В даний час промисловість по виробництву карбаміду в СНД базується на схемі з повним рідинним рециклом (компанія ТЕС (Японія), ВАТ «НДІК»), а також на технологічних схемах із стриппинг-процессом фірм Stamicarbon, Snamproggetti (Італія) і Tecnimont (Італія). При цьому технології Stamicarbon і ВАТ «НДІК» найбільш поширені на території СНД. Не дивлячись на те, що відповідні установки були побудовані відносно давно, вони є досить конкурентоздатними.

Аміак і двооксид вуглецю перетворюються на карбамід через карбамат амонія при тиску близько 140 атм. і температурі 180-185°C. Конверсія аміаку

досягає 41%, вуглекислого газу - 60%. Аміак і двооксид вуглецю, що не прореагували, поступають в стрипер, при цьому СО2 виступає в ролі стрипер-агента. Після конденсації СО2 і NH3 йдуть на рецикл і повертаються в процес синтезу. Теплота конденсації використовується для вироблення пари, що поступає в компресор СО2. Саме такий тип установки побудовано на ПрАТ «Севєродонецьке об´єднання АЗОТ».

Варіант стрипінг-процесу, запропонований компанією Snamprogetti, передбачає використання аміаку як стрипінг-агента. NH3 і CO2 реагують з утворенням карабмида при тиску 150 атм. і температурі 180°C. Карбамат, що не прореагував, розкладається в стрипері під дією аміаку.

Незалежно від типу установки, сировиною для синтезу карбаміда є СО2 та NН3, тож стадія очищення СО2 від пальних домішок буде при кожній установці отримання карбаміда.

В даний час існує велике число методів очищення газів від домішок, які умовно відносять до груп [4]:

1) абсорбційних,

2) адсорбційних,

3) каталітичних,

4) біологічних методів.

Найширше поширені перші методи, що допускають будь-який початковий вміст домішок в газі, а адсорбційні і каталітичні процеси використовують при малому початковому вмісті домішок (до 3 - 5%об.), але вони дозволяють глибоко очистити газ.

Абсорбційні методи по характеру використовуваного абсорбенту ділять на методи хімічної сорбції (хемосорбції), фізичній абсорбції, комбіновані і окислювальні.

Хемосорбційні процеси засновані на хімічній взаємодії речовин з активним компонентом абсорбенту.

Процеси абсорбції, засновані на фізичному розчиненні витягуваних компонентів в абсорбенті.

Комбіновані процеси використовують зазвичай змішані поглиначі (хемосорбенты і абсорбенти).

Окислювальні процеси засновані на необоротному перетворенні речовин, що поглинається сорбентом. Сорбент в цьому випадку містить каталізатор окислення і є водно-лужним розчином каталізатора.

Адсорбційні процесизасновані на селективному фізичному поглинанні речовин в порах твердих поглиначів, якими є, найчастіше, активне вугілля або синтетичні цеолиты.

Вибір того або іншого методу очищення газу залежить від багатьох чинників (це початкові і кінцеві допустимі концентрації, сфера застосування очищеного газу, а також можливість використання певного поглинача і економічні чинники, але основними з них є концентрації домішок в початковому газі.

Хемосорбційні і комбіновані процеси рекомендуються при середньому парціальному тиску домішок в газі, а окислювальні - при низьких.

Дуже важливе значення в будь-якому методі очищення має правильний вибір поглиначів, які повинні задовольняти наступним спільним вимогам:

- поглинач повинен мати низький тиск насиченої пари при температурах сорбції, щоб втрати його з газом, що очищається, були мінімальні;

- одночасно поглинач повинен мати високу здатністю поглинати домішки з газу в широкому інтервалі їх парціального тиску.

Окрім цього поглинач повинен мати невисоку в'язкість, що забезпечує хороший міжфазний контакт з газом, малу розчинювальну здатність відносно основних компонентів, низьку корозійну активність, високу стійкість до окислення і низку інших властивостей.

Звичайно, ідеальних поглиначів, що максимально задовольняють всім цим вимогам, не існує, а використовувані на практиці поглиначі в чомусь максимально задовольняють цим вимогам, а в чомусь - явно недостатньо.

Абсорбція СО і СО2 мідно-аміачним розчиномвикористовуєтьсядля глибокого очищення газів від СО. Процес заснований на здатності комплексного мідно-аміачного з'єднання поглинати СО під високим тиском з утворенням відповідного комплексного з'єднання

[Cu(NH3)3CO]+. При нагріванні останнього СО легко віддаляється, що пояснює можливість легкої регенерації поглинювального розчину. Уловлений оксид вуглецю СО слідує далі на інші ступені очищення (наприклад, на окислення до СО2). Процес абсорбції проводять при високому тиску і температурі, близькій до О0С. Десорбцію СО проводять при атмосферному тиску і температурі 80оС.Технологічна схема процесу звичайна для процесів абсорбції [5].

Серед каталітичних пропонується декілька методів та каталізаторів Винахід [6] відноситься до хімічної і металургійної промисловості, до способів реєстрації іонізуючих випромінювань в ядерній фізиці, де отримують або використовують надчисті інертні гази. Очищення інертного газу від метану здійснюють за допомогою каталізатора, до складу якого входять метали платинової групи (платина, паладій) і композиція з оксидів металів з питомою поверхнею не менше 50 м2/г (оксиди цирконію, церію і алюмінію, узяті в певному співвідношенні), закріпленого на інертному носієві з оксидів металів з питомою поверхнею 1-10 м2/г (кордієрит). Сумарний вміст платини і паладію складає 0,5-5,0% мас. від маси композиції, а платина і паладій знаходяться в співвідношенні 30:70÷100:0 мас.%. Оксиди алюмінію, церію і цирконію беруть в співвідношенні, мас.%: 80:20:0÷30:60:20. Газ, що очищається, пропускають через реактор, в який завантажений каталізатор, при температурі 170÷190°С. Спосіб дозволяє понизити вміст домішки метану в інертному газі, з 4,0÷0,2·10-4 %об., до величини не більше 0,1·10-4 %об, у присутності кисню і азоту на рівні 1,0÷20·10-4 %об. (Патент №2275232 - Спосіб очищення інертного газу від метану В01d 53/72)

Частіше виконують очищення газів від СО в технологічних цілях: наприклад, гази, що подаються на синтез аміаку, повинні містити не більше 5-10 промилей СО, який є каталітичною отрутою [4].

Каталітичне окислення є найбільш раціональним методом знешкодження газів промисловості, що відходять, від оксиду вуглецю. Проте разом з оксидом вуглецю залежно від умов конкретного виробництва в газах можуть міститися і інші токсичні компоненти: двооксид сірки, оксиди азоту, пари різних вуглеводнів. Крім того, в них зазвичай присутні двооксид вуглецю, кисень, азот, пари води і часто механічні домішки у вигляді різного пилу. Деякі з цих домішок можуть бути отрутами для каталізаторів [5, 6].

Промисловий каталізатор конверсії має форму пігулок розміром 6,4x6,4 або 9,6x9,6 мм. Він містить від 70 до 85 % Ре2О3 і 5-15 % промотора Сг2О3. Каталізатор відносно стійкий у присутності сірчистих з'єднань при нетривалій дії краплинної вологи; він зберігає активність аж до 600 °С. В разі високих концентрацій СО в початковому газі каталізатор в контакторі розташовують в декілька шарів, причому необхідно передбачити заходи для відведення тепла між шарами.

Каталітичні гідрування оксиду і двооксиду вуглеців в метан зазвичай застосовується для очищення невеликих залишкових кількостей цих з'єднань (не більше 2 %) в газових потоках після видалення основної маси їх за допомогою інших методів. Метод використовується особливо часто в тих випадках, коли присутність метану не погіршує умов подальшої переробки або використання газів. Типовим прикладом застосування цього процесу може бути видалення оксидів вуглецю з водню після конверсії СО і абсорбція СО2 рідинними процесами. Залишковий вміст оксидів вуглецю в очищеному газі складає декілька десятитисячних доль відсотка. Одночасно відбувається видалення вільного кисню, якщо він присутній в газі [4, 7]. Метанування СО і СО2 використовується для очищення газів, що містять невеликі залишкові кількості СО. Очищення газів засноване на екзотермічній реакції гідрування СО у присутності каталізаторів. Одночасно з газу, що очищається, віддаляється СО2 і кисень [8].

Характеристика твердих поглиначів та каталізаторів. А12О3. Його виготовляють, як і у попередньому випадку, у вигляді пігулок. Термін служби каталізаторів досягає декілька років [8]. Промисловий каталізатор конверсії має форму пігулок розміром 6,4x6,4 або 9,6x9,6 мм. Він містить від 70 до 85 % Ре2О3 і 5-15 % промотора Сг2О3. Каталізатор відносно стійкий у присутності сірчистих з'єднань при нетривалій дії краплинної вологи; він зберігає активність аж до 600°С. В разі високих концентрацій в початковому газі каталізатор в контакторі розташовують в декілька шарів, причому необхідно передбачити заходи для відведення тепла між шарами.

В даний час в світовій практиці знайшов широке використання каталітичний спосіб очищення СО2 від пальних з'єднань, в якому використовуються каталітичні системи на основі благородних металів Rh, Pd, Pt або їх поєднань [7]. У азотній промисловості України у виробництві карбаміду для цих цілей застосовується рутенієво-паладієвий каталізатор РПК-1. Очищення здійснюється під тиском 0,1-1,0 МПа і при температурі 150 - 200°С [8].

Конверсія СО з водяною парою.Окислення СО до СО2 в промислових умовах проводиться з використанням різних реагентів, але найбільш поширеними реагентами є водяна пара і метан. Конверсія СО з водяною парою проводиться у присутності залізних окисних каталізаторів (Fe2O3+Cr2O3), реакція СО + Н2О =СО2+ Н2 екзотермічна [4].

Модифікування виконують двома способами [9 - 11]:

1) послідовне нанесення міді і нікелю на алітовану підкладку ФНС-5 з чергуванням прожарення системи (після процедури нанесення кожного активного компоненту) в струмі водню при 3500С (Kt-1);

2) послідовне нанесення активних компонентів, потім однократна процедура відновлення (Kt-2).

Каталізатори Сu, Ni, Al /ФНС-5 проявляють достатньо високу активність в процесі комплексного очищення газів від СО і NOх. Ступінь перетворення оксидів азоту і монооксиду вуглецю збільшується з підвищенням температури і досягає 90% при 400 °С (рис. 2.3). Якщо попередня активація каталізатора здійснюється в струмі повітря при 6000С, то активність контактів значно збільшується (рис. 2.3, криві 2, 3), що, ймовірно, пов'язано з освітою на поверхні каталізатора з'єднань шпінельної структури (NiAIOx, CuAIOx, FeAIOx ), активних в окислювально-відновному перетворенні суміші CO+NO\*. Це підтверджує повідомлення, що неодноразово зустрічаються в літературі, про прояв активності (у процесах допалювання) саме структур типа шпинелей і перовскитов.

У основу методики приготування каталізатора пігулки покладена технологія порошкової металургії, що раніше успішно застосовувалася у виробництві газового дифузійного електроду хімічних джерел струму. Ця методика включає стадії приготування початкової шихти, її пресування в пігулки і спікання [11]. Як основа був використаний порошок карбонілу нікелю, в який вводили пароутворювач — гідрокарбонат амонію (при спіканні шихти він розкладається з утворенням газової фази) і γ-Аl2О3. При спіканні шихти при 650—850°С у атмосфері водню протягом 2 год. виходить композиція нікелю з оксидом алюмінію. Така композиція поєднує вогнетривкість і твердість кераміки з високою теплопровідністю і електропровідністю металів. Далі систему модифікували міддю і хромом шляхом нанесення активних металів з розчинів (10%-ні) відповідних солей.

Активність нікелевого каталізатора (Al, Ni-блочный) пігулки, що містить 20% оксиду алюмінію і 80% нікелю, отриманого методом порошкової металургії, дуже висока: при об'ємній швидкості газового потоку 500 год-1 монооксид вуглецю відновлювався на 100% вже при найнижчій з досліджених температур (350—550°С). Оксид азоту NO при 350 °С відновлюється на 83%, а при 400 °С перетворюється без остачі.

При введенні в газовий потік метану (який зазвичай присутній в газах, що відходять) активність каталізатора знижується, про що свідчить зменшення ступеня перетворення оксидів азоту і вуглецю в інтервалі 350—400°С (рис. 1). З підвищенням температури до 450°С ступінь перетворення досягає 100%. Окислення метану зачинається тільки при температурі вище 550°С, при 600°С ступінь перетворення складає всього 60%.

Таким чином, чисто металеві нікельвмісні каталізатори (AI-Ni-блочний і Сі, Ni, А1/фнс-5) відрізняються високою активністю в процесі комплексного очищення газових викидів ТЕС. Вони можуть бути використані як насадка нейтралізаторів газів, що відходять. Для очищення СО2 від пальних домішок такий спосіб навряд підійде до наших умов.

Що стосується каталізаторів знешкодження відпрацьованих газів автотранспорту, то у зв'язку з нерівномірним навантаженням двигуна і відповідно з іншою температурою вихлопних газів вони повинні володіти активністю, що проявляється, зачинаючи з температури 150—200 оС.

З метою підвищення активності каталізатора застосовують різні методи зміни структури поверхні і її складу, проведення яких поєднують з процесом приготування каталізатора. Це механо-хімічна активація [11], опромінення поверхні і ультразвукова дія, обробка в низькотемпературній плазмі, в зоні тліючого розряду і дія СВЧ-випромінення.

Практично всі ці фізичні дії реалізуються в електрогідравлічному ефекті. Суть ефекту полягає у виникненні високого тиску в замкнутому об'ємі при дії на матеріали короткоімпульсного (протягом 1—2 мс) високовольтного (до 30 кВ) електричного імпульсу.

Подальші випробування активності полиметаллического алюмоникельмедного каталізатора показують високу активність його в процесі комплексного очищення газів. При об'ємній швидкості газового потоку 8000 год-1 ступінь окислення СО і відновлення NOх досягає 100% вже при 150°С. Збільшення швидкості потоку до 10000 год-1 не призводить до зниження активності каталізатора.

Таким чином, обробка алюмоникельмедного каталізатора на стадії приготування його в полі електрогідравлічного удару підвищує його активність в процесах комплексного очищення газів від оксидів азоту і вуглецю. Дія електрогідродинамічного удару призводить до зниження температури, при якій досягається 100%-ная ступінь перетворення СО і NOx, на 250°С в порівнянні з реакцією на нанесених каталізаторах, отриманих традиційним методом [11, 12].

Для очищення газу від метану рекомендують біологічний метод очищення газоподібних викидів від метану окисленням киснем повітря на біологічно активній насадці спеціально імуннодефіциту, зрошуваній живильним водним розчином солей. Гідністю процесу є низька температура (15 – 40 оС)і тиск (1 атм). Недоліком – мала питома швидкість процесу (195 мкл/мг. ч.) і неможливість отримати залишкову концентрацію метану менше 0,05% об [13, 14].

Таким чином, на підставі проведеного огляду науково-технічної літератури, можна зробити висновок, що найбільш доцільним для очищення скидного СО2 від пальних домішок СО, Н2 та СН4 в існуючих виробничих умовах є каталітичний метод їх окиснення. Для проведення подібного процесу на ПрАТ «Сєвєродонецький Азот» для очищення газів у виробництві карбаміду широко використовується рутенієво-паладієвий каталізатор РПК-1, який виробляється на «ЗЮД-КЕМІ-АЛВІГО-КЕТЕЛЕТІСТ-Україна» (м. Сєвєродонецьк) [15].

Однак, для вибору оптимального технологічного режиму (Т, об’ємна швидкість, час контактування, співвідношення неочищений компонентів) та розрахунку каталізаторної коробки, необхідні додаткові дослідження та розрахунки.

Відомо, що синтез карбаміду здійснюється по реакціях взаємодії NH3 і СО2 [1]:

Джерелом СО2 в існуючих технологічних схемах виробництва карбаміду є газ виробництва аміаку, що відходить. Домішки, що містяться в газі (Н2, СО, N2. O2, СН4 та інші), який відходить, роблять істотний вплив на міру конверсії. Наприклад, зменшення вмісту СО2 у вихідному газі на 10% знижує міру конверсії на 20%, підсилюють корозійну активність реакційного середовища, а також створюють умови вибухонебезпеки із-за наявності горючих компонентів в системі. Тому очищення газу від перерахованих домішок, що містяться в СО2, є одною з основних стадій підготовки сировини для виробництва карбаміду.

В даний час в світовій практиці знайшов широке використання каталітичний спосіб очищення СО2 від пальних з'єднань, в якому використовуються каталітичні системи на основі благородних металів Rh, Pd, Pt або їх поєднань [2]. У азотній промисловості України у виробництві карбаміду для цих цілей застосовується рутенієво-паладієвий каталізатор РПК-1. Очищення здійснюється під тиском 0,1-1,0 МПа і при температурі 150 - 200°С. Завантаження каталізатора в реактори – аксіального типу. Це приводить до невиправдано довгого часу контактування двооксиду вуглецю із шаром каталізатора та суттєвого збільшення гідравлічного опору шару каталізатора. Виходячи з існуючих умов експлуатації каталізатора в промисловості [16] та досліджень його активності [17], доцільним є визначити на підставі відомих кінетичних характеристик процесу можливість зміни типу завантаження каталізатора до реактора та зменшення його кількості.

Технічні умови ТУ У 6-04687873.036-97 розповсюджуються на рутеніево- паладієвий каталізатор РПК-1, що представляє собою металевий паладій та рутеній , нанесені на оксид алюмінію активний по ГОСТ 8136.

Рутенієво-паладієвий каталізатор РПК-1 використовується для очистки конвертованого газу від оксиду азоту и двооксиду вуглецю от пальних домішок.

Азот (N2) – газ без кольору, запаху, смаку. Він складається з двоатомних молекул N2. За нормальних умов 1 л нітрогену важить 1,25046 г. Його критична температура дорівнює −147,16 °С. При звичайних умовах нітроген хімічно малоактивний; при високих температурах і тиску, при наявності каталізаторів утворює сполуки з воднем, металами, киснем та ін. У таблиці 2.5 представлені фізико-хімічні властивості нітрогену.

Кисень (О2) – газ без кольору, запаху, смаку. Він складається з двоатомних молекул О2. У вільному вигляді зустрічається у вигляді двох модифікацій О2 :

– звичайний кисень і О3 – озон.

За звичайних умов густина газу кисню 1,42897 кг/м3. Температура кипіння рідкого кисню – 182,9 0С. При 200С розчинність газу 3,1 мл на 100 мл води. З багатьма речовинами кисень без нагріву вступає в хімічну реакцію. З нагрівом хімічна активність кисню зростає.

Метан (СН4) - безбарвний газ, що не має запаху, легше повітря, питома вага при 0 С і 760 мм.рт.ст. 0,714 г/л, густина щодо повітря 0,557. Реакція повного згоряння: СН4 + 2 О2 ═► СО2 + 2 Н2О + 50,8 кДж/моль

Молекулярна вага 16,04 г/моль. Горючий, температура самозапалювання 537 °С.

Вибухонебезпечний, границі вибухонебезпечності в суміші з повітрям: нижній - 4,9 % об., верхній - 14,1 % об.

Фізіологічно інертний, призводить задушливу дію на людину через недолік кисню. Потерпілого від задухи необхідно видалити із загазованої атмосфери, звільнити від частин, що стискують, одягу, давати вдихати кисень. У таблиці 2.6 представлені фізико-хімічні властивості метану.

Вуглекислий газ (СО2) – безбарвний газ, практично не має запаху, питома вага при 0 °С и 760 мм.рт.ст. 1,964 г/л, густина щодо повітря 1,53.

Молекулярна маса 44,01 г/моль.

Не горючий і не вибухонебезпечний.

Токсичність проявляється в наркотичній дії на організм людини. При більших концентраціях (понад 20 %) можливий смертельний результат від ядухи. Роздратовує шкіру й слизові оболонки дихальних шляхів. У таблиці 2.7 представлені фізико-хімічні властивості двооксиду вуглецю.

Монооксид вуглецю (СО) – безбарвний газ зі слабким часниковим запахом, питома вага при 0°С и 760 мм.рт.ст. 1,25 кг/м3, густина щодо повітря 0,967 г/л. Молекулярна вага 28,01 г/моль.

Реакція повного згоряння: 2СО + О2 **→** 2 СО2 + 15,7 кДж/моль

Горючий, температура самозапалювання в повітрі 605 °С. Вибухонебезпечний, границі вибухонебезпеки: нижній - 12,5 % об. верхній - 74,0 % об.

Водень (Н2) - безбарвний газ, що не має запаху, питома вага 0,09 г/л при 0°С и 760 мм.рт.ст., густина щодо повітря 0,07. Молекулярна вага 2,016 г/моль. Реакція повного згоряння: 2 Н2 + О2 **→** 2 Н2О + 32,6 кДж/моль

Горючий, температура самозапалювання в повітрі 510 °С. Для гасіння факела водню на відкритому повітрі необхідно десятикратне розведення водню азотом. Вибухонебезпечний у суміші з повітрям, границі вибухонебезпеки: Нижній - 4 % об. Верхній - 75 % об. Фізіологічно інертний газ, при високих концентраціях у повітрі викликає задуху, внаслідок зменшення парціального тиску кисню. У таблиці 2.9 представлені фізико-хімічні властивості водню.

Всі реакції, що розглядаються є екзотермічними. Тепловий ефект реакцій, розрахований за законом Гесса становить: для реакції (3.1) – (-283,01 кДж/моль); для реакції (3.2) – (-241,84 кДж/моль); для реакції (3.3) – (-560,5 кДж/моль).

Залежності зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу від температури задовільно (достовірність апроксимації 0,98 – 1) описуються рівняннями:

* Для реакції 3.1: , (3.6)
* Для реакції 3.2: , (3.7)
* Для реакції 3.3:  (3.8)

Виходячи з рівнянь 3.6 – 3.8 температури, при яких реакції будуть термодинамічно не можливими становлять:

Тобто, в інтервалі температур від температури «запалювання» каталізатора – 120оС (393 К) до температури можливої експлуатації каталізатора - 250оС (523 К), дані реакції не мають термодинамічних обмежень.

Реакція 3.1 термодинамічно не можлива буде при Р=758,2 атм, реакція 3.2 – при Р=804,3 атм, а на реакцію 3.3 зміна тиску не впливає.

Приведені дані свідчать, що за визначеним інтервалом температур та тиску всі реакції термодинамічно не обмежені. Реакція (3.1) стає неможливою за температури ≈1499 К та тиску 758 атм, реакція (3.2) – за температури ≈5447 К та тиску 804 атм, а реакція (3.3) – за температури ≈2891 К, а тиск на реакцію не впливає. В досліджуваних умовах температура каталітичного процесу становитиме 130 – 250оС (303 – 523 К).

Хімічна кінетика реакції відіграє важливу роль при визначенні умов роботи реакторів, умов роботи та його розмірів. Швидкість гомогенних реакцій визначається кількістю речовини, що прореагувала за одиницю часу при умовах, що маса системи не змінюється. Кількість речовин, що прореагували можна також віднести до кількості вихідних речовин, що прореагували або до кількості утворюваного продукту.

Приведені дані свідчать, що за всіх досліджуваних температур, найбільший необхідний час контактування відмічається для СО. Залежності часу контактування від температури описуються рівняннями:

При досягненні ступеня перетворення СО 98% та кінцевої концентрації в очищеному газі не більше 0,01% об, необхідно розрахувати які будуть досягнуті ступені перетворення та кінцеві концентрації по СН4 та Н2. Розрахунок ступеня перетворення проводився по перетвореному рівнянню.

Приведена графічна залежність показує, що при досягненні кінцевої концентрації по СО не більше 0,01% об, як необхідно за нормами технологічного регламенту, кінцева концентрація СН4 не перевищуватиме 0,006% об, а Н2 – не перевищуватиме 0,003% об. Ці концентрації будуть нижче, ніж максимально допустимі по технологічного регламенту в 1,7 разів по СН4 та в 10 разів по Н2.

Приведені результати розрахунків за експериментальними даними, наведеними в [23] будуть використовуватись для розрахунків мінімально необхідного об’єму каталізатора при аксіальному та радіальному завантаженні.

Вуглекислий газ по загальному колектору поступає з цеху аміаку з подальшим розподілом на 2 технологічних потоки, повинен містити СО2 н/м 97%, та сумарну об´ємну долю палких домішок (Н2+СО+СН4) н/б 2,5 % з тиском 20-69 кПа, та мати температуру 45ºС.

В залежності від кількості споживачів установка може працювати як на 1 так і на 2 технологічний потоки паралельно.

Неочищений СО2 надходить в трубний простір теплообмінників АТ1 та АТ2, де нагрівається парою з тиском н/б 1,6 МПа, яка подається в міжтрубний простір АТ1,АТ2. Рівні конденсату в АТ1,АТ2 підтримуються в межах 20-70%, частковою видачею конденсату до ємності конденсату Е1, рівень у котрій має становити 20-80%, що періодично відкачується до цехового колектору конденсату центробіжним насосом Н1.

Перед входом до реакторів температура має становити 200ºС.

Газ надходить у нижню частину (теплообмінну) реакторів Р1;Р2, в міжтрубний простір, де змішується з киснем (витрата О2 має становити н/б 450 м3/год), та підігрівається. З нижньої частини Р1; Р2, неочищений СО2 у суміші з киснем потрапляє до верхньої (контактної), у простір між стінкою апарату та слоєм рутенієво-паладієвого каталізатору РПК-1, який газова

суміш проходить від периферії до центру апарату. У шарі РПК-1 кисень реагує з пальними домішками, які містяться у газі, утворюючи воду та СО2. Температура в зоні реакції Р1;Р2 має становити не більше 450ºС, та контролюється витратою пари до АТ1;АТ2.

Оскільки в ході окиснення палких домішок відбувається підвищення температури, то температура у Р1;Р2 суворо контролюється, аби запобігти спікання каталізатора (межа термічної стійкості РПК-1 - 500ºС). Пройшовши

слой РПК-1 очищений газ, що містить н/м 98% СО2, направляється у трубний простір теплообмінної частини, де віддає частину тепла неочищеному газу.

Після Р1;Р2, очищений СО2 направляється до скруберів СК1;СК2, де охолоджується до температури н/б 40ºС. Скрубери оснащені насадкою з керамічних кілець «Рашига», для збільшення площі теплообміну, та розподільним пристроєм, що забезпечує рівномірне зрошення насадки водою. Очищений СО2 поступає у нижню частину СК1;СК2, та піднімаючись догори – охолоджується до температури н/б 40ºС. В верхню частину СК1;СК2 подається вода з цехового колектору під тиском н/м 0,2 МПа, та температурою не вище 28ºС. Об´ємна витрата на кожен скрубер регулюється в межах 10-100 м³/год.

Пройшовши скрубери, очищений газ проходить сепаратори С1;С2, де відділяється крапельна волога. На виході рідкої фази з сепараторів та скрубберів встановлено гідрозатвори, щоб газ не виходив з водою.

Трубопроводи після С1 та С2 сходяться в один загальний колектор очищеного СО2, з якого мається лінія скидання надлишкового газу, тим самим регулюючі тиск в колекторі 5-15кПа. З колектора також ведеться відбір газового аналізу на вміст палких домішок (н/б 0,05%), та кисню (н/б 0,3%).

Після очищення СО2 стискається компресором К1 до 14 МПа і подається в стадію синтезу карбаміду.

Аміак з ізотермічного сховища цеху виробництва аміаку поступає на всас поршневого насосу Н2. Стиснутий до 17 МПа аміак подається через інжектор J1 до КН1. Струменем NН3 у J1 захоплюється розчини на виході з нижньої частини скруберу СК3 та після насосу Н3.

У трубному просторі конденсатора КН1, СО2 реагує з NН3 з утворенням карбомату. Оскільки реакція вельми екзотермічна, у трубному просторі циркулює конденсат, для відведення тепла. Конденсат після КН1 проходить сепаратор С1 де відділяється пара. Пари низького тиску з С1 вистачає на забезпечення потреб цеху.

Розчин карбомату з КН1 надходить до колони синтезу КЛ1. По довжині КЛ1 розташовано масообмінні тарілки, що збільшують час перебування розчину в колоні. За час проходження розчину через колону синтезу при тиску 13,3-14,2 МПа, температурі 160-1850С в молярному співвідношенні NH3:СО2+(2,7-3,3): 1 в розчині відбувається перетворення у карбамід. У розчині після КЛ1 міститься 30% карбаміду.

З колони синтезу розчин надходить до стрипера АТ3. Стрипер АТ3 є теплообмінником плівкового типу. Працює за принципом протитечії: рідка фаза тонкою плівкою стікає по трубках вниз, а газова протитечією піднімається від низу до верху. У верхній частині стрипера встановлений розподільний пристрій, що забезпечує плівковий характер руху рідини по трубках. Теплообмінна частина АТ3 - трубчатка, обігрівається парою. Вуглекислий газ з температурою 90-1350С, і об'ємною витратою - не менше 13000 м3/год з нижньої частини стрипера АТ3 піднімається по трубках вгору, назустріч реакційній масі, що поступає з колони синтезу КЛ1. З парою, що подається в міжтрубний простір стрипера АТ3, підводиться необхідна кількість тепла для розкладання в струмі свіжого СО2 карбомату на NH3 і СО2. Розчин на виході з АТ3 містить 50 % СО(NН2)2.

Гази, що утворюються при розкладанні карбамата, разом з СО2 відводиться з верхньої частини стрипера в конденсатор КН1. Розчин карбаміду збирається в нижній частині і відводиться у вузол рециркуляції.

Інерти і NH3, що не прореагували, і СО2 з верхньої частини колони синтезу відводяться в скрубер СК3.

Скрубер СК3 складається з теплообмінної і сепаруючої частин. Для поліпшення процесу масообміну, в теплообмінній частині скрубера встановлена центральна переливна труба. У сепаруючій частині СК3 встановлена вибухова запобіжна мембрана. У скрубері СК3 гази, що виходять з колони синтезу КЛ1, частково конденсуючись, поглинаються.

Газ з сепаруючої частини скрубера СК3 відводиться в нижню частину абсорбера АБ2.

Розчин, що виходить із стрипера АТ3, дроселює до тиску 0,15-0,25 МПа, і поступає в колону ректифікації. При дроселюванні температура розчину зниження від 157-1750С до 100-1150С.

Колона ректифікації КЛ2 складається з сепаратора і масообмінного апарату. У масообмінній, верхній частині колони ректифікації, розташовані масобмінні тарілки.

Розчин карбаміду, що виходить з КЛ2 містить 60% СО(NН2)2, а після проходження сепаратора С4, де відділяється газоподібні NН3 та СО2 , в розчині вже 68% СО(NН2)2. Після С4 розчин потрапляє до збірнику ЗБ2, а газова фаза до вакуум конденсатору КН4.

У колоні ректифікації газова фаза сепаратора поступає в низ массообменной частини і піднімаючись протитечією розчину, що стікає зверху, підігріває його і при цьому частково конденсується. Газова суміш, що не сконденсувалася, з масовою долею NH3 - не більше 35%, СО2 не більше 50% з температурою 90-1200С відводиться з верхньої частини колони ректифікації КЛ2 в нижню частину конденсатора КН2. Сюди ж подається парогазовая суміш з десорбера ДС1. Теплота конденсації з КН2 відводиться циркуляційним конденсатом.

Гази, що не сконденсувалися в КН2 (NH3, СО2, інерти) і розчин вуглеамонійних солей по переливній трубі поступають в збірник ЗБ1 розчин УАС з масовою долею аміаку 26-33%, СО2, не більше 36% при молярному співвідношенні NH3, СО2 - не менше 2:1 поступає на всас насосу Н3.

ЗБ1 у верхній частині суміщено з колоною абгазів КЛ3. Колона абгазів КЛ3 містить насадку з металевих кілець «Паля», яка зрошується водою абсорбції, а паро-газова суміш відводиться до вакуум конденсаторів.

Розчин із збірника ЗБ2 насосом Н4 подається до АВ1 де підігрівається до температури 125-135ºС і при абсолютному тиску 25-45 кПа частково випаровується. Труба по якій плав з АВ1 поступає до АВ2 – барометрична, аби уникнути перетягу газової фази, що випаровується в АВ1 адже в АВ2 вакуум глибший 2-5 кПа. В АВ2 температура розчину підтримується в межах 135-140ºС.

Плав, після випарювання, насосом Н5 подається на грануляцію.

Сокова пара АВ1 поступає в конденсатор КН3. Пара, що не сконденсувалася, і інерти з КН3 ежектором J2 подаються в конденсатор КН7.

Сокова пара з АВ2 ежектором J3 подається в конденсатор КН5. Пар і інерти що не сконденсувалися в КН5 ежектором J4 подаються в конденсатор КН6. Після КН6 інерти і пара, що не сконденсувалася, ежектором J5 видається в конденсатор КН7.

Газ після конденсаторів КН3-7 відводиться до колони абгазів КЛ4, для кінцевого уловлювання NН3 у газі, перед скиданням його до атмосфери. КЛ4 зрошується амводою від насосу Н7.

Конденсат сокової пари з конденсаторів КН3, КН4, КН5, КН6, КН7 самоплив відводиться в збірник амводи ЗБ3. Як охолоджувач в конденсаторах використовується оборотна вода.

Гази із скрубера СК3 поступають по трубопроводу, що обігрівається, в нижню частину абсорбера АБ2.

Абсорбер АБ2 є масообмінним апаратом. В якості насадки в абсорбері використовуються металеві кільця «Паля». АБ2 у верхній частині поєднаний абсорбером АБ1 з такою ж насадкою.

Гази, пройдя шар насадки абсорберів АБ2 і АБ1, викидаються в атмосферу. Тиск в узлі абсорбції підтримується в межах 0,55-0,65 МПа.

Зрошення насодок АБ1 та АБ2 здійснюється від насосу Н6, амводою ЗБ3.

Аміачна вода із збірника ЗБ3, насосом Н7 через теплообмінник АТ4 подається в десорбер ДС1. По висоті десорбера встановлено 15 перфорованих тарілок. Температурний режим підтримується за рахунок тепла парогазовой суміші що надходить в десорбер ДС1 з гідролізера КЛ5 і десорбера ДС2.

У десорбері ДС1 при температурі 125-1450С і тиску 0,25-0,4 МПа з амводи десорбується СО2 і аміак.

Парогазова суміш із ДС1 з температурою 111-1200С, поступає на конденсацію в конденсатор КН2.

Амвода з десорбера ДС1 насосом Н9 через теплообмінник АТ5 подається в верхню частину гідролізера КЛ5. По висоті гідролизера встановлені перфоровані тарілки (20 шт). Амвода в гідролизері нагрівається парою.

У гідролизері КЛ5 при температурі не більш 1900С і тиску 1,5-1,7 МПа, відбувається розкладання (гідроліз) карбаміду на NH3 і СО2. Парогазова суміш з верхньої частини гідролізера відводиться в десорбер ДС1, на шосту тарілку.

Амвода через теплообмінник АТ5 поступає в десорбер ДС2. По висоті десорбера встановлені перфоровані тарілки ( 20 шт.).

Температурний режим в десорбері ДС2 регулюється подачею пари.

Парогазова суміш з верхньої частини десорбера ДС2 відводиться в нижню частину десорбера ДС1. Стічна вода із ДС2 насосом Н10 подається до теплообміннику АТ4, на охолодження.

Визначаємо об´єм палких домішок, що прореагують в реакціях.

1) З 1,5% водню лишиться 0,03% відповідно 1,5/0,03=50, тобто 1/50 частина водню не прореагує, знаючи об´єм Н2 на вході знайдемо кількість, що вступить у реакцію.

 м³ - об´єм водню, що не прореагує

 м³ - об´єм водню що вступить у реакцію

2) З 0,5% метану лишиться 0,01% відповідно 0,5/0,01=50, тобто 1/50 частина метану не прореагує, знаючи об´єм СН4 на вході знайдемо кількість, що вступить у реакцію.

 м³ - об´єм СН4, що не прореагує

 м³ - об´єм СН4 що вступить у реакцію

3) З 0,5% окису вуглецю лишиться 0,01% відповідно 0,5/0,01=50, тобто 1/50 частина СО не прореагує, знаючи об´єм СО на вході знайдемо кількість, що вступить у реакцію.

 м³ - об´єм СО, що не прореагує

 м³ - об´єм СО, що вступить у реакцію

Визначимо об´єм кисню, що потрібно додати до реакцій, а також об´єм кожного з продуктів реакцій.

Виходячи з того, що контактний апарат лишиться той самий, а зміниться лише спосіб завантаження каталізатора розміри апарату залишаться ті ж самі.

Кришка еліптична, товщина стінки – 12 мм.

Товщина стінки обичайки – 12 мм.

Обечайка конічна гладка – 10 мм

Товщина стінки обичайки (нижня частина апарату) – 8 мм

Товщина стінки днища – 10 мм

Висота обичайки – 5 м.

Наріжний діаметр – 2,9 м.

Матеріал – сталь марки 12Х18Н10Т

За результатами попередніх розрахунків (таблиця 4.4), обираємо зовнiшнiй діаметр каталі заторної коробки – 2,5 м, а внутрішній діаметр каталі заторної коробки – 1 м. Тоді при висоті каталізаторної коробки 5 м, об’єм завантажуваного каталізатора складає 8,8 м3. Товщина шару каталізатора складе 0,75 м.

Знаючи об´єм, що займає каталізатор та його насипну щільність, 1500 кг/м3 визначимо маси каталізатору до та після змін.

Допоміжним обладнанням є теплообмінники АТ1, АТ2 (однакові), знаючи умови роботи: міжтрубний тиск 1,6 МПа – пара, у трубному СО2 неочищений. Обираємо стандартний теплообмінник [9] : матеріал - Сталь Вст-3Сп5; висота – 5850 мм; ширина 1400 мм; площа теплообміну - 486 м2; довжина трубок 4000 мм; діаметр трубок 25 мм

Турбота про створення безпечних і здорових умов праці завжди в центрі уваги. Охорона праці в Україні розглядається як один з найважливіших соціально-економічних і соціально-гігієнічних заходів, спрямованих на забезпечення безпечних і здорових умов праці.

Основні положення з охорони праці і здоров'я працівників викладені в трудовому законодавстві. Крім цього розроблені та введені в дію численні правила техніки безпеки, промислової санітарії, норми й правила, дотримання яких забезпечує безпеку праці.

Відповідальність за стан охорони праці несе адміністрація підприємств, організацій й установ.

У виробництві карбаміду застосовують і добувають речовини, що мають токсичні властивості, основні фізико-хімічні властивості яких представлені в табл. 6.1., показники вибухо- і пожеженебезпеки в табл. 6.2 [25], характеристика токсичності в табл. 6.3.[25, 26]

Виробничий процес виготовлення карбаміду характеризуються наступними небезпечними факторами [24]:

1) наявністю шкідливих речовин (амоніак, діоксид вуглецю, карбамідоформальдегіднасмола, нітроген, карбамід);

Амоніак – безбарвний газ з різким запахом нашатирного спирту, в 1,7 рази легший за повітря, добре розчиняється у воді. Розчинність його у воді більше, ніж всіх інших газів: при 20 ° C в одному об'ємі води розчиняється 700 об'ємів аміаку. Горючий газ. Горить при наявності постійного джерела вогню (при пожежі). При горінні виділяє азот і водяну пару. Газоподібна суміш амоніаку з повітрям (при концентраціях в межах від 15 до 28% за об’ємом) вибухонебезпечна.

За фізіологічною дією на організм відноситься до групи речовин задушливої і нейротропної дії, здатних при інгаляційному ураженні викликати токсичний набряк легенів і важке ураження нервової системи. Пари амоніаку сильно подразнюють слизові оболонки очей та органів дихання, а також шкірні покриви. Викликають при цьому рясну сльозотечу, біль в очах, хім- ічний опік кон'юнктиви і рогівки, втрату зору, напади кашлю, почервоніння та свербіж шкіри. При зіткненні зрідженого амоніаку і його розчинів з шкірою виникає печіння, можливий хімічний опік з бульбашками, виразками. Крім того, зріджений амоніак при випаровуванні охолоджується, і при зіткненні з шкірою виникає обмороження різного ступеня. Запах амоніаку відчувається при концентрації 37 мг/м3.

Гранично допустима концентрація у повітрі робочої зони виробничого приміщення становить 20 мг/м3. Отже, якщо відчувається запах амоніаку, то працювати без засобів захисту вже небезпечно. Роздратування зіва проявляється при вмісті амоніаку в повітрі 280 мг/м3, очей - 490 мг/м3. При дії в дуже високих концентраціях амоніак викликає ураження шкіри: 7-14 г/м3 - еритематозний, 21 г/м3 і більше - бульозний дерматит. Токсичний набряк легенів розвивається при впливі амоніаку протягом години з концентрацією 1,5 г/м3. Короткочасна дія амоніаку в концентрації 3,5 г/м3 і більше швидко призводить до розвитку загальнотоксичну ефектів. Гранично допустима концентрація аміаку в атмосферному повітрі населених пунктів дорівнює: середньодобова 0,04 мг/м3; максимальна разова 0,2 мг/м3.

Карбамід - являє собою білі або безбарвні кристали без запаху, легко розчинні в полярних розчинниках: воді, спирті, рідкому амоніаку, сірчистому ангідриді. Розчиняється в неполярних розчинниках (алкани, хлороформ).  Щільність 1,32 г/см³. Карбамід - вельми реакційноздатна сполука; утворює комплексні сполуки з багатьма речовинами, наприклад з перекисом водню, з нормальними насиченими вуглеводнями. В організм людини може проникати через органи дихання, шлунково-кишковий тракт, не викликаючи при цьому гострого токсичної дії. Тривале вдихання пилу карбаміду у високих концентраціях призводить до розвитку хронічного запалення слизової оболонки трахей і бронхів (трахеобронхіти), змін функції печінки та нирок.

Розчин карбаміду концентрацією 10 – 40 % може викликати подразнення шкіри. Конденсат сокової пари, що містить до 4 % NH3, діє подразнююче на слизові оболонки, може викликати отруєння, ГДК у повітрі робочої зони – не більше 22 мг/м3. Пара високої температури може викликати термічні опіки.

Карбамідо–формальдегідна смола викликає подразнення шкіри, слизових оболонок і верхніх дихальних шляхів. Тривале вдихання пари формадьдегіду може викликати хронічне захворювання. ГДК формальдегіду в повітрі робочої зони виробничих приміщень – 0,5 мг/м3.

Плав карбаміду, отриманий в апаратах вузла випарювання з температурою 135-140 °С, може викликати хімічні й термічні опіки, а також отруєння через присутність в ньому NH3. Пил карбаміду викликає подразнення дихальних шляхів, шкіри. Гранично допустимі концентрації пилу в повітрі робочої зони – не більше 10 мг/м3.

Нітроген **-** газ без запаху та кольору, не горить і не підтримує горіння. Щільність 1,25 г/дм3. Мало розчинний у воді, оказує задушливу дію на організм людини при недоліку кисню.

2) високим тиском до 14,2 МПа, що може призвести до розриву комунікацій, устаткування з викидом в атмосферу амоніаку, розчинів вуглеамонійних солей, розчину карбаміду, діоксиду вуглецю;

3) високою температурою ― до 440°С й імовірністю одержання термічних опіків, парою, конденсатом, розчинами і гарячими поверхнями устаткування і комунікацій;

4) електричною енергією високої напруги ― до 6000 В, насиченістю корпусів цеху електроустаткуванням, що створює небезпеку поразки електричним струмом;

5) великою кількістю рухомих і особливо обертових частин механізмів (насосів, вентиляторів, вібродинамічного гранулятора), що створює небезпеку одержання механічної травми;

6) розміщенням устаткування і комунікацій по висоті будівель і споруджень ― до 100 м, що ускладнює проведення ремонтних робіт;

7) утворенням вибухонебезпечних сумішей при порушенні норм технологічного режиму;

8) підвищеним рівнем шуму; джерелом шуму є вентиляційна система і вентилятори для охолодження гранул карбаміду;

9) наявністю пилу карбаміду при транспортуванні.

Виробництво карбаміду за категорією вибухо- і пожеженебезпеки відноситься до приміщень із категорією Б и В, тобто до даного виробництва пред'являються підвищені вимоги: вогнестійкість будівельних конструкцій повинна бути не нижче ІІ ступеня.

Клас за санітарною характеристикою – ІІ (згідно ДСП 173-96).

Ширина санітарно-захисної зони - 500 м.

Класифікація й категорія проектованого виробництва карбаміду відповідно до встановлених норм і правил представлені в табл. 6.4.

Цивільна оборона – складова частина системи загальнодержавних оборонних засобів, які проводяться в мирний і військовий час з метою захисту населення та народного господарства від зброї масового ураження та інших засобів нападу супротивника, також проведення рятувальних і невідкладних аварійно - відновних робіт у місцях поразки і та місцях стихійних лих.

Основними завданнями цивільної оборони є:

- запобігання аваріям і ліквідація їх наслідків;

- запобігання виникненню надзвичайних ситуацій техногенного походження і забезпечення зменшення збитків і втрат у разі стихійного лиха, аварій, катастроф, вибухів і великих пожеж;

- сповіщення населення про загрозу і виникнення надзвичайних ситуацій в мирний і військовий час;

- захист населення від наслідків стихійних лих, аварій, вибухів, великих пожеж і застосування засобів поразки .

Для забезпечення виконання заходів щодо цивільної оборони на об'єкті створюються штаб і служби цивільної оборони, які організують і проводять роботи на основі рішень начальника цивільної оборони об'єкта. Роботу штабу цивільної оборони очолює начальник штабу цивільної оборони, що є заступником начальника цивільної оборони об'єкта й відповідає за виконання покладених на штаб завдань. На об'єктах створені служби цивільної оборони. Дана схема представлена на рис. 6.1.

Для запобігання створення в повітрі робочої зони вибухопожеженебезпечних концентрацій газоподібних продуктів у суміші з повітрям, а також перевищення санітарних норм токсичних речовин необхідно [26]:

1. постійно підтримувати контроль за герметизацією устаткування й комунікацій;
2. у виробничих приміщеннях за допомогою постійно діючої механічної приточно-витяжної й аераційної вентиляції забезпечувати триразовий обмін повітря, а в корпусах насосних високого і низького тиску - семиразовий обмін повітря, а у випадку аварії – п`ятнадцятиразовий обмін повітря;
3. всі апарати повинні бути оснащені необхідними контрольно-вимірювальними приладами, запобіжними клапанами, оглядовими вікнами, ліхтарями й іншою необхідною арматурою;
4. зберігати легкозаймисті рідини і матеріали в спеціально відведених місцях й у кількостях, які не перевищують установлених норм;
5. дотримувати затверджених графіків, норм попереджувального ремонту устаткування і його огляд;
6. дотримувати встановлених правил експлуатації й профілактики машинного відділення;
7. обов'язкова розробка плану ліквідації аварійних ситуацій.

У міру розвитку промисловості, енергетики і засобів транспорту, антропогенне забруднення атмосфери, обумовлене життєдіяльністю людини, безперервно наростає. Якщо в першій половині ХХ століття негативна дія забруднень на біосферу компенсувалася природними процесами, що відбуваються в ній, то в подальші роки масштаби діяльності людини привели біосферу на грань екологічної кризи.

Атмосфера забруднюється промисловими викидами, що містять оксиди сірки, азоту, вуглецю, частки пилу. У водоймища і річки потрапляють нафта і відходи переробки нафтопродуктів, речовини органічного і мінерального походження, в грунтовий покрив - шлаки, зола, промислові відходи, кислоти, з'єднання важких металів і ін. Безліч розроблених технологічних процесів привела до зростання числа токсичних речовин, що поступають в довкілля.

Викиди промислових підприємств, енергетичних систем і транспорту в атмосферу і надра досягли таких розмірів, що у ряді районів України рівні забруднень значно перевищують допустимі санітарні норми. Це наводить, особливо серед міського населення, до збільшення кількості людей тих, що захворюють хронічним бронхітом, астмою, алергією, раком.

Екологія повинна служити науковою базою в будь-яких заходах, по створенню нових технологічних процесів і виробництв, по дослідженню і охороні природних ресурсів, по збереженню середовища в сприятливому для людини стані.

У нашій країні розроблено декілька основних напрямів захисту довкілля:

1) вдосконалення технологічних процесів з метою зменшення шкідливих викидів;

2) вживання і удосконалення методів очищення шкідливих викидів і утилізації відходів виробництв, що діють;

3) створення безвідходних виробництв, заснованих на замкнутих процесах і комплексному використанні сировини.

Метою екологічної частини дипломного проекту є вивчення впливу відходів виробництва карбаміду на довкілля.

Інженерна екологія - теоретична база, що встановлює обмеження на параметри виробництва, наука, яка вивчає вплив технологічних процесів конкретних виробництв на природне середовище і базується на повному і глибокому знанні технології виробництв.

Сучасна екологічна ситуація ставить перед інженерною екологією наступні основні завдання:

- оптимізація технологічних, інженерних і проектно-конструкторських рішень, виходячи з мінімізації збитку окрущающей середовищу і здоров'ю людей;

- прогнозування і оцінка можливого негативного впливу виробництв, що діють, реконструюються і проектованих, на природне середовище і здоров'я людей;

- своєчасне виявлення і коректування конкретних технологічних процесів, що завдають збитку довкіллю, загрозливих здоров'ю людини, негативно впливаючих на екосистему.