта выполняется в колонном аппарате с насадкой. Метанол подается в середину аппарата через разбрызгивающие устройства, верхняя часть насадки служит брызгоуловителем. Смесь воздуха с абгазом, поступающая в нижнюю часть аппарата, и полученная рабочая смесь нагреваются в двухсекционном теплообменнике горячими продуктами реакции, выходящими из реактора».

Состав полученной смеси воздуха с абгазом по концентрации кислорода и состав рабочей смеси по содержанию метанола поддерживаются автоматически на всех действующих установках этой и других фирм.

Первоначально теплообменник, который выполняет функции котла-утилизатора для съема тепла продуктов реакции и подогрева смеси воздуха с абгазом и перегрева рабочей смеси, был установлен горизонтально, а в последующих схемах - вертикально.

Катализатор, находящийся в трубках реактора, охлаждается циркулирующим хладагентом - высокотемпературным органическим теплоносителем (ВОТ). Хладагент принудительно циркулирует в системе «межтрубное пространство реактора - котел-утилизатор (где ВОТ охлаждается, испаряя воду) - циркуляционный насос - реактор». Заданная температура катализатора автоматически поддерживается количеством циркулирующего теплоносителя.

При пуске установки катализатор нагревается до начальной температуры реакции циркулирующим теплоносителем в специальной печи топочными газами или тэнами.

Охлажденные в двухсекционном теплообменнике продукты реакции поступают вниз абсорбционной колонны, где из них извлекаются формальдегид и метанол водой, поступающей противотоком наверх абсорбера. Вода на орошение подается из расчета получения заданной концентрации формалина.

Из верхней части абсорбера выходит абгаз, около 75% которого возвращается обратно в процесс на смешение с воздухом и парами метилового спирта.

Недостаток технологии получения формалина с применением металлооксидных катализаторов фирмы «Монтеэдиссон» состоит в высоком удельном расходе электроэнергии, так как для получения равного количества формалина в сравнении с применением серебряного катализатора через систему пропускается 6-кратный объем реакционной массы. Соответственно мощность установленных нагнетателей и расход электроэнергии также в шесть раз больше.

Значительное ее количество потребляется насосом циркуляции жидкого теплоносителя в системе «реактор - котел-утилизатор». По мнению специалистов, расход электроэнергии может быть уменьшен, если увеличить содержание метанола в рабочей смеси или вместо жидкостного охладителя

реактора применить испарительный съем тепла с ликвидацией циркуляционного насоса.

1.2.2 Анализ установки фирмы «Персторп Формокс»

Почти одновременно с фирмой «Монтеэдиссон» процесс производства формалина по аналогичному методу осуществила шведская фирма «Персторп Формокс», которая занимается выпуском формалина с 1905 года.

Отличия технологической схемы «Персторп Формокс» от «Монтеэдиссон» состоят в следующем [2, С.33].

Во-первых, получение метанольно-воздушно-абгазовой смеси и ее перегрев выполняются без спиртоиспарителя впрыском заданного количества метанола в трубопровод воздушно-абгазовой смеси, подаваемой в трубчатый теплообменник. При этом в межтрубное пространство теплообменника направляется водяной пар, полученный на установке, а в трубном пространстве происходит испарение метанола и смешение его паров с воздушно-абгазовой смесью.

Во-вторых, для охлаждения катализатора в реакторе применяется испаряющийся теплоноситель даутерм - смесь дифенила и окиси дифенила. Пары теплоносителя конденсируются в теплообменнике - котле-утилизаторе тепла и самотеком возвращаются в каталитический реактор, то есть реализован принцип термосифона. Водяной пар, полученный при конденсации паров теплоносителя, выдается как товарный.

В-третьих, охлаждение продуктов реакции осуществляется в теплообменнике водой с получением водяного пара, используемого для подогрева теплообменника, в котором получается и перегревается рабочая смесь (рис. 1.2).

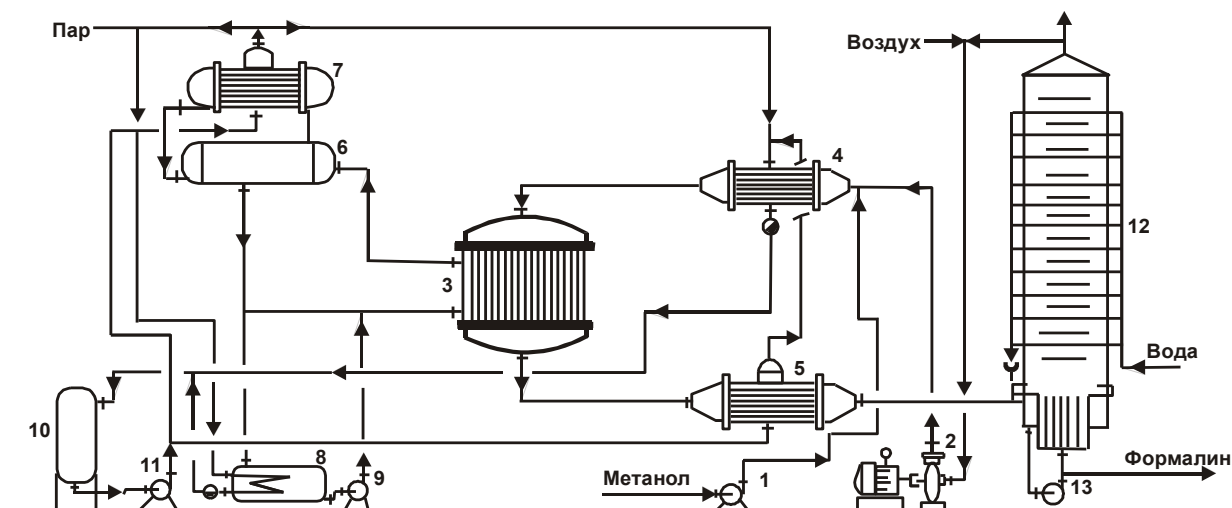


Рисунок 1.2 - Технологическая схема шведской фирмы «Персторп»

1 - насос метанола; 2 - нагнетатель смеси воздуха с абгазом; 3 - реактор; 4 - аппарат получения рабочей смеси; 5 - охладитель продуктов реакции; 6, 7 - конденсаторы паров хладагента; 8 - сборник теплоносителя; 9 - насос циркуляции теплоносителя при пуске установки; 10 - сборник конденсата; 11 - насос конденсата; 12 - абсорбер; 13 - насос формалина

Регулировка температурного режима работы катализатора испаряющимся теплоносителем может выполняться двумя методами - прямым и косвенным. При прямом способе количество отбираемого тепла напрямую связано с давлением паров теплоносителя. С уменьшением их давления отбирается больше тепла, что способствует снижению температуры катализатора. Косвенный заключается в изменении давления водяного пара, получаемого в котле-утилизаторе теплоносителя. Поддержание заданной температуры в обоих методах выполняется автоматически.

Абсорбционная система состоит из одной колонны с нижним теплообменником охлаждения формалина и теплосъемом на каждой тарелке. По указанной причине технологическая схема шведской фирмы «Персторп Формокс» является более совершенной и экономичной, чем в случае «Монтеэдиссон».

1.2.3 Фирма «Хальдор-Топсое»

Технология получения формалина у датско-японской фирмы «Хальдор-Топсое» близка к «Персторп», в чем нетрудно убедиться при детальном рассмотрении рисунка 1.3.

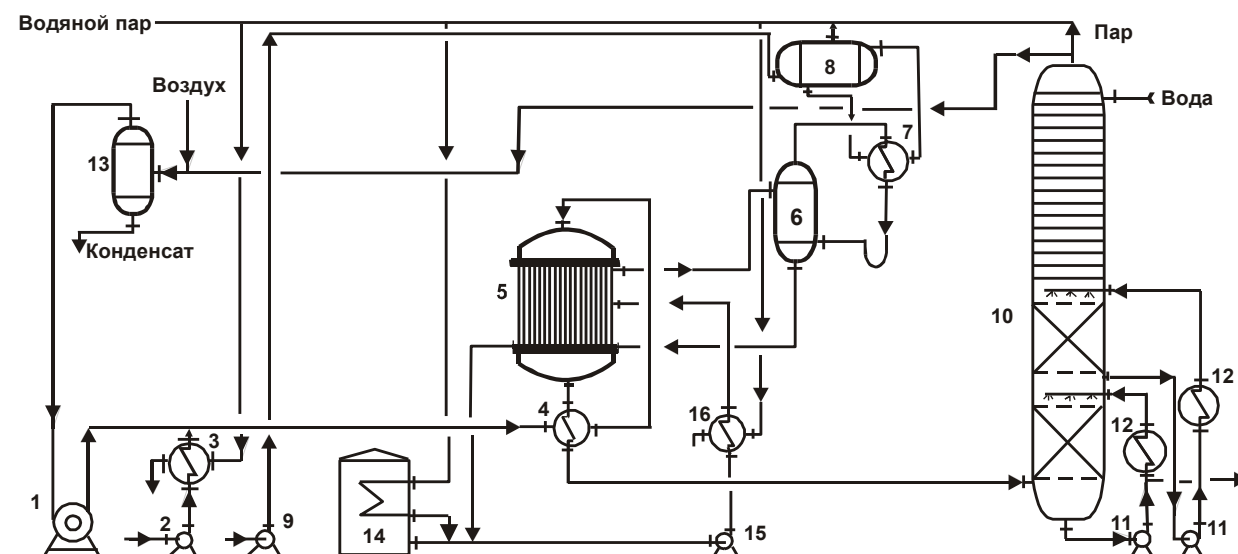


Рисунок 1.3 - Технологическая схема датско-японской фирмы «Хальдер-Топсое»

1 - нагнетатель смеси воздуха с абгазом; 2 - насос метанола; 3 - испаритель метанола; 4 - перегреватель рабочей смеси; 5 - реактор; 6, 7, 8 - конденсаторы паров теплоносителя; 9 - насос воды; 10 - абсорбер; 11 - насосы формалина; 12 - холодильники абсорбера; 13 - отделитель конденсата; 14 - резервуар теплоносителя; 15 - насос циркуляции теплоносителя при пуске установки; 16 - подогреватель теплоносителя

В предложенной технологической схеме испарение метанола выполняется в специальном аппарате с последующим смешением его паров со смесью воздуха и абгаза. Конденсации паров метанола при этом не происходит, так как они при сжатии в нагнетателе нагреваются выше температуры кипения метанола. Перегрев рабочей смеси выполняется в теплообменнике горячими продуктами реакции, выходящими из реактора. Для абсорбции формальдегида применяется одна трехсекционная абсорбционная колонна. Две нижние секции являются насадочными с выводом, охлаждением и принудительным возвратом наверх своей секции

жидкой фазы, а третья выполняет санитарные функции и предназначена для дополнительного связывания формальдегида из абгаза.

1.2.4 Анализ установки фирмы «Луммус»

По схеме американской фирмы «Луммус» (рис. 1.4) были построены две промышленные установки по выпуску 37 %-ного формалина: в 1967 году в г. Кальвер-Сити компанией ГАФ («Женераль Анилин Фабрик») и в 1970 году японской компанией «Семитцу» в г.Осака [2].

Мощность каждой составляла приблизительно 25 тысяч тонн в год.

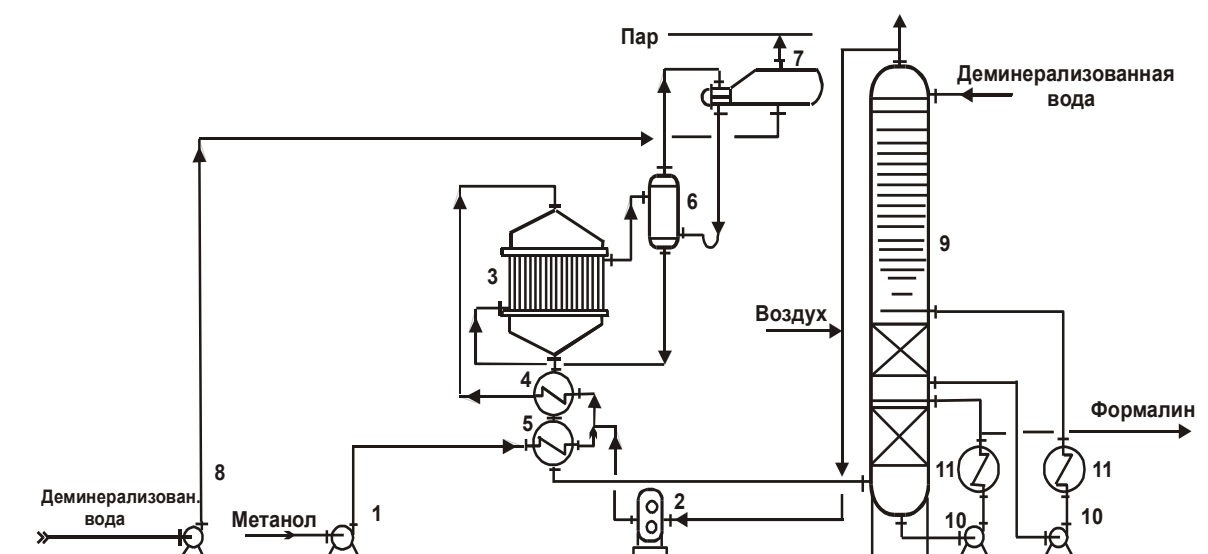


Рисунок 1.4 - Технологическая схема фирмы «Луммус»

1 - насос метанола; 2 - нагнетатель смеси воздуха с абгазом; 3 - реактор; 4 - перегреватель рабочей смеси; 5 - испаритель метанола; 6, 7 - конденсаторы паров теплоносителя; 8 - насос деминерализованной воды; 9 - абсорбер; 10 - насосы формалина; 11 - холодильники формалина

В этой схеме метанол переводится в парообразное состояние горячими продуктами реакции, которые вначале поступают в теплообменник, перегревая рабочую смесь. Охлаждение каталитического реактора выполняется испаряющимся теплоносителем с получением товарного водяного пара. Абсорбер формальдегида - трехсекционный, как и в предыдущих схемах – две секции являются насадочными и одна – тарельчатой. Подобная конструкция обеспечивает хорошую абсорбцию формальдегида из абгаза.

Кроме того, при осуществлении процесса предусмотрена дополнительная стадия нейтрализации кислого формалина на установке с применением ионно-обменных смол, что существенно усложняет процесс. Для предотвращения коррозии реактор изготавливается из низколегированной углеродистой стали.

Следует отметить, что из-за отмеченных недостатков технологические процессы фирмы «Луммус» менее известны, чем других лицензиаров.

1.2.5 Анализ установки фирмы «Клекнер-Гумбольт»

Схема технологического процесса, разработанная фирмой «Клекнер-Гумбольт», по аппаратурному оформлению несколько отличается от предыдущих (рис. 1.5).

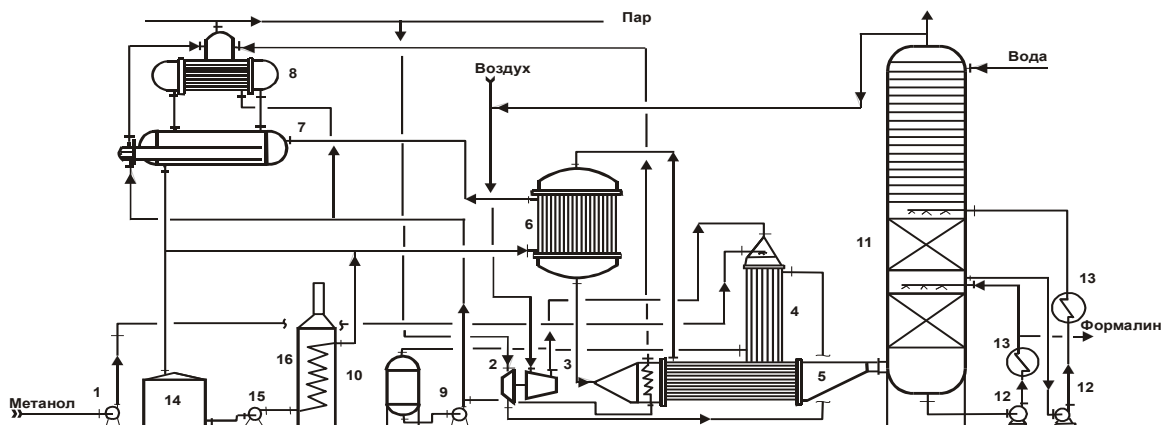


Рисунок 1.5 - Технологическая схема немецкой фирмы «Клекнер-Гумбольт»

- 1 - насос метанола; 2 - нагнетатель смеси воздуха с абгазом; 3 - паровая турбина; 4 - испаритель метанола; 5 - перегреватель рабочей смеси; 6 - реактор; 7, 8 - конденсаторы паров теплоносителя; 9 - насос конденсата; 10 - сборник конденсата; 11 абсорбер; 12 - насосы формалина; 13 - холодильники абсорбера; 14 - резервуар теплоносителя; 15 - насос циркуляции теплоносителя при пуске установки;
16 - печь подогрева теплоносителя

Здесь нагнетаемая смесь воздуха с абгазом поступает в конусную крышку и далее в трубное пространство вертикального теплообменника, нагреваемого горячим конденсатом пара от паровой турбины. В эту же верхнюю крышку подается метанол через разбрызгиватель душевого типа и

испаряется. Данный теплообменник установлен на другом горизонтальном теплообменнике, в котором рабочая смесь перегревается проходящими через него горячими продуктами реакции и далее поступает в контактный аппарат. Съем тепла производится испаряющимся теплоносителем. Абсорбер, как и в предыдущих схемах, трехсекционный: первые две секции насадочные, верхняя - тарельчатая.

Продукты реакции предварительно охлаждаются испаряющейся водой в змеевике, смонтированном в передней камере теплообменника. Привод нагнетателя осуществлен от паровой турбины, работающей на водяном паре с установки. В предложенной технологической схеме расход электроэнергии самый низкий в сравнении со всеми другими схемами, но при этом отсутствует товарный водяной пар.

1.2.6 Анализ установки фирмы «Протекс-Лурги»

Французская фирма «Протекс» разработала процесс получения формалина из метанола с применением металлооксидного катализатора, назвав его «формарон» [2]. По лицензионному соглашению с ней инжиниринговая фирма «Лурги» проектирует и поставляет установки, работающие по этому методу (рис. 1.6).

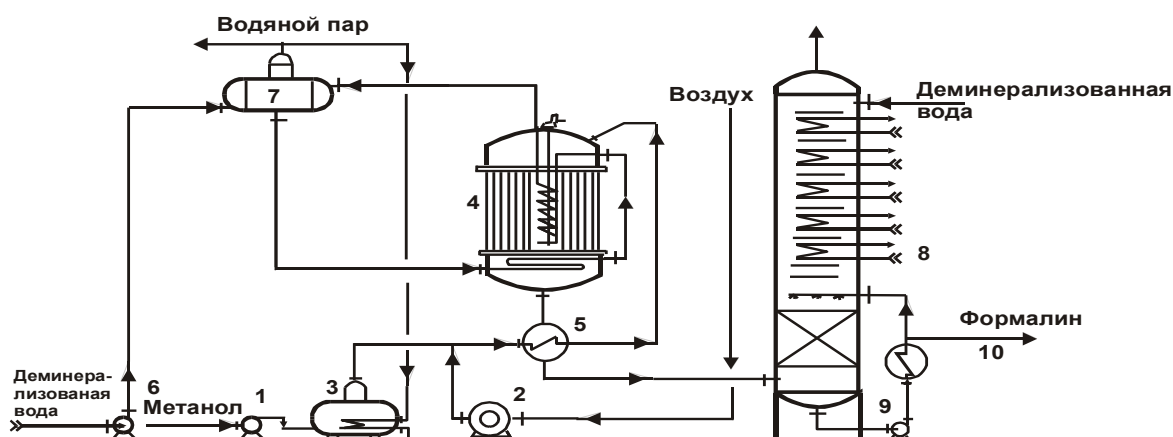


Рисунок 1.6 - Технологическая схема французской фирмы «Протекс-Лурги»

1 – насос метанола; 2 - нагнетатель смеси воздуха с абгазом; 3 - испаритель метанола; 4 - реактор; 5 – перегреватель рабочей смеси; 6 - насос деминерализованной воды; 7 - паросборник; 8 - абсорбер; 9 - насос формалина; 10 - холодильник абсорбера

Отличие предлагаемого метода производства от других состоит в конструкции реактора окисления метанола, которая заимствована от процесса производства фталевого ангидрида путем окисления кислородом воздуха нафталина или орто-ксилола с применением в качестве катализатора пятиоксида ванадия.

В данной технологической схеме применен жидкий теплоноситель, охлаждающийся внутри реактора без выхода из него. Теплоноситель охлаждается испаряющейся водой, подаваемой в змеевики: вначале в расположенный в нижней крышке реактора, где он частично охлаждает продукты реакции, а затем в змеевик, смонтированный в трубе большого диаметра в середине реактора. Его циркуляция в межтрубном пространстве аппарата и в большой трубе достигается за счет термосифона и механической приводной мешалки.

Заданная температура в слое катализатора поддерживается автоматически подаваемой в змеевиковый холодильник водой с получением водяного пара. В качестве теплоносителя применяется нитрит-нитратная смесь. Получение и перегрев рабочей смеси аналогичны другим схемам.

Абсорбционная система состоит из двухсекционной колонны: нижняя - насадочная с кольцами Палля, верхняя - ситчатая с охлаждающими змеевиками на них.

Сравнивая конструкцию каталитического реактора в схеме фирмы «Протекс» с другими, можно отметить ее компактность, поскольку охлаждение теплоносителя выполняется в самом контактном аппарате без дополнительных специальных теплообменников.

Вместе с тем, она гораздо сложнее в изготовлении по сравнению с аналогичными установками той же мощности, так как в середине реактора размещены охлаждающие змеевики теплоносителя и мешалки, обеспечивающие циркуляцию теплоносителя внутри аппарата.

1.2.7 Анализ установки фирмы «Грилл и Гросман»

На рисунке 1.7 показана технологическая схема получения формалина немецкой фирмы «Грилл и Гросман».

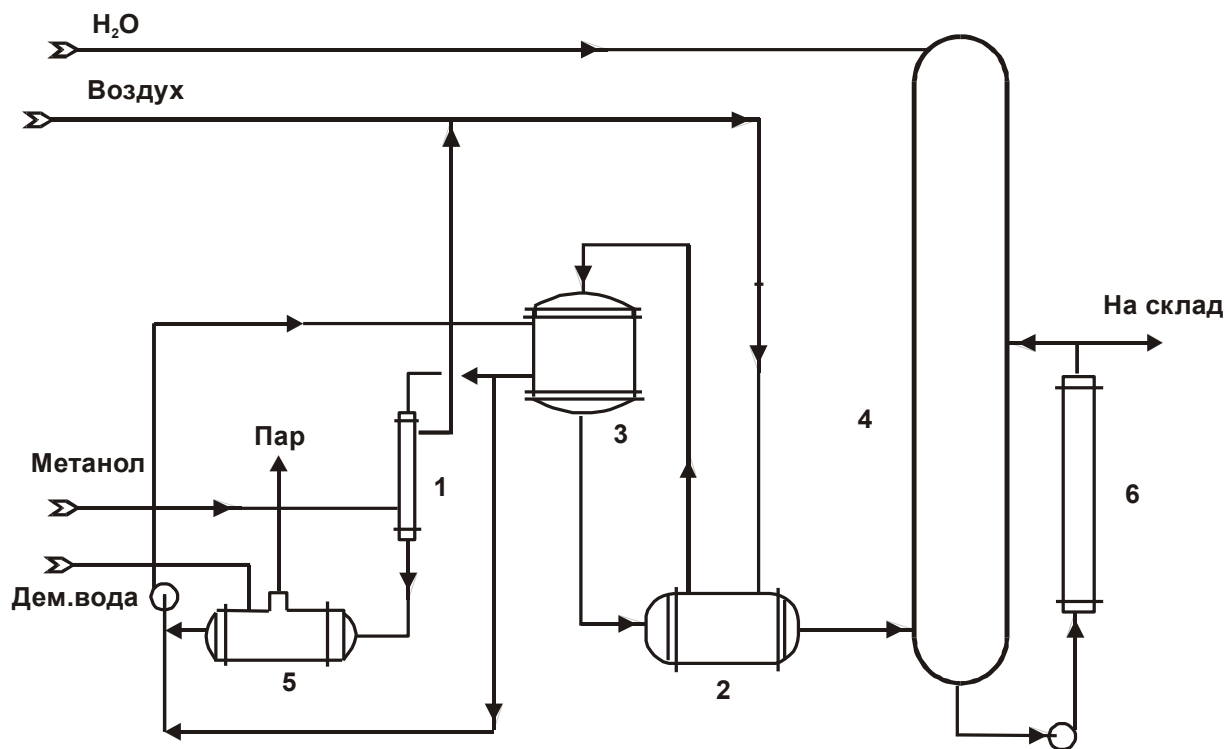


Рисунок 1.7 - Технологическая схема немецкой фирмы «Грилл и Гросман»

1 - испаритель метанола; 2 - перегреватель рабочей смеси; 3 - реактор; 4 - абсорбер; 5 - охладитель теплоносителя; 6 - холодильник формалина

Предлагаемый ею технологический процесс, так же, как и в схеме фирмы «Протекс», предусматривает получение метанольно-воздушной смеси без введения в нее рециклового абгаза. Метанол испаряется частью нагретого теплоносителя. Охлажденный теплоноситель (хладагент) поступает не в нижнюю часть реактора, как у других фирм, а в верхнюю часть, и охлаждение катализатора в трубках реактора выполняется не в противоточных, а в прямоточных условиях. Перегрев рабочей смеси перед входом в реактор выполняется в теплообменнике горячими продуктами реакции, вышедшими из реактора, которые далее направляются в абсорбер.

Ввиду того, что в схемах фирм «Протекс», «Грилл и Гросман» в рабочую смесь не вводится рецикловый абгаз и объем рабочей смеси значительно меньше, чем в процессах других фирм, удельный расход электроэнергии составляет всего 45 кВтч, что приблизительно на 100 кВтч меньше, чем у других фирм.

Преимущество применения такого состава спирто-воздушной смеси состоит в следующем. «На установках ведущих фирм отношение воздуха к абгазу составляет 1:3, то есть на долю абгаза в рабочей смеси с учетом объема паров метанола приходится до 70% (об.) и для его прохода через систему необходимо значительное увеличение размеров (объема) всего оборудования. Соответственно в 3 раза больше окажется расход электроэнергии на нагнетание».

Однако данная схема технологического процесса имеет существенный недостаток: чтобы в реакторе обеспечить взрывобезопасность, следует применять состав рабочей смеси с содержанием метанола ниже нижнего предела взрываемости, то есть 4-4,5% (об.) против 6,5-7% (об.), при котором работают другие установки, что на 40% меньше. Таким образом, производительность установки снижается при уменьшенных размерах оборудования и расхода электроэнергии.

1.2.8 Анализ установки фирмы «Рейххольд»

Технологическая схема фирмы «Рейххольд» (рис. 1.8) почти аналогична выше рассмотренным.

Поступающий в процесс метанол испаряется нагревом горячими продуктами реакции и далее смешивается со смесью воздуха с абгазом, подаваемой газодувкой. Полученная рабочая смесь перегревается перед входом в реактор горячими продуктами реакции. Реактор охлаждается испаряющимся теплоносителем с получением товарного водяного пара. Продукты реакции поступают в тарельчатый абсорбер с охлаждением на каждой тарелке и получением формалина концентрации 37-50% масс. Фирма

назвала этот процесс «формокс». Это одна из наиболее простых и рациональных схем с хорошими технико-экономическими показателями.

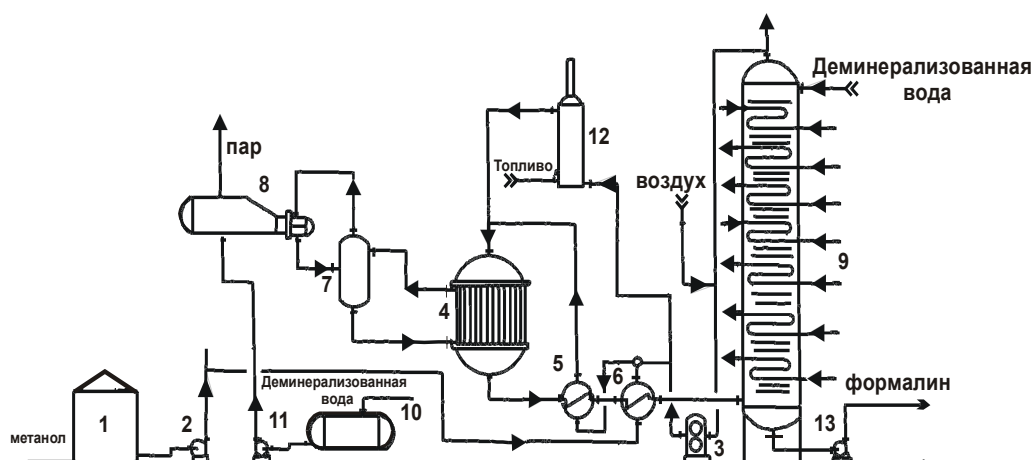


Рисунок 1.8 - Технологическая схема американской фирмы «Рейхгольд»

1 - склад метанола; 2 - насос метанола; 3 - нагнетатель смеси воздуха с абгазом; 4 - реактор; 5 - перегреватель рабочей смеси; 6 - испаритель метанола; 7 - разделитель; 8 - конденсатор теплоносителя-хладагента, парогенератор; 9 - абсорбер; 10 - сборник деминерализованной воды; 11 - насос деминерализованной воды; 12 - подогреватель теплоносителя при пуске установки; 13 - насос формалина

Рассмотренные выше установки отличаются друг от друга по многим параметрам: таким как – компактность, сложностью в изготовлении установки, конструктивными и технологическими решениями. На установках где окисление метанола происходит на оксидном катализаторе основными недостатками является повышенный энергетически расход энергии и расход воздуха и невысокая производительность. К плюсам таких установок можно отнести низкий расходный коэффициент по сырью (содержание метанола менее 1%, и менее 0,2% муравьиной кислоты). На установках с применением серебряного катализатора важными недостатками является высокий расходный коэффициент сырья, наличие примесей (до 10% метанола), высокая цена катализатора. К достоинствам таких установок относятся практически неограниченная мощность единичной установки и высокая производительность.

1.2.9 Способы получения формалина в России

В промышленной практике России было реализовано несколько способов получения концентрированных водных растворов формальдегида (40 – 55 % масс.) с содержанием метанола до 1 %:

1. Окислительное дегидрирование метанола на серебряном катализаторе при недостатке воздуха с последующей отгонкой непрореагировавшего метанола из продуктов абсорбции методом ректификации. При этом процесс проводят как в «мягких», так и «жестких» условиях. В первом случае используют чистый метанол при температуре в зоне контактирования не выше 550°C [3]. Во втором – метанол разбавляют водой до 65 – 85 % масс. и температуру в зоне контактирования поддерживают на уровне 660 – 720°C. По своим технико-экономическим показателям оба режима сопоставимы.

2. Окислительное дегидрирование метанола на серебряном катализаторе при недостатке воздуха с последующей многоступенчатой абсорбцией формальдегида и непрореагировавшего метанола. При этом, наряду с концентрированным водным раствором формальдегида до 50 % и содержанием метанола до 2 % получают товарный формалин, содержащий до 11 % метилового спирта.

3. Окисление метанола на оксидных катализаторах при избытке воздуха и температуре в зоне контактирования 280 – 320°C. Степень превращения метанола превышает 98 %. В этих условиях получают 37 – 50 %-ные растворы формальдегида с содержанием метилового спирта менее 1 % масс.

Выбор того или иного способа производства зависит от структуры потребления водного раствора формальдегида. По мнению В.И. Грицана и др. каждый из них имеет свои преимущества и недостатки.

В патентно-информационной литературе имеется немало предложений по процессу получения низкометанольных концентрированных водных растворов формальдегида. Отмечается, что полное превращение метанола

достигается при мольном соотношении кислород: метанол равно $0,68 - 0,7$. Селективность процесса получения формальдегида в области мольного соотношения $0,3 - 0,4$ остается постоянной, а затем она резко снижается в области $0,6 - 0,7$. По указанной причине некоторые фирмы предлагают осуществлять технологический процесс в двухслойном реакторе с промежуточной закалкой реакционных газов и дополнительным вводом воздуха между слоями катализатора. Следует отметить, что эти предложения усложняют конструкцию установок окислительного дегидрирования метанола в формальдегид и до сих пор не нашли практического применения.

Для поддержания необходимого мольного соотношения кислород: метанол в области $0,38 - 0,45$ предлагается спирто-воздушную смесь разбавлять водой, либо смесью воды и инертных газов. По мнению других исследователей, в качестве разбавителя пригодны азот, аргон, гелий, диоксид углерода или отходящие газы с установок сжигания водорода [4].

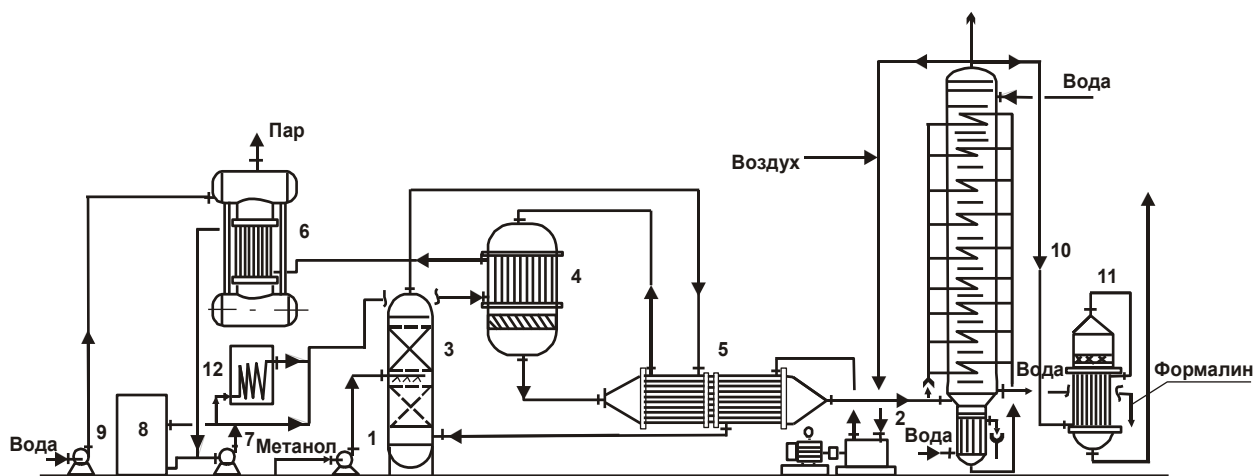


Рисунок 1.9 - Технологическая схема Новосибирского химического завода
 1 - насос метанола; 2 - нагнетатель смеси воздуха с абгазом; 3 - аппарат получения рабочей смеси; 4 - комбинированный реактор; 5 - охладитель продуктов реакции, подогреватель смеси воздуха с абгазом, перегреватель рабочей смеси; 6 - охладитель теплоносителя - парогенератор; 7 - насос теплоносителя; 8 - сборник теплоносителя; 9 - насос воды; 10 - абсорбер; 11 - реактор окисления оксида углерода в диоксид; 12 - подогреватель теплоносителя при пуске установки.

На рисунке 1.9 приведена технологическая схема, реализованная в 1965 году на Новосибирском химзаводе при участии Института катализа СО АН

СССР и Московского НИИ «Гипропласт». Она близка к схеме фирмы «Монтеэдиссон», где смесь воздуха с абгазом в заданном составе вначале подогревается в горизонтальном теплообменнике горячими продуктами реакции, а далее поступает в середину насадочного спиртоиспарителя, куда подается расчетное количество метанола.

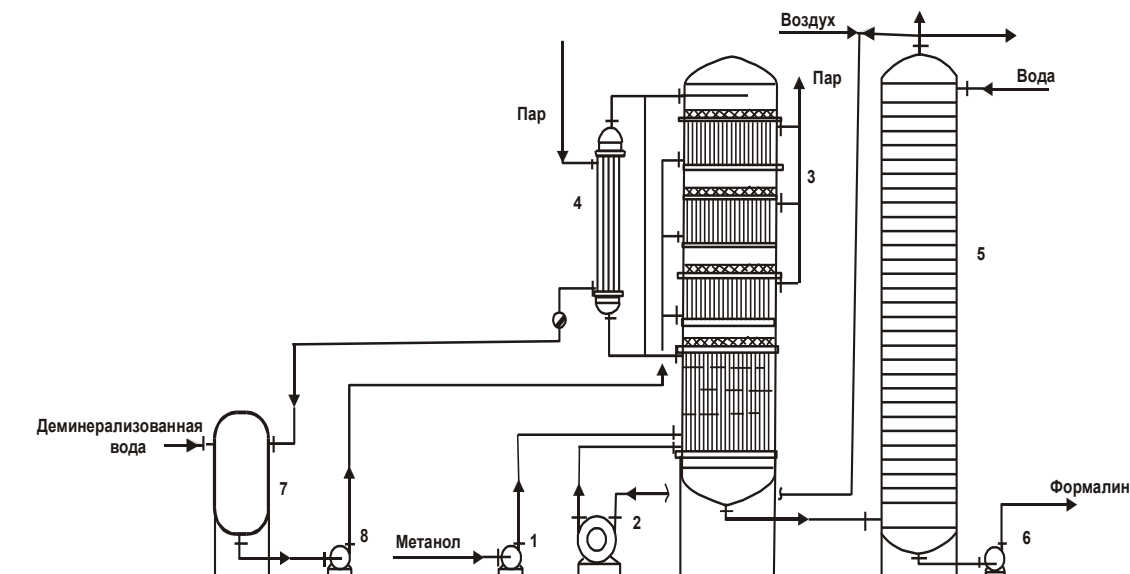


Рисунок 1.10 - Технологическая схема, разработанная новосибирскими организациями и осуществленная на Кемеровском НПО «Токем», с применением многослойного реактора

1 - насос метанола; 2 - нагнетатель смеси воздуха с абгазом; 3 - четырехполочный реактор; 4 - перегреватель рабочей смеси при пуске; 5 - абсорбер; 6 - насос формалина; 7 - бак с водой; 8 - насос воды

Полученная рабочая смесь перегревается в теплообменнике контактном газом и входит в комбинированный трубчатый реактор. Продукты реакции поступают в тарельчатый абсорбер с получением 37%-го и более концентрированного малометанольного формалина.

Усовершенствование данного процесса позволило спроектировать, построить и ввести в эксплуатацию промышленную установку мощностью 60 тыс.т в год 37%-го формалина на Кемеровском АО «Токем», представленную на рисунке 1.10.

Производство формалина относится к пожаровзрывоопасным. Температурные пределы воспламенения формалина варьируют от 62 до 80°C в зависимости от содержания в нем формальдегида и метанола.

Температура вспышки формалина также является функцией содержания в нем метилового спирта и формальдегида (таблица 1.3).

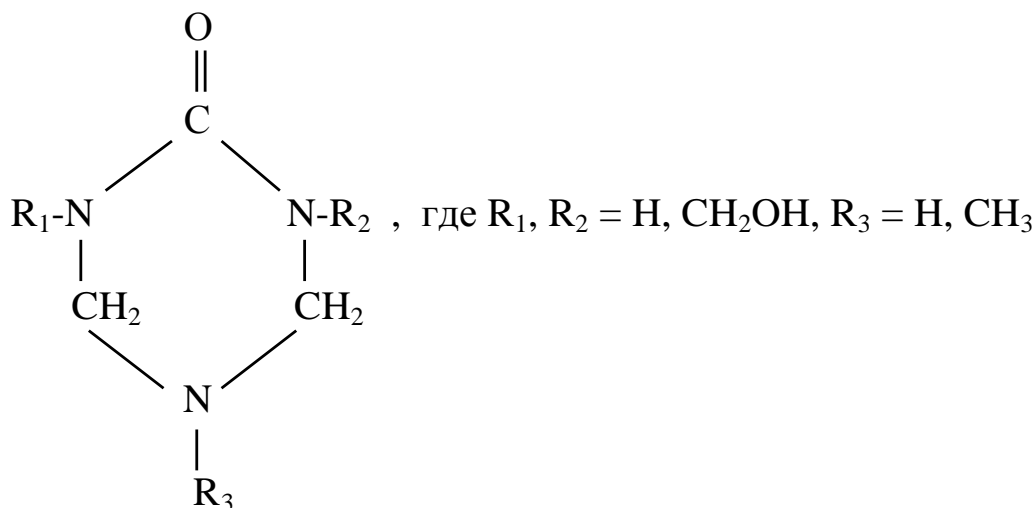
Таблица 1.3 - Температура вспышки растворов формальдегида

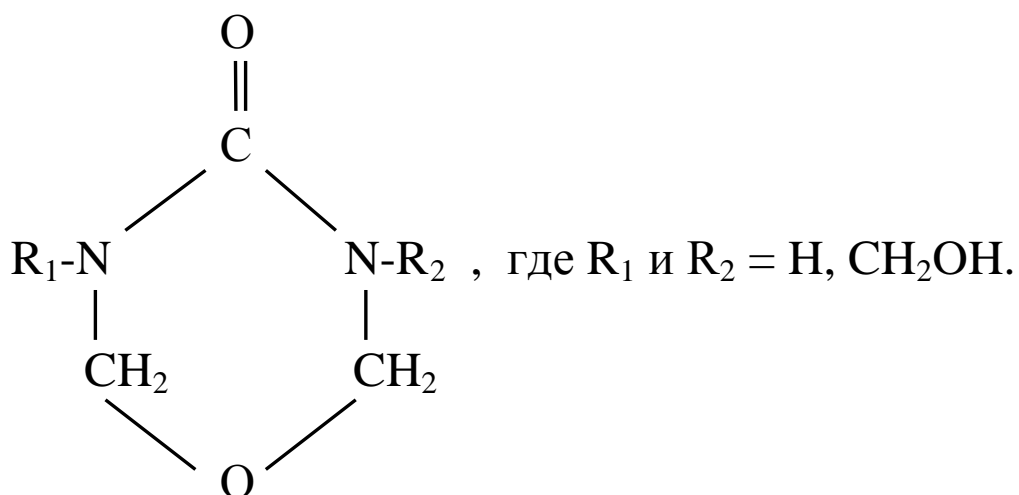
Содержание формальдегида, % масс.	37,2	37,2	37,1	37,2	37,1	37,5
Содержание метанола, % масс.	0,5	4,0	8,0	10,0	11,0	14,0
Температура вспышки, °С	85	75	67	64	56	56

1.3 Промышленные способы получения карбаминоформальдегидного концентрата

Основоположником данной технологии в России является доктор технических наук, профессор Афанасьев С.В.

В связи с высокими требованиями к охране окружающей среды на заводах, производящих КФ - смолы, весьма актуальным является применение карбаминоформальдегидного концентрата и форконденсатов с суммарным содержанием циклических соединений до 12 % масс.,





что позволяет отказаться от использования формалина и исключить образование высокотоксичных сточных вод при синтезе клеевых композиций». Продукт с суммарным содержанием карбамида и формальдегида около 85% (КФК-85, UFC-85) известен в качестве антислеживающей добавки к карбамиду, причем наилучшими свойствами обладает продукт, имеющий в своем составе свыше 15% масс. уроновых и триазиновых производных [5].

Таким образом, в зависимости от области применения карбамидоформальдегидный концентрат должен иметь различный состав, прежде всего содержание циклических соединений. В настоящее время в патентной и технической литературе описано несколько способов получения карбамидоформальдегидного концентрата [6,7].

В американском патенте №4090099 он предусматривает смешение 65% горячего формалина с раствором карбамида. «Процесс получения включает стадию окисления метанола, хемосорбцию формальдегидсодержащих газов при повышенной температуре и давлении, дистилляцию формалина с целью доведения его концентрации до 65-70% и отгонку метанола, синтез карбамидоформальдегидного концентрата». Указанный способ длителен, сложен в аппаратном отношении и сопряжен со значительными энергозатратами на проведение дистилляции формалина.

В английском патенте № 1517366 описан метод получения карбамидоформальдегидного концентрата, включающий в себя четыре стадии хемосорбции формальдегидсодержащих газов, полученных на серебряном катализаторе. При его осуществлении мольное соотношение формальдегид: карбамид поддерживают на следующих уровнях (таблица 1.4):

Таблица 1.4 Параметры работы абсорбера

Колонна абсорбции	1	2	3	4
Мольное соотношение формальдегид: карбамид	2.8:1	(0,1-0,4):1	(3,5-6):1	3:1
pH	5-6	5,5-6,5	6-6,9	7,5-9

Определенный интерес представляет метод получения карбамидоформальдегидного концентрата, изложенный в [7].

Однако, как и ранее рассмотренные способы, он длителен и энергоемок. К тому же вырабатываемый карбамидоформальдегидный концентрат характеризуется невысокой стабильностью в процессе хранения, обусловленной пониженным мольным соотношением формальдегида и карбамида.

Попытка получения карбамидоформальдегидного концентрата была предпринята и авторами [8], «предложившими включить в схему процесса хемосорбцию формальдегидсодержащих газов, полученных на серебряном катализаторе и содержащих, соответственно, большое количество метанола. «О невысоком качестве получаемого концентрата свидетельствуют повышенная концентрация метанола, низкое мольное соотношение формальдегид: карбамид и, наконец, невысокое суммарное содержание карбамида и формальдегида во всех формах[8]».

Согласно [9] «при наличии производства формалина может быть организован выпуск карбамидоформальдегидного концентрата, пригодного для изготовления смол» [9].

1.3.1 Технологии изготовления карбамидоформальдегидного концентрата

Технология изготовления КФ-концентрата описана в многочисленных статьях и патентах.

Авторами [10] описан оригинальный способ получения продукта взаимодействия карбамида и формальдегида с получением метилолмочевин. Он предусматривает конденсацию в «среде с переменной кислотностью – сначала в щелочной, а затем кислой среде при нагревании, с последующим концентрированием в вакууме и охлаждением. Отличительная особенность метода состоит в том, что формальдегид используют в виде 40–45%-ного водного раствора с содержанием метанола не более 2 % от массы формальдегида» [10].

Легко показать, что и данный способ сопряжен со значительными энергозатратами на проведение упаривания раствора до требуемой концентрации и нуждается в серьёзном усовершенствовании.

В числе других разработок, касающихся технологии получения КФ-концентратов, следует отметить [11] и [12]. В процессе хемосорбции образуется предконденсат, состоящий в основном из смеси метилолкарбамидов при небольшом избытке формальдегида. «Достаточно высокая температура в зоне хемосорбции позволяет вывести с инертной частью контактных газов излишнюю воду, повышенное содержание которой характерно для процессов с использованием серебряных катализаторов и получить концентрированный продукт». Способ обеспечивает получение карбамидоформальдегидного концентрата состава в отношении (4,5 – 5,2) : 1.

В настоящее время имеется немало известных фирм, которые окислительное дегидрирование метанола осуществляют в контактных трубчатых аппаратах на железомолибденовом катализаторе.

На рисунке 1.11, 1.12 приведены технологические схемы производства КФК-85, разработанные итальянскими фирмами «Sadepan Chimica» и «Casale

Chemicals S.A». В рассматриваемых вариантах окисления метанола проводится в реакторе трубчатого типа.

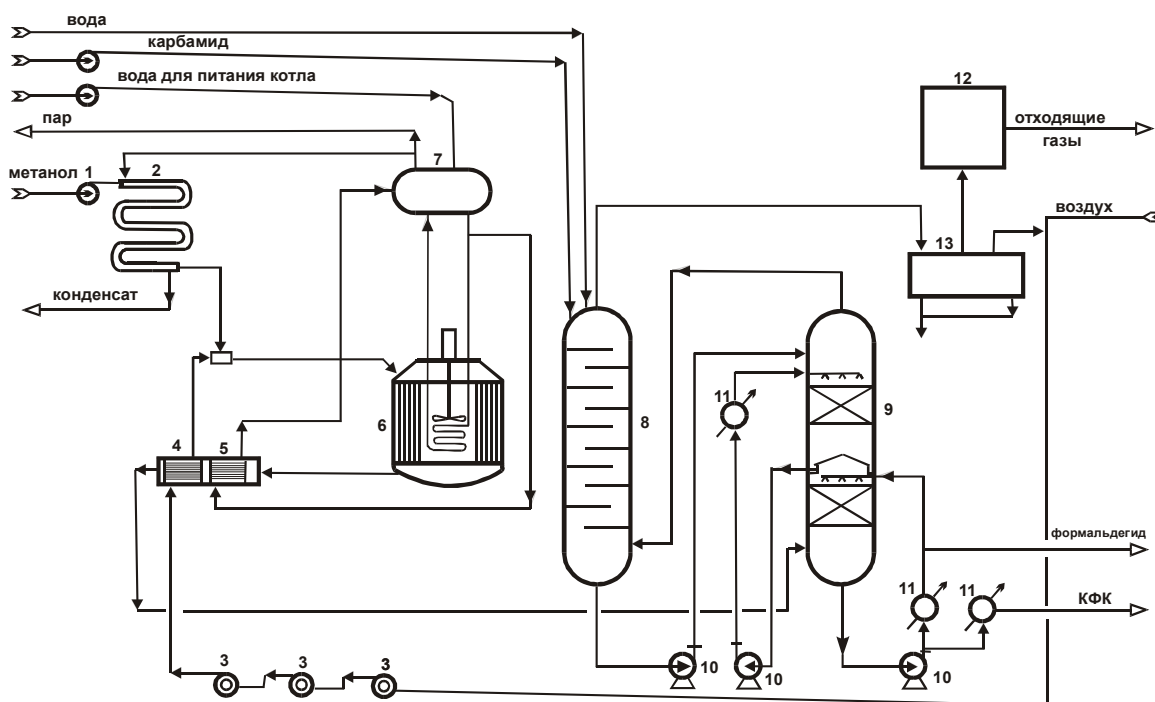


Рисунок 1.11 - Технологическая схема получения карбамидоформальдегидного концентрата итальянской фирмы «Sadepan Chimica»

1 - насос метанола; 2 - испаритель метанола; 3 - газодувки; 4 - подогреватель воздуха; 5 - паровой котел; 6 - реактор; 7 - паросборник; 8, 9 - абсорбционные колонны; 10 - циркуляционные насосы; 11 - теплообменник; 12 - реактор каталитического дожига газов; 13 – сепаратор

Подобная компоновка технологического оборудования обеспечивает полноту извлечения формальдегида из реакционных газов, а также достаточно низкий уровень энергозатрат на производство КФ-концентрата.

Технологический процесс, предлагаемый фирмой «Casale Chemicals S.A.», отличается от других тем, что дегидрирование метилового спирта проводится в реакторе адиабатического типа, который разработан и апробирован на Кемеровском АО «Токем». И в том и другом случае не гарантировано постоянство состава карбамидоформальдегидного концентрата.

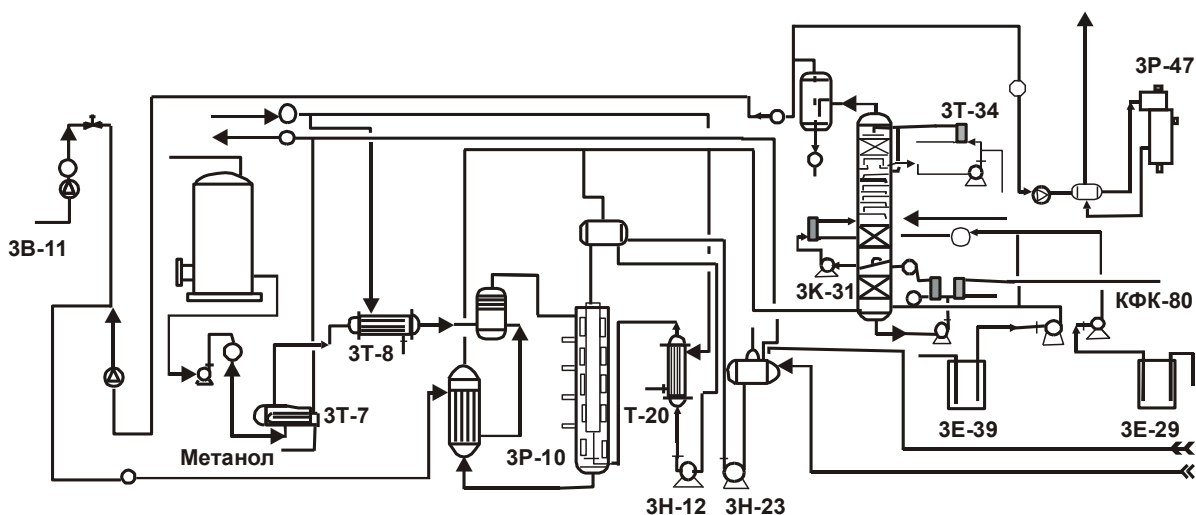


Рисунок 1.12 - Принципиальная технологическая схема получения карбамидоформальдегидного концентрата фирмы «Casale»

3Н - насос подачи метанола; 3В-11 - воздуходувка; 3Т-7 - испаритель метанола; 3Т-8 - теплообменник; 3Р-10 - реактор; 3Н-12, 3Н-23 - насосы циркуляционные; Т-20 - теплообменник; 3К-31 - колонна абсорбции; 3Е-29 - емкость для раствора карбамида; 3Е-39 - емкость для раствора щелочи; 3Р-47 - реактор дожига газов; 3Т-34 - теплообменник пластинчатый

1.3.2 Производство карбамидоформальдегидного концентрата на ПАО «Тольяттиазот»

В 1997 году под руководством профессора Афанасьева С.В. удалось на пилотной установке оптимизировать процесс синтеза карбамидоформальдегидного концентрата с улучшенными техническими характеристиками, модифицированного 1-35% (масс.) уроновых и 0-5% (масс.) триазиновых производных [13,14]. «Им предложено хемосорбцию формальдегидсодержащих газов, полученных на металлооксидном катализаторе в реакторе трубчатого типа, проводить в одной трехсекционной колонне с серией колпачковых тарелок в верхней ее части с использованием в качестве поглощающей жидкости водного раствора карбамида с добавлением амина».

Процесс модификации карбамидоформальдегидного концентрата осуществляется параллельно с хемосорбцией за счет образования циклических соединений и регулируется содержанием амина в водном

растворе карбамида, количеством и концентрацией щелочи, подаваемой в абсорбционную колонну, мольным соотношением между карбамидом и формальдегидом, величиной рН в насадочных секциях колонны (рис. 1.13).

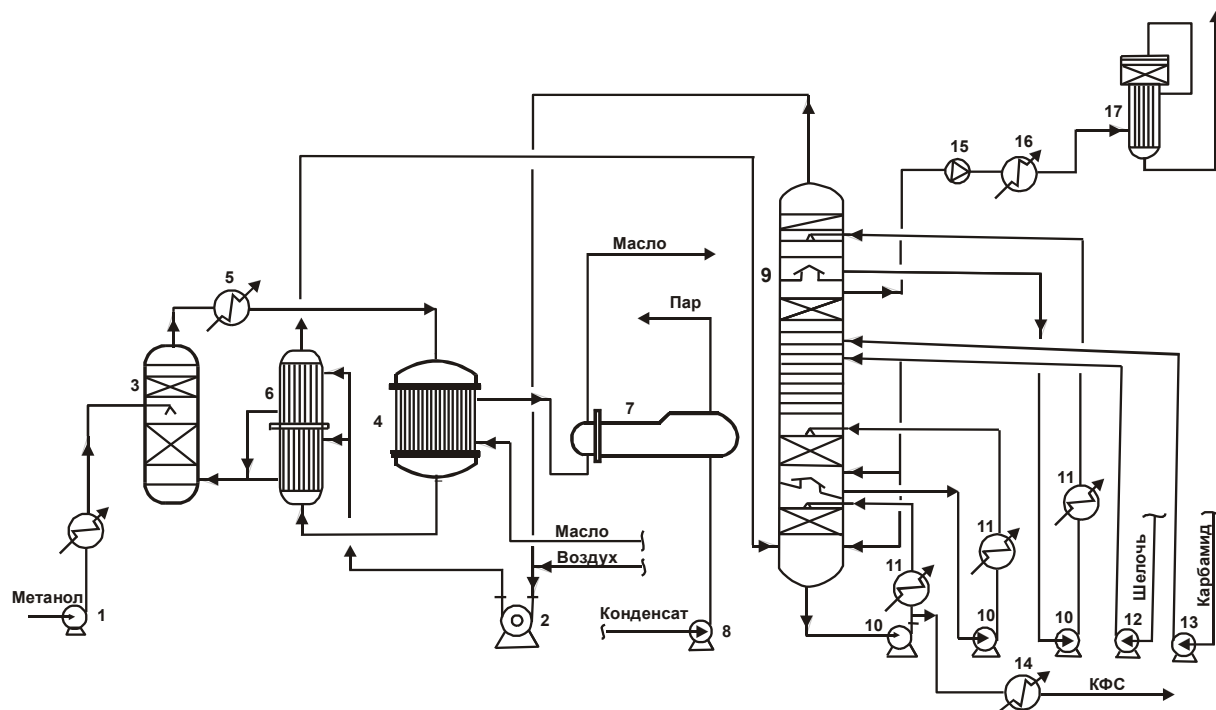


Рисунок 1.13 - Технологическая схема получения

карбамидоформальдегидного концентрата в ПАО «Тольяттиазот»

1 - насос метанола; 2 - нагнетатель смеси воздуха с абгазом; 3 - спиртоиспаритель; 4 - реактор; 5 - подогреватель спиртовоздушной смеси; 6 - теплообменник; 7 - парогенератор; 8 - насос конденсата; 9 - абсорбер; 10 - циркуляционный насос абсорбера; 11 - теплообменник; 12 - насос щелочи; 13 - насос карбамидного раствора; 14 - холодильник КФК-80; 15 - вентилятор; 16 - подогреватель газов; 17 - реактор каталитического дожигания газов

Сущностью предложенного и впервые в России реализованного технического решения является синтез карбамидоформальдегидного концентрата определенного фракционного состава на установке, включающей окислительное дегидрирование метанола и стадию хемосорбции формальдегидсодержащего газа в колонне 50-65% водным раствором карбамида.

На рисунке 1.14 показан общий вид абсорбционной колонны улучшенного типа, рассчитанной на выпуск 25 тысяч тн/год карбамидоформальдегидного концентрата марки КФК-85. Она представляет

стальной теплоизолированный аппарат диаметром 2600 мм и высотой 36740 мм. «Внутри него расположены три тарелки, предназначенные для распределения потоков жидкой фазы, поступающих на насадочные секции.

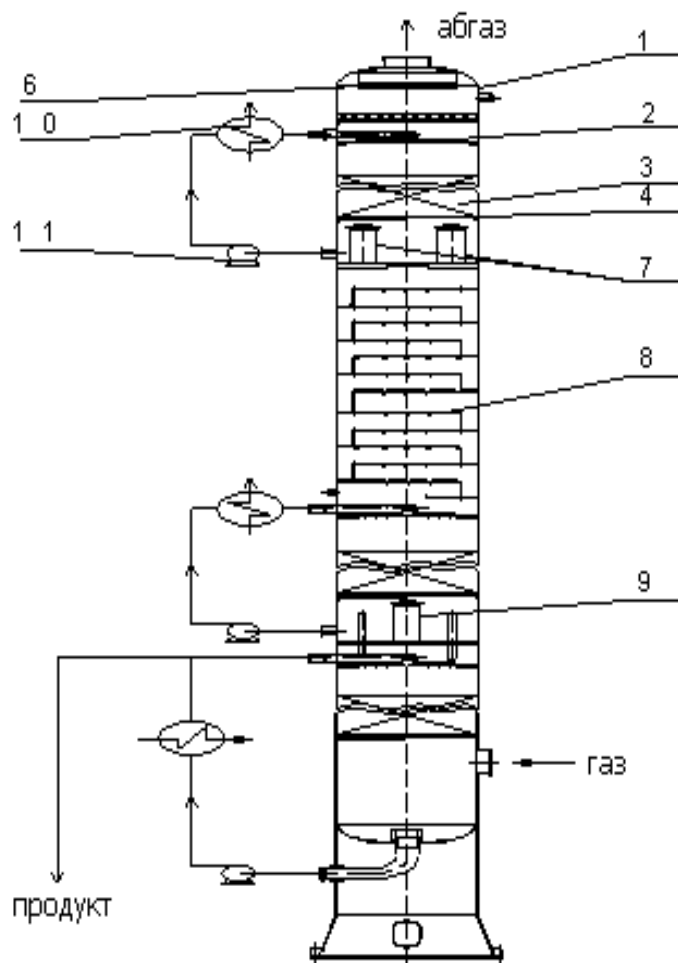


Рисунок 1.14 - Колонна абсорбции формальдегидсодержащего газа

1 – цельносварной корпус; 2, 5 – распределительные устройства; 3 – насадка; 4 – опорные решетки; 6 – каплеотбойник; 7,9 – камеры для уровнемеров; 8 – тарельчатая зона; 10 – пластинчатый теплообменник; 11 – циркуляционный насос.

В качестве насадки использованы кольца Палля из нержавеющей стали, насыпанные в несколько слоев на решетки, приваренные к корпусу. «Между насадочными секциями находятся камеры с уровнемерами, предназначенные для поддержания необходимого уровня жидкой фазы по высоте массообменного аппарата» [15]. Поддержание необходимой температуры жидкой фазы в насадочных секциях достигается путем циркуляции жидкой фазы через пластинчатые теплообменники 10 с помощью насосов 11.

Конструкция абсорбционной колонны и оптимальные режимы абсорбции позволяют практически полностью извлекать формальдегид из получаемого формальдегидсодержащего газа.

В отличие от формалинового производства, выходящие из абсорбционной колонны газы направляются в реактор дожига 17, конструкция которого приведена на рисунке 1.15 [16].

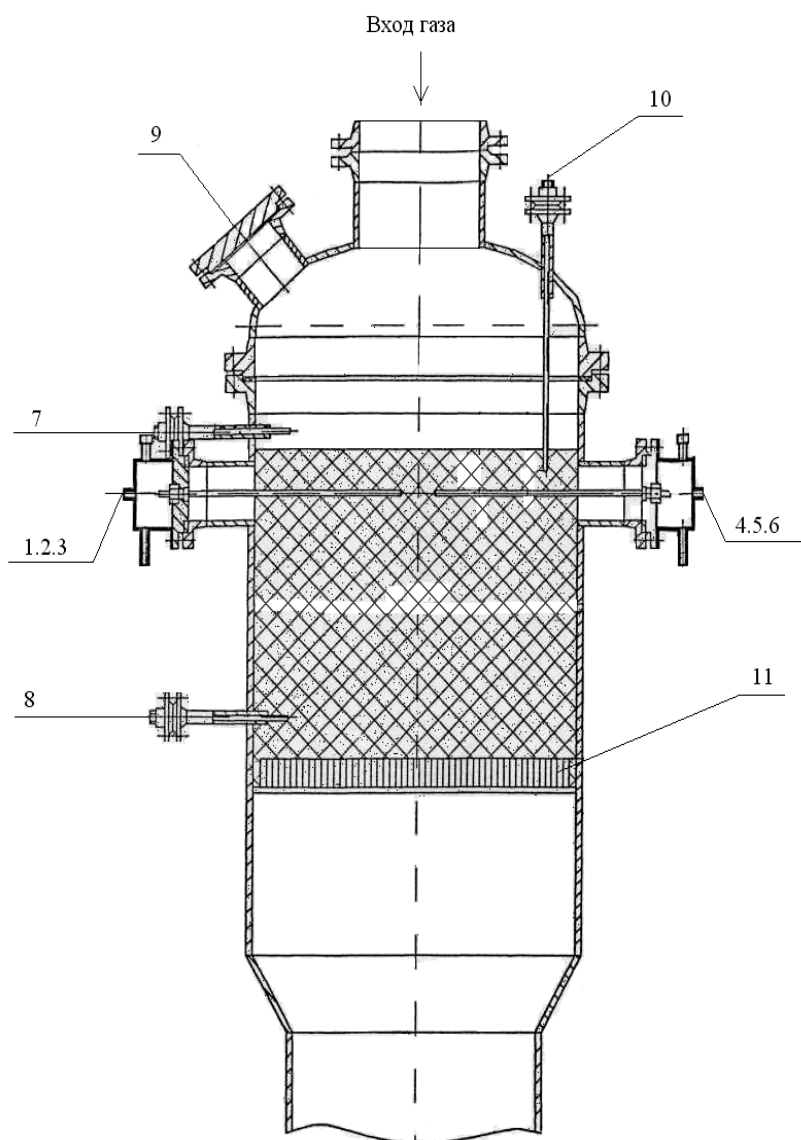


Рисунок 1.15 - Реактор дожига отходящих газов с верха абсорбционной колонны

1 – 6 – нагревательные элементы; 7 - 9 – термодары; 10 – люк; 11 – решетка [16].

В ряду внедренных технологических процессов наиболее перспективной является промышленная установка получения КФК-85 производительностью 147 тысяч тон/год [17].

Реализованное техническое решение предусматривает окисление метанола в формальдегид в последовательно расположенных колонных аппаратах. «При этом для хемосорбции в первом колонном аппарате в качестве абсорбента используется 50 – 65%-ный водный раствор карбамида, с получением при хемосорбции карбамидоформальдегидного концентрата, а выходящий из хемосорбционной колонны неабсорбированный газ делится на две части: меньшая направляется на каталитический дожиг, а большая в нижнюю секцию второго абсорбера». При абсорбции в нем используется деминерализованная вода с подачей образующегося раствора метиленгликоля в верхнюю секцию первого колонного аппарата.

Предлагаемая «инновационная технология отличается от известных тем, «что хемосорбция формальдегидсодержащего газа осуществляется в двух последовательно расположенных колонных аппаратах, в первом - раствором карбамида с получением карбамидоформальдегидного концентрата требуемого состава, а во втором – деминерализованной водой с получением раствора метиленгликоля, подаваемого в прямоточный смеситель 11 на смешение с раствором карбамида».

Разработанная и внедренная инновационная технология осуществляется следующим образом (рис. 1.16).

В два последовательно расположенных испарителя 3.1 и 3.2 непрерывно подается метанол, который переходит в парообразном состоянии, смешивается с воздухом и абгазом и в виде спиртовоздушной смеси направляется в реакторы трубчатого типа 1.2 и 2.2.

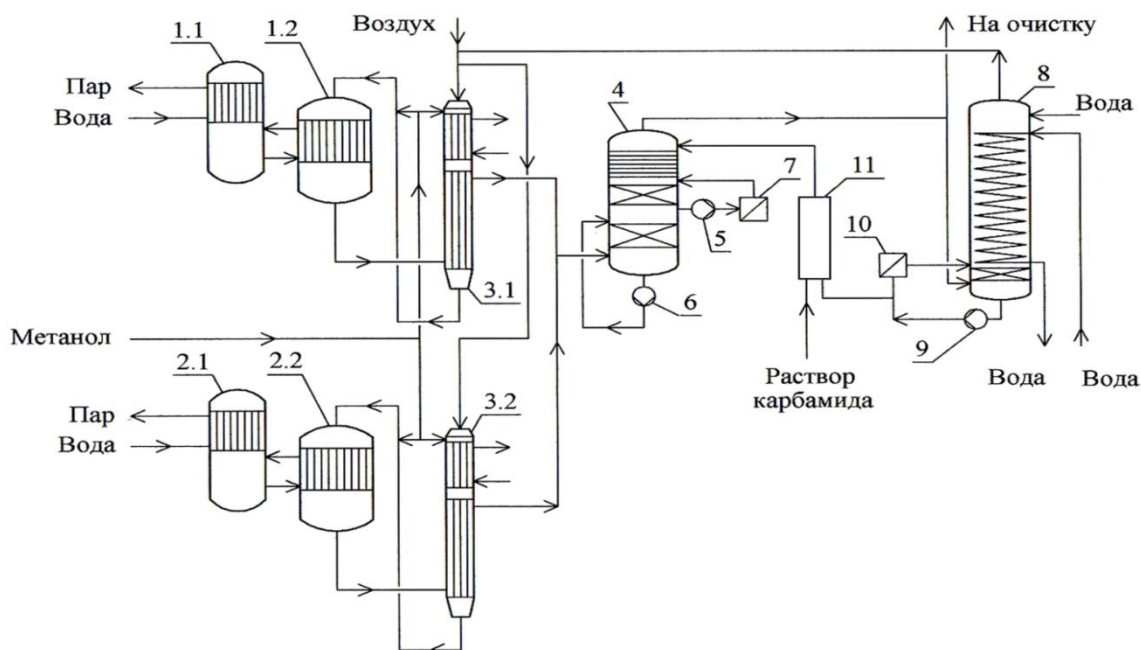


Рисунок 1.16 - Принципиальная технологическая схема получения КФК-85, реализованная в ПАО «Тольяттиазот»

Тепло экзотермических реакций снимается даутермом, циркулирующим в межтрубном пространстве аппаратов 1.2 и 2.2, и используется для получения пара с давлением 1,2 МПа в котлах-утилизаторах 1.1 и 2.1.

Выходящие из реакторов реакционные газы охлаждаются в испарителях 3.1 и 3.2 до необходимой температуры и в виде объединенного потока поступают в хемосорбционную колонну 4.

Температура по секциям хемосорбера поддерживается на требуемых уровнях за счет циркуляции жидкостей насосами 5 и 6 и включения в технологическую схему теплообменника 7.

Выходящий из хемосорбционной колонны неабсорбированный газ делится на две части в соотношении 1: 4. Меньшая направляется на каталитический дожиг, а большая в нижнюю секцию абсорбера 8. Он представляет цельносварной корпус с размещенными в нем 6 – 12 колпачковыми тарелками, распределитель жидкостного потока и насадочную секцию, причем необходимый температурный режим в колонне обеспечивается циркуляционным насосом 9, подогревателем куба 10,

пластинчатым теплообменником средней части колонны и охлаждающими элементами, установленными между колпачками тарелок.

При контакте формальдегида с водой образуется метиленгликоль, что подтверждено данными ЯМР-спектроскопии, результатами химических анализов.

Абгаз с абсорбера 8 смешивается с воздухом и используется для получения спиртовоздушной смеси.

С целью орошения колпачковых тарелок предусмотрена подача деминерализованной воды с температурой не более 25°C в количестве 270 – 305 кг/ч.

После пуска установки каталитического дегидрирования метанола в формальдегид и вывода ее на заданный режим на ней вырабатывается пар давлением 1,2 – 1,3 МПа, который подается в кожухотрубчатый теплообменник 1 и аппарат 2 для достижения в них температуры 190 – 200°C.

В соответствии с ТУ №2223-009-00206492-98 вырабатываемый продукт имеет следующие показатели качества (таблица 1.5) [18].

Таблица 1.5 Показатели качества карбамидоформальдегидного концентрата марки КФК-85, вырабатываемого в ПАО «Тольяттиазот»

Наименование показателя	Норма для групп качества	
	I	II
1	2	3
Массовая доля общего карбамида, % масс.	23,5 – 25,0	24,5 – 25,5
Массовая доля общего формальдегида, % масс.	58,5 – 59,5	59,5 – 60,5
Мольное соотношение формальдегид: карбамид	4,9 – 5,2	4,6 – 5,0
Цвет по шкале Арна при температуре от 2 до 25 °С, не более	70	10
Содержание уроновых производных, % моль.	0 – 12	-
Вязкость условная по вискозиметру ВЗ-246 при 20 °С, не более	45	80
рН	7,0 – 9,0	

Установленные закономерности важны в практическом отношении, ибо позволяют на одной промышленной установке осуществлять выпуск двух типов КФ-концентрата, различающихся по свойствам и областям применения.

Схожие свойства имеет и карбамидоформальдегидный концентрат с ОАО «Метафракс» (см. группа II). Отличие состоит лишь в том, что на данном предприятии налажен выпуск двух групп продукта с буферной емкостью до 12 см³ и до 15 см³ соответственно.

По сравнению с формалиновым производством, внедренные процессы получения КФ-концентрата характеризуются экологической чистотой, полным отсутствием сточных вод, минимальной концентрацией метанола в готовом продукте, не превышающей 0,2% масс.

Вырабатываемый ныне по технологии ПАО «Тольяттиазот» карбамидоформальдегидный концентрат равноценен по качеству продукции, производимой ведущими западноевропейскими фирмами «Akzo Nobel», «Haldor Topsoe», «Dynoresin» и другими. Расходные нормы по метанолу являются одними из наиболее низких, что указывает на высокую эффективность работы катализатора синтеза формальдегида.

От 37%-го формалина карбамидоформальдегидный концентрат отличается повышенной стабильностью в процессе хранения, что обеспечивается высокой концентрацией метилольных групп, предотвращающих образование параформа как при повышенных, так и при пониженных температурах. Наиболее оптимальной для продолжительного хранения считается температура от +15 до +30°C.

Рисунок 1.17 иллюстрирует влияние длительности хранения КФК-85 и исходного уровня рН на последующие изменения данного показателя [19]. Наблюдаемое снижение рН происходит вследствие протекания реакции Канницаро-Тищенко и тем быстрее, чем выше температура карбамидоформальдегидного концентрата.

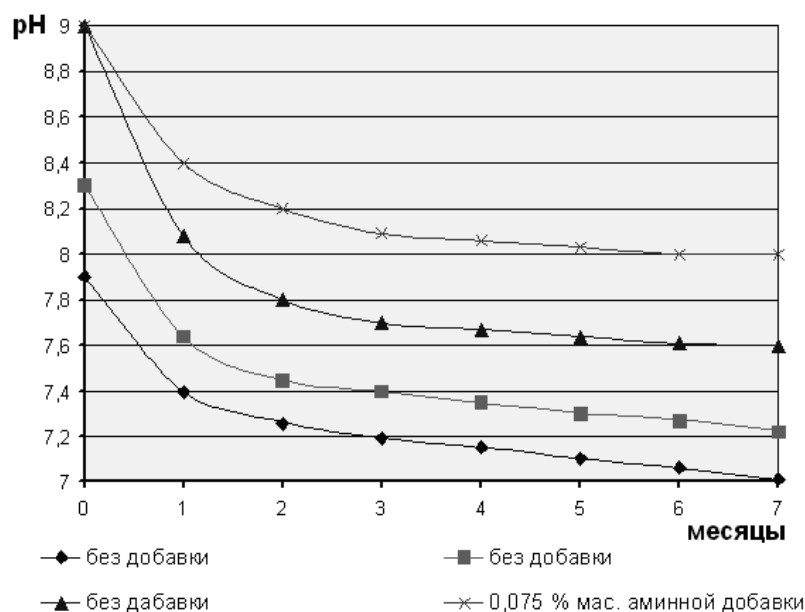


Рисунок 1.17 - Изменение pH КФК-85 в процессе его хранения.

Хранение при низких температурах также нежелательно из-за резкого возрастания вязкости и плотности КФ-концентрата, создающего определенные трудности при перекачке продукта из железнодорожных цистерн [20].

Выводы по 1 главе

В первой главе проведен теоретический анализ технологического процесса получения карбамидоформальдегидного концентрата.

Установлено что существующая схема работы оборудования для получения КФК нуждается в доработке. На установке по производству КФК, в летнее время, у теплообменного оборудования для поддержания температурного режима существует потребность в достаточно большом количестве захлажденной воды. В данной ситуации имеет смысл внедрения в технологическую схему установки холодоснабжения.

Глава 2. Разработка способа усовершенствования схемы производства КФК-85

2.1 Исследование влияния факторов на свойства карбамидоформальдегидного концентрата

В случае ПАО «Тольяттиазот» освоение нового продукта было начато в 1997 году и к настоящему времени спроектированы, и введены в эксплуатацию 5 установок (таблица 2.1).

Несомненным достижением специалистов завода стала разработка оригинальной конструкции реакторов окисления метанола в формальдегид и абсорбционных колонн, защищенных патентами РФ и внедренных в промышленном производстве [21,22].

Установка КФК-85, введенная в эксплуатацию в 2007 году, имеет мощность 147 тысяч тн/год и ее отличительной особенностью от других действующих агрегатов в России является наличие двухреакторного блока окисления метанола в формальдегид при едином узле абсорбции в виде двух колонн. Оригинальная технологическая схема защищена патентом РФ [23].

Таблица 2.1 - Установки КФК-85, построенные на площадке ПАО «Тольяттиазот»

Мощность установки КФК-85, тыс. тн/г	Дата ввода в эксплуатацию
6	1997
6	2000
25	2003
25	2005
147	2007

Во всех случаях используются одинаковые каталитические системы и по указанной причине синтезируемый продукт представляет близкую по концентрации и составу смесь различных по строению органических соединений, главными из которых являются моно-, ди- и тримеры

метиленгликоля, моно-, ди- и триметилолмочевины и уроновые производные на их основе.

Таблица 2.2 - Качество КФК-85, производимого в ПАО «Тольяттиазот»

Наименование показателя	Значение показателя	
	25 тыс. тн/год	147 тыс. тн/год
1	2	3
Массовая доля общего карбамида, % мас.	23,5 – 25,0	24,5 – 25,5
Массовая доля общего формальдегида, % мас.	58,5 – 59,5	59,5 – 60,5
Цвет по шкале Арна при температуре от 2 до 25 °С	70	10
Содержание уроновых производных, % моль.	менее 12	менее 10
Вязкость условная по вискозиметру ВЗ-246 при 20 °С, не более	45	80
рН	7,0 – 9,0	
Массовая доля метанола, % мас., не более	0,3	0,2
Массовая доля метилольных групп, % мас., не менее	30	
Буферная емкость, см ³ . не более	20	15

Состав карбамидоформальдегидного концентрата был детально исследован различными авторами с применением методов ЯМР-спектроскопии высокого разрешения и освещен в научно-технической литературе [24].

В таблице 2.2 приведены показатели качества продукта, вырабатываемого на промышленных установках разной мощности.

Из нее видно, что продукция эксплуатируемых установок различается по нормируемым показателям. Указанное обстоятельство стало предметом настоящего исследования.

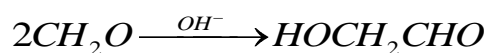
Как следует из данной таблицы, при получении КФК-85 на агрегатах производительностью 25 тысяч тн/год цветность по шкале Арна существенно выше. Это объясняется тем, что ее значение обусловлено в значительной

мере процессами коррозии оборудования, которая на указанных установках несколько больше за счет использования аппаратов из низколегированных сталей.

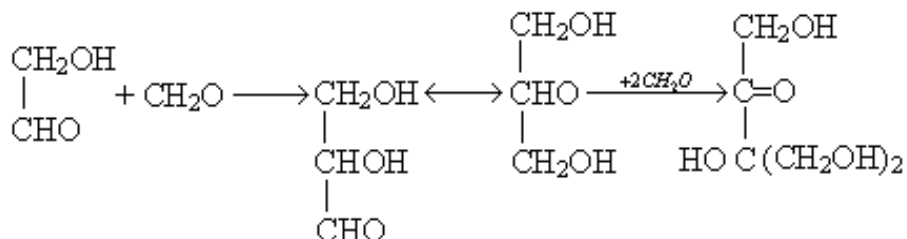
2.1.1 Образования окрашенных сахароподобных соединений

Важной в практическом отношении является реакция образования окрашенных сахароподобных соединений - реакция Бутлерова [25]. В результате ее протекания молекулы формальдегида взаимодействуют друг с другом в присутствии щелочи с образованием системы связей. Как правило, это приводит к синтезу многоатомных спиртов, кетонов, альдегидов, имеющих окраску в видимой области спектра.

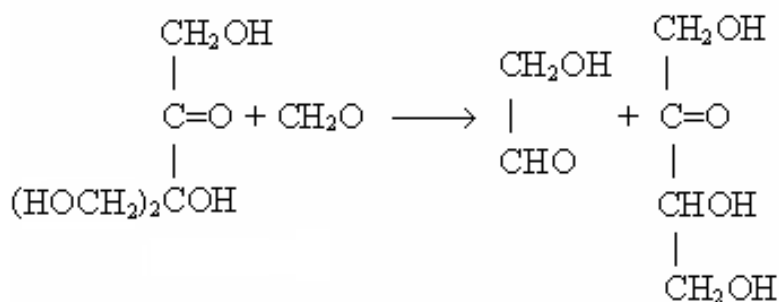
Согласно имеющимся данным, на первом этапе из двух молекул формальдегида образуется гликолевый альдегид:



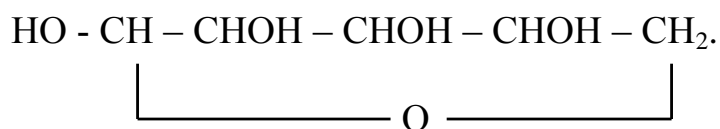
Эта реакция является весьма медленной. Тем не менее, она продолжается, приводя к 1,1-диметил-1,3-дигидрокси-2-пропанону.



Дигидроксипропанон взаимодействует затем с очередной молекулой формальдегида, благодаря чему брутто-реакция автоускоряется.



В качестве конечных продуктов рассматриваемой цепочки превращений получают сахара, обладающие окраской.



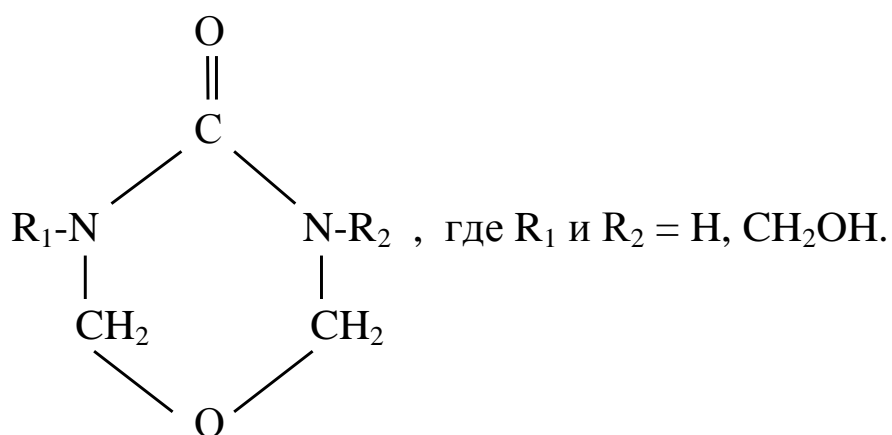
Их накопление наблюдается при проведении абсорбции формальдегида раствором карбамида в абсорбционной колонне.

Сахароподобные продукты ухудшают клеящие показатели карбамидоформальдегидных смол, получаемых на основе КФК-85.

По указанной причине используемый в технологическом процессе едкий натр должен иметь минимальное содержание гидроокисей щелочноземельных металлов, соединений свинца и олова. Во избежание окрашивания продукта необходимо неукоснительно придерживаться этого требования.

2.1.2 Образование циклических уроновых производных

Образование циклических уроновых производных обусловлено условиями проведения хемосорбционного процесса.



Содержание уронов в КФК-85 является важным показателем, так как уроновые производные обнаружены в КФК-85 различных изготовителей.

С использованием промышленной установки получения карбамидоформальдегидного концентрата производительностью 25 тысяч тн/год была исследована взаимосвязь концентрации уронов и триазинов с параметрами ведения технологического процесса (рН, мольное соотношение формальдегид: карбамид).

Это иллюстрируется данными таблицы 2.3. Концентрация аммиака в растворе карбамида, подаваемого в колонну, составляла 2% мас.

Из нее следует, что с повышением рН и мольного соотношения формальдегид: карбамид по нижним секциям абсорбционной колонны, в карбамидоформальдегидном концентрате возрастает содержание циклических соединений и, прежде всего уроновых производных, что подтверждено данными ЯМР-спектроскопии.

Таблица 2.3 - Влияние условий получения КФК-80 на содержание уронов и триазинонов

рН по секциям колонны	Мольное соотношение формальдегид: карбамид	Суммарное содержание уронов и триазинонов, % мас.
1	2	3
7,60	2,80	0
7,70	3,00	1,0
8,05	3,20	3,0
8,20	3,38	4,5
8,30	3,60	5,3
8,54	3,80	6,4
8,57	4,14	13,8
8,59	5,00	15,2
8,60	5,25	22,0
8,96	5,50	31,5
9,27	5,53	36,0

Образование триазинонов наблюдается при наличии в растворе карбамида аммиака, образовавшегося в результате гидролиза мочевины до ее подачи в колонну хемосорбции. Данные химические производные негативно влияют на свойства карбамидоформальдегидных смол и по указанной причине подлежат обязательному определению.

2.1.3 Изменение показателя рН

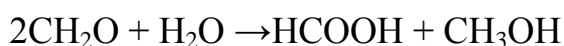
Характерной особенностью КФК-85 является изменение показателя рН товарного продукта при хранении.

По действующим техническим условиям рН карбамидоформальдегидного концентрата должен укладываться в интервале от 7 до 9, но зачастую он выходит за пределы указанного уровня. Возможны две причины данного негативного явления:

а) Длительный срок хранения КФК-85 и как результат – пониженное значение рН.

По указанной причине производители увеличивают подачу щелочи в секции абсорбера, ухудшая тем самым качество продукта.

б) Нарушение температурного режима хранения. Снижение рН связано с протеканием реакции Канницаро-Тищенко



В результате нее из двух молекул формальдегида образуется молекула метилового спирта и молекула муравьиной кислоты.

Это – нежелательные процессы, так как они вызывают изменение буферной емкости КФ-концентрата и его реакционной способности при получении смоляной продукции разного назначения.

Массовая доля метилольных групп характеризует количество связанного формальдегида в виде метилольных групп, однако не дает никакой информации о соотношении моно-, ди- и триметиллолмочевин. На сегодняшний день отсутствует опыт управления функциональным составом КФК-85.

2.1.4 Буферная емкость

Буферная емкость является комплексным технологическим показателем и зависит от:

- качества используемого раствора карбамида;
- содержания железа;
- технологических операций с готовым продуктом.

Чем выше буферная емкость карбамида, тем больше значение показателя для КФК-85.

Это было подтверждено при хемосорбции формальдегида раствором карбамида с повышенным содержанием аммиака (0,5 масс. %), который образовался в результате увеличения температуры растворения мочевины. В результате буферная емкость КФК-85 превысила 30 см³.

Снижение величины показателя может быть достигнуто в результате добавления в карбамидоформальдегидный концентрат раствора щелочи с целью подъема уровня рН (таблица 2.4).

Таблица 2.4 - Влияние добавки едкого натра на буферную емкость КФК-85.

Показатель	Значение показателя	
	Исходный	После подщелачивания
1	2	3
рН	6,8	7,4
Содержание формальдегида, масс. %	59,5	
Содержание карбамида, масс. %	24,8	
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,316	
Буферная емкость, см ³	20	14,3

Нетрудно показать, что подобное «снижение» показателя вызовет симбатное изменение реакционной способности карбамидоформальдегидного концентрата в процессе получения клеевых смол.

Полученные результаты позволяют объяснить ухудшение технологических свойств КФК-85 при уровне его рН не соответствующем требованиям технических условий.

Образование взвешенных полимерных частиц наблюдается при работе установки с одним реактором окисления метанола.

2.2 Экспериментальная апробация разработанной схемы

Целью выполненной магистерской диссертации является совершенствование ныне действующего на ПАО «Тольяттиазот» способа получения карбамидоформальдегидного концентрата с улучшенными свойствами и фракционным составом.

Извлечение из продуктов реакции формальдегида и метанола поглощением заоложенной водой выполняется в абсорбционных системах колонного типа разной конструкции и подробно рассмотрено в монографии Накрохина Б.Г., Накрохина В.Б. [10, С.348]. Общность всех промышленных разработок состоит в том, что предварительно охлажденные газы поступают вниз абсорбера, а в верхнюю часть аппарата подается заоложенная вода, которая, пройдя абсорбер и поглотив формальдегид и метанол, выводится как товарный формалин с содержанием формальдегида 37-50% масс. и метанола 0,5-1,5% масс.

Количество подаваемого на орошение абсорбента зависит от заданной концентрации формальдегида в формалине. Сверху абсорбера уходит отработанный газ, содержащий кроме других продуктов около 1,5% (об.) оксида углерода. 70-75% (об.) абгаза возвращается обратно в процесс, остальной абгаз выбрасывается в атмосферу, либо направляется на каталитический дожиг. Главное назначение последнего - обезвреживание от оксида углерода и формальдегида.

Интерес к данному продукту обусловлен возросшими требованиями к охране окружающей среды на предприятиях деревообработки, производящих карбамидоформальдегидные смолы. По указанной причине наиболее перспективными являются технологические процессы, предусматривающие применение карбамидоформальдегидного концентрата с суммарным содержанием карбамида и формальдегида около 85 % мас. (КФК-85).

Его применение позволяет исключить образование более 200 тысяч тн/год высокотоксичных надсмольных вод, формирующихся на стадии

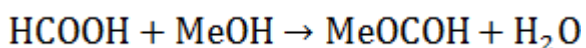
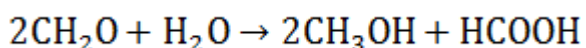
получения клеевых композиций с использованием метанолсодержащего формалина [21].

Описан способ получения карбамидоформальдегидного концентрата, включающий окислительное дегидрирование метанола на железомолибденовом катализаторе в реакторе трубчатого или полочного типа и стадию хемосорбции формальдегидсодержащего газа в трехсекционной колонне 50 – 65 %-ным водным раствором карбамида с добавкой 0,05 – 2,0 мас. % амина, подаваемого на одну из тарелок абсорбционной колонны» [13]. К его недостаткам относятся значительные колебания рН в абсорбере и нестабильность качества получаемого продукта.

Образование уроновых и триазиновых производных может быть обусловлено присутствием аммиака в растворе карбамида или высоким значением рН среды. Это может вызвать рост буферной ёмкости товарного КФК-85 и негативно отразиться на клеящих свойствах смолы на его основе [26].

Достаточно интересна и оригинальна разработка д.т.н. Афанасьева С.В.. Она предусматривает «хемосорбцию формальдегида 50-65 %-ным водным раствором карбамида в нейтральной или слабощелочной среде с одновременным концентрированием продукта [5].

В указанном способе роль регулятора буферной емкости выполняет формиат натрия, образующийся в результате протекания реакции Канницаро – Тищенко на нижней и средней секциях и в кубе абсорбционной колонны, катализируемой гидроокисями щелочных металлов (NaOH, KOH) и Ca(OH)₂.



К его недостаткам можно отнести образование значительных количеств сточных вод, загрязнённых метанолом и формальдегидом, сбрасываемых с санитарной зоны абсорбера, вследствие высокой температуры орошающей воды; повышенное содержание воды в абгазе, направляемом с потоком спирто-воздушной смеси в каталитический реактор, а также безвозвратные

потери пара с котла-утилизатора с давлением 1,2 МПа путём его трансформации в конденсат. Согласно проведённым исследованиям увеличение содержание влаги в абгазе связано с высокой температурой воды, используемой для орошения верхней секции колонны (до 38 °С в летнее время). Именно это обстоятельство способствует преждевременной потере активности катализатора и постепенному росту расходных норм метанола на тонну готовой продукции.

Выполненное нами исследование иллюстрируется примерами, полученными на абсорбционной колонне вертикального цилиндрического типа, имеющей кубовую часть, нижнюю и среднюю секции, тарельчатую часть и верхнюю (санитарную) зону. С целью повышения эффективности массообмена нижняя, средняя и верхняя секции заполнены кольцами Рашига из нержавеющей стали.

Формальдегидсодержащий газ, поступающий на хемосорбцию из реактора окислительного дегидрирования метанола, имел состав, об. %:

Метанол	0,070 – 0,072
Диметиловый эфир	0,100 – 0,105
СО	1,005 – 1,007
СО ₂	0,094 – 0,098
Формальдегид	7,971 – 7,980
Н ₂ О	8,400 – 8,412
Кислород	7,272 – 7,285
Азот	75,130 – 75,150
Муравьиная кислота	0,003

Используемый карбамид соответствовал требованиям ГОСТ 2081 марки Б, содержание биурета в нем не превышало 1,2 мас. %.

Буферная емкость карбамида, оцениваемая по объему 0,5 N раствора НСl. пошедшего на титрование 75 см³ 1 %-ного водного раствора мочевины, варьировала от 1,7 до 2,0.

На рисунке 2.1 показана принципиальная технологическая схема санитарной зоны 6 абсорбционной колонны 5 в комбинации с аммиачной бромисто-литиевой холодильной машиной 2. Вышедший из реактора формальдегидсодержащий газ (на схеме не указан) отдаёт часть тепла котлу-утилизатору 1. Образовавшийся пар подаётся на аммиачную бромистолитиевую машину. Полученная на ней вода с пониженной температурой с помощью блока насосов 3 направляется на пластинчатые теплообменники 4 и 8 для охлаждения орошающей тарелки жидкости и карбамидоформальдегидного концентрата, отгружаемого на склад 9. Для поддержания нужной концентрации КФК-85 часть жидкости с помощью насоса 7 выводится с санитарной зоны и используется на узле приготовления раствора карбамида.

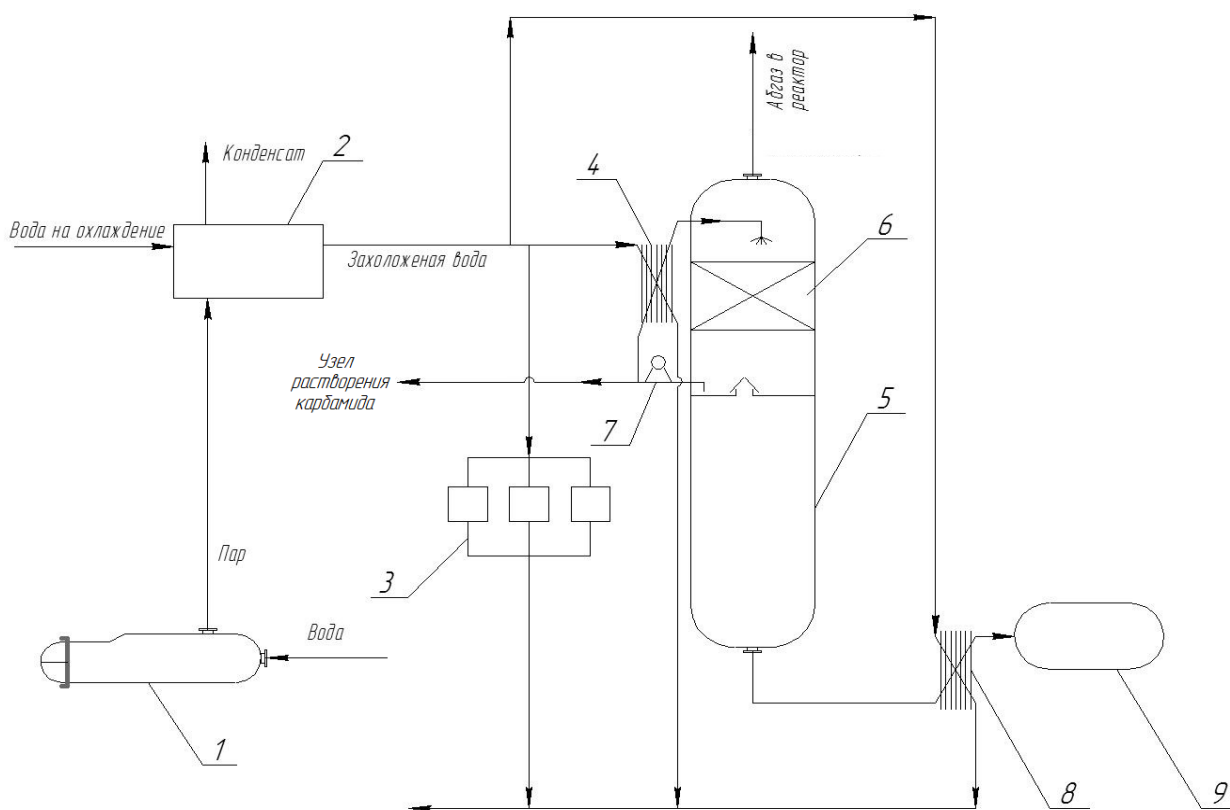


Рисунок 2.1 - Усовершенствованная технологическая схема абсорбции формальдегида

Сравнительная характеристика карбамидоформальдегидных концентратов, изготовленных по примерам осуществления предлагаемого способа и известному методу, представлена в таблицах 2.5 и 2.6.

Пример 1.

Формальдегидсодержащий газ с температурой 185 °С, полученный в реакторе окислительного дегидрирования метанола, непрерывно подают в нижнюю секцию абсорбционной колонны в количестве 390 кг/ч. в расчете на формальдегид, а в тарельчатую часть - 265 кг/ч. 59 %-ного водного раствора карбамида с температурой 58 - 60°С.

Параллельно в куб, нижнюю секцию и тарельчатую зону колонны дозируют 10 % -ный раствор едкого натра в количествах 3,7; 6,3 и 6,4 кг/ч., соответственно. Подачу водных растворов карбамида и щелочи регулируют таким образом, чтобы мольное соотношение и рН в кубовой части, нижней и средней секциях колонны поддерживались на уровнях, приведенных в таблице 1.

Пример 2.

Условия аналогичны примеру 1.

Количества дозируемого едкого натра в куб, нижнюю секцию и тарельчатую часть абсорбционной колонны составили 6,5 ; 4,0 и 7,4 кг/ч. , соответственно.

Пример 3.

Формальдегидсодержащий газ с температурой 180°С непрерывно подают в нижнюю секцию абсорбционной колонны в количестве 392 кг/ч. в расчете на формальдегид, а в тарельчатую часть – 262 кг /ч. 60 %-ного водного раствора карбамида.

Подача 10 %-ного едкого натра в куб, нижнюю секцию и тарельчатую часть колонны составили 4,4; 5,2 и 5,1 кг/ч, соответственно.

Из описания изобретения и таблиц видно, что по заявленному техническому решению удастся получать карбамидоформальдегидный концентрат с суммарным содержанием карбамида и формальдегида не менее 84,5 % масс. с более высокой стабильностью при хранении, пониженной буферной ёмкостью и меньшим количеством образующихся сточных вод.

Таблица 2.5 Условия хемосорбции при получении карбамидоформальдегидных концентратов по предлагаемому способу

Показатель	Значение показателя по примерам			
	Известный способ	1	2	3
1	2	3	4	5
Подача компонентов на тарельчатую часть колонны, кг/час:				
-формальдегид:*)	419 – 432	390	391	392
-карбамид (концентрация %)	264 – 278,7 (60 – 62)	265 (59)	265 (60)	262 (60)
-раствор едкого натра (концентрация %)	6,1 – 9,3 (8 – 10)	6,4 (10)	7,4 (10)	5,1 (10)
Подача раствора едкого натра в куб и секции колонны, кг/час:				
-кубовая часть (концентрация %)	4,6 – 6,2 (8 – 10)	3,7 (10)	6,5 (10)	4,4 (10)
-нижняя секция (концентрация как в кубовой части)	8,0 – 11,5	6,3	4,0	5,2
Количество удаляемого конденсата с верхней секции колонны, тн/сутки	1,08 – 1,37	0,81	0,84	0,86
рН по секциям колонны:				
-кубовая часть	7,9 – 8,2	8,1		
-нижняя	8,0 – 8,2	8,15	8,1	8,15
-средняя	7,9 – 8,1	8,0		

*) подаётся в кубовую часть колонны

Таблица 2.6 - Свойства карбамидоформальдегидных концентратов, полученных по известному и предлагаемому способам

Показатель	Значение показателя по примерам			
	прототип	1	2	3
Содержание формальдегида, % мас.	59,2 – 59,8	60,0	60,1	60,2
Суммарное содержание карбамида и формальдегида, % мас.	84,0 – 84,7	84,7	84,6	84,5
Мольное соотношение формальдегид : карбамид.	4,8	4,87	4,91	4,95
Содержание уроновых производных, % мас.	менее 2	отсутствие		
Содержание метилольных групп, % мас.	26,0 – 27,2	28,5	28,2	28,4
Содержание метанола. % мас.	0,1	менее 0,1		
Содержание сухого остатка после прокаливании при 105 °С. % мас.	0,3 – 0,35	0,3		
Буферная ёмкость	12 - 15	11		
рН продукта после хранения 168 час. при 25 °С	7,3 – 7,6	7,8	7,7	7,8
Цветность по шкале Арна	менее 10			

Таким образом, технической задачей магистерской диссертации является оптимизация схемы получения карбамидоформальдегидного концентрата КФК-85 с целью повышения качества продукта и улучшения экологических показателей производства.

Поставленная задача может быть решена включением в технологическую схему установки аммиачной бромистолитиевой машины (АБХМ), работающей на паре котла-утилизатора, причём её холод расходуется для получения захлажденной деминерализованной воды,

подаваемой на орошение абгаза, и снижения температуры товарного карбамидоформальдегидного концентрата до 23 – 25 °С с целью стабилизации его рН при хранении.

2.3 Охлаждения промышленных объектов, современные методы и системы

В жилых и рабочих помещениях потребность в системах кондиционирования достаточной мощности становится наиболее острой в местах с более жарким климатом и, особенно, в летнее время, когда солнечная активность максимальна. Высокая температура окружающей среды ухудшает условия работы систем компрессионного типа, значительно снижает их энергоэффективность и надежность работы. В этих условиях актуальным становится использование различных видов автономных холодильных установок, например, таких как абсорбционные холодильные машины (АХМ). Автономные холодильные установки абсорбционного типа обладают рядом преимуществ, таких как простота, низкая стоимость, экологическая безопасность, возможность использования в качестве источника теплоты (для снабжения генератора) различных источников техногенного или природного происхождения.

2.4 Патентный поиск использования абсорбционной бромистолитиевой холодильной машины в промышленной индустрии

Была сформулирована задача, исследовать научно-технические достижения в области использования АБХМ на промышленных объектах. В результате проведенной работы были рассмотрен ряд патентов на изобретения, в основе которых лежит применение АБХМ.

В патенте [28] с применением абсорбционной холодильной машины (АБХМ), в системе водяного охлаждения конденсатора паровой турбины, добились повышения экономичности паротурбинной энергоустановки ПТЭУ. В результате получена дополнительная выработка электроэнергии, а

теплота, отводимая от элементов АБХМ, возвращается в паросиловой цикл ПТЭУ.

Авторы изобретения [29] смогли обеспечить повышение экономичности, а также и удобства эксплуатации системы теплоснабжения. Абсорбционно-холодильная машина, встроенная в подающий трубопровод к выходу из которой подсоединены несколько дополнительных контуров отопления, содержащих подающие и обратные трубопроводы, отопительные приборы, а также термостат, в зависимости от температуры в обогреваемом помещении, может переключать направление движения горячей воды в приборы отопления или в системы охлаждения.

Для восстановления охлажденного и горячего воздуха, а также для подогрева воды, которая в дальнейшем используется для подогрева фуза растительных масел, применяют абсорбционную холодильную машину. Внедрение изобретения [30] позволило увеличить перечень номенклатуры производимых комбикормов с более высокой биологической ценностью.

Одним из способов применения АБХМ является её использование [31], где часть полученной из градирни воды, охлажденной с помощью абсорбционно-холодильной машины, возвращается в основной поток, направленный к конденсатору энергоблока. Опять же, в итоге это способствует повышению выработки электроэнергии.

Повышение КПД микротурбинного двигателя, энергосбережение, энергетическая эффективность в [32] достигается за счет отдачи тепла в теплообменнике-регенераторе для горячего водоснабжения, а в абсорбционной холодильной машине от сгоревших газов топлива.

Патент [33] описывает принцип совместного производства электроэнергии, тепла и холода. Теплота от продуктов сгорания преобразуется в механическую энергию, далее механическая энергия двигателя преобразуется в электрическую в электрогенераторе. Теплота от двигателя и выхлопных газов расходуется на отопление и получение холода абсорбционно-холодильной машине.

В изобретении, которое описывается в [34], для охлаждения «синез-газа» с получением синтетических топлив применяется хладагент от АБМХ.

Энергoeffективность изобретения достигается путём утилизации остаточного тепла.

Сущностью изобретения [35], заключается в «увеличении количества циркулирующего рабочего вещества в системе путем включения в работу дополнительной холодильной машины с тепловым приводом, в контуре которой циркулирует нетоксичное рабочее вещество. Способ повышает холодопроизводительность системы» [35].

Применение АБХМ так же возможно и на дизельных установках судов водного транспорта [36]. Результатом является снижение температуры цикла работы и термических нагрузок двигателя, что так же позволит увеличить количество воздуха, поступающего в цилиндры при форсировании его по наддуву.

Отработавшие газы дизеля, в изобретении [37], через АБХМ подаются на впуск, и дизель работает по замкнутой системе. Теплота реакции в реакторе передается дополнительной абсорбционной бромисто-литиевой холодильной машине и в ней генерируется холод. Использование изобретения позволяет сократить объемы хранилищ теплоаккумулирующего вещества за счет получения дополнительного холода.

В [38] описывается установка ожижения диоксида углерода. В процессе ожижения диоксида углерода, что производится за счет двухступенчатого его сжатия, а также холода абсорбционной водоаммиачной холодильной машины. Производство пара осуществляется путем сжатия диоксида углерода в центробежном компрессоре. Снижение энергозатрат на ожижение диоксида углерода достигается использованием выработанного пара, с его подачей в абсорбционную водоаммиачную холодильную машину.

2.5 Характеристика метода работы абсорбционной холодильной машины

В процессе изучения научных источников стало известно, что «существуют бромистолитиевые или аммиачные АБХМ. В бромистолитиевых АБХМ в качестве хлад-агента используется вода, а в качестве абсорбента – бромид лития LiBr. В аммиачных АБХМ в качестве хладагента используется аммиак NH_3 , а в качестве абсорбента – вода. В настоящее время наибольшее распространение получили бромистолитиевые АБХМ [39].

Как известно «эффективность абсорбционных холодильных машин характеризуется холодильным коэффициентом (coefficient of performance, COP), определяемым как отношение холодопроизводительности установки к затратам тепловой энергии» [39].

2.5.1 Одноступенчатые абсорбционные холодильные машины

«Холодильный цикл одноступенчатой АБХМ представлен на рисунке 2.2. Он очень похож на холодильный цикл парокомпрессионной холодильной машины. Схема одноступенчатой АБХМ представлена на рисунке 2.3. Хладагент испаряется при понижении давления в испарителе 1. Этот процесс идет с поглощением теплоты. В отличие от парокомпрессионной холодильной машины, процесс понижения давления в испарителе происходит не за счет работы компрессора, а за счет объемного поглощения (абсорбции) хладагента жидким абсорбентом в абсорбере 2. Затем абсорбент с поглощенным им хладагентом (бинарный раствор) поступает в десорбер 3. В десорбере бинарный раствор нагревается за счет горения газа, паром и т. д., в результате чего происходит выделение хладагента из абсорбента» [40].

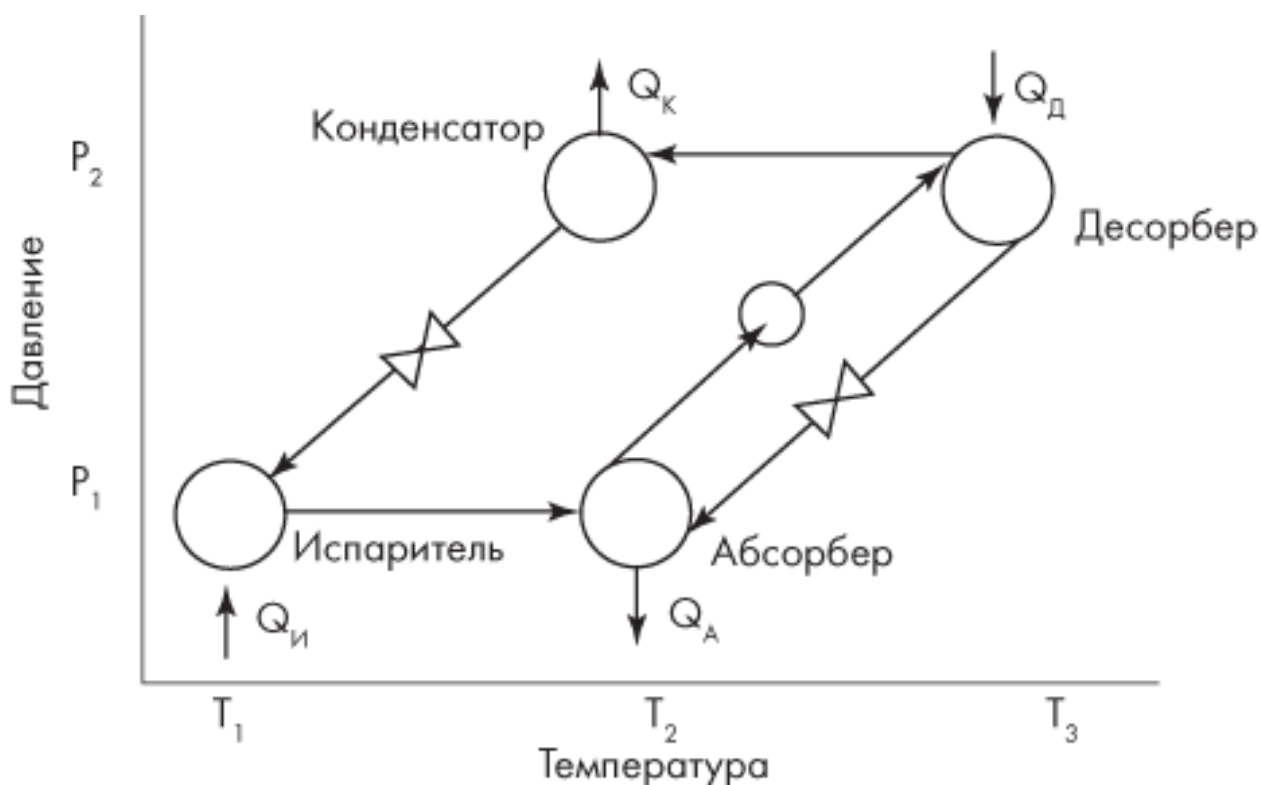


Рисунок 2.2 - Холодильный цикл одноступенчатой абсорбционной холодильной машины

«Обедненный абсорбент из десорбера возвращается в абсорбер. Хладагент поступает под большим давлением в конденсатор 4, где переходит в жидкую фазу с выделением теплоты, а затем через расширительный клапан 5 поступает в испаритель, после чего начинается новый цикл.

Изменение концентрации хладагента в абсорбере и десорбере сопровождается изменением температуры насыщения. Для снижения потерь энергии при циркуляции абсорбента между абсорбером и десорбером устанавливается рекуперативный теплообменник» [40 - 47].

«Идеальная одноступенчатая АБХМ могла бы обеспечить холодильный эффект, равный количеству тепловой энергии, подведенной к генератору, однако из-за термодинамических потерь в реальных установках холодильный эффект всегда будет ниже, чем затраты тепловой энергии» [39, 48-53].

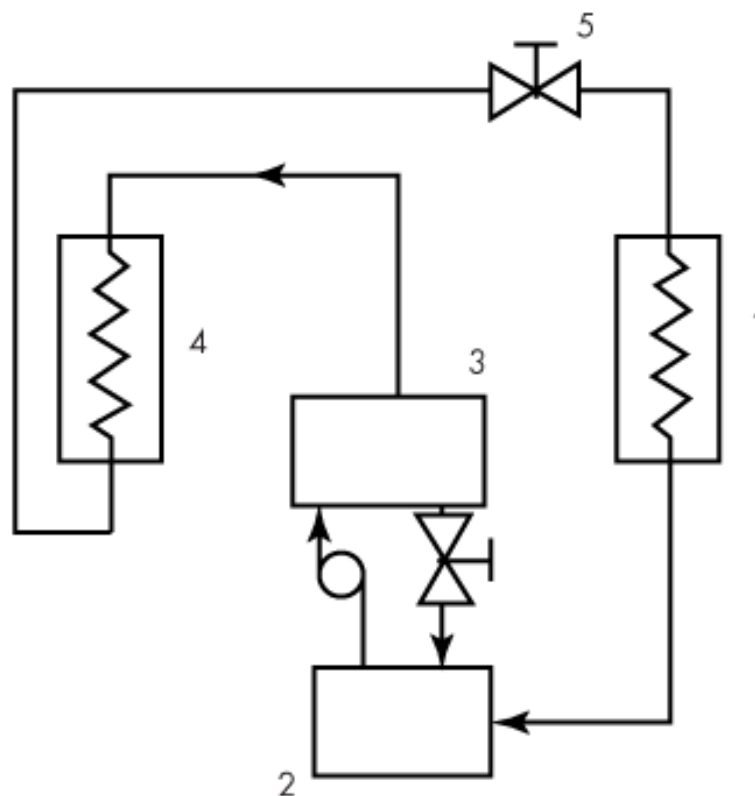


Рисунок 2.3 - Схема одноступенчатой абсорбционной холодильной машины

1 – испаритель; 2 – абсорбер; 3 – десорбер; 4 – конденсатор; 5 – расширительный клапан

2.5.3 Двухступенчатые абсорбционные холодильные машины

«Более высокой эффективностью по сравнению с одноступенчатыми отличаются двухступенчатые АБХМ. В этих установках, в отличие от одноступенчатых холодильных машин, используется два конденсатора или два абсорбера, с тем чтобы обеспечить более эффективное выделение хладагента из абсорбента при меньших затратах тепловой энергии.

Двухступенчатые АБХМ могут быть разных конфигураций. Две основные конфигурации – системы с двойным конденсатором и системы с двойным абсорбером» [39; 54-57].

«Эффективность реальных холодильных машин значительно ниже эффективности идеальной холодильной машины, во многом за счет сложных необратимых процессов, проходящих в рабочих жидкостях. Для хладагента

АБХМ, предъявляется ряд специфических требований, обусловленных особенностями реализации холодильного цикла. Среди этих требований:

- Высокая растворимость в абсорбенте при заданной рабочей температуре абсорбера.
- Низкая растворимость в абсорбенте при заданной рабочей температуре десорбера.
- Неспособность к химической реакции с абсорбентом во всем диапазоне рабочих температур» [40; 58-60].

2.5.2 Применение абсорбционных холодильных машин и основные их преимущества

«Получаемы с помощью холодильных машин умеренно низкие температуры используются в различных отраслях народного хозяйства: в пищевой промышленности и сельском хозяйстве при заготовке и переработке скоропортящегося сырья, производстве и хранении пищевых продуктов; в химической и нефтеперерабатывающей промышленности при производстве искусственного волокна, пластмасс, спирта, каучука и т. п.; в медицинской, фармацевтической и биологической промышленности при производстве и хранении лекарств и биологических продуктов; в производственных, административных и бытовых помещениях для кондиционирования воздуха; в железнодорожном, автомобильном и водном видах транспорта для сохранности при перевозке грузов; в горной промышленности для замораживания водоносных грунтов при строительстве шахт, туннелей, подземных сооружений; в машиностроении и радиотехнике: в спортивных сооружениях и во многих других случаях» [41; 61-63]. Области применения АХМ показаны на рисунке 2.4.

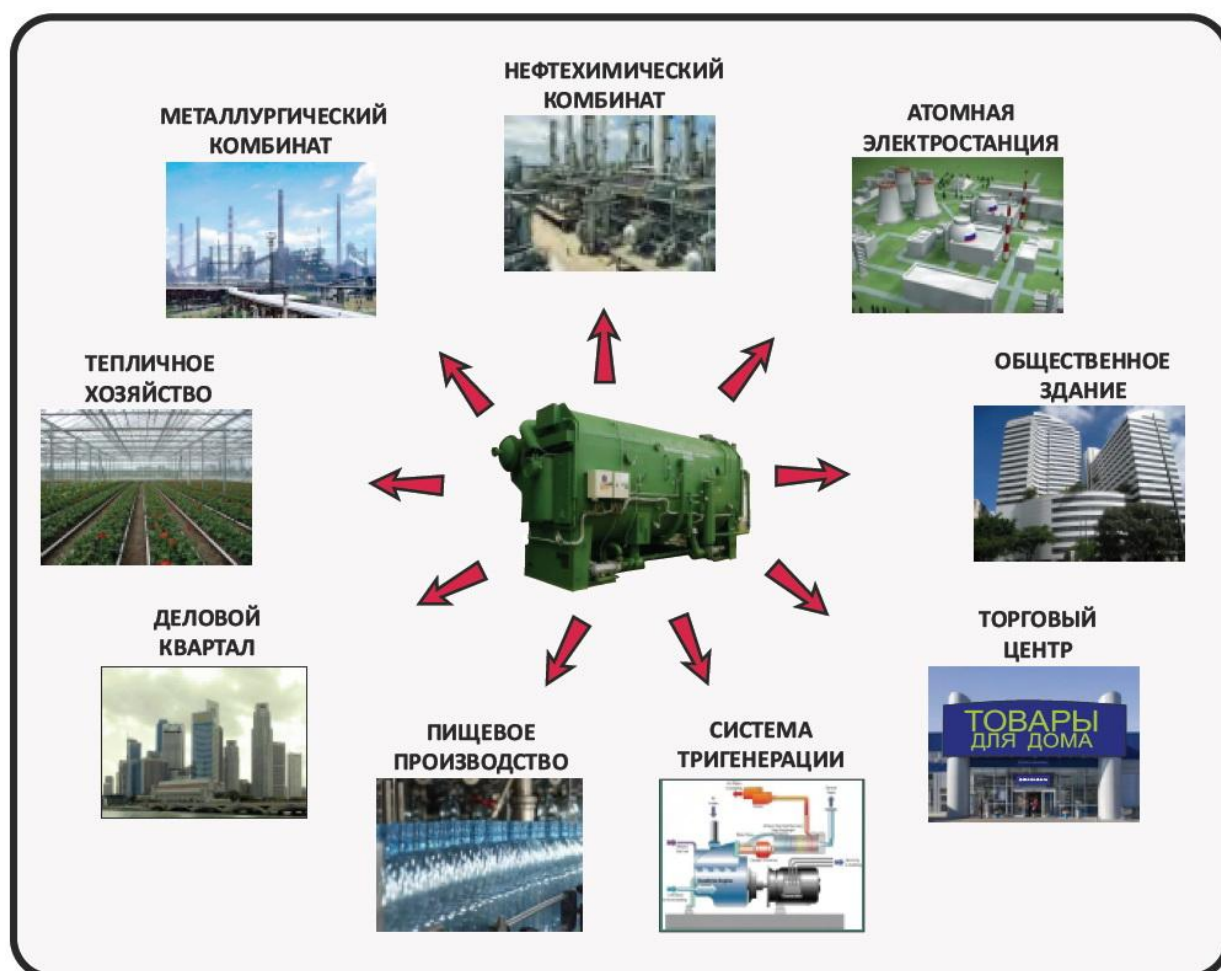


Рисунок 2.4 - Области применения АХМ

Основные преимущества АХМ рассмотрим на примере машин «Lessar» [42]: - Широкий модельный ряд производительностью от 100 до 5300 кВт; - Регулирование холодопроизводительности от 10 до 100%; - Поддержание оптимальной производительности при частой нагрузке; - Низкое потребление электрической энергии (АХМ, работающая на горячей воде, холодопроизводительностью 1500 кВт потребляет всего 3,8 кВт*ч электроэнергии, тогда как традиционные системы холодоснабжения на базе парокompрессионных машин на ту же холодильную мощность потребляет от 350 до 500 кВт*ч);

«АБХМ имеют также ряд конструктивных преимуществ, не относящихся к области эффективного использования топливно-энергетических ресурсов:

• Экологическая безопасность за счет отказа от использования хладагентов на основе CFC (хлорфторуглерода) и HCFC (гидрохлорфторуглерода).

- Пониженный шум при работе оборудования, отсутствие вибраций.
- Отсутствие высокого давления в системе.
- Отсутствие массивных движущихся частей.
- Высокая надежность установок.
- Низкая стоимость обслуживания» [39,64-67].

Одним из способов применения АБХМ является её использование патента [31], где часть полученной из градирни воды, охлажденной с помощью абсорбционно-холодильной машины, возвращается в основной поток, направленный к конденсатору энергоблока. Опять же, в итоге это способствует повышению выработки электроэнергии, так же в патенте [28] с применением абсорбционной холодильной машины (АБХМ), в системе водяного охлаждения конденсатора паровой турбины, добились повышения экономичности паротурбинной энергоустановки ПТЭУ. В результате получена дополнительная выработка электроэнергии [68,69], а теплота, отводимая от элементов АБХМ, возвращается в паросиловой цикл ПТЭУ.

2.5.4 Теплоснабжение генератора абсорбционных холодильных машин с помощью уходящих газов котла утилизатора

Теплоснабжение генератора с помощью уходящих газов широко изучено в патентах на изобретение и полезную модель СССР и России, а также упоминаются в различных научных трудах [70-74]. Рассмотрим схему, в которой АХМ работает как для собственных нужд газотурбинной установки (ГТУ), так и для отпуска холода потребителю. На рисунке 2.5 схематично показана комбинированная теплохладоэнергетическая установка, в которой теплоснабжение генератора осуществляется с помощью уходящих газов котла утилизатора ГТУ. Она содержит абсорбционную холодильную машину (АХМ) с кипятильником 1 и испарителем 2, соединенным с потребителем 3 холода, а также циркуляционный газовый контур, в котором

установлены компрессор 4, камера сгорания 5, газовая турбина 6, паровой котел 7, двуполостной напорный экономайзер 8, регенеративный теплообменник 9, сепаратор 10 капельной влаги, турбодетандер 11 и холодильная камера 12, причем паровой котел 7 соединен со второй полостью 13 напорного экономайзера 8 и в линию 14 их связи включены паровая турбина 15 и конденсатор 16 отработавшего пара.

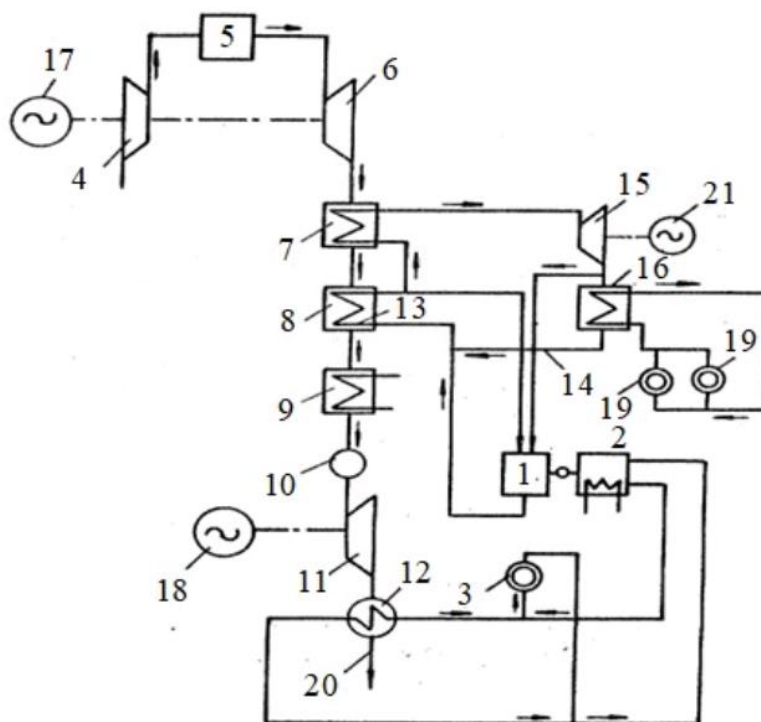


Рисунок 2.5 - Система холодоснабжения №1 (теплоснабжение генератора с помощью уходящих газов котла утилизатора ГТУ)

Кроме этого на чертеже показаны электрогенератор 17, размещенный на одном валу с компрессором 4 и газовой турбиной 6, электрогенератор 18, размещенный на одном валу с турбодетандером 11, потребитель 19 тепла и выхлоп 20, а также электрогенератор 21, размещенный на одном валу с паровой турбиной 15. Отделение капельной влаги происходит в сепараторе 10. Осушенные газы поступают в турбодетандер 11, в котором за счет выработки электроэнергии в электрогенераторе 18 снижают свою температуру до отрицательных значений. После нагрева газов в холодильной камере 12 они выбрасываются через выхлоп 20 и регенеративный

теплообменник 9 в атмосферу. Полученный в паровом котле 7 пар поступает в паровую турбину 15, которая вращает электрогенератор 21. Отработавший пар частично используется для нагрева и выпаривания бинарного раствора в кипятильнике 1 абсорбционной холодильной машины, а оставшаяся часть отработавшего пара сжижается в конденсаторе 16, нагревая воду, направляемую к потребителю 19 тепла. Образующийся конденсат из конденсатора 16 по линии 14 и кипятильника 1 поступает во вторую полость 13 напорного экономайзера 8, из которого направляется в паровой котел 7. Испаритель 2 абсорбционной холодильной машины со своим потребителем 3 холода подключен параллельно к холодильной камере 12 газового контура, для использования избытков холода, производимых в абсорбционной 37 холодильной машине или в холодильной камере 12. Возможно также последовательное соединение холодильной камеры 12 и испарителя 2 со своим потребителем холода 3. Основными преимуществами такого схемного решения является его экономическая эффективность и выражается в увеличении производства электроэнергии при том же расходе топлива в камере сгорания установки относительно традиционной схемы ГТУ, а также дополнительная выработка теплоты и холода для сторонних потребителей.

Абсорбционные холодильные машины являются высокоэффективным, экологически чистым энергосберегающим оборудованием и широко применяются в мире. Подтверждение в этом - многочисленные разработки и схемы, которые ведутся в области исследования АХМ [75-78].

Немаловажное преимущество этих машин заключается в возможности использования для их работы дешевых источников тепла низкого потенциала. К примеру, для генерации 1000 кВт холода АБХМ необходимо затратить всего 5 кВт электроэнергии, при этом парокompрессионный чиллер потребил бы 300 кВт.

АБХМ имеет возможность работать в режимах начиная с 10% от максимальной мощности, что дает больше возможностей при работе с

частичной загрузкой по сравнению с парокомпрессионными чиллерами, минимальная мощность которых составляет 25-30% от максимальной.

2.6 Подбор абсорбционной холодильной машины

В ходе работы была составлена технологическая схема компоновки оборудования, для реализации технического решения (рис. 2.1).

Главной характеристикой необходимой для подбора требуемой АБХМ является её холодопроизводительность.

Согласно регламента две установки (3-я и 4-ая технологические нитки) производства КФК потребляют 427 т/ч воды температурой 28°C. Для оптимизации работы установки в летнее время достаточно будет снизить температуру хладагента (воды) на 8°C, с существующих 28°C, до необходимых 20°C [43].

2.6.1 Расчёт необходимой холодопроизводительности абсорбционной бромисто-литиевой холодильной машины

По усредненным данным хода работы установки КФК был произведен расчет (1).

Формула охлаждения, т.е. формула вычисления необходимой холодопроизводительности:

$$Q = G \cdot (T1 - T2) \cdot C_{pж} \cdot \rho_{ж} / 3600 \quad (1)$$

где

Q – холодопроизводительность, кВт/час

G - объёмный расход охлаждаемой жидкости, м³/час

T2 - конечная температура охлаждаемой жидкости, °C

T1 - начальная температура охлаждаемой жидкости, °C

C_{рж} -удельная теплоёмкость охлаждаемой жидкости, кДж

р_ж - плотность охлаждаемой жидкости, кг/м³

Для воды C_{рж} · р_ж = 4,2·1000

Формулы пересчета размерностей для расчёта холодопроизводительности теплоносителя имеют следующий вид:

$$1 \text{ кВт} = 860 \text{ кКал/час}$$

$$1 \text{ кКал/час} = 4,19 \text{ кДж}$$

$$1 \text{ кВт} = 3,4121 \text{ кВтУ/час}$$

$$Q = 427 \cdot (28 - 20) \cdot 4,2 \cdot 1000 / 3600$$

$$Q = 3985 \text{ кВт/час.}$$

2.6.2 Выбор абсорбционной холодильной машины

Проведены контакты с фирмами, являющимися признанными лидерами в области комплексных энергоэффективных решений систем холодоснабжения и промышленного кондиционирования, основанных на абсорбционных холодильных машинах.

На основании полученных результатов была сформулирована задача по подбору оборудования – оптимальной АБХМ, удовлетворяющей требованиям:

- ✓ Холодопроизводительность – 3985 кВт/час.
- ✓ Расход охлаждаемой воды – 427 т/ч.
- ✓ Давление пара – 500 кПа.

По заданным характеристикам были подобраны АБХМ 2-х компаний.

- Компания «Энергия Холода»
- Компания «Бюро техники»

Характеристики холодильных машин представлены в таблицах 2.6 и 2.7.

Таблица 2.7 - Компания «Энергия Холода»

	Характеристика	Ед. изм.	Значение
1	2	3	4
	Модель АБХМ	Thermax	2В 6К С
	Холодопроизводительность	кВт	4013,0
А	Контур охлаждаемой воды		
1	Расход охлаждаемой воды	м ³ /ч	432,6
2	Вход охлаждаемой воды	□ С	28,0

Продолжение таблицы 2.7

1	2	3	4
3	Выход охлаждаемой воды	□ С	20,0
4	Испаритель проходы	№	1+1
5	Сопротивление	кПа	68,4
6	Диаметр подключения	Ду	250
7	Тип гликоля		нет
8	Содержание гликоля	%	0,0
9	Макс. Рабочее давление	кПа	785
В	Контур охлаждаемой воды		
1	Мощность отводимого тепла	кВт	6685,9
2	Расход охлаждающей воды	м ³ /ч	985,0
3	Вход охлаждающей воды	□ С	28,0
4	Выход охлаждающей воды	□ С	33,9
5	Абсорбер\Конденсатор проходы	№	1,1/1
6	Байпасный расход	м ³ /ч	247,8
7	Сопротивление	кПа	87,5
8	Диаметр подключения	Ду	350
9	Тип гликоля		нет
10	Содержание гликоля	%	0,0
11	Макс. Рабочее давление	кПа	785
С	Контур пара		
1	Потребляемая тепловая мощность	кВт	2672,9
2	Давление пара	кПа	500,0
3	Потребление пара	кг/час	4045,6
4	Температура конденсата	□ С	80-100
5	Давление конденсата	кПа	98,1
6	Диаметр подключения пара (вход)	Ду	125
7	Диаметр подключения конденсата	Ду	50
8	Максимальное давление	кПа	1029,7
D	Электрические параметры		
1	Электрэнергия		380В, 50 Гц

Продолжение таблицы 2.7

1	2	3	4
2	Подведенная мощность (для расчета сечения кабеля)	кВА	20,3
3	Насос абсорбента	кВт (А)	7,5 (20,0)
4	Насос хладагента	кВт (А)	1,5 (5,0)
5	Вакуумный насос	кВт (А)	0,75 (1,8)

Таблица 2.8 Компания «Бюро техники»

№ п/п	Наименование показателя	BS-400	Ед. изм.
1	2	3	4
1	Холодопроизводительность	4000	кВт
Охлажденная вода 28 °С/20 °С			
2	Расход воды	429	м ³ /ч
3	Перепад давления	75	кПа
Охлаждающая вода 30 °С/36 °С			
4	Расход воды	997	м ³ /ч
5	Перепад давления	80	кПа
Пар давлением 0,5 МПа			
6	Расход пара	4892	кг/ч
7	Потребляемое тепло	2963	кВт
8	СОР	1,35	
9	Электрическая мощность	13,2	кВт
10	Масса при эксплуатации	43	т

При близких значениях холодопроизводительности, АБХМ данных компаний имеют существенно отличающиеся показатели расхода пара. Так как пар [79,80] является основным источником энергии для работы

холодильной машины, имеет смысл остановить свое внимание на АБХМ с наименьшим показателем расхода пара.

2.7 Предложенные изменения технологической схемы работы установки производства карбамидоформальдегидного концентрата

Дальнейшее развитие лесотехнического комплекса России немислимо без широкого внедрения новых прогрессивных разработок и, в первую очередь, технологий получения смол нового поколения, что позволит повысить качество плитной продукции и сделать ее более конкурентоспособной на внешнем рынке.

Поставленная задача может быть решена повышением качества КФК-85, включением в технологическую схему производства аммиачной бромистолитиевой машины (АБХМ), работающей на паре котла-утилизатора, причём её холод расходуется для получения захолаженной деминерализованной воды, подаваемой не только на орошение абгаза, но и для снижения температуры товарного карбамидоформальдегидного концентрата (КФК) до 23 – 25 °С с целью стабилизации его рН при хранении (рис. 3.1).

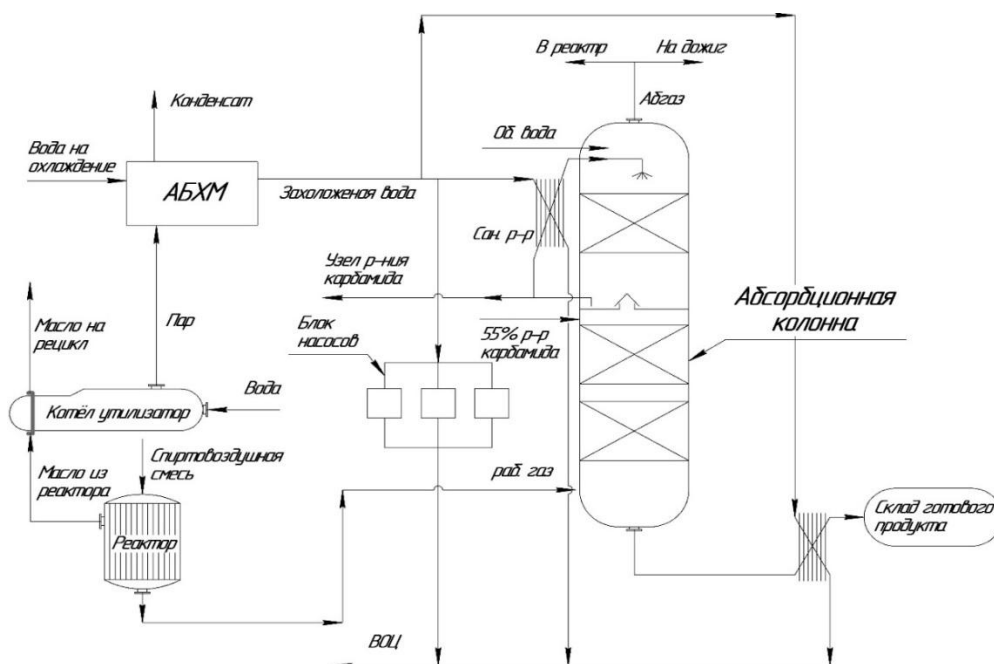


Рисунок 2.6 - Усовершенствованная технологическая схема производства КФК-85 мощностью 25 тыс. тонн с внедрёнными изменениями

Выводы по 2 главе

Предложен вариант оптимизации узла абсорбции формальдегид-содержащего газа на установке КФК-85 мощностью 25 тысяч тонн. Реализация становится возможной за счет внедрения в схему абсорбционной бромисто-литиевой холодильной машины и использования части стоков на растворение карбамида. Благодаря этому удастся решить следующие задачи:

- снизить антропогенную нагрузку производства окружающую среду, путём уменьшения количества сбрасываемых стоков из санитарной зоны абсорбционной колонны в канализацию;

- сократить расход обессоленной воды на узле растворения карбамида;

- повысить качество карбамидоформальдегидного концентрата и его стабильность при хранении.

Заключение

Предложен вариант оптимизации узла абсорбции формальдегида на установке КФК-85 ПАО «Тольяттиазот» с целью сокращения количества метанолсодержащих стоков. Реализация становится возможной за счет внедрения в технологическую схему производства абсорбционной бромистолитиевой холодильной машины и использования части стоков из санитарной зоны на растворение карбамида. Благодаря этому удастся решить следующие задачи:

- снизить негативное воздействие производства на окружающую среду, путём уменьшения количества сбрасываемых стоков из санитарной зоны абсорбционной колонны в канализацию;
- сократить расход обессоленной воды на узле растворения карбамида;
- повысить качество карбамидоформальдегидного концентрата и его стабильность при хранении.

Полученные результаты имеют высокую практическую значимость. В технологическую схему предложено внести серьёзные изменения, которые изменят температурный баланс санитарной зоны абсорбера и позволят снизить количество стоков вплоть до их полного исключения.

В процессе работы над магистерской диссертацией была составлена и подана заявка на патент.

Весь комплекс внесенных изменений в существующую схему производства карбамидоформальдегидного концентрата заметно снизит её антропогенное влияние на окружающую среду а так же увеличит её экономичность.

В ходе исследования получены следующие результаты:

1. Снижение концентрации вредных веществ в санитарном растворе и отработанных газах на 10%

2. Возврат стоков 580 кг/ч в технологический процесс, за счет перенаправления их на узел растворения карбамида.

3. При достижении снижения температуры санитарного раствора, конденсация избыточной влаги из рабочего газа в абсорбционной колонне проходит более эффективно, что благоприятно сказывается на сроке службы дорогостоящего катализатора.

Положительным фактором применения в качестве источника захлажденной воды абсорбционную бромисто-литиевую холодильную машину является то, что для её работы в качестве энергоресурса будет использоваться бросовый пар, полученный в процессе отведения избыточной теплоты от реактора окисления метанола в ходе работы установки карбамидоформальдегидного концентрата.

При внедрении технологии, это решение позволит серьезно сократить тепловые потери существующей установки производства КФК-85 в летнее время.

С учетом того, что производство КФ-концентрата является круглосуточным и непрерывным, то результаты проделанной исследовательской работы являются особенно заметными для экологической составляющей производства в целом.

Помимо экологического эффекта, при внедрении изменений удастся добиться и экономического эффекта, за счет:

1. Уменьшается перерасход метанола на 5-10 кг на тонну производимого карбамидоформальдегидного концентрата, за счет возврата его в цикл производства.

2. Уменьшается расход обессоленной воды на нужды производства, так как для приготовления раствора карбамида будут использоваться до этого момента сбрасываемые в канализацию сточные воды санитарного раствора.

3. Готовый продукт будет иметь более высокую концентрацию, примерно на 2%, что может существенно сказаться на его стоимости и

конкурентоспособности в целом. Это является результатом комплекса мер по оптимизации узла абсорбции формальдегид-содержащего газа.

Список используемых источников

1. Накрохин Б.Г., Накрохин В.Б. Технология производства формалина из метанола. – Новосибирск, 1995. – 444 с.
2. Махлай В.Н., Афанасьев С.В. Введение в химию карбамидоформальдегидного концентрата. – Тольяти: Изд-во Тольяттинского политехн. ин-та, 2001. – 114 с.
3. Получение малометанольных концентрированных растворов формальдегида / Грицан В.И. и др.; Научно-технические новости. – 2005. - №10-11. – С. 27.
4. Каталитическое получение формальдегида из метанола в условиях рецикла отходящих газов Петрик В.Н и др.; Химическая промышленность. – 1990. - №5. – С. 10-13.
5. Патент №2331654 Российская Федерация, Способ получения карбамидоформальдегидного концентрата / Махлай В.Н., Афанасьев С.В., Семенова В.А., Макаров.
6. Патент №1517366 Англии. Способ получения форконденсата.
7. А.с. №1761763 А1. СССР. Способ получения мочевиноформальдегидных смол / Смирнова Л.Н., Ватаманюк В.И., Потехина Е.С. и др.
8. Патент №2233849 Российская Федерация, Способ получения карбамидоформальдегидного концентрата. /Алексеев В.Е., Грицан В.И., Горностаев В.В. и др.
9. Патент №2166515 Российская Федерация, МПК C08 G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидного концентрата / Мехтиев А.А., Даут В.А., Майер В.В.
10. Патент №2175332 Российская Федерация, Способ получения карбамидоформальдегидного концентрата. /Кириченко Ю.Д., Бибакова Т.А., Уфимцев В.Н. и др.

11. Патент №2247129 Российская Федерация, МПК С 08 G 12/12. Непрерывный способ получения карбаминоформальдегидного концентрата. /Калужников В.В., Кочергин А.Н., Бондарь П.Ф. и др.
12. Патент №2102403 Российская Федерация, Способ получения концентрированных карбаминоформальдегидных продуктов. /Потапов В.Г., Дудичев А.Н.
13. Патент №2142964 Российская Федерация, Способ получения карбаминоформальдегидного концентрата. /Афанасьев С.В., Матюнин С.П., Виноградов А.С., Махлай В.Н., Асташкин А.В., Лапкин А.Н.
14. Патент №2142964 Российская Федерация, Способ получения карбаминоформальдегидного концентрата. /Афанасьев С.В., Махлай В.Н., Семенова В.А. №2001102173/04.
15. Патент на полезную модель №66224 Российская Федерация, МПК 01J8/8. Колонна абсорбции. /Махлай В.Н., Афанасьев С.В., Семенова В.А., Салабаев Е.А.
16. Патент на полезную модель №68357 Российская Федерация, Реактор. /Махлай В.Н., Афанасьев С.В., Семенова В.А., Лисов А.И.
17. Патент №2418008 Российская Федерация, Способ получения карбаминоформальдегидного концентрата. /Махлай В.Н., Афанасьев С.В., Рощенко О.С.
18. Карбаминоформальдегидный концентрат марки КФК-85. Технические условия №2223-009-00206492-98.
19. Афанасьев С.В., Лисовская Л.В. Производство и потребление карбаминоформальдегидного концентрата в России // Формалин-2006: Материалы моск. Межд. Конф. – М.: ЗАО «Креон», 2006. – С. 73-79.
20. Махлай В.Н., Афанасьев С.В. Химия и технология карбаминоформальдегидного концентрата. Монография. / Самара. Изд. Самарского научного центра РАН. 2007.- 234 с.

21. Афанасьев С.В., Махлай С.В. Карбамидоформальдегидный концентрат. Технология. Переработка. Монография. / Самара. Изд. Самарского научного центра РАН. 2012.- 298 с.

22. Патент на полезную модель №40012 Российская Федерация, Реактор / В.Н. Махлай, С.В. Афанасьев, А.Г. Юрлов и др.

23. Патент на изобретение №2418008 Российская Федерация, Способ получения карбамидоформальдегидного концентрата./ Махлай В.Н., Афанасьев С.В., Рощенко О.С.

24. Изучение состава карбамидоформальдегидного концентрата КФК-85 методами ^1H , ^{13}C и ^{15}N ЯМР - спектроскопии / Афанасьев С.В. и др. / Сб. докладов 12-ой Межд. научно-практ. конф. «Древесные плиты: теория и практика». 18-19.03.2009г. С.-Петербург. С.-ПбЛТА. 2009. С.48 53.

25. Афанасьев С.В., Рощенко О.С. Об информативности показателей качества КФК-85./ Сб. докладов 14 Межд. научно-практическая конференция «Состояние и перспективы развития производства древесных плит». 17-18.03.2010г. Балабаново. ЗАО «ВНИИДРЕВ». 2010. С.121 - 128.

26. Патент на изобретение №2196147 Российская Федерация, Способ получения карбамидоформальдегидного концентрата /Махлай В.Н., Афанасьев С.В., Семенова В.А.

27. Афанасьев С.В. Рощенко О.С., Афанасьев А.С. Трофимов Д.И. Промышленные аппараты для получения карбамидоформальдегидного концентрата./ С.В. Афанасьев, О.С. Рощенко, А.С. Афанасьев, Д.И. Трофимов. Химическая техника. Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий.2015. №12. С.24 – 26.

28. Патент №111581 U1 Российская Федерация, Паротурбинная энергоустановка с абсорбционной холодильной машиной в системе циркуляционного водяного охлаждения конденсатора паровой турбины/ Сергей А.Б.

29. Патент № 2393388 Российская Федерация, Система теплоснабжения с использованием тепловых насосов/ Горенко С.П.

30. Патент №2411885 Российская Федерация, Способ производства крупки по технологии влажного гранулирования с использованием фототрофной биомассы и фуза растительных масел и линия для его осуществления/ Шевцов А.А., Пономарёв А.В., Шенцова Е. С., Лыткина Л.И., Дранников А.В., Бритиков Д.А., Хорхордин Д.С.

31. Патент №2263792 Российская Федерация, Способ повышения выработки электроэнергии/ Галимова М.В.

32. Патент №2487305 Российская Федерация, Тригенерационная установка на базе микротурбинного двигателя/ Фирсова Е.В., Соколов В.Ю., Садчиков А.В., Горячев С.В., Наумов С.А., Сологуб И.В.

33. Патент №2457352 Российская Федерация, Способ комбинированного производства электроэнергии, тепла и холода Баженов А.И., Михеева Е.В., Хлебалин Ю.М.

34. Патент №24855 Российская Федерация, Комбинированная газотурбинная установка. Богуслаев В.А., Михайлуца В.Г., Кононенко П.И., Скачедуб А.А., Кирячек В.А., Филипченко С.А., Горбачев П.А.

35. Патент №2096700 Российская Федерация, Способ повышения холодопроизводительности системы хладотеплоснабжения с парокompрессионной холодильной машиной / Синельников Д.П.

36. Патент №:2466289 Российская Федерация, Система для охлаждения свежего заряда и отработавших газов судового дизеля, подаваемых на впуск // Тимофеев В.Н., Безюков О.К., Ключ О.В., Васильева И.Г., Тимофеев Д.В.

37. Патент №2214569 Российская Федерация, Дизельная энергохолодильная система. Кириллов Н.Г., Воскресенский С.С., Дыбок В.В., Лямин В.А.

38. Патент № 2380629 Российская Федерация, Установка ожижения диоксида углерода. / Махлай В.Н., Афанасьев С.В., Лавренченко Г.К., Копытин А.В., Швец С.Г.

39. Абсорбционные холодильные машины. Н. В. Шилкин, доцент МАрхИ. / «АВОК»за №1'2008.

40. Абсорбционные преобразователи теплоты Бараненко А. В. и др./ СПб, 2005. - 337с.
41. Попов А. В. Абсорбционные бромистолитиевые машины для охлаждения и нагрева / Энергосбережение №7 2007. С. 52-55.
42. Техничко- коммерческое предложение фирмы «Lessar», AXM LUC-HWAR-L.
43. Совершенствование технологии и оборудования крупнотоннажного производства диоксида углерода / Афанасьев С.В.и др. // Технические газы. 2007. №3. С.51-55.
44. Абсорбционные бромистолитиевые водоохлаждающие и водонагревательные трансформаторы теплоты / Корольков А.Г. и др. // Проблемы энергосбережения. 2003.1(14). С.13-17.
45. Волкова О.В. Повышение надежности абсорбционных бромистолитиевых преобразователей теплоты путем применения ингибиторов коррозии // Холодильная техника. 2001. №8. С.23 – 25.
46. Энергосберегающие абсорбционные бромистолитиевые водоохлаждающие и водонагревательные преобразователи теплоты и инженерные системы / Бараненко А.В/ АВОК – северо-запад. 2001. №4.
47. Попов А.В. Анализ эффективности различных типов тепловых насосов// Энергосбережение. 2005. №1-2 (19). С.10-14.
48. Новоселов АМ., Попов АВ. Холодильная установка нового поколения для оптимизации температурного режима электролиза хрома // Metallurg. 2005. №6. С.15-17.
49. Галимова Л.В., Славин Р.Б., Попов АВ. Энергосберегающая система на базе паротурбинной установки и абсорбционной бромистолитиевой холодильной машины нового поколения // Холодильная техника. 2007. №2. С.27 – 29.
50. Холодильные машины: Учебник. / Под ред. Л.С. Тимофеевского. – СПб: Политехника, 2006. – 944 С.

51. Холодильные машины: Справ. / Под ред. А.С. Быкова. – М.: Лег. и пищ. пром-сть, 1982. – 223 с.

52. Дзино А.А., Малинина О.С. Системы прямых и обратных термодинамических циклов для получения тепла и холода // VII Международная научно-техническая конференция «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке» Ч. I: Материалы конференции. – СПб.: Университет ИТМО, 2015. – С. 141–144.

53. Тепловые и конструктивные расчеты холодильных машин: Учеб. пособие / Под общ. ред. И.А. Сакуна. – Л.: Машиностроение. Ленингр. отделение, 1987. – 423 с.

54. Тепловые и конструктивные расчеты холодильных машин, тепловых насосов и термотрансформаторов. Ч. 1. Расчет циклов, термодинамических и теплофизических свойств рабочих веществ: Учебное пособие / Л.С. Тимофеевский, В.И. Пекарев, Н. Н. Бухарин и др.; Под ред. Л.С. Тимофеевского. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2006. – 260 с.

55. Абсорбционные преобразователи теплоты: Монография. / А.В. Бараненко, Л.С. Тимофеевский, А.Г. Долотов, А.В. Попов. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2005. – 338 с.

56. Kleine Verdichter für CO₂ – Anwendungen // Lüft und Kältetechnik. 2005. № 3. S. 82–85.

57. Холодильная техника. Кондиционирование воздуха. Свойства веществ: Справ. 4-е изд., переработано и доп. / С.Н. Богданов, С.И. Бурцев, О.П. Иванов, А.В. Куприянова / Под ред. С.Н. Богданова. – СПб.: СПбГАХПТ, 1999. – 320 с.

58. Афанасьев С.В. Пожарная безопасность технологических процессов. Учебное пособие. /С.В. Афанасьев. – Самара.: Сам. научный центр РАН., 2015. – 520 с.

59. Фролкин А.А., Краснов М.И. Применение АБХМ THERMAX в пищевой промышленности / Холодильная техника. 2016. №2.С.51-54.

60. Uchida S., Nishiguchi A. Low Temperature absorption refrigeration mashine with water - LiBr mixed refrigerant. Int. J. Refrigeration/ 2006.Vol. 81, No 946. P.618 – 621.

61. Патент № 2300714 Российская Федерация, Устройство аккумуляирования холода / Афанасьев С.В., Махлай В.Н., Семёнова В.А.

62. Абсорбционные преобразователи теплоты / А.В. Бараненко, Л.С. Тимофеевский, А.Г. Долотов, А.В. Попов: Монография. – СПб. СПбГУНиПТ, 2005. – 328 с.

63. Патент № 51417.Российская Федерация, Устройство для аккумуляирования холода/ Махлай В.Н., Афанасьев С.В., Макаров А.В., Салабаев Е.А.

64. Афанасьев С.В., Рощенко О.С. Сергеев С.П. Промышленные аппараты для нейтрализации газовых выбросов, содержащих формальдегид и оксиды / Химическая техника. Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий.2015. №11. С.12 – 14.

65. Энергосбережение в производстве жидкого низкотемпературного диоксида углерода. / Афанасьев С.В. и др. // Сборник докладов конф. С участием предприятий, учреждений, организаций городского округа Тольятти «Проблемы экологии городского округа Тольятти и пути их решения». Тольятти 25 ноября 2015 г. 2015.ТГУ. С.10 – 12.

66. Совершенствование технологии и оборудования получения и переработки диоксида углерода. Афанасьев С.В. и др. / Сборник докладов конф. С участием предприятий, учреждений, организаций городского округа Тольятти «Проблемы экологии городского округа Тольятти и пути их решения». Тольятти 25 ноября 2015 г. 2015.ТГУ. С.12 - 18.

67. Афанасьев С.В. Развитие предприятий нефтехимического кластера как способ решения экологических проблем региона. / Сборник докладов конф. С участием предприятий, учреждений, организаций городского округа Тольятти «Проблемы экологии городского округа Тольятти и пути их решения». Тольятти 25 ноября 2015 г. 2015.ТГУ. С.156 - 158.

68. Фёдоров В.В., Афанасьев С.В. Адаптация химико-технологической системы к изменениям в окружающей среде. // Сборник докладов конф. С участием предприятий, учреждений, организаций городского округа Тольятти «Проблемы экологии городского округа Тольятти и пути их решения». Тольятти 25 ноября 2015 г. 2015. ТГУ. С. 162 – 164.

69. Современные направления производства и переработки диоксида углерода. / Афанасьев С.В. и др. // Химическая техника. Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий. 2016. №11. С.30 – 32.

70. Афанасьев С.В., Сергеев С.П. Катализаторы и аппараты для нейтрализации формальдегидсодержащих газовых выбросов. //Тезисы докл. Всеросс. Научн. конф. «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения). 03 – 05 ноября 2016 г. Самара. СамГТУ. 2016. С.19 - 20.

71. Фёдоров В.В., Афанасьев С.В. Параметрическая оптимизация химико-технологической системы с помощью конвективно-диффузионного метода условной минимизации. //Вестник Казанского технологического университета.2016, т.19, №17, С.151 – 153.

72. Снижение выбросов паров метанола в атмосферу вследствие «глубокого дыхания» складских резервуаров. / Афанасьев С.В. и др. //Химическая техника. Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий.2017. №3, С.32 – 33.

73. Новые технические решения для получения диоксида углерода высокого давления. / Афанасьев С.В. и др. //Вектор науки Тольяттинского госуниверситета. 2017, №2 (40), С.11- 17.

74. Снижение энергозатрат в производстве жидкого диоксида углерода на агрегатах аммиака. / Афанасьев С.В. и др. // Вектор науки Тольяттинского госуниверситета. Вектор науки Тольяттинского госуниверситета. 2017, №2 (40), С.18 – 24.

75. Афанасьев С.В., Шевченко Ю.Н. Аппараты для нейтрализации газовых выбросов, содержащих формальдегид и оксиды азота. // Материалы

международной научно-практической конференции. «Нефтегазопереработка -2017».. Уфа, 23 мая 2017 г., ГУП Институт нефтепереработки РБ, С.93 – 95.

76. Афанасьев С.В., Шевченко Ю.Н. Инновационные решения по извлечению водорода из продувочных и танковых газов синтеза аммиака. //Сборник материалов 1 Всероссийской научно-практической конференции «Ресурсосбережение и экологическое развитие территорий». Тольятти, 25 – 27 апреля 2017 г, ТГУ 2017, С.5 – 9.

77. Фёдоров В.В., Афанасьев С.В. Снижение энергоёмкости генератора пара абсорбционной холодильной установки при разделении питания на две части. // Сборник материалов 1 Всероссийской научно-практической конференции «Ресурсосбережение и экологическое развитие территорий». Тольятти, 25 – 27 апреля 2017 г, ТГУ 2017, С.10 – 13.

78. Промышленный катализ в газохимии. Монография. Под ред. д-ра.н. С.В. Афанасьева. / С.В. Афанасьев, А.А. Садовников, В. Л. Гартман, А.В. Обысов, А.В. Дульнев. - Самара. Изд. Сам. научн. центра РАН. 2018. - 160 с.

79. Патент на изобретение №2561722. Способ получения карбамидоформальдегидного концентрата /Афанасьев С.В., Махлай С.В.

80. Фёдоров В.В., Афанасьев С.В. Расчёт оптимальных диаметров гидравлической сети с помощью конвективно-диффузионного метода условной минимизации // Вектор науки Тольяттинского госуниверситета. Вектор науки Тольяттинского госуниверситета. 2017, №2 (40), С.62 – 68.

81. Hanoune B., LeBris T., Allou L., and Calve A. Le, Formaldehyde Measurements in Libraries: Comparison between Infrared Diode Laser Spectroscopy and a DNPH-derivatization Method Atmospheric Environment 40, 2006.

82. Owrang F., Olsson J., Pedersen J., Chemical analysis of exhaust emissions from a gasoline direct injection SI engine SAE paper 2004-01-1445.

83. Ball J. C., Wolf L. R., Yost D. M., Emissions of toxicologically relevant compounds using dibutyl maleate and tripropylene glycol monomethyl ether diesel fuel additives to lower NOx emissions SAE paper 2005-01-0475.