

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**А. Н. ГАВРИЛЮК, О. Б. ДОРМЕШКИН**

# **ТЕХНОЛОГИЯ СВЯЗАННОГО АЗОТА И АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ. ПРАКТИКУМ**

*Рекомендовано  
учебно-методическим объединением  
по химико-технологическому образованию  
в качестве учебно-методического пособия  
для студентов учреждений высшего образования  
по специальности 1-48 01 01 «Химическая  
технология неорганических веществ, материалов и изделий»  
специализации 1-48 01 01 01 «Технология  
минеральных удобрений, солей и щелочей»*

Минск 2018

УДК [661.52+661.53+661.56]

ББК [35.20+24.23]я73

Г12

Рецензенты:

кафедра химии

Белорусского национального технического университета;  
заведующий лабораторией полимерсодержащих  
дисперсных систем

ГНУ «Институт общей и неорганической химии  
Национальной академии наук Республики Беларусь»  
доктор химических наук, доцент *Е. В. Воробьева*

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».*

**Гаврилюк, А. Н.**

Г12      Технология связанного азота и азотных удобрений. Практикум : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных удобрений, солей и щелочей» / А. Н. Гаврилюк, О. Б. Дормешкин. – Минск : БГТУ, 2018. – 162 с.  
ISBN 978-985-530-704-5.

В учебно-методическом пособии изложены расчеты наиболее важных современных технологических процессов производства неорганических веществ – получение водорода и синтез газа методом каталитической конверсии углеводородных газов, рассмотрены установки для синтеза аммиака, производства азотной кислоты средней концентрации и карбамида.

Предназначено для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных удобрений, солей и щелочей». Может быть полезно инженерно-техническим работникам предприятий азотной промышленности.

УДК [661.52+661.53+661.56]

ББК [35.20+24.23]я73

ISBN 978-985-530-704-5 © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2018

© Гаврилюк А. Н., Дормешкин О. Б., 2018

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Производство соединений азота относится к числу важнейших отраслей химической промышленности, так как ее продукция находит широкое использование в различных сферах народного хозяйства. Основная область применения соединений азота – сельское хозяйство (в качестве минеральных удобрений). Следовательно, от уровня развития азотной промышленности зависит обеспечение населения продуктами питания. В связи с ростом населения земного шара потребность в продуктах питания непрерывно увеличивается. Это влечет за собой необходимость роста выпуска азотных удобрений, что достигается за счет совершенствования существующих и разработки новых технологических процессов. Развитие азотной промышленности связано не только с количественными, но и качественными изменениями путем перевода производства на новый, более высокий технический уровень.

Необходимость издания учебно-методического пособия обусловлена тем, что в Республике Беларусь осуществляется подготовка специалистов для ОАО «Гродно Азот» по специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных удобрений, солей и щелочей», а методические указания по расчету технологических балансов основных производств отсутствуют, те же, что имеются за рубежом, были изданы в 80-х гг. XX в.

Пользуясь данным учебно-методическим пособием, студенты смогут выполнять расчетные работы, курсовые и дипломные проекты, а также проводить анализ основных факторов режима, влияющих на технико-экономические показатели процесса, тем самым определяя или обосновывая оптимальные условия проведения основных химико-технологических процессов проектируемого цеха или завода.

Используя предложенные кинетические закономерности химико-технологических процессов, студенты смогут проявить свои творческие способности при решении сложных вопросов оптимизации производства химических продуктов.

В основу представленных методик расчетов заложено учебное пособие «Методы расчетов по технологии связанного азота». (2-е изд. Киев: Вища школа, 1978. 312 с.), разработанное коллективом авторов под руководством В. И. Атрощенко.

# Глава 1

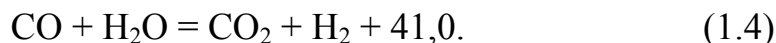
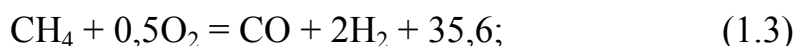
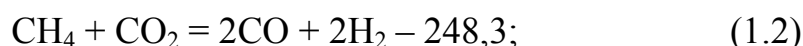
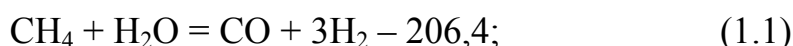
---

## ПРОИЗВОДСТВО АММИАКА

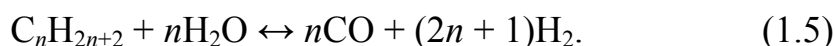
### 1.1. Расчет установки двухступенчатой конверсии $\text{CH}_4$ и $\text{CO}$

Основным промышленным методом получения водорода и технологических газов для синтеза аммиака в настоящее время является каталитическая конверсия углеводородных газов (природный, попутный, нефтяной, коксовый и др.), главная составляющая которых – метан.

Процесс конверсии природных газов осуществляется путем неполного окисления метана и его гомологов различными окислителями – водяным паром, диоксидом углерода, кислородом или смесью окислителей. При этом происходят следующие реакции, кДж:



Аналогичные реакции протекают и при конверсии гомологов метана. При использовании в качестве окислителя водяного пара гомологи метана реагируют по следующему уравнению:



Если требуется получить технический  $\text{H}_2$ , проводят реакцию (1.1) или (1.3) с последующей конверсией  $\text{CO}$  по реакции (1.4). При получении азотоводородной смеси для синтеза  $\text{NH}_3$  необходимое количество  $\text{N}_2$  вводят с воздухом на стадии конверсии углеводородных газов. Для проведения в промышленных условиях эндотермических реакций (1.1) и (1.2) требуется подвод тепла извне. При добавлении  $\text{O}_2$  протекает экзотермическая реакция (1.3), что позволяет осуществить процесс конверсии углеводородных газов автотермично.

В табл. 1.1 приведены константы равновесий реакций (1.1)–(1.4) в интервале температур 127–1127°C по наиболее точным спектроскопическим данным.

Из таблицы видно, что константа равновесия реакции (1.3) настолько велика, что концентрация непрореагировавшего  $\text{O}_2$  в равновесной газовой смеси практически равна нулю. Поэтому реакцией (1.3) можно пренебречь.

Для протекания с достаточной полнотой эндотермических реакций (1.1) и (1.2) при температуре не ниже  $800^\circ\text{C}$  необходимо подводить большое количество тепла в реакционную зону. В промышленности тепло подводится к внешней поверхности труб, изготовленных из жаропрочного сплава и заполненных никелевым катализатором. Тепло поступает от раскаленных стенок топочной камеры, в которой сжигается газообразное или жидкое топливо с избытком воздуха. Смесь углеводорода с водяным паром или с  $\text{CO}_2$  непрерывно проходит через трубы с катализатором.

Таблица 1.1

**Константы равновесий реакций конверсии  $\text{CH}_4$** 

Температура, $^\circ\text{C}$	$K_1 = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}$	$K_2 = \frac{P_{\text{CO}}^2 P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2}}$	$K_3 = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{O}_2}^{0,5}}$	$K_4 = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}$
127	$2,447 \cdot 10^{-19}$	$1,562 \cdot 10^{-19}$	$4,253 \cdot 10^{13}$	$1,479 \cdot 10^3$
227	$8,732 \cdot 10^{-12}$	$6,626 \cdot 10^{-13}$	$6,710 \cdot 10^{12}$	$1,260 \cdot 10^2$
327	$5,058 \cdot 10^{-7}$	$1,868 \cdot 10^{-8}$	$2,169 \cdot 10^{12}$	27,08
427	$2,687 \cdot 10^{-4}$	$2,978 \cdot 10^{-5}$	$1,028 \cdot 10^{12}$	9,017
527	$3,120 \cdot 10^{-2}$	$7,722 \cdot 10^{-3}$	$6,060 \cdot 10^{11}$	4,0388
627	1,306	0,5929	$4,108 \cdot 10^{11}$	2,204
727	26,36	19,32	$3,056 \cdot 10^{11}$	1,374
827	$3,133 \cdot 10^2$	$3,316 \cdot 10^7$	$2,392 \cdot 10^{11}$	0,9444
927	$2,473 \cdot 10^3$	$3,548 \cdot 10^3$	$1,957 \cdot 10^{11}$	0,6966
1027	$1,428 \cdot 10^3$	$2,626 \cdot 10^4$	$1,652 \cdot 10^{11}$	0,5435
1127	$6,402 \cdot 10^4$	$1,452 \cdot 10^5$	$1,425 \cdot 10^{11}$	0,4406

При получении технологического газа для синтеза  $\text{NH}_3$  с содержанием 0,2–0,3%  $\text{CH}_4$  процесс проводят в две ступени. В первой ступени – трубчатой печи – при температуре  $800\text{--}820^\circ\text{C}$  на выходе из слоя катализатора  $\text{CH}_4$  реагирует с водяным паром приблизительно на 70%. Затем газ с содержанием 8–16% остаточного  $\text{CH}_4$  направляется на вторую ступень – реактор шахтного типа, куда подается воздух в количестве, необходимом для получения азотоводородной смеси стехиометрического состава. За счет сжигания части газа с воздухом температура поднимается примерно до  $1000^\circ\text{C}$  и остаточный  $\text{CH}_4$  реагирует практически полностью.

Газ после конверсии  $\text{CH}_4$  охлаждается до  $380^\circ\text{C}$ , проходя через теплообменную аппаратуру.  $\text{CO}$ , входящий в состав газа, подвергается двухстадийной конверсии водяным паром – на среднетемпературном (первая ступень) и низкотемпературном катализаторах. Далее конвертированный газ охлаждают и очищают от  $\text{CO}_2$ , остатки  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  гидрируют до  $\text{CH}_4$  на никелеалюминиевом катализаторе при  $350^\circ\text{C}$ . Далее проводят компримирование азотоводородной смеси до  $31,38 \cdot 10^6$  Па и синтез  $\text{NH}_3$ .

Схема процесса представлена на рис. 1.1. Природный газ, смешанный с таким количеством азотоводородной смеси, чтобы содержание  $\text{H}_2$  составляло 5–10% об., поступает на центробежный компрессор 1, в котором сжимается до давления 4,1–4,5 МПа. Затем газовая смесь перед поступлением на сероочистку нагревается в огневом подогревателе 2 до температуры  $380\text{--}400^\circ\text{C}$  дымовыми газами, образующимися при сжигании природного газа. После огневого подогревателя газовая смесь проходит реактор для гидрирования устойчивых органических соединений серы в  $\text{H}_2\text{S}$  3, который загружен алюмокобальтмолибденовым или алюмоникельмолибденовым катализатором, и затем последовательно проходит два сероочистных аппарата 4 для поглощения сернистых соединений, загруженных оксидом цинка. При насыщении поглотителя серой его заменяют свежим, не останавливая агрегат. После сероочистки газовая смесь, очищенная до содержания серы не менее  $0,5 \text{ мг/м}^3$ , с температурой  $370^\circ\text{C}$  и давлением 3,9 МПа направляется на паровую конверсию метана в трубчатую печь 6. Перед печью она смешивается с водяным паром до соотношения пар : газ, равного 2,6–3,7 : 1,0.

После смешения парогазовая смесь с температурой  $350\text{--}380^\circ\text{C}$  направляется в подогреватель, расположенный в конвекционной зоне трубчатой печи, там нагревается за счет теплоты дымовых газов до температуры  $510\text{--}540^\circ\text{C}$ . Нагретая парогазовая смесь направляется в реакционные трубы печи паровой конверсии метана 6.

В реакционных трубах на никелевом катализаторе под давлением 3,6 МПа осуществляется эндотермический процесс паровой конверсии метана и других углеводородов с получением водорода, оксидов углерода (II) и (IV) в соотношении, близком к равновесному, при температуре  $730^\circ\text{C}$ . Содержание остаточного метана в конвертированном газе на выходе из труб печи паровой конверсии составляет 9,2–10,0% об.

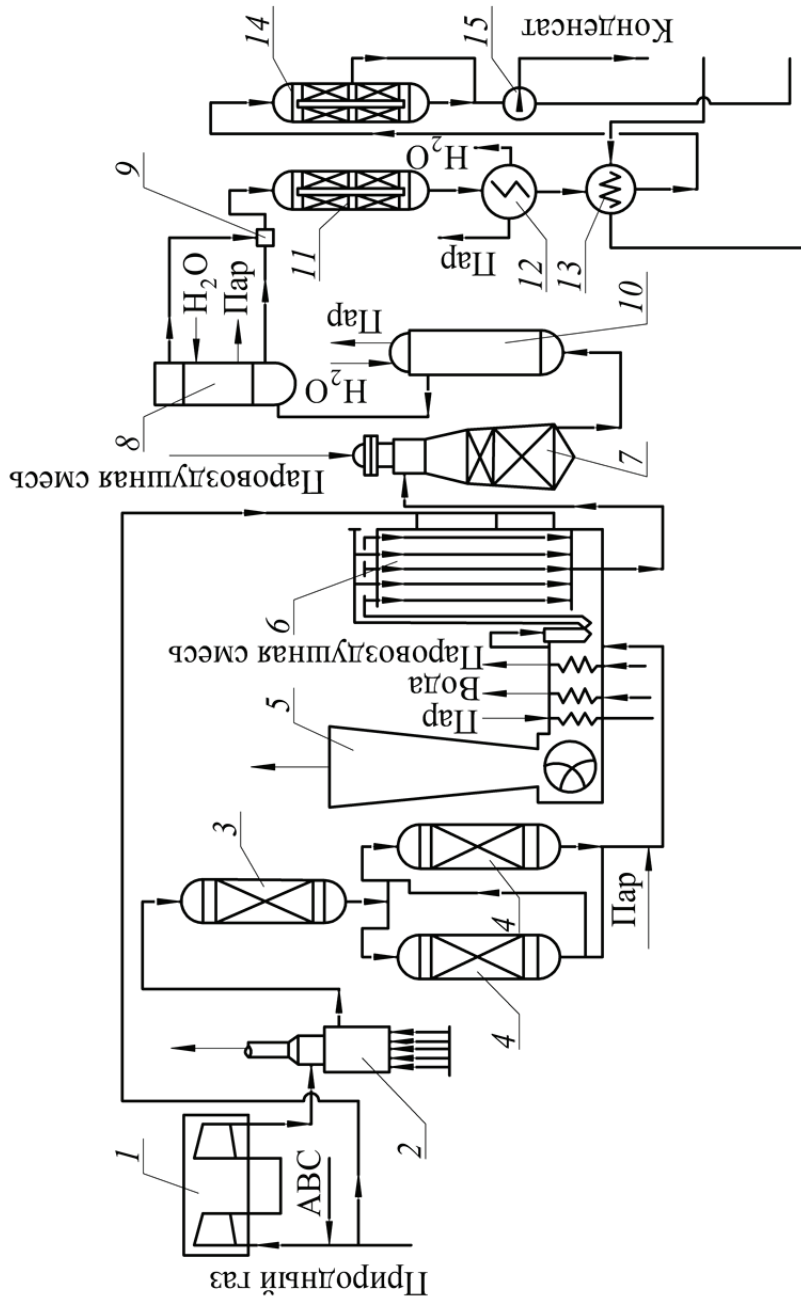


Рис. 1.1. Схема двухступенчатой конверсии  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  под давлением  $29,4 \cdot 10^4 - 39,2 \cdot 10^4$  Па:

1 – компрессор; 2 – подогреватель; 3 – реактор гидрирования сернистых соединений;

4 – адсорберы сероводорода; 5 – дымовая труба; 6 – трубчатая печь; 7 – шахтный конвертор;

8, 10 – котлы-утилизаторы; 9 – увлажнитель; 11 – конвертор  $\text{CO}$  первой ступени;

12 – котел-утилизатор; 13 – подогреватель;

14 – конвертор  $\text{CO}$  второй ступени; 15 – охладитель

Теплоту, необходимую для эндотермического процесса паровой конверсии метана, получают за счет сжигания смеси природного газа с танковыми и продувочными газами в горелках, размещенных на потолке печи между рядами реакционных труб. Тепловое напряжение, отнесенное к внутренней поверхности реакционных труб, составляет  $350 \cdot 10^3$  кДж/(м<sup>2</sup>·ч). Расчетная температура стенки труб равна 930°C. Трубчатая печь, кроме радиационной зоны с реакционными трубами, оснащена конвекционной зоной с блоком теплоиспользующей аппаратуры (БТА) и вспомогательной печью, в которой за счет сжигания природного газа образуется пар давлением 10,5 МПа. Дымовые газы после вспомогательной печи направляются в конвекционную зону печи и выбрасываются через дымовую трубу 5.

После трубчатой печи конвертированная парогазовая смесь по футерованному соединительному трубопроводу подается в шахтный конвертор метана второй ступени 7. Конверсия остаточного метана в нем осуществляется паром и воздухом на никелевом катализаторе.

В верхней части шахтного конвертора расположен смеситель, в который через центральную трубу поступает паровоздушная смесь с температурой 485°C, а по кольцевому пространству – парогазовая смесь с температурой 870°C. Воздух в конвертор подается центробежным компрессором с приводом от конденсационной паровой турбины. Он не должен содержать соединений серы и хлора.

Объем воздуха для процесса подбирают таким образом, чтобы перед отделением синтеза обеспечить соотношение  $(CO + H_2) : N_2$ , равное 3,1 : 1,0. Перед подачей в конвертор метана в воздух постоянно дозируется пар с давлением 4,1 МПа и температурой 370°C. Соотношение пар : воздух составляет 0,1 : 1,0.

После смесителя парогазовоздушная смесь поступает на никелевый катализатор. Для предохранения от перегрева и обеспечения нормальной работы катализатора над ним в конверторе метана имеется свободный объем, в котором происходит горение части газа с кислородом воздуха. Затем парогазовая смесь проходит последовательно через шестигранные огнеупорные плитки, служащие для равномерного распределения газового потока по сечению конвертора, слой термостойкого алюмохромового катализатора и никелевого катализатора. Процесс конверсии метана осу-



ществляется при температуре на выходе  $1000^\circ\text{C}$  и объемной скорости  $3500 \text{ ч}^{-1}$ . Остаточное содержание метана в сухом конвертированном газе составляет  $0,3\%$  об.

Конвертированная парогазовая смесь после шахтного конвертора метана охлаждается в котлах-утилизаторах I ступени 10, II ступени 8 и с температурой  $470^\circ\text{C}$  направляется через увлажнитель 9 на конверсию оксида углерода (II).

После увлажнителя конвертированная смесь с соотношением пар : газ, равным  $0,57$ , поступает в конвертор I ступени 11, в котором на среднетемпературном железохромовом катализаторе при температуре на выходе  $350^\circ\text{C}$ , объемной скорости до  $2000 \text{ ч}^{-1}$  протекает реакция конверсии оксида углерода (II) с водяным паром. Остаточное содержание оксида углерода (II) после конвертора I ступени составляет  $3,5\%$  (в пересчете на сухой газ).

После конвертора I ступени теплота парогазовой смеси используется для получения насыщенного пара с давлением  $10,5 \text{ МПа}$  в котле-утилизаторе 12. При этом парогазовая смесь охлаждается до  $330^\circ\text{C}$ .

Затем парогазовая смесь охлаждается до температуры  $220^\circ\text{C}$  в подогревателе 13, нагревая при этом очищенный от  $\text{CO}_2$  конвертированный газ перед метанированием до  $300^\circ\text{C}$ . После подогревателя парогазовая смесь с температурой  $220^\circ\text{C}$  и соотношением пар : газ, равным  $0,45$ , поступает в конвертор  $\text{CO}$  II ступени 14. В нем на низкотемпературном медьсодержащем катализаторе при объемной скорости  $2000 \text{ ч}^{-1}$  и температуре на выходе  $250^\circ\text{C}$  происходит конверсия оксида углерода (II) с водяным паром до содержания  $\text{CO}$  в конвертированном газе  $0,15\text{--}0,5\%$  об. Далее конвертированный газ поступает в охладитель 15, где охлаждается, после чего направляется в отделение абсорбции  $\text{CO}_2$ .

**Расчет материального и теплового балансов трубчатой печи.** Расчеты ведем на  $100 \text{ м}^3$  поступающего на конверсию природного газа (табл. 1.2). Для гидрирования устойчивых органических соединений серы в  $\text{H}_2\text{S}$  к  $1 \text{ м}^3$  природного газа добавляем  $0,1 \text{ м}^3$  азотоводородной смеси.

Сумма  $\text{C}_1$  в углеводородах смешанного газа:

$$93,8 + 3,2 \cdot 2 + 1,14 \cdot 3 + 0,32 \cdot 4 + \\ + 0,09 \cdot 5 + 0,02 \cdot 6 = 105,47.$$

Таблица 1.2

## Характеристики газов на входе в трубчатую печь

Компоненты	Природный газ, м <sup>3</sup> (об. %)	Азотоводородная смесь		Смешанный газ		
		м <sup>3</sup>	об. %	м <sup>3</sup>	об. %	кг
CO <sub>2</sub>	0,08	–	–	0,08	0,07	0,16
CH <sub>4</sub>	93,70	0,100	1,00	93,80	85,27	67,00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,20	–	–	3,20	2,90	4,29
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,14	–	–	1,14	1,04	2,24
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,32	–	–	0,32	0,29	0,83
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,09	–	–	0,09	0,08	0,29
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,02	–	–	0,02	0,02	0,08
H <sub>2</sub>	–	7,416	74,16	7,416	6,74	0,66
Ar	–	0,030	0,30	0,03	0,03	0,05
N <sub>2</sub>	1,45	2,454	24,54	3,904	3,56	4,88
<i>Итого</i>	100	10,0	100	110,0	100	80,48

*Исходные данные.* Давление парогазовой смеси: на входе в печь составляет  $37,265 \cdot 10^5$  Па, на выходе –  $32,362 \cdot 10^5$ – $33,343 \cdot 10^5$  Па. Объемное отношение пар : природный газ равно 3,7 : 1,0. Температура парогазовой смеси на входе 525°C. Содержание CH<sub>4</sub> в сухом газе на выходе 9%. Гомологи CH<sub>4</sub> разлагаются нацело. Температура на выходе из реакционных труб: равновесная – 805°C, фактическая – 825°C. Соотношение между содержанием CO<sub>2</sub> и CO в выходящем газе соответствует состоянию равновесия реакции (1.4) при 825°C. Температура дымовых газов на выходе из печи составляет 1040°C.

Обозначим (в м<sup>3</sup>):  $V$  – объем сухого газа на выходе;  $a$  – содержание CO<sub>2</sub> в выходящем газе;  $b$  – содержание CO в выходящем газе;  $c$  – содержание H<sub>2</sub> в выходящем газе;  $d$  – объем водяного пара, вступившего в реакцию с углеводородами;  $x$  – объем сжигаемого в печи природного газа.

Составляем балансовые уравнения по элементам во влажном газе на входе и выходе из трубчатой печи.

**Материальный баланс.**

*Баланс по С:*

$$0,08 + 93,8 + 3,2 \cdot 2 + 1,14 \cdot 3 + 0,32 \cdot 4 + 0,09 \cdot 5 + 0,02 \cdot 6 = \\ = a + b + 0,09V; \quad (1.6)$$

$$105,55 = a + b + 0,09V. \quad (1.7)$$

Баланс по  $\text{H}_2$ :

$$7,416 + 93,8 \cdot 2 + 3,2 \cdot 3 + 1,14 \cdot 4 + 0,32 \cdot 5 + 0,09 \cdot 6 + \\ + 0,02 \cdot 7 + 370 = c + 2 \cdot 0,09V + (370 - d); \quad (1.8)$$

$$d = c + 0,18V - 211,456. \quad (1.9)$$

Баланс по  $\text{O}_2$ :

$$0,08 + 0,5 \cdot 370 = a + 0,5b + 0,5 \cdot (370 - d); \quad (1.10)$$

$$0,08 = a + 0,5b - 0,5d. \quad (1.11)$$

Объем сухого газа на выходе будет равен

$$V = a + b + c + 0,09V + 0,03 + 3,904; \quad (1.12)$$

$$-3,934 = a + b + c - 0,91V. \quad (1.13)$$

Равновесие реакции (1.4) при  $825^\circ\text{C}$  запишется уравнением

$$K_4 = \frac{[\text{CO}_4] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{ac}{b(370 - d)} = 0,95. \quad (1.14)$$

Определяем  $c$ , вычитая уравнение (1.13) из уравнения (1.7):

$$105,55 = a + b + 0,09V - (3,934 + a + b + c - 0,91V); \quad (1.15)$$

$$c = V - 109,484. \quad (1.16)$$

Подставляя значение  $c$  в уравнение (1.9), получим

$$d = (V - 109,484) + 0,18V - 211,456; \quad (1.17)$$

$$d = 1,18V - 320,94. \quad (1.18)$$

Решаем совместно уравнения (1.7) и (1.11):

$$a + b + 0,09V - 105,55 = a + 0,5b - 0,5d - 0,08; \quad (1.19)$$

$$105,47 = 0,5b + 0,09V + 0,5d. \quad (1.20)$$

Подставляем сюда значение  $d$  из уравнения (1.18):

$$105,47 = 0,5b + 0,09V + 0,5 \cdot (1,18V - 320,94); \quad (1.21)$$

$$b = 531,88 - 1,36V. \quad (1.22)$$

После подстановки в уравнение (1.13) значений  $b$  из уравнения (1.22) и  $c$  из уравнения (1.16) получаем

$$3,934 = a + (531,88 - 1,36V) + (V - 109,484) - 0,91V; \quad (1.23)$$

$$a = 1,27V - 426,33. \quad (1.24)$$

Подставляя в уравнение равновесия реакции (1.14) значения  $a$  из уравнения (1.24),  $c$  из уравнения (1.16),  $b$  из уравнения (1.22) и  $d$  из уравнения (1.18), получаем

$$K_4 = \frac{(1,27V - 426,33) \cdot (V - 109,484)}{(531,88 - 1,36V) \cdot (370 - 1,18V + 320,94)} = 0,95;$$

$$V_1 = 364,06, \quad V_2 = 3264,05,$$

откуда  $V = 364,06$ .

Подставляя найденное значение  $V$  в уравнения (1.16), (1.18), (1.22), (1.24), определяем объемы всех компонентов конвертированного газа:

$$a = 36,026; \quad b = 36,76; \quad c = 254,576; \quad d = 108,65.$$

Правильность решения уравнений проверяем подстановкой значений  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  в уравнение (1.14). Получаем  $K_4 = 0,955$ , что достаточно хорошо совпадает с табличным значением константы равновесия реакции водяного газа (1.4) при  $825^\circ\text{C}$  ( $K_4 = 0,95$ ). Материальный баланс трубчатой печи представлен в табл. 1.3.

Таблица 1.3

### Материальный баланс трубчатой печи

Компо- ненты	Приход			Расход					
	смешанный газ			влажный газ			сухой газ		
	м <sup>3</sup>	об. %	кг	м <sup>3</sup>	об. %	кг	м <sup>3</sup>	об. %	кг
CO <sub>2</sub>	0,08	0,02	0,16	36,026	5,76	70,77	36,026	9,89	70,77
CO	—	—	—	36,760	5,88	45,95	36,760	10,10	45,95
H <sub>2</sub>	7,416	1,55	0,66	254,576	40,70	22,73	254,576	69,93	22,73
CH <sub>4</sub>	93,80	19,54	67,00	32,764	5,24	23,40	32,764	9,00	23,40
N <sub>2</sub>	3,904	0,81	4,88	3,904	0,62	4,88	3,904	1,07	4,88
Ar	0,03	0,01	0,05	0,030	0,01	0,05	0,030	0,01	0,05
H <sub>2</sub> O	370	77,08	297,32	261,350	41,79	210,01	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,20	0,67	4,29	—	—	—	—	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,14	0,24	2,24	—	—	—	—	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,32	0,07	0,83	—	—	—	—	—	—
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,09	0,02	0,29	—	—	—	—	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,02	0,01	0,08	—	—	—	—	—	—
<i>Итого</i>	480	100	377,80	625,41	100	377,79	364,06	100	167,78

Отношение пар : газ на выходе из печи (табл. 1.3) равно

$$X_1 = \frac{\Pi_1}{\Gamma_1} = \frac{370 - d}{V}, \quad (1.25)$$

где  $\Pi_1$  – объем пара в газе после трубчатой печи,  $\text{м}^3$ ;  
 $\Gamma_1$  – объем газа после трубчатой печи,  $\text{м}^3$ .

$$X_1 = \frac{370 - 108,65}{364,06} = 0,7179.$$

Степень конверсии  $\text{CH}_4$  (по  $\text{C}_1$  в углеводородах смешанного газа), %:

$$\frac{(105,47 - 32,764) \cdot 100}{105,47} = 68,9.$$

**Тепловой баланс.** Уравнение теплового баланса трубчатой печи следующее:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6,$$

где  $Q_1$  – тепло парогазовой смеси на входе в печь, кДж;  
 $Q_2$  – тепло, выделяющееся при сжигании  $x \text{ м}^3$  природного газа, кДж;  
 $Q_3$  – расход тепла на реакции, кДж;  
 $Q_4$  – тепло парогазовой смеси на выходе из печи, кДж;  
 $Q_5$  – тепло дымовых газов на выходе из печи, кДж;  
 $Q_6$  – потери тепла в окружающую среду, кДж.

*Приход тепла:*

$$Q_1 = 110 \cdot 2,1717 \cdot 525 + 370 \cdot 1,5960 \cdot 525 = 435\,430,$$

где 110 – объем природного газа, поступающего на конверсию с добавкой азотоводородной смеси,  $\text{м}^3$ ;

2,1717 – средняя теплоемкость сухого смешанного газа от 0 до  $525^\circ\text{C}$ , кДж/ $(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ ;

370 – общий объем водяного пара, поступившего в печь  $(261,35 + 108,65)$ ,  $\text{м}^3$ ;

1,5960 – средняя теплоемкость водяного пара от 0 до  $525^\circ\text{C}$ , кДж/ $(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ .

Для определения теплотворной способности природного газа принимаем следующие значения теплотворной способности отдельных углеводородов (кДж/ $\text{м}^3$ ):  $\text{CH}_4$  – 35 840;  $\text{C}_2\text{H}_6$  – 63 760;  $\text{C}_3\text{H}_8$  – 91 020;  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  – 118 650;  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  – 146 080.

Низшую теплотворную способность  $1 \text{ м}^3$  природного газа можно рассчитать, используя данные табл. 1.2 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$  приплюсован к  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ), кДж:

$$0,937 \cdot 35\,840 + 0,032 \cdot 63\,760 + 0,0114 \cdot 91\,020 + 0,0032 \cdot 118\,650 + 0,0011 \cdot 146\,080 = 37\,180.$$

Температуру природного газа и воздуха, поступающих на сжигание в горелках, принимаем равной  $0^\circ\text{C}$ .

Тогда

$$Q_2 = 37\,180x.$$

Всего тепла поступает, кДж,

$$Q_{\text{прих}} = Q_1 + Q_2 = 435\,430 + 37\,180x.$$

*Расход тепла.* Тепловой эффект реакции согласно закону Гесса определяем из разности

$$Q_3 = \sum Q_{\text{к}} - \sum Q_{\text{н}},$$

где  $\sum Q_{\text{к}}$  – алгебраическая сумма теплот образования соединений в конечной парогазовой смеси, кДж;

$\sum Q_{\text{н}}$  – алгебраическая сумма теплот образования соединений в начальной парогазовой смеси, кДж.

Принимаем следующие значения теплот образования ( $\Delta H$ ) соединений при  $0^\circ\text{C}$  (кДж/ $\text{м}^3$ ):  $\text{CO}_2$  – 17 547;  $\text{CO}$  – 4932;  $\text{H}_2\text{O}$  – 10 789;  $\text{CH}_4$  – 3295;  $\text{C}_2\text{H}_6$  – 3697;  $\text{C}_3\text{H}_8$  – 4517;  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  – 5489;  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  – 6364.

Тогда расход тепла с учетом табл. 1.3 будет

$$\begin{aligned} Q_3 &= 36,026 \cdot 17\,547 + 36,76 \cdot 4932 + \\ &+ 32,764 \cdot 3295 + 261,35 \cdot 10\,789 - \\ &- 0,08 \cdot 17\,547 - 93,8 \cdot 3295 - 3,2 \cdot 3697 - \\ &- 1,14 \cdot 4517 - 0,32 \cdot 5489 - 0,11 \cdot 6364 - \\ &- 370 \cdot 10\,789 = -580\,800; \end{aligned}$$

$$Q_4 = 625,41 \cdot 1,5814 \cdot 825 = 815\,900,$$

где 625,41 – объем влажного газа на выходе из печи,  $\text{м}^3$ ;

1,5814 – средняя теплоемкость влажного газа на выходе от 0 до  $825^\circ\text{C}$ , кДж/( $\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ ).

Для вычисления  $Q_5$  определяем количество и состав дымовых газов при сжигании  $1 \text{ м}^3$  природного газа до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Теоретический расход  $\text{O}_2$  на сжигание,  $\text{м}^3$ :

$$0,937 \cdot 2 + 0,032 \cdot 3,5 + 0,0114 \cdot 5 + 0,0032 \cdot 6,5 + \\ + 0,0009 \cdot 8 + 0,0002 \cdot 9,5 = 2,073.$$

Расход воздуха на сжигание при коэффициенте избытка воздуха  $\alpha$ , равном 1,25,  $\text{м}^3$ :

$$\frac{2,073 \cdot 1,25}{0,21} = 12,34,$$

в том числе  $\text{N}_2 = 12,34 \cdot 0,78 = 9,625 \text{ м}^3$ ;  $\text{Ar} = 12,34 \cdot 0,01 = 0,123 \text{ м}^3$ ;  $\text{O}_2 = 12,34 \cdot 0,21 = 2,592 \text{ м}^3$ .

Объем и состав дымовых газов, образующихся при сжигании  $1 \text{ м}^3$  природного газа при  $\alpha = 1,25$ , представлен в табл. 1.4. При сжигании  $x \text{ м}^3$  природного газа образуется  $13,374 \text{ м}^3$  (см. табл. 1.4) дымовых газов. Средняя теплоемкость влажных дымовых газов от 0 до  $1040^\circ\text{C}$  равна  $1,5180 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ .

Таблица 1.4

Состав дымовых газов при сжигании  $1 \text{ м}^3$  природного газа

Компоненты	$\text{м}^3$	об. %
$\text{CO}_2$	1,055	7,90
$\text{O}_2$	0,519	3,88
$\text{N}_2$	9,639	72,07
$\text{Ar}$	0,123	0,91
$\text{H}_2\text{O}$	2,038	15,24
<i>Итого</i>	13,374	100

Отсюда, кДж:

$$Q_5 = 13,374x \cdot 1,5180 \cdot 1040 = 21\,127x.$$

Потери тепла в окружающую среду  $Q_6$  по практическим данным принимаем равными  $83\,740 \text{ кДж}$  на  $100 \text{ м}^3$  природного газа, подвергаемого конверсии.

Всего тепла расходуется, кДж,

$$Q_{\text{расх}} = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 = 580\,800 + 815\,900 + 21\,127x + \\ + 83\,740 = 1\,480\,440 + 21\,127x.$$

Уравнение теплового баланса печи:

$$435\,430 + 37\,180x = 1\,480\,440 + 21\,127x,$$

откуда

$$x = 65,1 \text{ м}^3.$$

Из сводного теплового баланса трубчатой печи (табл. 1.5) видно, что теплота сгорания природного газа составляет около 85% от общего прихода тепла. Значительное количество тепла, выносимого дымовыми газами (48% от общего расхода тепла), используется в блоке теплоиспользующей аппаратуры, расположенном в радиантной секции трубчатой печи и имеющей с ней общие металлоконструкции. Здесь дымовые газы охлаждаются с 1040 до 160°C.

Таблица 1.5

## Тепловой баланс трубчатой печи

Приход тепла	Количество		Расход тепла	Количество	
	кДж	%		кДж	%
1. Со смесью природного газа и водяного пара при 525°C	435 430	15,3	1. С парогазовой смесью на выходе из печи при 825°C	815 900	28,6
2. Теплота сгорания природного газа	2 420 410	84,7	2. С дымовыми газами на выходе из печи при 1040°C	1 375 400	48,2
			3. Теплота реакций при 0°C	580 800	20,3
			4. Потери в окружающую среду	83 740	2,9
<i>Итого</i>	2 855 840	100	<i>Итого</i>	2 855 840	100

**Расчет материального и теплового баланса конвертора  $\text{CH}_4$  II ступени.** Расчеты ведем на 100 м<sup>3</sup> сухого газа после трубчатой печи, что соответствует следующему объему природного газа, м<sup>3</sup>:

$$\text{ПГ} = \frac{\Gamma_2}{3,6406}, \quad (1.26)$$

где  $3,6406 = \frac{V}{100}$  – увеличение объема сухого газа в результате конверсии углеводородов в трубчатой печи;

$\Gamma_2$  – принятый объем сухого газа после трубчатой печи, м<sup>3</sup>.

$$\text{ПГ} = \frac{100}{3,6406} = 27,47 \text{ м}^3.$$

В линию подачи воздуха (в конвертор II ступени) для безопасности непрерывно добавляется водяной пар: 15 м<sup>3</sup> пара на 100 м<sup>3</sup> конвертируемого природного газа.



На  $100 \text{ м}^3$  сухого газа после трубчатой печи добавляется водяного пара,  $\text{м}^3$ ,

$$\Pi_{\text{д}} = \frac{\Pi_{\text{Г}} \cdot 15}{\Gamma_2} = \frac{27,47 \cdot 15}{100} = 4,12. \quad (1.27)$$

С учетом этого пара отношение пар : газ перед конвертором  $\text{CH}_4$  II степени составляет

$$X_2 = \frac{\Pi_2 + \Pi_{\text{д}}}{\Gamma_2} = \frac{71,79 + 4,12}{100} = 0,7591, \quad (1.28)$$

где  $\Pi_2$  – объем пара после трубчатой печи, приходящийся на  $100 \text{ м}^3$  конвертируемого природного газа  $((41,79 \cdot 100) / (100 - 41,79))$ ,  $\text{м}^3$ .

*Исходные данные.* На входе в конвертор температура парогазовой смеси  $815^\circ\text{C}$  (с учетом ее охлаждения в трубопроводе); температура воздуха –  $480^\circ\text{C}$ ; температура добавляемого пара –  $480^\circ\text{C}$ .

На выходе из конвертора: давление  $31,381 \cdot 10^5 - 32,362 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ;  $\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2} = 3,14$ ; содержание  $\text{CH}_4$  в сухом газе  $0,3\%$ ; температура равновесная –  $970^\circ\text{C}$ , фактическая –  $1000^\circ\text{C}$ .

Соотношение между содержанием  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  в конвертированном газе соответствует состоянию равновесия реакции (1.4) при  $1000^\circ\text{C}$ .

Обозначим (в  $\text{м}^3$ ):  $d$  – объем водяного пара, вступившего в реакцию с  $\text{CH}_4$ , минус количество водяного пара, образовавшегося при сгорании  $\text{H}_2$ ;  $y$  – расход воздуха.

Обозначения  $V, a, b, c$  – те же, что для трубчатой печи.

**Материальный баланс.** Составляем балансовые уравнения по элементам для парогазовой смеси на входе и выходе, учитывая данные табл. 1.3.

*Баланс по C:*

$$9,89 + 10,1 + 9 = a + b + 0,003V; \quad (1.29)$$

$$28,99 = a + b + 0,003V. \quad (1.30)$$

*Баланс по  $\text{H}_2$ :*

$$69,93 + 9 \cdot 2 + 75,91 = c + 0,003V \cdot 2 + (75,91 - d); \quad (1.31)$$

$$87,93 = c + 0,006V - d. \quad (1.32)$$

Баланс по  $O_2$ :

$$\begin{aligned} 9,89 + 0,5 \cdot 10,1 + 0,5 \cdot 75,91 + 0,21y &= \\ &= a + 0,5b + 0,5(75,91 - d); \end{aligned} \quad (1.33)$$

$$14,94 = a + 0,5b - 0,5d - 0,21y. \quad (1.34)$$

Объем сухого газа на выходе из конвертора:

$$V = a + b + c + 0,003V + 1,07 + 0,01 + 0,78y + 0,01y. \quad (1.35)$$

Соотношение водорода к азоту должно быть 3, на практике берем 3,14, т. е.

$$\frac{CO + H_2}{N_2} = \frac{b + c}{1,07 + 0,78y} = 3,14. \quad (1.36)$$

Уравнение равновесия реакции (1.4) при  $1000^\circ C$ :

$$K_4 = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]} = \frac{a \cdot c}{b \cdot (75,91 - d)} = 0,58. \quad (1.37)$$

Это значение соответствует табличному.

Вычитая уравнение (1.35) из уравнения (1.30), получаем

$$\begin{aligned} 28,99 = a + b + 0,003V - (a + b + c + 0,003V + 1,07 + \\ + 0,01 + 0,78y + 0,01y - V); \end{aligned} \quad (1.38)$$

$$V = 30,07 + c + 0,79y. \quad (1.39)$$

Определяем значение  $b$  из уравнения (1.36):

$$b = 3,3598 - c + 2,4492y. \quad (1.40)$$

Подставляем в уравнение (1.30) значения  $b$  из уравнения (1.40) и  $V$  из уравнения (1.39):

$$\begin{aligned} 28,99 = a + (3,3598 - c + 2,4492y) + \\ + 0,003 \cdot (30,07 + c + 0,79y); \end{aligned} \quad (1.41)$$

$$a = 25,54 + 0,997c - 2,45157y. \quad (1.42)$$

В уравнение (1.32) подставляем значение  $V$  из уравнения (1.39):

$$87,93 = c + 0,006 \cdot (30,07 + c + 0,79y) - d; \quad (1.43)$$

$$d = 1,006c + 0,00474y - 87,7496. \quad (1.44)$$

После подстановки найденных значений  $a$ ,  $b$  и  $d$  в уравнение (1.34) находим

$$14,94 = (25,54 + 0,997c - 2,45157y) + 0,5 \times \\ \times (3,3598 - c + 2,4492y) - \\ - 0,5 \cdot (1,006c + 0,00474y - 87,7496) - 0,21y; \quad (1.45)$$

$$y = 39,014 - 0,0041685c. \quad (1.46)$$

Аналогично, подставляя значения  $a$ ,  $b$ ,  $d$  и  $y$  в уравнение равновесия реакции (1.37), определяем  $c$ :

$$K_4 = \frac{(25,54 + 0,997c - 2,45157y) \cdot c}{(3,3598 - c + 2,4492y) \cdot (75,91 - (1,006c + 0,00474y - 87,7496))} = \\ = 0,58; \\ c = 80,219.$$

Далее подставляем  $c$  в уравнения (1.40), (1.42), (1.44), (1.46) и определяем объем всех компонентов конвертированного газа,  $\text{м}^3$ :

$$a = 10,689; b = 17,878;$$

$$d = -6,866; y = 38,681.$$

Отрицательное значение величины  $d$  означает, что объем водяного пара, образовавшегося при сжигании  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  воздуха, превышает расход пара на реакцию с  $\text{CH}_4$ .

Подстановка значений  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  в уравнение (1.37) дает величину  $K_4 = 0,579$  (табличное значение  $K_4$  при  $1000^\circ\text{C}$  равно 0,58), что подтверждает правильность решения всех уравнений.

Материальный баланс шахтного конвертора представлен в табл. 1.6.

Отношение пар : газ на выходе из конвертора  $\text{CH}_4$  II ступени:

$$X_3 = \frac{\Pi_3}{\Gamma_3}, \quad (1.47)$$

где  $\Pi_3$  – объем пара на выходе из конвектора  $\text{CH}_4$  II ступени,  $\text{м}^3$ ;

$\Gamma_3$  – объем газа на выходе из конвектора  $\text{CH}_4$  II ступени,  $\text{м}^3$ .

$$X_3 = \frac{82,776}{140,85} = 0,588.$$

Таблица 1.6

**Материальный баланс шахтного конвертора**

Компо- ненты	Приход			Расход					
	сухой газ			влажный газ			сухой газ		
	м <sup>3</sup>	об. %	кг	м <sup>3</sup>	об. %	кг	м <sup>3</sup>	об. %	кг
CO <sub>2</sub>	9,935	4,63	19,52	10,689	4,77	20,99	10,689	7,59	20,99
CO	10,097	4,71	12,62	17,878	7,98	22,35	17,878	12,69	22,35
H <sub>2</sub>	69,927	32,59	6,24	80,219	35,91	7,16	80,219	56,96	7,16
CH <sub>4</sub>	8,999	4,19	6,43	0,423	0,19	0,30	0,423	0,30	0,30
N <sub>2</sub>	31,243	14,56	39,05	31,241	13,96	39,05	31,241	22,18	39,05
Ar	0,356	0,17	0,64	0,400	0,18	0,71	0,400	0,28	0,71
H <sub>2</sub> O	75,91	35,37	60,99	82,776	37,01	66,52	–	–	–
O <sub>2</sub>	8,123	3,79	11,60	–	–	–	–	–	–
<i>Итого</i>	214,59	100	157,09	223,626	100	157,08	140,85	100	90,56

*Примечание.* 0,423 рассчитываем исходя из условия содержания CH<sub>4</sub> в сухом газе 0,3% на выходе из конвертора II ступени; 31,241 – по соотношению  $\frac{CO + H_2}{N_2} = 3,14$ ; 0,400 – содержание Ar, составляющее 1% от поступающего воздуха; объем водяного пара определяется с учетом образовавшегося при сжигании H<sub>2</sub> с O<sub>2</sub> воздуха  $82,766 = 75,91 + 6,866$ .

Степень конверсии CH<sub>4</sub> (по C<sub>1</sub> в углеводородах смешанного газа на входе в трубчатую печь), %:

$$\frac{105,47 - 0,423 \cdot 3,6406}{105,47} \cdot 100 = 98,54.$$

**Тепловой баланс.** Уравнение теплового баланса конвертора CH<sub>4</sub> II ступени имеет вид

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5,$$

где  $Q_1$  – тепло парогазовой смеси на входе, кДж;  
 $Q_2$  – тепловой эффект реакций при 0°C, кДж;  
 $Q_3$  – тепло воздуха на входе, кДж;  
 $Q_4$  – тепло парогазовой смеси на выходе, кДж;  
 $Q_5$  – потери тепла в окружающую среду, кДж.

Приход тепла, кДж:

$$Q_1 = 100 \cdot 1,5135 \cdot 815 + 71,79 \cdot 1,646 \cdot 815 + \\ + 4,12 \cdot 1,5847 \cdot 480 = 224\,240,$$

где 100 – объем сухого газа, поступающего в конвертор после трубчатой печи,  $\text{м}^3$ ;

1,5135 – средняя теплоемкость сухого газа от 0 до  $815^\circ\text{C}$ ,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ ;

71,79 – количество водяного пара, поступающего в конвертор с газом после трубчатой печи,  $\text{м}^3$ ;

1,6467 и 1,5847 – средняя теплоемкость водяного пара от 0 до  $815^\circ\text{C}$  и от 0 до  $480^\circ\text{C}$  соответственно,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ ;

4,12 – количество водяного пара, добавляемого в конвертор,  $\text{м}^3$ .

Тепловой эффект реакций определяем из разности, кДж,

$$Q_2 = \sum Q_{\text{к}} - \sum Q_{\text{н}} = 10,689 \cdot 17\,547 + 17,878 \cdot 4932 + \\ + 0,423 \cdot 3295 + 82,776 \cdot 10\,789 - 9,89 \cdot 17\,547 - \\ - 10,1 \cdot 4932 - 9 \cdot 3295 - 75,91 \cdot 10\,789 = 98\,430;$$

$$Q_3 = 38,681 \cdot 1,3398 \cdot 480 = 24\,830,$$

где 38,681 – объем воздуха, поступившего в конвертор ( $\gamma$ ),  $\text{м}^3$ ;

1,3398 – средняя теплоемкость воздуха от 0 до  $480^\circ\text{C}$ ,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ ;

480 – температура,  $^\circ\text{C}$ .

Всего приход тепла составляет, кДж,

$$Q_{\text{прих}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 224\,240 + 98\,430 + 24\,830 = 347\,500.$$

Потери тепла в окружающую среду  $Q_5$  принимаем равными 5% от всего прихода тепла, кДж:

$$Q_5 = 347\,500 \cdot 0,05 = 17\,375.$$

Тепло парогазовой смеси на выходе следующее:

$$Q_4 = Q_1 + Q_2 + Q_3 - Q_5,$$

$$Q_4 = 224\,240 + 98\,430 + 24\,830 - 17\,375 = 330\,125.$$

Следовательно, находим температуру на выходе парогазовой смеси,  $^\circ\text{C}$ :

$$T = \frac{330\,125}{223,626 \cdot 1,535} = 961,72,$$

где 223,626 – объем влажной парогазовой смеси на выходе,  $\text{м}^3$ ;

1,535 – средняя теплоемкость парогазовой смеси от 0 до  $1000^\circ\text{C}$ ,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ .

Всего расход тепла будет, кДж,

$$330\,125 + 17\,375 = 347\,500.$$

Таблица 1.7

**Тепловой баланс конвертора  $\text{CН}_4$  II ступени**

Приход тепла	Количество		Расход тепла	Количество	
	кДж	%		кДж	%
1. С парогазовой смесью после трубчатой печи при $815^\circ\text{C}$	224 240	64,54	1. С парогазовой смесью при $961,72^\circ\text{C}$	330 125	95
2. С воздухом при $480^\circ\text{C}$	24 830	7,14	2. Потери в окружающую среду	17 375	5
3. Теплота реакций при $0^\circ\text{C}$	98 430	28,32			
<i>Итого</i>	347 500	100	<i>Итого</i>	347 500	100

**Расчет материального и теплового балансов конвертора  $\text{CO}$  I ступени.** Исходные данные. Температура парогазовой смеси на выходе  $440^\circ\text{C}$ ; степень достижения равновесия 0,9; отношение пар : газ на входе 0,588; давление газа на выходе –  $27,459 \cdot 10^5$  Па. Расчеты ведем на  $100 \text{ м}^3$  сухого газа, поступающего в конвертор  $\text{CO}$  I ступени.

**Материальный баланс.** Обозначим через  $x$  количество прореагировавшего  $\text{CO}$  при достижении равновесия,  $\text{м}^3$ .

Константу равновесия реакции (1.4) при температуре  $440^\circ\text{C}$ , равную 8,2, можно записать следующим образом:

$$K_4 = \frac{(7,59 + x) \cdot (56,96 + x)}{(12,69 - x) \cdot (58,8 - x)} = 8,2,$$

$$K_4 = \frac{432,32 + x^2 + 64,55x}{746,17 + x^2 - 71,49x} = 8,2,$$

$$432,32 + x^2 + 64,55x = 6118,59 + 8,2x^2 - 586,22x,$$

$$7,2x^2 - 650,77x + 5686,27 = 0,$$

$$x = 9,81 \text{ м}^3,$$

где 7,59 – объем  $\text{CO}_2$ , выходящий из конвертора  $\text{CH}_4$  II ступени, в пересчете на  $100 \text{ м}^3$  сухого газа,  $\text{м}^3$ ;

56,96 – объем  $\text{H}_2$ , выходящий из конвертора  $\text{CH}_4$  II ступени, в пересчете на  $100 \text{ м}^3$  сухого газа,  $\text{м}^3$ ;

12,69 – объем  $\text{CO}$ , выходящий из конвертора  $\text{CH}_4$  II ступени, в пересчете на  $100 \text{ м}^3$  сухого газа,  $\text{м}^3$ ;

58,8 – объем  $\text{H}_2\text{O}$ , выходящий из конвертора  $\text{CH}_4$  II ступени, в пересчете на  $100 \text{ м}^3$  сухого газа,  $\text{м}^3$ .

Фактически прореагировало  $\text{CO}$ ,  $\text{м}^3$ ,

$$x_{\text{факт}} = 9,81 \cdot 0,9 = 8,83.$$

Материальный баланс конвертора  $\text{CO}$  I ступени представлен в табл. 1.8.

Таблица 1.8

**Материальный баланс конвертора  $\text{CO}$  I ступени**

Компо- ненты	Приход			Расход					
	сухой газ			влажный газ			сухой газ		
	$\text{м}^3$	об. %	кг	$\text{м}^3$	об. %	кг	$\text{м}^3$	об. %	кг
$\text{CO}_2$	7,59	4,78	14,91	16,42	10,34	32,25	16,42	15,09	32,25
$\text{CO}$	12,69	7,99	15,86	3,86	2,43	4,83	3,86	3,55	4,83
$\text{H}_2$	56,96	35,87	5,09	65,79	41,43	5,87	65,79	60,45	5,87
$\text{CH}_4$	0,30	0,19	0,21	0,30	0,19	0,21	0,30	0,27	0,21
$\text{N}_2$	22,18	13,97	27,73	22,18	13,97	27,72	22,18	20,38	27,72
$\text{Ar}$	0,28	0,18	0,5	0,28	0,17	0,50	0,28	0,26	0,50
$\text{H}_2\text{O}$	58,80	37,03	47,25	49,97	31,47	40,15	–	–	–
<i>Итого</i>	158,8	100	111,55	158,80	100	111,53	108,83	100	71,38

Отношение пар : газ после конвертора  $\text{CO}$  I ступени равно

$$X_4 = \frac{\Pi_4}{\Gamma_4}, \quad (1.48)$$

где  $\Pi_4$  – объем пара на выходе из конвертора  $\text{CO}$  I ступени,  $\text{м}^3$ ;

$\Gamma_4$  – объем газа на выходе из конвертора  $\text{CO}$  I ступени,  $\text{м}^3$ .

$$X_4 = \frac{49,97}{108,83} = 0,459.$$

**Тепловой баланс.** Уравнение теплового баланса конвертора СО I ступени следующее:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4,$$

где  $Q_1$  – тепло парогазовой смеси на входе, кДж;

$Q_2$  – тепловой эффект реакции, кДж;

$Q_3$  – тепло парогазовой смеси на выходе, кДж;

$Q_4$  – потери тепла в окружающую среду, кДж.

Обозначим температуру парогазовой смеси на входе через  $t_{\text{вх}}$ .

Тогда, учитывая данные табл. 1.8, можно записать:

$$Q_1 = (100 \cdot 1,3574 + 58,8 \cdot 1,5608)t_{\text{вх}} = 227,5t_{\text{вх}} \text{ (кДж)},$$

где 1,3574 – предполагаемая теплоемкость газа при температуре  $t_{\text{вх}}$ , кДж/(м<sup>3</sup>·°С);

58,8 – объем водяного пара, поступающего в конвертор, м<sup>3</sup>;

1,5608 – предполагаемая теплоемкость водяного пара при температуре  $t_{\text{вх}}$ , кДж/(м<sup>3</sup>·°С).

$$Q_2 = \frac{8,83 \cdot 41\,000}{22,4} = 16\,170 \text{ (кДж)};$$

$$Q_3 = (108,83 \cdot 1,4076 + 49,97 \cdot 1,5770) \cdot 440 = 102\,030 \text{ (кДж)},$$

где 108,83 – объем сухого газа после конвертора СО I ступени, м<sup>3</sup>;

1,4076 – средняя теплоемкость сухого газа от 0 до 440°С, кДж/(м<sup>3</sup>·°С);

49,97 – количество водяного пара, м<sup>3</sup>;

1,5776 – средняя теплоемкость водяного пара от 0 до 440°С, кДж/(м<sup>3</sup>·°С);

440 – температура газа на выходе из конвертора, °С.

$Q_4$  принимаем равным 500 кДж на 100 м<sup>3</sup> сухого газа, поступающего в конвертор СО I ступени.

Уравнение теплового баланса будет

$$227,5t_{\text{вх}} + 16\,170 = 102\,030 + 500,$$

откуда

$$t_{\text{вх}} = 380^\circ\text{С}.$$

**Расчет материального и теплового балансов конвертора СО II ступени. Исходные данные.** Температура парогазовой смеси на выходе 250°С; степень достижения равновесия – 0,93; отношение пар : газ на входе равно 0,459; давление газа на выходе –  $25,497 \cdot 10^5$  Па. Расчет ведем на 100 м<sup>3</sup> сухого газа, поступающего



в конвертор  $\text{CO}$  I ступени, т. е. на  $108,83 \text{ м}^3$  сухого газа, образовавшегося после конвертора  $\text{CO}$  I ступени.

**Материальный баланс.** Обозначим через  $x$  количество прореагировавшего  $\text{CO}$  при достижении равновесия,  $\text{м}^3$ .

Константу равновесия реакции (1.4), равную при  $250^\circ\text{C}$  96, можно записать так:

$$K_4 = \frac{(16,42 + x) \cdot (65,79 + x)}{(3,86 - x) \cdot (49,97 - x)} = 96,$$

$$K_4 = \frac{1080,27 + x^2 + 82,21x}{192,88 + x^2 - 53,83x} = 96,$$

$$1080,27 + x^2 + 82,21x = 18516,48 + 96x^2 - 5167,68x,$$

$$95x^2 - 5249,89x + 17436,21 = 0,$$

$$x = 3,55,$$

где  $16,42$  – объем  $\text{CO}_2$ , выходящий из конвертора  $\text{CO}$  I ступени,  $\text{м}^3$ ;

$65,79$  – объем  $\text{H}_2$ , выходящий из конвертора  $\text{CO}$  I ступени,  $\text{м}^3$ ;

$3,86$  – объем  $\text{CO}$ , выходящий из конвертора  $\text{CO}$  I ступени,  $\text{м}^3$ ;

$49,97$  – объем  $\text{H}_2\text{O}$ , выходящий из конвертора  $\text{CO}$  I ступени,  $\text{м}^3$ .

Фактически прореагировало  $\text{CO}$ ,  $\text{м}^3$ :

$$x_{\text{факт}} = 3,55 \cdot 0,93 = 3,30.$$

Материальный баланс конвертора  $\text{CO}$  II ступени представлен в табл. 1.9.

Таблица 1.9

**Материальный баланс конвертора  $\text{CO}$  II ступени**

Компо- ненты	Приход			Расход					
	сухой газ			влажный газ			сухой газ		
	$\text{м}^3$	об. %	кг	$\text{м}^3$	об. %	кг	$\text{м}^3$	об. %	кг
$\text{CO}_2$	16,42	10,34	32,25	19,72	12,42	38,74	19,72	17,58	38,74
$\text{CO}$	3,86	2,43	4,83	0,56	0,35	0,70	0,56	0,50	0,70
$\text{H}_2$	65,79	41,43	5,87	69,09	43,51	6,17	69,09	61,61	6,17
$\text{CH}_4$	0,30	0,19	0,21	0,30	0,19	0,21	0,30	0,27	0,21
$\text{N}_2$	22,18	13,97	27,72	22,18	13,96	27,73	22,18	19,78	27,73
$\text{Ar}$	0,28	0,17	0,50	0,28	0,18	0,50	0,28	0,26	0,50
$\text{H}_2\text{O}$	49,97	31,47	40,15	46,67	29,39	37,50	–	–	–
<i>Итого</i>	158,8	100	111,53	158,80	100	111,55	112,13	100	74,05

Отношение пар : газ после конвертора СО II ступени равно

$$X_5 = \frac{\Pi_5}{\Gamma_5}, \quad (1.49)$$

где  $\Pi_5$  – объем пара на выходе из конвертора СО II ступени,  $\text{м}^3$ ;

$\Gamma_5$  – объем газа на выходе из конвертора СО II ступени,  $\text{м}^3$ .

$$X_5 = \frac{46,67}{112,13} = 0,416.$$

**Тепловой баланс.** Уравнение теплового баланса для конвертора СО II ступени будет

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4,$$

где обозначения  $Q_1$ – $Q_4$  те же, что и для конвертора СО I ступени.

Учитывая данные табл. 1.8, можно записать:

$$Q_1 = (108,83 \cdot 1,3787 + 49,97 \cdot 1,5280)t_{\text{вх}} = 226,4t_{\text{вх}} \text{ (кДж)},$$

где 108,83 – объем газа, поступающего в конвертор,  $\text{м}^3$ ;

1,3787 – предполагаемая теплоемкость газа при температуре  $t_{\text{вх}}$ ,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ ;

49,97 – объем водяного пара, поступающего в конвертор,  $\text{м}^3$ ;

1,5280 – предполагаемая теплоемкость водяного пара при  $t_{\text{вх}}$ ,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ ;

$t_{\text{вх}}$  – температура парогазовой смеси на входе,  $^\circ\text{C}$ .

$$Q_2 = \frac{3,3 \cdot 41\,000}{22,4} = 6046 \text{ (кДж)};$$

$$Q_3 = (112,13 \cdot 1,3796 + 46,67 \cdot 1,5324) \cdot 250 = 56\,550 \text{ (кДж)},$$

где 112,13 – объем сухого газа после конвертора СО II ступени,  $\text{м}^3$ ;

1,3796 – средняя теплоемкость сухого газа от 0 до  $250^\circ\text{C}$ ,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ ;

46,67 – объем водяного пара после конвертора СО II ступени,  $\text{м}^3$ ;

1,5324 – средняя теплоемкость водяного пара от 0 до  $250^\circ\text{C}$ ,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ ;

250 – температура на выходе из конвертора,  $^\circ\text{C}$ .

$Q_4$  принимаем равным 420 кДж.

Тогда уравнение теплового баланса можно записать так:

$$226,4t_{\text{вх}} + 6046 = 56\,550 + 420,$$

откуда

$$t_{\text{вх}} = 225^\circ\text{C}.$$

В табл. 1.10 приведен сводный газовый баланс по стадиям конверсии  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  на  $100 \text{ м}^3$  природного газа и на  $1 \text{ т NH}_3$ . Теоретический расход  $\text{H}_2$  на  $1 \text{ т NH}_3$  равен  $1980 \text{ м}^3$ . Учитывая, что в дальнейших стадиях подготовки азотоводородной смеси и в процессе синтеза  $\text{NH}_3$  при принятой технологической схеме производства теряется около  $13\%$   $\text{H}_2$ , расход  $\text{H}_2$  на  $1 \text{ т NH}_3$  принят равным,  $\text{м}^3$ ,

$$Q(\text{H}_2) = 1980 \cdot 1,13 = 2240,$$

считая на  $\text{H}_2$ , содержащийся в газе после конверсии  $\text{CO}$  II ступени.

Из табл. 1.10 видно, что из  $100 \text{ м}^3$  природного газа, идущего на технологический процесс, после конверсии  $\text{CO}$  II ступени получается  $354,28 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ . Отсюда расход природного газа на технологический процесс для получения  $1 \text{ т NH}_3$  будет,  $\text{м}^3$ ,

$$Q_{\text{T}}(\text{ПГ}) = \frac{Q(\text{H}_2) \cdot V_{\text{T}}(\text{ПГ})}{V_{\text{конв2}}(\text{H}_2)} = \frac{2240 \cdot 100}{354,28} = 632,3,$$

где  $Q(\text{H}_2)$  – расход  $\text{H}_2$  на производство  $1 \text{ т NH}_3$ ,  $\text{м}^3$ ;

$V_{\text{конв2}}(\text{H}_2)$  – объем  $\text{H}_2$ , получаемого после конверсии  $\text{CO}$  II ступени,  $\text{м}^3$ ;

$V_{\text{T}}(\text{ПГ})$  – объем природного газа, идущего на технологический процесс,  $\text{м}^3$ .

На обогрев трубчатой печи в расчете на  $1 \text{ т NH}_3$  необходимо сжигать природного газа,  $\text{м}^3$ ,

$$Q_0(\text{ПГ}) = \frac{Q_{\text{T}}(\text{ПГ}) \cdot V_0(\text{ПГ})}{V_{\text{T}}(\text{ПГ})} = \frac{632,3 \cdot 65,1}{100} = 411,6,$$

где  $V_0(\text{ПГ})$  – объем природного газа, идущего на обогрев печи,  $\text{м}^3$ .

Суммарный расход природного газа на  $1 \text{ т NH}_3$  следующий,  $\text{м}^3$ :

$$V_{\text{сум}} = 632,3 + 411,6 = 1043,9.$$

**Расчет основных аппаратов.** Производительность одного агрегата принимаем равной  $1500 \text{ т NH}_3$  в сутки. Расход природного газа на технологический процесс будет,  $\text{м}^3/\text{сут}$ ,

$$\begin{aligned} Q_{\text{тч}} &= Q_{\text{T}}(\text{ПГ}) \cdot \Pi_{\text{ар}} = 632,3 \cdot 1500 = \\ &= 948\,450 \text{ (или } 39\,500 \text{ м}^2/\text{ч}), \end{aligned}$$

где  $\Pi_{\text{ар}}$  – производительность одного агрегата,  $\text{м}^3/\text{в сут}$ .

Таблица 1.10  
**Газовый баланс при двухстадийной конверсии природного газа  
 под давлением 39,227 · 10<sup>5</sup> Па**

Компоненты	Природный газ, м <sup>3</sup>		Смешанный газ на входе в трубчатую печь		Газ после трубчатой печи		Газ после конверсии CH <sub>4</sub> II ступени		Газ после конверсии CO I ступени		Газ после конверсии CO II ступени	
	на технологический процесс	на обогрев трубчатой печи	м <sup>3</sup>	об. %	м <sup>3</sup>	об. %	м <sup>3</sup>	об. %	м <sup>3</sup>	об. %	м <sup>3</sup>	об. %
CO <sub>2</sub>	0,08	0,05	0,08	0,07	36,026	9,89	38,914	7,59	84,198	15,09	101,120	17,58
CO	—	—	—	—	36,760	10,10	65,087	12,69	19,793	3,55	2,872	0,50
H <sub>2</sub>	—	—	7,12	6,74	254,57	69,93	292,015	56,96	337,357	60,45	354,278	61,61
CH <sub>4</sub>	93,70	61,19	93,80	85,27	32,764	9,00	1,540	0,30	1,538	0,27	1,538	0,27
N <sub>2</sub>	1,45	0,95	3,90	3,56	3,904	1,07	113,736	22,18	113,734	20,38	113,734	19,78
Ar	—	—	0,03	0,03	0,030	0,01	1,456	0,28	1,436	0,26	1,436	0,26
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,20	2,09	3,20	2,90	—	—	—	—	—	—	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,14	0,74	1,14	1,04	—	—	—	—	—	—	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,32	0,21	0,32	0,29	—	—	—	—	—	—	—	—
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,09	0,06	0,09	0,08	—	—	—	—	—	—	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,02	0,01	0,02	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Итого</i>	100	65,1	110	100	364,06	100	512,778	100	558,056	100	574,978	100
На 1 т NH <sub>3</sub>	632,3	411,6	695,5	—	2301,9	—	3242,3	—	3528,6	—	3635,6	—

**Стадия сероочистки.** Для I ступени сероочистки (в случае необходимости) – поглотитель на основе  $\text{ZnO}$  (ГИАП-10); рабочая температура  $380\text{--}400^\circ\text{C}$ ; сероемкость – 15% массы поглотителя; объемная скорость –  $850 \text{ ч}^{-1}$  (по природному газу). Тогда необходимый объем поглотителя,  $\text{м}^3$ ,

$$V_{\text{погл}} = \frac{Q_{\text{гч}}}{W} = \frac{39\,500}{850} \cong 47,$$

где  $W$  – объемная скорость,  $\text{ч}^{-1}$ .

Сероочистной аппарат полочного типа, внутренний диаметр – 3,2 м, общая высота слоя поглотителя – 5,8 м.

При содержании сернистых соединений в природном газе не более  $20 \text{ мг/м}^3$  (в расчете на серу) срок службы поглотителя около двух лет.

Во II ступени очистки проводят гидрирование устойчивых органических соединений  $\text{S}$  до  $\text{H}_2\text{S}$  на кобальтмолибденовом катализаторе при  $350^\circ\text{C}$ . Принимаем объемную скорость  $1300 \text{ ч}^{-1}$ .

Необходимый объем катализатора,  $\text{м}^3$ ,

$$V_{\text{кат}} = \frac{Q_{\text{гч}}}{W} = \frac{39\,500}{1300} \cong 30.$$

При внутреннем диаметре аппарата полочного типа 3,2 м высота слоя катализатора, м,

$$H_{\text{кат}} = \frac{V_{\text{кат}} \cdot 4}{\pi \cdot d_{\text{вн}}^2} = \frac{30 \cdot 4}{3,14 \cdot 3,2^2} = 3,7,$$

где  $d_{\text{вн}}$  – внутренний диаметр аппарата, м.

Для поглощения образовавшегося  $\text{H}_2\text{S}$  устанавливается третий аппарат полочного типа внутренним диаметром 3,2 м, заполненный поглотителем на основе  $\text{ZnO}$  (ГИАП-10-2). Рабочая температура  $320^\circ\text{C}$ .

При объемной скорости  $1000 \text{ ч}^{-1}$  необходимый объем поглотителя следующий,  $\text{м}^3$ :

$$V_{\text{пог}} = \frac{Q_{\text{гч}}}{W} = \frac{39\,500}{1300} \cong 39,5.$$

Общая высота слоя поглотителя будет, м,

$$H_{\text{пог}} = \frac{V_{\text{пог}} \cdot 4}{\pi \cdot d_{\text{вн}}^2} = \frac{39,5 \cdot 4}{3,14 \cdot 3,2^2} \cong 5.$$

**Стадия конверсии  $\text{CH}_4$  I ступени (трубчатая печь).** Количество тепла, передаваемого через стенки реакционных труб, на основании теплового баланса трубчатой печи (см. табл. 1.5) составит, кДж/ч,

$$Q_{\text{тр}} = (815\,900 + 580\,800 - 435\,430) \cdot 395 = 379,7 \cdot 10^6.$$

Принимаем температуру стенок реакционных труб  $950^\circ\text{C}$ , а тепловое напряжение в расчете на внутреннюю поверхность труб  $314 \cdot 10^3$  кДж/( $\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ).

Тогда необходимая внутренняя поверхность нагрева реакционных труб составит, м,

$$S_{\text{вн}} = \frac{Q_{\text{р.тр}}}{\varphi} = \frac{379,7 \cdot 10^7}{314 \cdot 10^3} = 1209,2,$$

где  $\varphi$  – тепловое напряжение в расчете на внутреннюю поверхность труб, кДж/( $\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ).

Принимаем реакционные трубы внутренним диаметром  $d_{\text{вн}} = 71$  мм, наружным диаметром  $d_{\text{н}} = 114$  мм (толщина стенки труб  $h_{\text{ст}} = 21,5$  мм и длиной облучаемой части  $l_0 = 9,7$  м).

Необходимое количество реакционных труб, шт., составит

$$n = \frac{S_{\text{вн}}}{\pi \cdot d_{\text{вн}} \cdot l_0} = \frac{1209,2}{3,14 \cdot 0,071 \cdot 9,7} = 560.$$

Материал труб – жаропрочная сталь типа Х25Н20С2. Принимаем трубчатую печь из четырех реакционных камер по 140 труб к каждой камере.

Общий объем никелевого катализатора в трубах,  $\text{м}^3$ ,

$$V_{\text{кат}} = \frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{вн}}^2 \cdot l_0 \cdot n = 0,785 \cdot 0,071^2 \cdot 9,7 \cdot 560 = 21,5.$$

Объемная скорость в расчете на природный газ при  $0^\circ\text{C}$  и  $0,1$  МПа,  $\text{ч}^{-1}$ ,

$$W = \frac{Q_{\text{тч}}}{h_{\text{ст}}} = \frac{39\,500}{21,5} = 1800.$$

Расход природного газа на обогрев трубчатой печи,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ,

$$Q_{\text{ог}} = 65,1 \cdot 395 = 25714,5.$$

**Стадия конверсии  $\text{CH}_4$  II ступени (шахтный конвертор).**

В верхней части конвертора шахтного типа расположен смеситель воздуха и парогазовой смеси. Воздух поступает по 12 трубкам, парогазовая смесь – двумя тангенциальными вводами. Горение газа с воздухом происходит в верхнем свободном объеме конвертора над катализатором.

Расход  $\text{O}_2$ , вводимого с воздухом,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ,

$$Q(\text{O}_2) = 38,681 \cdot 3,6406 \cdot 395 \cdot 0,21 = 11\,681,2,$$

где 38,681 – расход воздуха ( $\gamma$ ) из материального баланса шахтного конвертора,  $\text{м}^3$ ;

3,6406 – увеличение объема сухого газа в результате конверсии углеводородов в трубчатой печи.

Количество тепла, выделяющегося при взаимодействии  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  по реакции



равно,  $\text{кДж}/\text{ч}$ ,

$$Q_{\text{реак}} = 11681,2 \cdot 2 \cdot 10\,790 = 252 \cdot 10^6.$$

Тепловое напряжение незаполненного объема над катализатором принимаем равным  $10,5 \cdot 10^6 \text{ кДж}/\text{м}^3$ . Тогда свободный объем в верхней конической части конвертора составит,  $\text{м}^3$ ,

$$V_{\text{св}} = \frac{Q_{\text{реак}}}{\varphi_{\text{н.о}}} = \frac{252}{10,5} = 24,$$

где  $\varphi_{\text{н.о}}$  – тепловое напряжение незаполненного объема над катализатором,  $\text{кДж}/\text{м}^3$ .

Для каталитической зоны конвертора принимаем объемную скорость  $3300 \text{ ч}^{-1}$  по сухому газу после трубчатой печи.

Необходимый объем никелевого катализатора,  $\text{м}^3$ ,

$$V_{\text{кат}} = \frac{V_{\text{сух. газа}} \cdot 395}{W} = \frac{364,06 \cdot 395}{3300} = 43,6,$$

где  $V_{\text{сух. газа}}$  – объем сухого газа на выходе из трубчатой печи,  $\text{м}^3$ .

При внутреннем диаметре реакционной зоны конвертора 3,8 м высота слоя катализатора составит, м,

$$H_{\text{кат}} = \frac{V_{\text{кат}} \cdot 4}{\pi \cdot d_{\text{вн}}^2} = \frac{43,6 \cdot 4}{3,14 \cdot 3,8^2} = 3,8.$$

Конвертор изнутри футерован огнеупорным кирпичом. Для безопасности наружный корпус конвертора защищен водяной рубашкой. Давление на выходе из конвертора  $32,362 \cdot 10^5$  Па.

**Котел-утилизатор.** В качестве примера приводим расчет котла-утилизатора на конвертированном газе после конвертора  $\text{CH}_4$  второй ступени. Котел предназначен для охлаждения конвертированного газа от  $1000$  до  $380^\circ\text{C}$  с получением водяного пара следующих параметров:  $P = 103,46 \cdot 10^5$  Па,  $t = 314^\circ\text{C}$ .

Количество сухого газа, выходящего из конвертора  $\text{CH}_4$  II ступени, на  $100 \text{ м}^3$  природного газа составляет  $512,778 \text{ м}^3$  (см. табл. 1.10). Отношение пар : газ равно  $0,588$ .

Уравнение теплового баланса с учетом  $1\%$  потерь тепла в окружающую среду в расчете на  $100 \text{ м}^3$  природного газа

$$0,99 \cdot (Q_1 - Q_2) = g \cdot (Q_3 - Q_4),$$

где  $Q_1$  и  $Q_2$  – тепло парогазовой смеси соответственно на входе и выходе из котла, кДж;

$g$  – количество образующегося пара, кг;

$Q_3$  – энтальпия пара (при  $P = 103,46 \cdot 10^5$  Па,  $t = 314^\circ\text{C}$  равна  $2716,8$  кДж/кг);

$Q_4$  – энтальпия питательной воды (при  $P = 117,68 \cdot 10^5$  Па,  $t = 299,4^\circ\text{C}$  равна  $1253,5$  кДж/кг).

Учитывая данные табл. 1.10, определяем, кДж,

$$Q_1 = (512,778 \cdot 1,5353 + 512,778 \cdot 0,588 \cdot 1,6328) \cdot 1000 = \\ = 127,96 \cdot 10^4;$$

$$Q_2 = (512,778 \cdot 1,3574 + 512,778 \cdot 0,588 \cdot 1,5608) \times \\ \times 380 = 486\,210,$$

где  $1,5353$  – средняя теплоемкость парогазовой смеси от  $0$  до  $1000^\circ\text{C}$ , кДж/( $\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ );

$1,6328$ ,  $1,3574$  – средние теплоемкости водяного пара от  $0$  до  $1000^\circ\text{C}$  и от  $0$  до  $380^\circ\text{C}$ , кДж/( $\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ );

$1,5608$  – средняя теплоемкость сухого газа от  $0$  до  $380^\circ\text{C}$ , кДж/( $\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ ).

Количество передаваемого тепла с учетом  $1\%$  потерь, кДж,

$$Q_{\text{перед}} = 0,99 \cdot (127,96 \cdot 10^4 - 48,62 \cdot 10^4) = \\ = 78,5 \cdot 10^4.$$



Количество пара, снимаемого с котла-утилизатора, в расчете на  $100 \text{ м}^3$  природного газа, кг, будет

$$g = \frac{Q_{\text{перед}}}{Q_3 - Q_4} = \frac{78,5 \cdot 10^4}{2716,8 - 1253,5} = 545,7.$$

При производительности агрегата по природному газу  $39\,500 \text{ м}^3/\text{ч}$  тепловая нагрузка котла-утилизатора ( $Q$ ), кДж/ч, и общий объем пара  $G$ , т/ч, составят

$$Q = 78,5 \cdot 10^4 \cdot 395 = 315,5 \cdot 10^6;$$

$$G = 545,7 \cdot 395 = 215\,550 \text{ (кг/ч)} = 215,5.$$

**Стадия конверсии  $\text{CO}$  I ступени (СТК).** Загружен средне-температурным железохромовым катализатором. Объемную скорость по сухому газу, поступающему в конвертор  $\text{CO}$ , принимаем равной  $2000 \text{ ч}^{-1}$ .

Тогда необходимый объем катализатора составит,  $\text{м}^3$ ,

$$V_{\text{кат}} = \frac{V_{\text{конв 1}} \cdot 395}{W} = \frac{512,778 \cdot 395}{2000} = 101,3,$$

где  $V_{\text{конв 1}}$  – объем сухого газа, выходящего из конвертора  $\text{CH}_4$  II ступени, на  $100 \text{ м}^3$  природного газа,  $\text{м}^3$ .

При внутреннем диаметре конвертора полочного типа  $3,8 \text{ м}$  (толщина стенки корпуса  $90 \text{ мм}$ ) высота слоя составит  $8,8 \text{ м}$ . Катализатор располагается в двух корзинах, высота слоя в каждой из которых  $4,4 \text{ м}$ . Конвертор  $\text{CO}$  может быть и радиального типа.

**Стадия конверсии  $\text{CO}$  II ступени (НТК).** Загружен низкотемпературным цинкхроммедным катализатором. При объемной скорости  $2800 \text{ ч}^{-1}$  по сухому газу, поступающему в конвертор  $\text{CO}$  II ступени, необходимый объем катализатора составит,  $\text{м}^3$ ,

$$V_{\text{кат}} = \frac{V_{\text{конв 2}} \cdot 395}{W} = \frac{558,056 \cdot 395}{2800} = 78,7,$$

где  $V_{\text{конв 2}}$  – объем сухого газа после конвертора  $\text{CO}$  I ступени из  $100 \text{ м}^3$  природного газа (см. табл. 1.10).

При внутреннем диаметре конвертора полочного типа  $3,8 \text{ м}$  (толщина стенки корпуса  $60 \text{ мм}$ ) общая высота слоя катализатора составит  $7 \text{ м}$ . Катализатор загружается в две корзины с высотой слоя в каждой  $3,5 \text{ м}$ . Конвертор может быть и радиальной конструкции. Давление газа после конвертора  $\text{CO}$  II ступени  $25,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

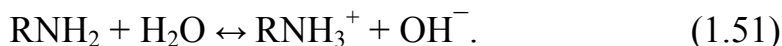
## 1.2. Расчет установки по очистке конвертированного газа от CO<sub>2</sub>

Газовые смеси очищают от CO<sub>2</sub> методами физической абсорбции и хемосорбции. При физической абсорбции в качестве абсорбентов используют воду, метиловый спирт, пропиленкарбонат, т. е. вещества, в которых взаимодействие молекул CO<sub>2</sub> в растворе обусловлено силами Ван-дер-Ваальса. При хемосорбции используют в качестве абсорбентов этаноламина, аммиак, щелочь, поташ, т. е. вещества, реагирующие с CO<sub>2</sub>.

Выбор метода очистки газовых смесей от CO<sub>2</sub> определяется содержанием CO<sub>2</sub> и дальнейшими стадиями их переработки. Так, промывка газов конверсии углеводородов от остаточных количеств CO жидким N<sub>2</sub> хорошо сочетается с очисткой исходных смесей от CO<sub>2</sub> метиловым спиртом при пониженных температурах. Для коксового газа, содержащего 2% CO<sub>2</sub>, при селективной очистке целесообразно применять аммиачную воду. Водные растворы моноэтаноламина широко используют для очистки от CO<sub>2</sub> под давлением и без давления газов конверсии углеводородов. Тонкая очистка (до 2–5 см<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> на 1 см<sup>3</sup> газа) газовых смесей, подвергаемых низкотемпературному разделению, осуществляется 8–10%-ным раствором едкого натра.

В каждом отдельном случае выбор абсорбента должен быть обоснован технико-экономическим расчетом.

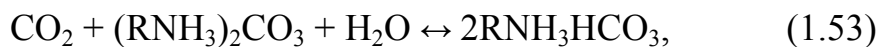
**Стадия этаноламиновой очистки.** Очистка газа от CO<sub>2</sub> этаноламинами – типичный процесс хемосорбции. С водой этаноламинами смешиваются в любых отношениях. Для очистки газовых смесей CO<sub>2</sub> в промышленности преимущественно применяется водный раствор моноэтаноламина (МЭА) и метилдиэтаноламина (МДЭА) с концентрацией 10–30 вес.%. В водном растворе МЭА устанавливается равновесие:



В результате взаимодействия CO<sub>2</sub> и МЭА возможно образование как карбоната



так и бикарбоната моноэтаноламмония:



где R – группа OHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.

Однако признано, что при небольших степенях карбонизации CO<sub>2</sub> реагирует с водным раствором МЭА главным образом с образованием замещенной карбаминовой кислоты



которая почти полностью диссоциирует в растворе



и образует карбамат моноэтаноламмония:



Из приведенных выше реакций следует, что на 1 моль CO<sub>2</sub> расходуется 2 моля МЭА:



т. е. стехиометрический коэффициент равен 2.

С увеличением содержания МЭА плотность водного раствора растет и достигает максимального значения при 60%-ной концентрации. Значительное влияние на плотность раствора оказывает степень его карбонизации.

На рис. 1.2–1.5 представлены необходимые для расчета процесса зависимости плотности, вязкости, поверхностного натяжения и теплопроводности водных растворов МЭА от температуры.

При абсорбции CO<sub>2</sub> часть МЭА расходуется на побочные процессы, причем образующиеся продукты не регенерируются, они засоряют аппаратуру и способствуют коррозии.

Потери МЭА вызывают примеси O<sub>2</sub> в технологических газах, которые в конечной стадии приводят к образованию щавелевой кислоты. Возможно также образование комплексов железа с МЭА хелатного типа.

Установлено, что скорости химической деградации МЭА и коррозии зависят от концентраций примесей, содержание которых следует снижать, подвергая часть регенерированного раствора специальной разгонке. Рост агрессивности растворов МЭА характеризуется изменением его цвета, увеличением вязкости и концентрации ионов муравьиной кислоты. Исходя из корродирующего действия на углеродистые стали рекомендуется применять примерно 20%-ный раствор МЭА, а концентрацию CO<sub>2</sub> не превышать 0,1 моль/моль МЭА.

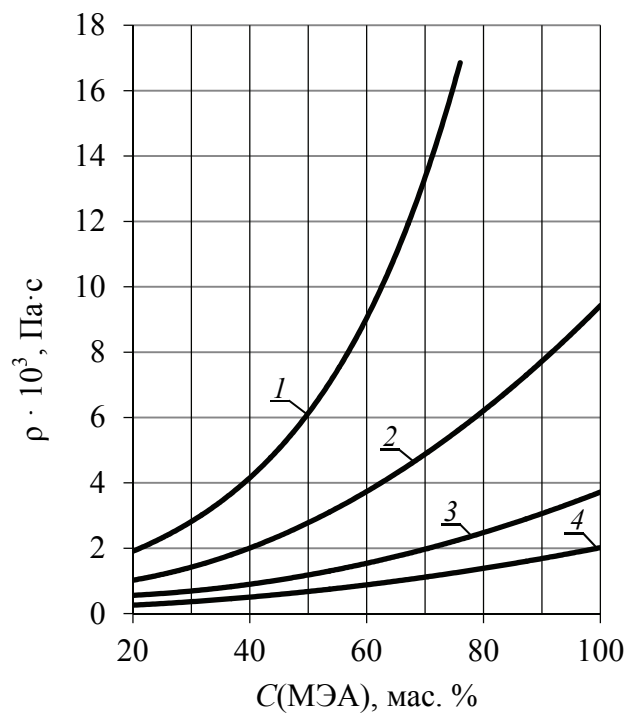


Рис. 1.2. Зависимость вязкости МЭА от концентрации раствора и его температуры:  
 1 – при 20°C; 2 – при 50°C; 3 – при 80°C; 4 – при 100°C (вязкость  $10^{-3}$  Па·с)

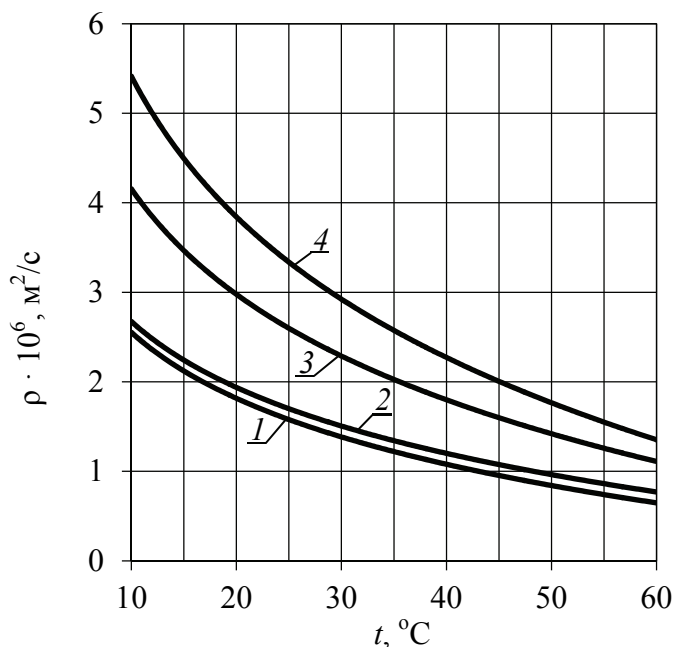


Рис. 1.3. Зависимость вязкости растворов МЭА от температуры:  
 1 – 15% МЭА; 2 – 15% МЭА + 0,4 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА; 3 – 30% МЭА;  
 4 – 30% МЭА + 0,4 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА (вязкость  $10^{-6}$  м²/с)

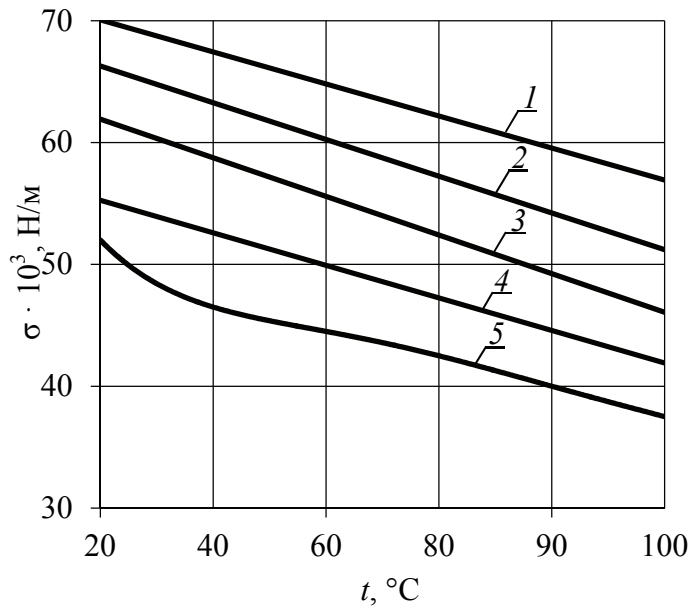


Рис. 1.4. Зависимость поверхностного натяжения МЭА и его водных растворов от температуры:  
1 – 10% МЭА; 2 – 25% МЭА; 3 – 50% МЭА; 4 – 75% МЭА; 5 – 100% МЭА

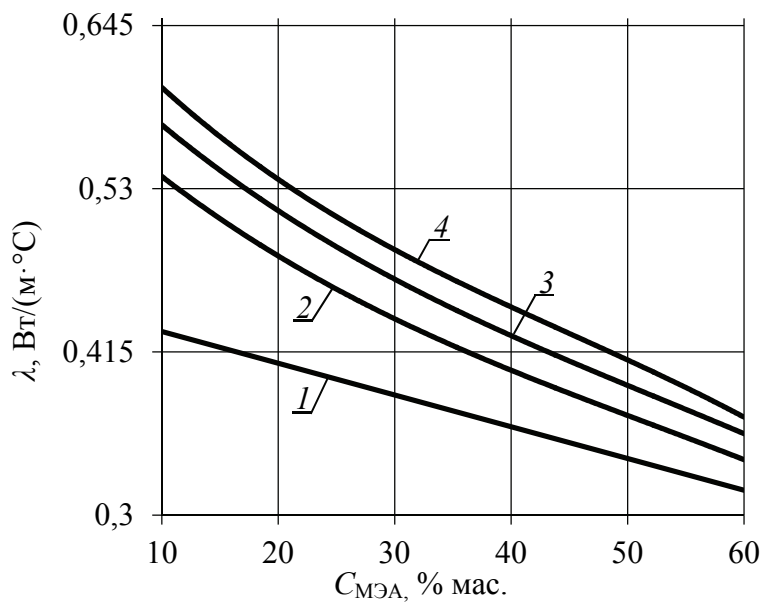


Рис. 1.5. Зависимость коэффициента теплопроводности растворов МЭА от температуры:  
1 – 10°C; 2 – 30°C; 3 – 50°C; 4 – 70°C

Больше всего корродируют теплообменник, кипятильник, регенератор и конденсатор флегмы. По этой причине температура в

кипятильнике не должна превышать 130°C, причем желательно избегать в нем десорбции CO<sub>2</sub>. Для предотвращения эрозии скорости раствора в теплообменнике рекомендуется применять не выше 1 м/с, а во избежание коррозии не следует раствор в нем доводить до кипения. В целях облегчения чистки теплообменной аппаратуры регенерированный раствор необходимо пропускать по трубному пространству, так как по мере охлаждения растворимость примесей в нем снижается, в результате чего примеси выпадают в виде коллоидного раствора и забивают поверхность теплообмена.

Растворимость CO<sub>2</sub> в водных растворах МЭА для давлений  $2,92 \cdot 10^5 - 39,2 \cdot 10^5$  Па может быть определена по формуле

$$\alpha_{\text{CO}_2} = a - bt, \quad (1.58)$$

где  $\alpha_{\text{CO}_2}$  – количество молей CO<sub>2</sub>, растворяющихся в 1 кг растворителя;

$a$  и  $b$  – коэффициенты, учитывающие влияние давления CO<sub>2</sub>, вид этаноламина и его концентрацию (табл. 1.11);

$t$  – температура, °С.

Таблица 1.11

**Значения коэффициентов  $a$  и  $b$  для МЭА  
при различной концентрации МЭА**

$P \cdot 10^{-5}$ , Па	0,5 н.		2 н.		5 н.	
	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$
2,94	0,7	0,0035	3,37	0,010	5,95	0,023
4,9	0,8	0,0042	2,54	0,010	6,30	0,024
9,81	0,92	0,0052	2,70	0,010	6,85	0,026
19,62	1,17	0,0062	3,04	0,11	7,60	0,031
29,42	1,33	0,0078	3,25	0,012	7,90	0,032
39,24	1,65	0,0093	3,49	0,013	8,20	0,0032

Увеличение растворимости CO<sub>2</sub> при повышении давления процесса абсорбции по сравнению со стехиометрическим соотношением вызвано ростом физической его растворимости в растворителе (воде). На рис. 1.6 сплошные кривые характеризуют суммарную растворимость CO<sub>2</sub> в водном растворе МЭА, а пунктирные – количество CO<sub>2</sub>, химически связанного с МЭА. Как видно из рисунка, влияние давления на эту величину сказывается до  $1,96 \cdot 10^5$  Па. Повышение концентрации МЭА в растворе ведет к снижению удельной растворимости CO<sub>2</sub>.

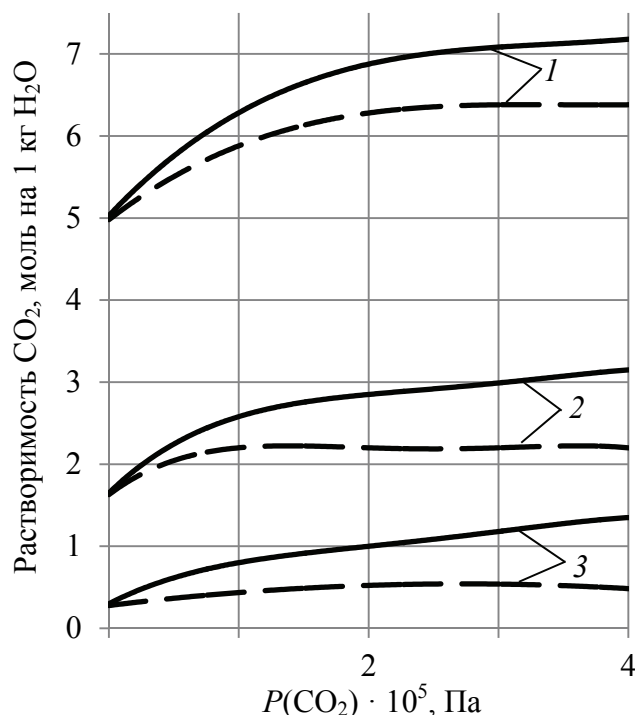


Рис. 1.6. Соотношение между общей растворимостью  $\text{CO}_2$  и содержанием химически связанного  $\text{CO}_2$  в растворах МЭА при  $25^\circ\text{C}$ :  
 1 – 5 н. раствор МЭА; 2 – 1 н. раствор МЭА;  
 3 – 0,5 н. раствор МЭА

В равных условиях значение коэффициентов массопередачи для растворов МЭА в 2,0–2,5 раза больше, чем для ДЭА и в 20–25 раз больше, чем для ТЭА той же концентрации. Скорость абсорбции  $\text{CO}_2$  растворами смесей этаноламинов равна сумме скоростей поглощения  $\text{CO}_2$  индивидуальными этаноламинами.

Равновесные давления  $\text{CO}_2$  над растворами МЭА при давлениях  $P < 9,806 \cdot 10^4$  Па и различных степенях карбонизации приведены на рис. 1.7.

Необходимые для расчета процесса регенерации данные о зависимости глубины регенерации раствора МЭА от температуры даны на рис. 1.8. При допустимых и принятых на практике температурах полная регенерация раствора невозможна.

Абсорбция  $\text{CO}_2$  водным раствором МЭА осложняется химической реакцией в жидкой фазе, которая, ускоряя поглощение  $\text{CO}_2$ , влияет на коэффициент массопередачи и движущую силу процесса.

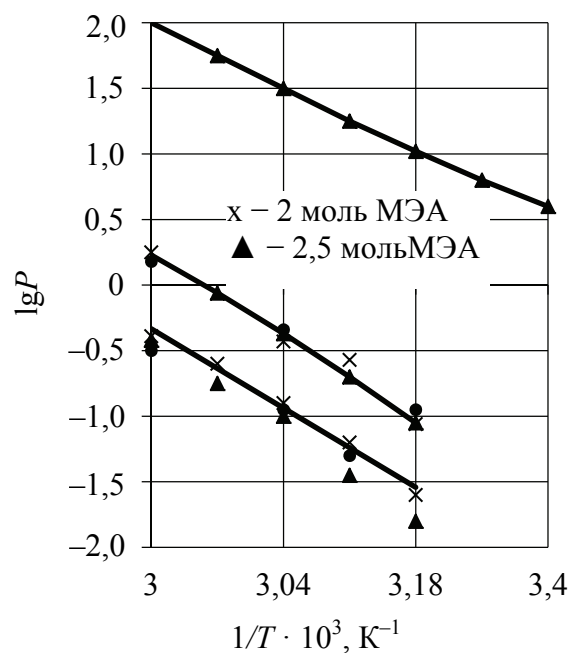


Рис. 1.7. Логарифмическая зависимость равновесного давления  $CO_2$  над растворами МЭА от температуры:  
 1 – степень карбонизации  $\alpha = 0,1$ ; 2 –  $\alpha = 0,2$ ; 3 –  $\alpha = 0,487$

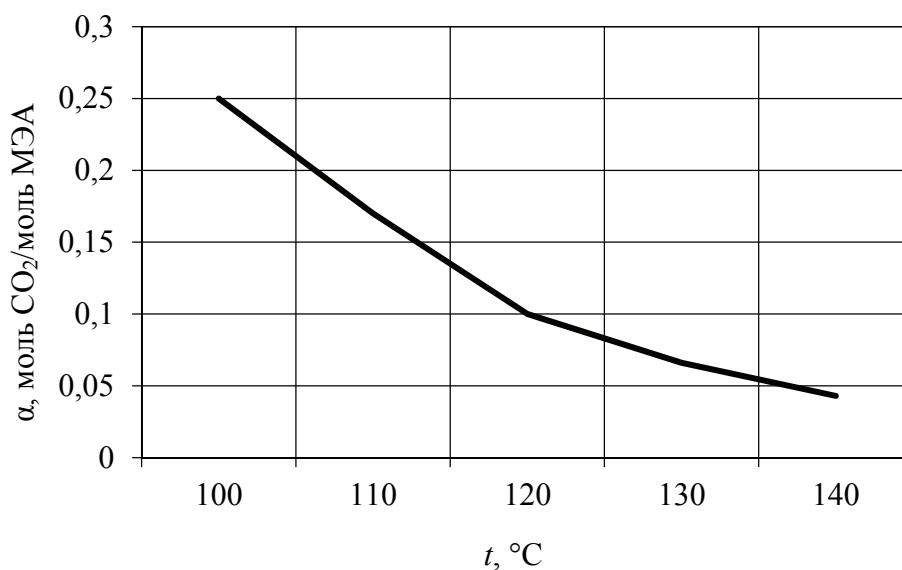


Рис. 1.8. Зависимость глубины регенерации раствора МЭА от температуры

**Расчет необходимого количества поглотителя и греющего пара. Исходные данные.** Расчет ведется из условия, что суточная производительность агрегата 1650 т (68,75 т/ч). В соответствии с данными табл. 1.10 на очистку от  $CO_2$  поступают 249 950  $nm^3/ч$



конвертированного газа с давлением 3 МПа и температурой 30°C. Процесс абсорбции проводится под давлением 3 МПа. Начальное содержание CO<sub>2</sub> – 17,58%, конечное – 0,03%. Степень карбонизации раствора  $\alpha_1 = 0,65$ , температура его регенерации – 120°C.

Определить необходимое количество 2 н. водного раствора МЭА и расход водяного пара на регенерацию отработанного раствора.

Количество CO<sub>2</sub>, содержащееся в конвертированном газе после очистки, нм<sup>3</sup>,

$$\frac{V_{\text{CO}_2}}{249\,950 \cdot (1 - 0,1758) + V_{\text{CO}_2}} = 0,0003,$$

$$V_{\text{CO}_2} = 61,82.$$

Количество CO<sub>2</sub>, поглощаемое раствором МЭА, нм<sup>3</sup>,

$$V'_{\text{CO}_2} = 0,1758 \cdot 249\,950 - 61,82 = 43\,879,39.$$

Растворимость CO<sub>2</sub> в водном растворе МЭА при  $P = 3$  МПа и  $t = 30^\circ\text{C}$  определяем по формуле (1.58):

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{CO}_2} &= a - bt = 3,25 - 0,012 \cdot 30 = \\ &= 2,89 \text{ (кмоль CO}_2 \text{ на } 1000 \text{ кг H}_2\text{O)}. \end{aligned}$$

Остаточная концентрация CO<sub>2</sub> в регенерированном растворе при 120°C составляет  $\alpha'_{\text{CO}_2} = 0,1$  кмоль CO<sub>2</sub> / кмоль МЭА (рис. 1.8).

Необходимое количество 2 н. водного раствора МЭА для абсорбции 43 879,39 нм<sup>3</sup>/ч CO<sub>2</sub> при  $\alpha_1 = 0,65$ , м<sup>3</sup>,

$$L_p = \frac{V'_{\text{CO}_2}}{22,4(\alpha_1 \cdot \alpha_{\text{CO}_2} - 2\alpha'_{\text{CO}_2})} = \frac{43\,879,39}{22,4(0,65 \cdot 2,89 - 2 \cdot 0,1)} = 1167,05.$$

Температура водного раствора МЭА после абсорбции, °C,

$$\begin{aligned} t_a &= t_n + \frac{V_{\text{CO}_2} \cdot M(\text{CO}_2) \cdot 1507,48}{V_m \cdot L_p \cdot 1000 \cdot 3,684} = 30 + \\ &+ \frac{43\,879,39 \cdot 44 \cdot 1507,48}{22,4 \cdot 1167,05 \cdot 1000 \cdot 3,684} = 60,2. \end{aligned}$$

Давление паров воды над раствором и МЭА мало зависит от содержания в них  $\text{CO}_2$ . Из справочных данных известно, что равновесное давление паров воды над растворами МЭА на 10–15% меньше давления насыщенных паров воды при этих температурах. Таким образом, равновесное давление паров воды внизу регенератора (в кипятильнике при температуре кипения раствора  $120^\circ\text{C}$ ) составит  $P_{\text{вн}}(\text{H}_2\text{O}) = 0,9 \cdot 1,986 \cdot 10^5 = 1,784 \cdot 10^5$  Па (где  $1,986 \cdot 10^5$  Па – давление насыщенного водяного пара при  $120^\circ\text{C}$ ). Принимаем общее давление внизу регенератора равным  $1,863 \cdot 10^5$  Па.

Насыщенный (отработанный) раствор в теплообменнике подогревается до  $105^\circ\text{C}$  (регенерированный раствор охлаждается в нем на  $60^\circ\text{C}$ ). Принимаем, что парогазовая смесь поступает в отбойный слой с температурой  $110^\circ\text{C}$ , которой соответствует давление паров воды  $P_0(\text{H}_2\text{O}) = 0,85 \cdot 1,461 = 1,28$  атм. Гидравлические потери в регистраторе обычно составляют  $1,96 \cdot 10^4$  Па, т. е. остаточное давление парогазовой смеси равно  $18,63 \cdot 10^4 - 1,96 \cdot 10^4 = 16,67 \cdot 10^4$  Па. Отсюда количество парогазовой смеси, поступающей в отбойный слой, равно,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ,

$$V_{\text{см}} = \frac{V_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{вн}}(\text{CO}_2)}{P_{\text{вн}}(\text{CO}_2) - P_0(\text{CO}_2)} = \frac{43\,879,39 \cdot 1,784}{1,784 - 1,28} = 155\,319,1,$$

а содержание в ней водяного пара равно,  $\text{кг}/\text{ч}$ ,

$$G_{\text{в.п}} = V_{\text{см}} \cdot \frac{P_0(\text{CO}_2)}{P_{\text{вн}}(\text{CO}_2)} \cdot w_{\text{пар}} = 155\,319,1 \cdot \frac{1,28}{1,784} \cdot 0,73 = 81\,351,$$

где  $w_{\text{пар}}$  – доля пара в парогазовой смеси, поступающей в отбойный слой,  $\text{кг}/\text{кг}$ .

Количество водяных паров, содержащихся в  $\text{CO}_2$  при  $30^\circ\text{C}$ ,  $\text{кг}/\text{ч}$ ,

$$G = V_{\text{CO}_2} \cdot w_{\text{п}} = 43\,879,39 \cdot 0,03 = 1316,38,$$

где  $w_{\text{п}}$  – содержание водяных паров в  $1 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$ .

Количество конденсированных водяных паров,  $\text{кг}/\text{ч}$ ,

$$G' = G_{\text{в.п}} - G = 81\,351 - 1316,38 = 80\,034,62.$$

Количество тепла, отводимого в конденсаторе (с учетом подогрева флегмы в отбойном слое),  $\text{кДж}$ ,

$$\begin{aligned}
 Q_k &= G' \cdot (i_{\text{п}} - i_{\text{ж}}) + V'_{\text{CO}_2} \cdot C_p \cdot (t_{\text{н}} - t_{\text{к}}) = \\
 &= 80\,034,62 \cdot (2685,8 - 438,6) + \\
 &+ 43\,879,39 \cdot 1,256 \cdot (378 - 303) = 183\,987\,236,6.
 \end{aligned}$$

Количества тепла, расходуемого на десорбцию  $\text{CO}_2$ , кДж,

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{д}} &= \frac{V_{\text{CO}_2}}{22,4} \cdot M(\text{CO}_2) \cdot 1507,25 = \\
 &= \frac{43\,879,39}{22,4} \cdot 44 \cdot 1507,25 = 129\,912\,377,92.
 \end{aligned}$$

Недорекуперация тепла регенерированного раствора, кДж,

$$Q_{\text{н}} = 1\,167\,050 \cdot 3,68 \cdot 15 = 64\,421\,160.$$

Расход греющего пара при  $4,9 \cdot 10^4$  Па с учетом 5% потерь тепла в окружающую среду, т/ч,

$$\begin{aligned}
 G_{\text{г.п}} &= \frac{Q_k + Q_{\text{д}} + Q_{\text{н}}}{2118,5 \cdot 1000} \cdot 1,05 = \\
 &= \frac{183\,987\,236,6 + 129\,912\,377,92 + 64\,421\,160}{2118,5 \cdot 1000} \cdot 1,05 = 187,5.
 \end{aligned}$$

### 1.3. Расчет установки для синтеза $\text{NH}_3$

Технология синтеза  $\text{NH}_3$  состоит из двух стадий. Первая связана с процессом образования  $\text{NH}_3$  и определяется реакцией



Вторая стадия производства связана с выделением  $\text{NH}_3$  из газовой фазы и удалением жидкого  $\text{NH}_3$  из цикла. Сейчас создаются крупнотоннажные установки единичной мощностью 1360–4700 т в сутки под давлением 26–34 МПа.

Типовая технологическая схема синтеза аммиака представлена на рис. 1.9. Свежая азотоводородная смесь, сжатая во II ступени центробежного компрессора до давления  $320 \cdot 10^5$  Па, после охлаждения в воздушном холодильнике поступает в нижнюю часть конденсационной колонны 8 для очистки от остаточных количеств  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Очистку осуществляют барботажом газа через слой сконденсировавшегося жидкого аммиака.

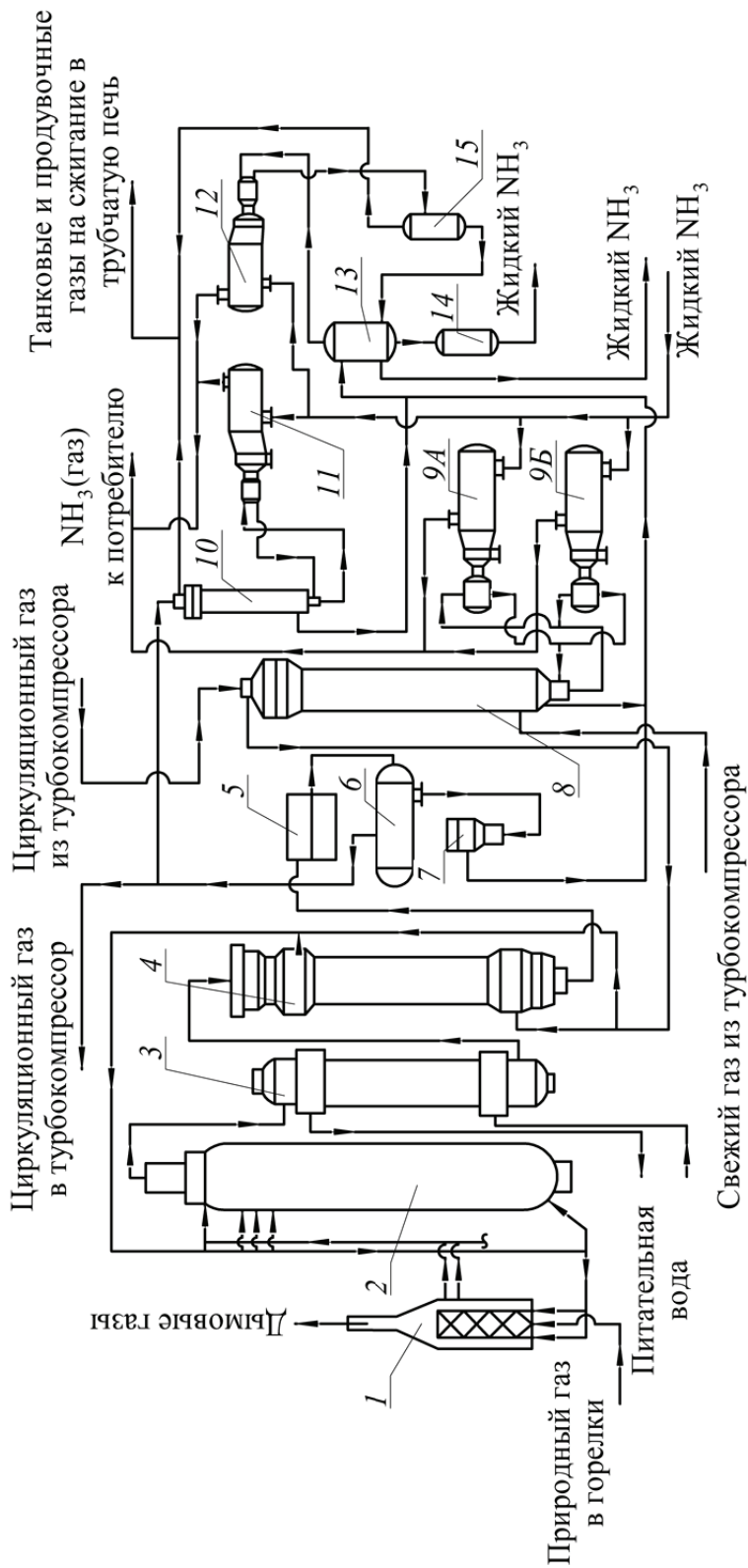


Рис. 1.9. Технологическая схема синтеза аммиака:

1 – подогреватель газа; 2 – колонна синтеза; 3 – подогреватель воды;

4 – выносной теплообменник; 5 – воздушный холодильник; 6 – сепаратор;

7 – магнитные фильтры; 8 – конденсационная колонна; 9А, 9Б – аммиачные холодильники;

10 – конденсационная колонна продувочных газов;

11, 12 – аммиачные холодильники на линиях продувочных и танковых газов;

13 – сборник жидкого аммиака;

14 – промежуточная емкость; 15 – сепаратор

Пройдя слой жидкого аммиака, свежая азотоводородная смесь насыщается аммиаком до 3–5% и смешивается с циркуляционным газом.

Смесь свежего и циркуляционного газов проходит по трубам теплообменника конденсационной колонны и направляется в межтрубное пространство выносного теплообменника 4, в котором нагревается до температуры не выше  $195^\circ\text{C}$  за счет тепла газа, выходящего из колонны синтеза. Из выносного теплообменника циркуляционный газ поступает в колонну синтеза 2, проходя снизу вверх по кольцевой щели между корпусом колонны и кожухом насадки, а затем в межтрубное пространство внутреннего теплообменника, размещенного сверху в горловине корпуса колонны.

В теплообменнике газ нагревается до  $400\text{--}440^\circ\text{C}$  за счет тепла газа, выходящего из катализаторной коробки, последовательно проходит четыре слоя катализатора, на которых осуществляется синтез аммиака. Температурный режим перед каждой полкой поддерживают подачей холодного байпасного газа между полками, который отбирают из потока перед колонной с температурой до  $190^\circ\text{C}$ .

Пройдя четвертый, нижний слой катализатора, азотоводородоаммиачная смесь с содержанием аммиака  $\sim 15\%$  и температурой  $500\text{--}515^\circ\text{C}$  по центральной трубе поднимается вверх, входит в трубки внутреннего теплообменника, охлаждаясь до температуры  $330^\circ\text{C}$ , и выходит из колонны синтеза. Далее газовая смесь проходит трубное пространство подогревателя питательной воды 3, охлаждаясь до температуры  $215^\circ\text{C}$ . После прохождения трубного пространства выносного теплообменника 4 она охлаждается входящим циркуляционным газом до  $65^\circ\text{C}$ , затем до  $40^\circ\text{C}$  – в аппаратах воздушного охлаждения 5 (узел первичной конденсации), где из газа конденсируется часть аммиака. Сконденсировавшийся аммиак отделяется в сепараторе 6, а газовая смесь, содержащая 10–12%  $\text{NH}_3$ , поступает в азотоводородный компрессор, где сжимается еще раз до  $320 \cdot 10^5$  Па.

Циркуляционный газ с температурой  $50^\circ\text{C}$  поступает в систему вторичной конденсации, состоящую из конденсационной колонны 8 и испарителей жидкого аммиака 9. Газ подается в конденсационную колонну сверху, проходит межтрубное пространство теплообменника, охлаждаясь до  $18^\circ\text{C}$  газом, идущим по трубкам. Далее поступает в испаритель жидкого аммиака, где, проходя по U-образным трубкам высокого давления, охлаждается до  $-5^\circ\text{C}$

за счет кипения аммиака при температуре  $-10^{\circ}\text{C}$  в межтрубном пространстве испарителя. Газообразный аммиак из межтрубного пространства испарителя направляется в холодильную установку для сжижения аммиака и возврата в испарители.

Из трубного пространства испарителя смесь охлажденного циркуляционного газа и сконденсировавшегося аммиака поступает в сепарационную часть конденсационной колонны, в которой происходит отделение жидкого аммиака от газа. Здесь же свежий газ смешивается с циркуляционным. Далее газовая смесь проходит корзину, заполненную полуфарфоровыми кольцами, отделяется от капель жидкого аммиака, поднимается по трубкам теплообменника конденсационной колонны и направляется в выносной теплообменник, а затем – в колонну синтеза аммиака. Так циркуляционный цикл замыкается.

Жидкий аммиак после первичного сепаратора с температурой  $40^{\circ}\text{C}$ , пройдя магнитные фильтры 7, очищается от катализаторной пыли, дросселируется до давления  $20 \cdot 10^5$  Па и поступает в сборник жидкого аммиака 13, куда также под давлением  $20 \cdot 10^5$  Па поступает аммиак из конденсационной колонны. За счет дросселирования жидкого аммиака с высокого давления до давления  $20 \cdot 10^5$  Па происходит выделение растворенных в жидком аммиаке газов  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar,  $\text{CH}_4$ . Эти газы, называемые танковыми, содержат около 16%  $\text{NH}_3$ . Утилизация аммиака из танковых газов производится путем его конденсации в испарителе 12 на линии танковых газов при температуре от  $-20$  до  $-25^{\circ}\text{C}$ .

Из испарителя танковые газы и сконденсировавшийся аммиак поступают в сепаратор 15, в котором жидкий аммиак отделяется и подается в сборник жидкого аммиака 13. Для поддержания в циркуляционном газе содержания инертных в пределах 14–18% производят постоянный отбор части газа после первичной конденсации. Количество продувочных газов зависит от содержания инертных примесей в свежем газе, давления в системе синтеза, активности катализатора и колеблется в пределах 3–8 тыс.  $\text{м}^3$ . Аммиак из продувочных газов выделяется при температуре  $(-25)$ – $(-30)^{\circ}\text{C}$  в конденсационной колонне 10 и испарителе 11. Смесь танковых и продувочных газов после выделения аммиака используют как топливный газ, для чего она направляется на сжигание в блок риформинга метана.

*Исходные данные.* Расчет ведем на 25 т аммиака, объемная скорость газовой смеси на входе в колонну –  $25\,000\ \text{ч}^{-1}$ . Состав

свежей азотоводородной смеси с отдельными допущениями принимаем после стадии гидрирования кислородсодержащих соединений (об. %):  $\text{H}_2 - 74,25$ ;  $\text{N}_2 - 24,75$ ;  $\text{Ar} - 0,25$ ;  $\text{CH}_4 - 0,75$ .

**Расчет содержания  $\text{NH}_3$  в газовой смеси.** Равновесный процент  $\text{NH}_3$  для стехиометрической азотоводородной смеси может быть вычислен из следующего уравнения:

$$C_{\text{NH}_3}^2 - 200 \cdot C_{\text{NH}_3} - \frac{308\sqrt{K_p}}{P_{\text{эф}}} \cdot C_{\text{NH}_3} + 10^4 = 0, \quad (1.60)$$

где  $C_{\text{NH}_3}$  – равновесная концентрация  $\text{NH}_3$ , об. %;

$K_p$  – константа равновесия реакции синтеза  $\text{NH}_3$ ;

$P_{\text{эф}}$  – эффективное (полезное) давление азотоводородной смеси, ат;

Эффективное (полезное) давление азотоводородной смеси определяется по формуле

$$P_{\text{эф}} = P(1 - I), \quad (1.61)$$

где  $P$  – давление в колонне синтеза, равное  $34,33 \cdot 10^6$  Па (350 ат);

$I$  – содержание инертных примесей в газе на входе в колонну, равное 0,1 объемных долей.

Подставляем значение величин в уравнение (1.61):

$$P_{\text{эф}} = 34,33 \cdot 10^6 \cdot (1 - 0,1) = 27,81 \cdot 10^6 \text{ (Па)} = 283,5.$$

Синтез  $\text{NH}_3$  происходит по реакции (1.59), для которой можно записать

$$\lg \sqrt{K_p} = -\frac{2074,8}{T} + 2,49431 \cdot \lg T + \beta \cdot T - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + J, \quad (1.62)$$

где  $T$  – средняя температура контактирования на выходе ( $T = 538^\circ\text{C}$ ), К;

$\beta = 1,256 \cdot 10^4$  при  $34,33 \cdot 10^6$  Па = 350 ат;

$J$  – интегральная константа, равная 2,1986.

$$\begin{aligned} \lg \sqrt{K_p} = & -\frac{2074,8}{783} + 2,49431 \cdot \lg 783 + 1,256 \cdot 10^4 \cdot 783 - \\ & - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot 783^2 + 2,1986, \end{aligned}$$

откуда

$$\sqrt{K_p} = 226,0.$$

Подставляя значение  $P_{эф}$  и  $\sqrt{K_p}$  в уравнение (1.60), определяем равновесную концентрацию  $\text{NH}_3$  для стехиометрической азото-водородной смеси при  $27,81 \cdot 10^6$  Па (283,5 ат) и  $237^\circ\text{C}$ :

$$C_{\text{NH}_3}^2 - 200 \cdot C_{\text{NH}_3} - \frac{308 \cdot 226,0}{283,5} \cdot C_{\text{NH}_3} + 10^4 = 0,$$

$$C_{\text{NH}_3} = 23,67\%.$$

Процентное содержание  $\text{NH}_3$  в газовой смеси после конденсации определяем по формуле Ларсона и Блэка:

$$\lg C_{\text{NH}_3} = 4,1852 + \frac{5,98788}{\sqrt{P}} - \frac{1099,544}{T}, \quad (1.63)$$

где  $P$  – общее давление в аппарате, ат;

$T$  – температура газовой смеси на выходе из аппарата, К.

Содержание  $\text{NH}_3$  в газовой смеси после водяного конденсатора, %,

$$\lg C''_{\text{NH}_3} = 4,1856 + \frac{5,98788}{\sqrt{332}} - \frac{1099,544}{303} = 0,8854,$$

$$C''_{\text{NH}_3} = 7,681,$$

где 332 ат соответствуют  $32,57 \cdot 10^6$  Па.

На выходе испарителя содержание  $\text{NH}_3$ , %,

$$\lg C'''_{\text{NH}_3} = 4,1856 + \frac{5,98788}{\sqrt{325}} - \frac{1099,544}{270} = 0,4346,$$

$$\lg C'''_{\text{NH}_3} = 2,72,$$

где 325 ат соответствуют  $31,88 \cdot 10^6$  Па.

Содержание  $\text{NH}_3$  в газовой смеси на выходе из колонны синтеза определяем по формуле Волкова:

$$C_{\text{NH}_3}^{\text{K}} = A \cdot v^{-0,278}, \quad (1.64)$$

где  $A$  – коэффициент, зависящий от давления и температуры (при  $29,43 \cdot 10^6$  Па (300 ат) и  $510^\circ\text{C}$  равен 302);

$v$  – объемная скорость газовой смеси на входе в колонну синтеза, равная  $25\,000 \text{ ч}^{-1}$ .



Подставляем значение величин в формулу (1.64):

$$C_{\text{NH}_3}^{\text{K}} = 302 \cdot 25\,000^{-0,278} = 18,090.$$

По формуле (1.64) выход  $\text{NH}_3$  несколько завышен. Поэтому вводится коэффициент в пределах 0,75–0,85. С учетом поправки, равной 0,83, процентное содержание  $\text{NH}_3$  в газовой смеси на выходе из колонны синтеза составляет, %,

$$C'_{\text{NH}_3} = 0,83 \cdot 18,09 = 15,0.$$

Образование  $\text{NH}_3$  в колонне синтеза следующее, %:

$$a = \frac{C'_{\text{NH}_3} - C''_{\text{NH}_3}}{100 + C''_{\text{NH}_3}} \cdot 100 = \frac{15 - 2,72}{100 + 2,72} \cdot 100 = 11,88. \quad (1.65)$$

Сокращение объема газовой смеси вследствие синтеза  $\text{NH}_3$  в колонне определяем по формуле

$$\sigma = \frac{100 + C''_{\text{NH}_3}}{100 + C'_{\text{NH}_3}} = \frac{100 + 2,72}{100 + 15} = 0,8932. \quad (1.66)$$

Производительность колонны синтеза, отнесенную к  $1 \text{ м}^3$  катализатора, определяем по формуле, кг/ч,

$$q = 0,771 \cdot v \cdot a \cdot \sigma = 0,771 \cdot 25\,000 \cdot 0,1188 \cdot 0,8932 = 2046,4, \quad (1.67)$$

где 0,771 – плотность газообразного  $\text{NH}_3$ , кг/м<sup>3</sup>;

$v$  – объемная скорость газовой смеси, ч<sup>-1</sup>;

$a$  – образование  $\text{NH}_3$  в колонне, в долях единицы.

Определим необходимый объем катализатора для синтеза 25 т  $\text{NH}_3$  в час, м<sup>3</sup>:

$$V_{\text{кат}} = \frac{Q_{\text{к}} \cdot 1000}{q} = \frac{25 \cdot 1000}{2046,45} = 12,2163,$$

где  $Q_{\text{к}}$  – производительность колонны синтеза, т/ч.

Производительность колонны синтеза в сутки, т,

$$G = q \cdot V_{\text{кат}} \cdot 24 = 2046,45 \cdot 12,2163 \cdot 10^{-3} \cdot 24 = 600.$$

**Материальный баланс цикла синтеза  $\text{NH}_3$ .** Общий объем газовой смеси на входе в колонну синтеза за 1 ч будет, м<sup>3</sup>,

$$V = v \cdot V_{\text{кат}} = 25\,000 \cdot 12,2163 = 305\,407,5,$$

в том числе, м<sup>3</sup>,

$$V_{\text{NH}_3} = 305\,407,5 \cdot 0,0272 = 8305,0 \text{ (или 2,72\%);}$$

$$V_{\text{H}_2} = 305\,407,5 \cdot 0,6546 = 199\,912,25 \text{ (или 65,46\%);}$$

$$V_{\text{N}_2} = 305\,407,5 \cdot 0,2182 = 66\,627,25 \text{ (или 21,82\%);}$$

$$V_{\text{Ar}} = 305\,407,5 \cdot 0,025 = 7640,75 \text{ (или 2,5\%);}$$

$$V_{\text{CH}_4} = 305\,407,5 \cdot 0,075 = 22\,922,25 \text{ (или 7,5\%).}$$

Всего – 305 407,5 (или 100,0%).

Содержание инертв в газовой смеси на входе в колонну синтеза принято равным 10%. Общее количество газовой смеси на выходе из колонны синтеза за 1 ч, м<sup>3</sup>,

$$V_1 = V \cdot \sigma = 305\,407,5 \cdot 0,8932 = 271\,957,5.$$

Процентное содержание инертв в газовой смеси на выходе из колонны синтеза составляет, %,

$$\frac{10}{0,8932} = 11,23.$$

При соотношении Ar : CH<sub>4</sub>, равном 1 : 3, содержание Ar в смеси будет равно 2,81%, а CH<sub>4</sub>, соответственно, 8,42%.

Рассчитываем объем и состав газовой смеси на выходе из колонны синтеза, м<sup>3</sup>:

$$\text{NH}_3 - 271\,957,5 \cdot 0,15 = 40\,805,0 \text{ (или 15,0\%);}$$

$$\text{H}_2 - 271\,957,5 \cdot 0,5533 = 150\,442,0 \text{ (или 5,33\%);}$$

$$\text{N}_2 - 271\,957,5 \cdot 0,1844 = 50\,147,5 \text{ (или 18,44\%);}$$

$$\text{Ar} - 271\,957,5 \cdot 0,0281 = 7640,75 \text{ (или 2,81\%);}$$

$$\text{CH}_4 - 271\,957,5 \cdot 0,0842 = 22\,922,25 \text{ (или 8,42\%).}$$

Всего – 271 957,50 (или 100,0%).

Производительность водяного конденсатора, м<sup>3</sup>/ч,

$$V'_{\text{NH}_3} = \frac{V_{\text{NH}_3} (C'_{\text{NH}_3} - C''_{\text{NH}_3}) \cdot 100}{C'_{\text{NH}_3} (100 - C''_{\text{NH}_3})} = \frac{40\,805 \cdot (15,0 - 7,681) \cdot 100}{15,0 \cdot (100 - 7,681)} = 21\,566,75. \quad (1.68)$$

В пересчете на жидкий  $\text{NH}_3$ ,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ,

$$V'_{\text{NH}_3(\text{ж})} = \frac{M(\text{NH}_3) \cdot V'_{\text{NH}_3}}{\rho(\text{NH}_3) \cdot 22,049} = \frac{17,03 \cdot 21\,566,75}{595 \cdot 22,049} = 28,01,$$

где  $\rho(\text{NH}_3)$  – плотность жидкого  $\text{NH}_3$  при  $30^\circ\text{C}$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;

$M(\text{NH}_3)$  – молярная масса аммиака,  $\text{кг}/\text{кмоль}$ .

Определяем объем растворившихся компонентов газовой смеси в жидком  $\text{NH}_3$ , сконденсировавшемся в водяном конденсаторе. При  $30^\circ\text{C}$  и  $9,81 \cdot 10^4$  Па (1 ат) их растворимость:  $\text{H}_2$  –  $0,072 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ;  $\text{N}_2$  –  $0,081 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ;  $\text{Ar}$  –  $0,109 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ;  $\text{CH}_4$  –  $0,22 \text{ м}^3/\text{м}^3$ . График растворимости газов в жидком  $\text{NH}_3$  приведен на рис. 1.10.

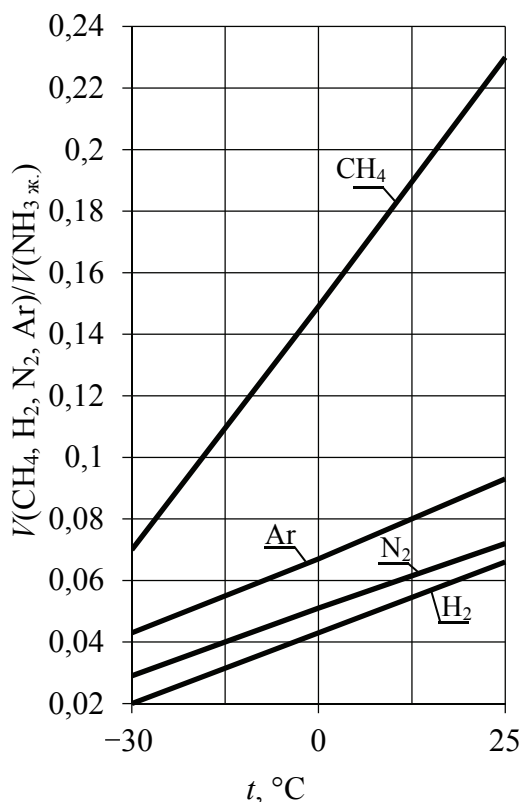


Рис. 1.10. Зависимость растворимости газов в жидком  $\text{NH}_3$  от температуры

Если в азотоводородной смеси есть  $\text{CH}_4$ , его растворимость в  $\text{NH}_3$  можно определить по уравнению

$$S = K \cdot P, \quad (1.69)$$

где  $S$  – количество  $\text{CH}_4$ , растворившегося в жидком  $\text{NH}_3$ ,  $\text{см}^3 \text{CH}_4$  при  $0^\circ\text{C}$  и  $9,81 \cdot 10^4 \text{ Па}$  на  $1 \text{ г NH}_3$ ;

$P$  – парциальное давление  $\text{CH}_4$  в циркулирующем газе,  $\text{Па}$ ;

$K$  – коэффициент, значение которого приведено ниже.

Температура конденсации $\text{NH}_3$ , $^\circ\text{C}$	-10	0	10	20	25	30
Коэффициент $K$	0,15	0,19	0,22	0,256	0,311	0,357

В жидком  $\text{NH}_3$ , сконденсировавшемся в водяном конденсаторе при  $32,86 \cdot 10^6 \text{ Па}$  (335 ат), растворяются еще следующие газы,  $\text{м}^3$ :

$$\text{H}_2 - 32,86 \cdot 10^6 \cdot 28,01 \cdot 0,5533 \cdot \frac{0,072}{9,81 \cdot 10^4} = 374,50;$$

$$\text{N}_2 - 32,86 \cdot 10^6 \cdot 28,01 \cdot 0,1844 \cdot \frac{0,081}{9,81 \cdot 10^4} = 140,50;$$

$$\text{Ar} - 32,86 \cdot 10^6 \cdot 28,01 \cdot 0,0281 \cdot \frac{0,109}{9,81 \cdot 10^4} = 28,75;$$

$$\text{CH}_4 - 32,86 \cdot 10^6 \cdot 28,01 \cdot 0,0842 \cdot \frac{0,22}{9,81 \cdot 10^4} = 176,75.$$

Всего – 720,5.

Объем и состав газовой смеси после водяного конденсатора и сепаратора будет,  $\text{м}^3$ ,

$$\text{NH}_3 - 40\,805,00 - 21\,566,75 = 19\,238,25 \text{ (или } 7,7\%);$$

$$\text{H}_2 - 150\,506,00 - 374,50 = 150\,067,5 \text{ (или } 60,11\%);$$

$$\text{N}_2 - 50\,158 - 140,50 = 50\,007,0 \text{ (или } 20,03\%);$$

$$\text{Ar} - 7640,75 - 28,75 = 7612,0 \text{ (или } 3,05\%);$$

$$\text{CH}_4 - 22\,922,93 - 167,43 = 22\,745,5 \text{ (или } 9,11\%).$$

Всего – 249 670,25 (или 100,0%).

Определяем объем продувочных газов и механических потерь:

$$V_{\text{пр}} = \frac{I_{\text{св}} V_{\text{св}} - V_{\text{раств}}}{I_{\text{прод}}}, \quad (1.70)$$

где  $I_{\text{св}}$  – содержание инертных примесей в свежей азотоводородной смеси (1,0%);

$I_{\text{прод}}$  – содержание инертных примесей в продувочных газах (12,16%);

$V_{\text{св}}$  – часовой расход свежей азотоводородной смеси,  $\text{м}^3$ ;

$V_{\text{раств}}$  – объем инертных примесей, растворенных в жидком  $\text{NH}_3$ ,  $\text{м}^3$ .

Теоретический объем свежей азотоводородной смеси, необходимый для получения 25 т за 1 ч, составляет,  $\text{м}^3$ ,

$$V_{\text{T}} = \frac{2 \cdot Q_{\text{к}} \cdot 1000 \cdot 22,4}{M(\text{NH}_3)} = \frac{2 \cdot 25 \cdot 1000 \cdot 22,4}{17,0} = 65\,881,95.$$

Часовой расход азотоводородной смеси с учетом растворимости газов в  $\text{NH}_3$  равен,  $\text{м}^3$ ,

$$Q_{\text{см}} = V_{\text{T}} + V_{\text{Г конд}} + V_{\text{Г исп}} = 65\,881,95 + 720,5 + 213,69 = 66\,753,74,$$

где  $V_{\text{Г конд}}$  – объем газов, растворяющихся в жидком  $\text{NH}_3$  водяного конденсатора,  $\text{м}^3$ ;

$V_{\text{Г исп}}$  – объем газов, растворяющихся в жидком  $\text{NH}_3$  аммиачного испарителя,  $\text{м}^3$  (определяется далее).

Часовой расход продувочных газов с учетом потерь  $\text{NH}_3$ ,  $\text{м}^3$ ,

$$V'_{\text{пр}} = \frac{w_{\text{св}} \cdot Q_{\text{см}} - V_{\text{ин}}}{w_{\text{пр}}} = \frac{0,01 \cdot 66\,753,74 - 257,83}{0,1216} = 3376,35,$$

где  $V_{\text{ин}}$  – объем инертных, растворившихся в жидком  $\text{NH}_3$  водяного конденсатора и аммиачного испарителя,  $\text{м}^3$ ;

$w_{\text{пр}}$  – доля  $\text{Ar}$  и  $\text{CH}_4$  в газе во время продувки;

$w_{\text{св}}$  – доля инертных примесей в свежем газе.

Объем продувочных газов без учета потерь  $\text{NH}_3$  (7,7%),  $\text{м}^3$ ,

$$V_{\text{пр}} = V'_{\text{пр}} (1 - 0,077) = 3376,35 \cdot 0,923 = 3241,4.$$

Общее количество свежей азотоводородной смеси, подаваемой в систему, будет,  $\text{м}^3$ ,

$$V_{\text{св. общ}} = Q_{\text{см}} + V_{\text{пр}} = 66\,753,74 + 3241,4 = 69\,995,13.$$

Состав продувочных газов, м<sup>3</sup>:

$$\text{NH}_3 - 3376,35 \cdot 0,077 = 264,99;$$

$$\text{H}_2 - 3376,35 \cdot 0,6011 = 2010,62;$$

$$\text{N}_2 - 3376,35 \cdot 0,2003 = 658,56;$$

$$\text{Ar} - 3376,35 \cdot 0,005 = 139,1;$$

$$\text{CH}_4 - 3376,35 \cdot 0,0911 = 303,07.$$

$$\text{Всего} - 3376,35.$$

Перед холодным теплообменником добавляется свежая азото-водородная смесь состава, м<sup>3</sup>,

$$\text{H}_2 - 69\,995,13 \cdot 0,7425 = 51\,971,38;$$

$$\text{N}_2 - 69\,995,13 \cdot 0,2475 = 17\,323,79;$$

$$\text{Ar} - 69\,995,13 \cdot 0,002475 = 17\,323,79;$$

$$\text{CH}_4 - 69\,995,13 \cdot 0,00075 = 524,96.$$

$$\text{Всего} - 69\,995,13.$$

Тогда объем и состав газа на входе в холодный теплообменник будет, м<sup>3</sup>,

$$\text{NH}_3 - 19\,238,25 - 264,99 = 18\,973,26 \text{ (или } 6,00\%);$$

$$\text{H}_2 - 150\,067,5 - 2010,62 + 51\,971,38 = 200\,029,29 \text{ (или } 63,24\%);$$

$$\text{N}_2 - 50\,007,0 - 658,56 + 17\,323,79 = 66\,671,51 \text{ (или } 21,07\%);$$

$$\text{Ar} - 7612 - 139,1 + 174,99 = 7647,9 \text{ (или } 2,43\%);$$

$$\text{CH}_4 - 22\,745,5 - 303,07 + 524,96 = 22\,967,43 \text{ (или } 7,26\%).$$

$$\text{Всего} - 316\,289,41 \text{ (или } 100\%).$$

Газ, проходя холодный теплообменник, охлаждается до 16,5°C и поступает в аммиачный испаритель. Объем и состав газа на входе в аммиачный испаритель те же.

Часовая производительность аммиачного испарителя, м<sup>3</sup>/ч,

$$\begin{aligned} V''_{\text{NH}_3} &= \frac{V_{\text{NH}_3}^{\text{хт}} \cdot (C_{\text{NH}_3} - C'''_{\text{NH}_3}) \cdot 100}{C_{\text{NH}_3} \cdot (100 \cdot C'''_{\text{NH}_3})} = \\ &= \frac{18\,973,28 \cdot (6,0 - 2,72) \cdot 100}{6,0 \cdot (100 \cdot 2,73)} = 10\,668,28, \end{aligned}$$

или в пересчете на жидкий  $\text{NH}_3$ ,  $\text{м}^3$ ,

$$V''_{\text{NH}_3(\text{ж})} = \frac{M(\text{NH}_3) \cdot V''_{\text{NH}_3}}{22,049 \cdot \rho(\text{NH}_3)} = \frac{17,03 \cdot 10\,668,28}{22,049 \cdot 642,5} = 12,83,$$

где  $\rho(\text{NH}_3)$  – плотность жидкого  $\text{NH}_3$  при  $-3^\circ\text{C}$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Растворимость компонентов газовой смеси в жидком  $\text{NH}_3$  испарителя при  $9,81 \cdot 10^4$  Па (1 ат) и  $-3^\circ\text{C}$  следующая:  $\text{H}_2 - 0,041 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ;  $\text{N}_2 - 0,049 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ;  $\text{Ar} - 0,069 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ;  $\text{CH}_4 - 0,125 \text{ м}^3/\text{м}^3$ . С учетом этого определяем количество компонентов, растворяющихся в жидком  $\text{NH}_3$  испарителя,  $\text{м}^3$ ,

$$\text{H}_2 - 32,18 \cdot 10^6 \cdot 12,83 \cdot 0,6324 \cdot \frac{0,041}{9,81 \cdot 10^4} = 117,04;$$

$$\text{N}_2 - 32,18 \cdot 10^6 \cdot 12,83 \cdot 0,2107 \cdot \frac{0,049}{9,81 \cdot 10^4} = 44,32;$$

$$\text{Ar} - 32,18 \cdot 10^6 \cdot 12,83 \cdot 0,0243 \cdot \frac{0,069}{9,81 \cdot 10^4} = 7,15;$$

$$\text{CH}_4 - 32,18 \cdot 10^6 \cdot 12,83 \cdot 0,0726 \cdot \frac{0,125}{9,81 \cdot 10^4} = 45,18.$$

Всего – 213,69,

где  $32,18 \cdot 10^6$  Па (328 ат) – давление в трубках испарителя.

Объем и состав газовой смеси на выходе из испарителя будет следующим,  $\text{м}^3$ :

$$\text{NH}_3 - 18\,973,28 - 10\,668,3 = 8305,0 \text{ (или } 2,72\%);$$

$$\text{H}_2 - 200\,029,29 - 117,04 = 199\,912,25 \text{ (или } 65,46\%);$$

$$\text{N}_2 - 66\,671,51 - 44,32 = 66\,627,25 \text{ (или } 21,82\%);$$

$$\text{Ar} - 7647,90 - 7,15 = 7640,75 \text{ (или } 2,5\%);$$

$$\text{CH}_4 - 22\,967,43 - 45,18 = 22\,922,25 \text{ (или } 7,5\%).$$

Всего – 305 407,5 (или 100,0%).

**Расчет объема и состава танковых газов.** Объем танковых газов, выделяющихся из сборников жидкого  $\text{NH}_3$  после сепараторов,  $\text{м}^3$ ,

$$V_{\text{т.г.с}} = \frac{V_{\text{т.г.}} \cdot P_{\text{общ}}}{P_{\text{общ}} - P_{\text{уп.1}}} = \frac{720,5 \cdot 40 \cdot 9,81 \cdot 10^4}{(40 - 10,225) \cdot 9,81 \cdot 10^4} = 970,0,$$

где  $P_{\text{общ}}$  – общее давление газа, Па;

$P_{\text{уп.1}}$  – упругость паров  $\text{NH}_3$  при  $25^\circ\text{C}$ , Па.

Количество танковых газов, выделяющихся из сборников  $\text{NH}_3$  после конденсационной системы,  $\text{м}^3$ ,

$$V_{\text{т.г.с}} = \frac{V_{\text{т.исп}} \cdot P_{\text{общ}}}{P_{\text{общ}} - P_{\text{уп.2}}} = \frac{213,69 \cdot 40 \cdot 9,81 \cdot 10^4}{(40 - 3,923) \cdot 9,81 \cdot 10^4} = 148,0,$$

где  $P_{\text{уп.2}}$  – упругость паров  $\text{NH}_3$  при  $-3^\circ\text{C}$ , Па.

Общее количество танковых газов,  $\text{м}^3$ ,

$$\begin{aligned} V_{\text{т.г}} &= V_{\text{т.г.с}} + V_{\text{т.г.к}} = \\ &= 970,0 + 148,0 = 1118,0. \end{aligned}$$

Материальный баланс агрегата сведен в табл. 1.12.

**Тепловые расчеты цикла синтеза  $\text{NH}_3$ . Тепловой расчет колонны.** Приход тепла в колонну синтеза складывается из суммы тепла поступающего газа ( $Q_{\text{вх}}$ ) и тепла реакции ( $Q_{\text{р}}$ ):

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{вх}} + Q_{\text{р}}. \quad (1.71)$$

Тепловой эффект реакции синтеза  $\text{NH}_3$ , зависящий от температуры и давления, можно вычислить по уравнению

$$\begin{aligned} q &= 9157,1 + \left( 0,545 + \frac{840,6}{T} + \frac{459\,734\,000}{T^3} \right) \times \\ &\times P + 5,34 \cdot T + 2,525 \cdot 10^{-4} T^2 - 1,692 \cdot 10^{-6} T^3, \end{aligned}$$

где  $T$  – абсолютная температура ( $510^\circ\text{C}$ ), К;

$P$  – давление  $34,33 \cdot 10^6$  Па (350 ат), ат.

$$\begin{aligned} q &= 9157,1 + 901,95 + 4186,7 + 154,8 + 812,72 = \\ &= 13\,587,83 \text{ (ккал/кмоль)} = 56\,797,13 \text{ (кДж/моль)}. \end{aligned}$$

$$Q_{\text{р}} = S \cdot q, \quad (1.72)$$

где  $S$  – производительность колонны синтеза, кмоль;

$q$  – тепловой эффект реакции синтеза  $\text{NH}_3$  при  $510^\circ\text{C}$  и  $34,33 \times 10^6$  Па (350 ат).



Таблица 1.12

## Материальный баланс агрегата производительностью 25 т

Наименование компонента	нм <sup>3</sup>	кмоль	об. %	кг	мас. %	нм <sup>3</sup>	кмоль	об. %	кг	мас. %	Выход из колонны синтеза				
											нм <sup>3</sup>	кмоль	об. %	кг	мас. %
NH <sub>3</sub>	8 305,00	370,76	2,72	6 403,16	4,65	40 805,00	1 821,65	15,00	31 460,28	22,84	Выход из водяного конденсатора				
	199 912,25	8 924,65	65,46	17 966,11	13,04	150 442,00	6 716,20	55,33	13 520,22	9,81	Выход из водяного конденсатора				
	66 627,25	2 974,43	21,82	83 330,02	60,49	50 147,50	2 238,70	18,44	62 719,48	45,53	Выход из водяного конденсатора				
	7 640,75	341,10	2,50	13 630,33	9,89	7 640,75	341,10	2,41	13 630,33	9,89	Выход из водяного конденсатора				
	22 922,25	1 023,31	7,50	16 430,67	11,93	22 922,25	1 023,31	8,42	16 430,37	11,93	Выход из водяного конденсатора				
	<i>Итого</i>	305 407,50	13 634,25	100,00	137 760,97	100,00	271 957,50	12 140,96	100,00	137 760,97	100,00	Выход из водяного конденсатора			
Жидкий р-р	21 566,75	962,80	100,00	16 627,96	100,00	19 238,25	858,85	7,71	14 832,32	12,28	Выход из водяного конденсатора				
	-	-	-	-	-	150 067,50	6 699,48	60,10	13 486,56	11,17	Выход из водяного конденсатора				
	-	-	-	-	-	50 007,00	2 332,43	20,03	62 543,76	51,80	Выход из водяного конденсатора				
	-	-	-	-	-	7 612,00	339,82	3,05	13 579,05	11,25	Выход из водяного конденсатора				
	-	-	-	-	-	22 745,50	1 015,42	9,11	16 303,97	13,50	Выход из водяного конденсатора				
	<i>Итого</i>	21 566,75	962,80	100,00	16 627,96	100,00	249 670,25	11 146,00	100,00	120 745,67	100,00	Выход из водяного конденсатора			
Жидкий р-р	28,01	16,72	-	33,66	-	-	-	-	-	-	Выход из водяного конденсатора				
	374,5	6,27	-	175,72	-	-	-	-	-	-	Выход из водяного конденсатора				
	140,5	1,28	-	51,29	-	-	-	-	-	-	Выход из водяного конденсатора				
	28,75	7,89	-	126,69	-	-	-	-	-	-	Выход из водяного конденсатора				
	176,75	32,16	-	387,36	-	-	-	-	-	-	Выход из водяного конденсатора				
	<i>Итого</i>	720,50	32,16	-	387,36	-	-	-	-	-	-	Выход из водяного конденсатора			

Продолжение табл. 1.12

Наименование компонента	Продуктовые газы					Свежий газ				
	нм <sup>3</sup>	кмоль	об. %	кг	мас. %	нм <sup>3</sup>	кмоль	об. %	кг	мас. %
NH <sub>3</sub>	264,99	11,83	7,71	203,92	12,18	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub>	2 010,62	89,76	60,10	180,60	10,79	51 971,38	2 320,15	74,25	4 670,67	17,20
N <sub>2</sub>	658,56	29,40	20,03	824,57	49,24	17 323,79	773,38	24,75	21 666,87	80,17
Ar	139,19	6,21	3,05	248,14	14,82	174,99	7,81	0,25	312,18	1,16
CH <sub>4</sub>	303,07	13,53	9,11	217,22	12,97	524,96	23,44	0,75	376,30	1,39
<i>Итого</i>	3376,35	150,73	100,00	167,45	100,00	69 995,13	3 124,78	100,00	27026,02	100,00
	Вход в холодный теплообменник									
NH <sub>3</sub>	18 973,26	847,02	6,00	14 628,40	10,01	18 973,26	847,02	6,00	14 628,40	10,01
H <sub>2</sub>	200 029,29	8 929,87	63,24	17 976,63	12,30	200 029,29	8 929,87	63,24	17 876,63	12,30
N <sub>2</sub>	66 671,51	2 976,41	21,07	83 386,06	57,08	66 671,51	2 976,41	21,07	83 386,06	57,08
Ar	7 647,90	341,42	2,43	13 642,09	9,34	7 647,90	341,42	2,43	13 643,09	9,34
CH <sub>4</sub>	22 967,43	1 025,33	7,26	16 463,05	11,27	22 967,43	1 025,33	7,26	16 463,05	11,27
<i>Итого</i>	316 289,41	14 120,07	100,00	146 097,23	100,00	316 289,41	14 120,07	100,00	146 097,23	100,00
	Выход из аммиачного испарителя									
NH <sub>3</sub>	10 668,28	476,26	100,00	8 225,24	100,00	8 305,00	370,76	2,72	6 403,16	4,65
H <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	199 912,25	8 924,65	65,46	17 966,11	13,04
N <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	66 627,25	2 974,43	21,82	83 330,70	60,49
Ar	—	—	—	—	—	7 640,75	341,10	2,50	13 630,33	9,89
CH <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	22 922,25	1 023,31	7,50	16 430,67	11,93
<i>Итого</i>	10 668,28	476,26	100,00	8 225,24	100,00	305 407,50	13 634,25	100,00	137 760,97	100,00



$$Q_p = \frac{25\,000}{17,03} \cdot 56\,797,12 = 83\,491\,590 \text{ (кДж/ч);}$$

$$Q_{\text{вх}} = S_{\text{вх}} \cdot C_{\text{рвх}} \cdot t_{\text{вх}} = \frac{305\,407,5}{22,4} \cdot 33,92 \cdot 170 = 78\,573\,881 \text{ (кДж/ч),}$$

где  $S_{\text{вх}}$  – количество газовой смеси на входе в колонну синтеза, кмоль;

$C_{\text{рвх}}$  – молярная теплоемкость газовой смеси на входе в колонну синтеза при  $170^\circ\text{C}$ , кДж/(кмоль $\cdot^\circ\text{C}$ ).

Теплоемкость определяется с учетом составляющих компонентов и их доли в газовой смеси при  $170^\circ\text{C}$ , кДж/кмоль:

$$C_{\text{рвх}}^{\text{NH}_3} = 108,31 \cdot 0,0272 = 2,946;$$

$$C_{1\text{рвх}}^{\text{H}_2} = 29,66 \cdot 0,6546 = 19,415;$$

$$C_{1\text{рвх}}^{\text{H}_2} = 29,66 \cdot 0,6546 = 19,415;$$

$$C_{1\text{рвх}}^{\text{N}_2} = 32,82 \cdot 0,2182 = 7,16;$$

$$C_{\text{рвх}}^{\text{Ar}} = 26,3 \cdot 0,025 = 0,526;$$

$$C_{\text{рвх}}^{\text{CH}_3} = 51,71 \cdot 0,075 = 3,878;$$

$$C_{\text{рвх}} = 33,92.$$

$$Q_{\text{пр}} = 83\,491\,590 + 78\,573\,881 = 162\,065\,471 \text{ (кДж).}$$

Потери тепла в окружающую среду принимаем 1,25% от общего прихода тепла в колонне, тогда количество тепла на выходе из колонны составляет, кДж,

$$Q_{\text{вых}} = Q_{\text{пр}} \cdot 0,9875 = 162\,065\,471 \cdot 0,9875 = 160\,034\,653.$$

Температура газовой смеси на выходе из колонны синтеза,  $^\circ\text{C}$ ,

$$t_{\text{вых}} = \frac{Q_{\text{вых}}}{C_{\text{рвых}} \cdot N_{\text{см}}} = \frac{160\,034\,653}{34,69 \cdot 12\,140,96} = 380,$$

где  $N_{\text{см}}$  – количество газовой смеси на выходе из колонны, кмоль/ч;

$C_{\text{рвых}}$  – теплоемкость газовой смеси на выходе из колонны, кДж/(кмоль $\cdot^\circ\text{C}$ ).

Теплоемкость газовой смеси при  $380^\circ\text{C}$  рассчитывается подобно теплоемкости при  $170^\circ\text{C}$ , кДж/кмоль:

$$C_{\text{РВЫХ}}^{\text{NH}_3} = 51,37 \cdot 0,15 = 7,706;$$

$$C_{\text{РВЫХ}}^{\text{H}_2} = 29,60 \cdot 0,5533 = 16,378;$$

$$C_{\text{РВЫХ}}^{\text{N}_2} = 31,275 \cdot 0,1844 = 5,76;$$

$$C_{\text{РВЫХ}}^{\text{Ar}} = 24,5 \cdot 0,0241 = 0,50;$$

$$C_{\text{РВЫХ}}^{\text{CH}_4} = 51,498 \cdot 0,0842 = 4,34;$$

$$C_{\text{РВЫХ}} = 34,69.$$

**Определение перепада давления по системе.** Давление в системе синтеза  $\text{NH}_3$  изменяется от  $34,32 \cdot 10^6$  (350 ат) до  $31,87 \times 10^6$  Па (325 ат) за счет сопротивления прохождения газа по системе, а также конденсации газообразного  $\text{NH}_3$ .

Ввиду незначительного изменения давления на участках колонны синтеза, парового котла-утилизатора, горячего теплообменника с некоторой погрешностью принимаем давление  $34,32 \cdot 10^6$  Па, в водяном теплообменнике –  $32,85 \cdot 10^6$  Па (335 ат), в холодном теплообменнике –  $32,55 \cdot 10^6$  Па (332 ат), а после межтрубного пространства холодного теплообменника –  $31,87 \cdot 10^6$  Па (325 ат). С этим давлением газ поступает на компримирование до давления  $34,32 \cdot 10^6$  Па.

**Расчет котла-утилизатора.** Паровой котел-утилизатор служит для охлаждения циркуляционного газа, выходящего из колонны синтеза  $\text{NH}_3$ , и получения пара. Котел горизонтальный, газотрубный, состоит из четырех параллельных вертикально расположенных секций-испарителей с экономайзерами и паросборника над секциями (рис. 1.11).

В каждой секции экономайзер и испаритель состоят из  $U$ -образных трубок, расположенных в  $U$ -образных корпусах. Экономайзер соединен с испарителем по ходу газа калачом, а по ходу воды – трубой, имеющей форму лирообразного компенсатора. Камеры верхнего ряда трубных решеток соединены с коллектором входа газа, а нижнего – с коллектором выхода газа из котла. Межтрубные пространства нижнего ряда соединены с коллектором питания котла водой. Отводы из этого коллектора в котел изогнуты для пространственной компенсации.

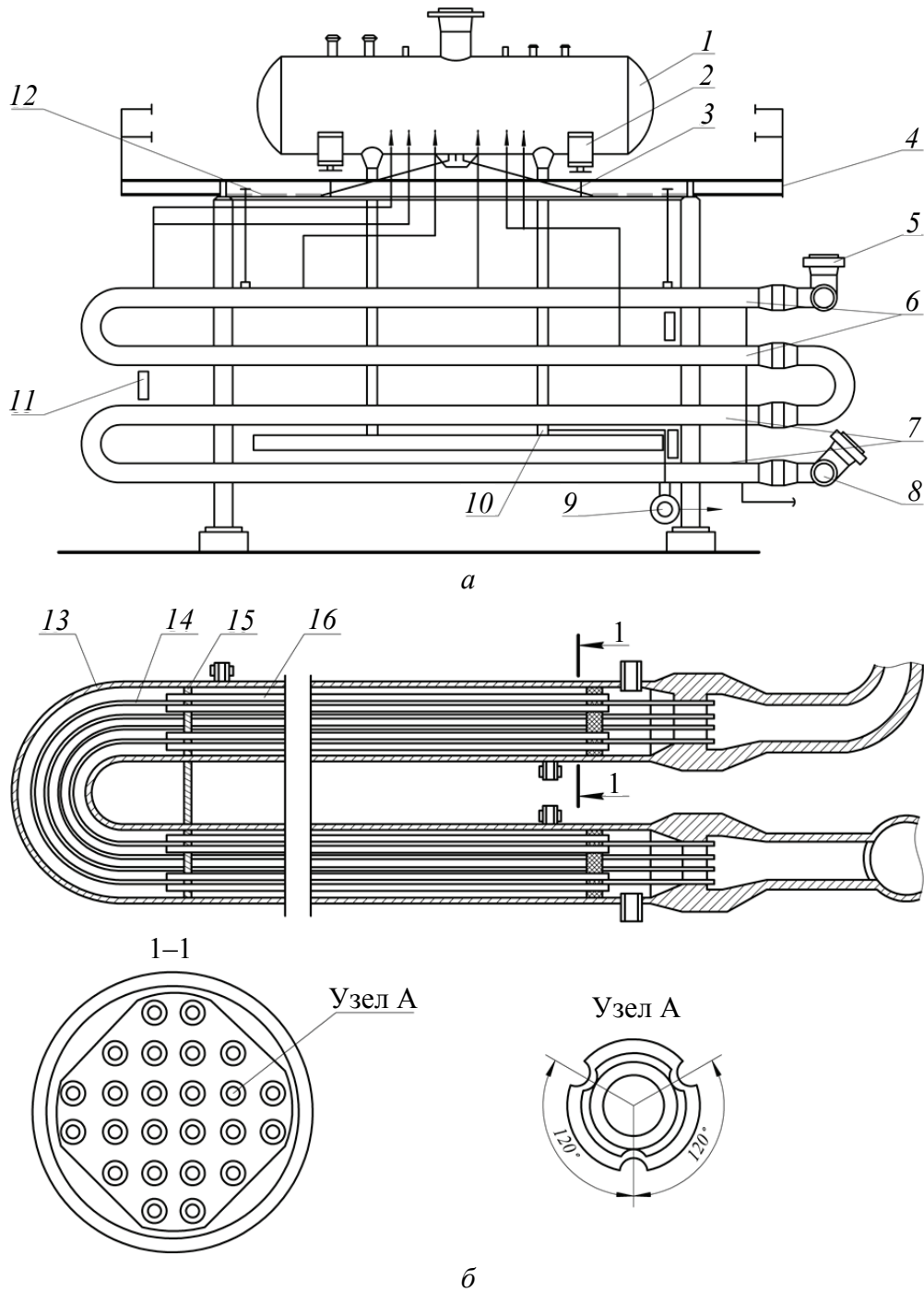


Рис. 1.11. Паровой котел:

*а* – внешний вид; *б* – разрезы:

- 1 – паросборники; 2 – подвижная опора; 3 – тяга; 4 – каркас котла;  
 5 – коллектор входа газа; 6 – U-образные испарители; 7 – U-экономайзеры;  
 8 – коллектор выхода газа; 9 – коллектор питательной воды;  
 10 – трубы системы циркуляции воды; 11 – подвески;  
 12 – камеры; 13 – корпус; 14 – U-образные трубки;  
 15 – перегородка; 16 – циркуляционные трубки

Нижние два ряда секций служат экономайзером, а верхние два – испарителем. Испаритель в отличие от экономайзера соединен с паросборником системой труб для термосифонной циркуляции воды в котле. Кроме того, у испарителя нет циркуляционных трубок на горизонтальных участках  $U$ -образных трубок. На паросборнике установлены два предохранительных клапана, а на  $U$ -образных элементах – предохранительные разрывные пластины, рассчитанные на повышение давления в котле не больше  $5,88 \cdot 10^6$  Па (60 ат) при одновременном разрыве двух газовых трубок.

**Техническая характеристика.** В трубном пространстве находится азотоводородоаммиачная смесь, в межтрубном пространстве и в паросборнике – вода и пар. Давление в трубном пространстве  $34,33 \cdot 10^6$  Па (350 ат), в межтрубном пространстве и паросборнике  $3,97 \cdot 10^6$  Па (40,55 ат). Температура в трубном пространстве  $380^\circ\text{C}$ , а в межтрубном пространстве и паросборнике  $250^\circ\text{C}$ . Поверхность теплообмена одной секции, включающей экономайзер и испаритель, составляет  $63,5 \text{ м}^2$ . Газ с температурой  $380^\circ\text{C}$  поступает в котел-утилизатор, в котором охлаждается до  $190^\circ\text{C}$ . За счет отдачи тепла питательная вода, поступающая в котел с температурой  $100^\circ\text{C}$ , превращается в пар с давлением  $3,97 \cdot 10^6$  Па (40,55 ат) и температурой  $250^\circ\text{C}$ .

Количество тепла, идущее на образование пара, кДж,

$$\begin{aligned} Q &= N_{\text{см}} \cdot (t_{\text{вх}} \cdot C_{\text{вх}} - t_{\text{вых}} \cdot C_{\text{вых}}) = \\ &= 12\,140,96 \cdot (380 \cdot 34,69 - 190 \cdot 42,96) = \\ &= 60\,945\,191 \text{ (или } 16\,929\,219 \text{ Вт)}, \end{aligned}$$

где  $N_{\text{см}}$  – количество по газовой смеси, поступающей в трубки, кмоль;

$t_{\text{вх}}, t_{\text{вых}}$  – температуры газа на входе и выходе,  $^\circ\text{C}$ ;

$C_{\text{вх}}, C_{\text{вых}}$  – теплоемкость газовой смеси на входе и выходе из котла, (кДж/кмоль $\cdot^\circ\text{C}$ ).

Примем, что теплотери составляют 5% от количества тепла, кДж:

$$Q_{\text{пот}} = 609\,451,91 \cdot 0,05 = 3\,047\,259,5 \text{ (или } 846\,460,95 \text{ Вт)}.$$

Количество тепла, идущее на получение пара, составит, кДж

$$Q_{\text{пар}} = 609\,451,91 \cdot 0,95 = 57\,891\,935 \text{ (или } 16\,082\,759 \text{ Вт)}.$$

Определяем количество пара  $G$ , кг:

$$G = \frac{Q_{\text{пар}}}{i_{\text{п}} - i_{\text{в}}} = \frac{57\,897\,935}{2790,2 - 418,7} = 24\,414,05 \text{ (или } 24,414 \text{ т)},$$

где  $i_{\text{п}} = 2790,2$  – энтальпия водяного пара при  $3,97 \cdot 10^6$  Па (40,55 ат) и  $250^\circ\text{C}$ , кДж/кг;

$i_{\text{в}} = 418,7$  – энтальпия воды при  $100^\circ\text{C}$ , кДж/кг.

Количество воды, поступающее на питание парового котла, соответствует количеству пара.

*Определение поверхности теплообмена котла-утилизатора.*  
Объем газа, проходящего по трубкам при  $P = 34,33 \cdot 10^6$  Па (350 ат) и средней температуре

$$t_{\text{ср}} = \frac{380 + 190}{2} = 285$$

составляет,  $\text{м}^3$ ,

$$V_1'' = \frac{V_{\text{вх к-у}} \cdot T}{P \cdot T_0} \cdot 2,253 = \frac{271\,957,5 \cdot (273 + 285)}{350 \cdot 273} \cdot 2,253 = 3571,$$

где  $V_{\text{вх к-у}}$  – количество газовой смеси на входе в котел-утилизатор,  $\text{м}^3$ ;

2,253 – коэффициент сжимаемости смеси при данных условиях.

Скорость газовой смеси в трубках, м/с,

$$w_2 = \frac{V_1''}{3600 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{вн}}^2 \cdot n \cdot m} = \frac{3571}{3600 \cdot 0,785 \cdot 0,021^2 \cdot 4 \cdot 24} = 30,06,$$

где  $d_{\text{вн}}$  – внутренний диаметр газовой трубы, м;

$n$  – число секций;

$m$  – число трубок в секции.

Плотность газовой смеси,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ,

$$\rho = \frac{m_{\text{вх к-у}}}{V_1''} = \frac{137\,760,97}{3571} = 38,58,$$

где  $m_{\text{вх к-у}}$  – масса газовой смеси, поступающей в котел-утилизатор, кг.

Вязкость газовой смеси при  $P = 34,33 \cdot 10^6$  Па и  $t_{\text{ср}} = 285^\circ\text{C}$  равна  $\mu = 22,81 \cdot 10^{-6}$  Н·с/м<sup>2</sup>. Теплопроводность смеси при этих же услови-



ях  $\lambda = 137 \cdot 10^{-3} \text{ Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{С})$ . Теплоемкость газовой смеси  $C_{p285}$  можно рассчитать, суммируя теплоемкости компонентов,  $\text{кДж}/(\text{кмоль} \cdot ^\circ\text{С})$ :

$$C_{p285}^{\text{NH}_3} = 79,38 \cdot 0,15 = 11,90;$$

$$C_{p285}^{\text{H}_2} = 29,6 \cdot 0,5533 = 16,37;$$

$$C_{p285}^{\text{N}_2} = 31,9 \cdot 0,1844 = 5,88;$$

$$C_{p285}^{\text{Ar}} = 24,9 \cdot 0,0241 = 0,50;$$

$$C_{p285}^{\text{CH}_4} = 51,50 \cdot 0,0842 = 4,35;$$

$$C_{p285} = 39,0.$$

Коэффициент теплоотдачи от газа к стенке трубы

$$\alpha_1 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d}. \quad (1.73)$$

Критерий Нуссельта

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4}.$$

Критерий Рейнольдса

$$Re = \frac{w_2 \cdot d \cdot \rho}{\mu} = \frac{30,06 \cdot 0,021 \cdot 38,58}{22,81 \cdot 10^{-6}} = 1\,067\,690.$$

Критерий Прандтля

$$Pr = \frac{C_p \cdot \mu}{\lambda} = \frac{3,44 \cdot 10^3 \cdot 22,81 \cdot 10^{-6}}{137 \cdot 10^{-3}} = 0,573.$$

Теплоемкость 1 кг газовой смеси равна,  $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{С})$ ,

$$C_p = \frac{C_{p285}}{M} = \frac{39,0}{11,35} = 3,44,$$

где  $M$  – молярная масса газовой смеси.

$$Nu = 0,023 \cdot 1\,067\,690^{0,8} \cdot 0,573^{0,4} = 1226,47.$$

Коэффициент теплоотдачи в трубках,  $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{С})$ ,

$$\alpha_1 = \frac{1226,47 \cdot 137 \cdot 10^{-3}}{0,021} = 8001.$$

Средняя температура воды на линии насыщения, °С,

$$t_{\text{cp}} = \frac{250 + 100}{2} = 175.$$

Средняя разность температур в котле-утилизаторе, °С,

$$\Delta t_{\text{б}} = 130 \quad \begin{array}{ccc} 380 & \text{газ} \rightarrow & 190 \\ 250 & \leftarrow \text{вода} & 100 \end{array} \quad \Delta t_{\text{м}} = 90$$

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{130 + 90}{2} = 110.$$

Коэффициенты теплоотдачи для испарительной и экономайзерной зон в межтрубном пространстве по практическим данным соответственно равны  $\alpha_2^{\text{и}} = 12\,400 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{С})$  и  $\alpha_2^{\text{э}} = 5700 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{С})$ . При этом общие коэффициенты теплопередачи рассчитываются по формуле

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda_{\text{ст}}} + r + \frac{1}{\alpha_2}},$$

где  $\delta$  – толщина стенки, м;

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

$r$  – термические сопротивления загрязнений внутренней и наружной стенок, (м<sup>2</sup>·К)/Вт (примем значение 0,00086).

И составляют для испарителя, Вт/(м<sup>2</sup>·°С),

$$K_{\text{и}} = \frac{1}{\frac{1}{8001} + \frac{0,045}{16,86} + 0,00086 + \frac{1}{12\,400}} = 754,3;$$

для экономайзера, Вт/(м<sup>2</sup>·°С),

$$K_{\text{э}} = \frac{1}{\frac{1}{8001} + \frac{0,045}{16,86} + 0,00036 + \frac{1}{5700}} = 704,0.$$

Для расчета принимаем среднее значение общего коэффициента теплопередачи, равное 729,8 Вт/(м<sup>2</sup>·°С).

Необходимая поверхность теплообмена в котле-утилизаторе,  $\text{м}^2$ ,

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{\text{cp}}} = \frac{16\,929\,129}{729,2 \cdot 110} = 211,06,$$

где 110 – средняя разность температур в котле-утилизаторе,  $^{\circ}\text{C}$ .

В принятом котле-утилизаторе поверхность теплообмена составляет 254  $\text{м}^2$ .

Запас поверхности равен, %,

$$E = \frac{F_{\text{ст}} - F}{F_{\text{ст}}} = \frac{254 - 211,06}{254} \cdot 100\% = 16,9.$$

**Расчет поверхности горячего теплообменника.** После парового котла основной газ проходит горячий теплообменник и, охлаждаясь со  $190^{\circ}\text{C}$  до  $60^{\circ}\text{C}$ , нагревает газ, поступающий в колонну синтеза после компрессора, до  $170^{\circ}\text{C}$ .

Температурный режим в горячем теплообменнике

$$\Delta t_{\text{м}} = 20^{\circ}\text{C} \quad \begin{array}{l} 190 \text{ в водяной конденсатор} \rightarrow 60 \\ 170 \quad \leftarrow \text{ в колонну синтеза} \quad 28 \end{array} \quad \Delta t_6 = 32^{\circ}\text{C}$$

Количество тепла, отдаваемое циркуляционному газу в теплообменнике, равно, кДж,

$$\begin{aligned} Q &= N_{\text{см}} (t_{\text{вх}} \cdot C_{\text{вх}} - t_{\text{вых}} \cdot C_{\text{вых}}) = \\ &= 12\,140,96 \cdot (190 \cdot 42,96 - 60 \cdot 37,4) = \\ &= 72\,117\,302 \text{ (или } 20\,032\,583 \text{ Вт)}, \end{aligned}$$

где  $N_{\text{см}}$  – количество газовой смеси, кмоль;

$t_{\text{вх}}$  и  $t_{\text{вых}}$  – температура входа и выхода основного газа,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$C_{\text{вых}}$  – теплоемкость газовой смеси при  $60^{\circ}\text{C}$ , кДж/(кмоль $\cdot^{\circ}\text{C}$ );

$C_{\text{вх}}$  – теплоемкость газовой смеси при  $190^{\circ}\text{C}$ , кДж/(кмоль $\cdot^{\circ}\text{C}$ ).

Теплоемкость газовой смеси можно определить, зная теплоемкости компонентов и температуру. Например, рассчитаем  $C_{\text{вых}}$  при  $60^{\circ}\text{C}$ , кДж/(кмоль $\cdot^{\circ}\text{C}$ ),

$$C_{\text{р60}}^{\text{NH}_3} = 56,65 \cdot 0,15 = 8,50;$$

$$C_{\text{р60}}^{\text{H}_2} = 29,89 \cdot 0,5533 = 16,54;$$

$$C_{\text{р60}}^{\text{N}_2} = 36,55 \cdot 0,1844 = 6,74;$$

$$C_{p60}^{Ar} = 31,3 \cdot 0,0241 = 0,75;$$

$$C_{p60}^{CH_4} = 53,6 \cdot 0,0842 = 4,51;$$

$$C_{p60} = 37,04.$$

Средняя разность температур, °С,

$$\Delta t_{cp} = \frac{20 + 32}{2} = 26.$$

Газ проходит по трубкам диаметром  $10 \times 1$  мм, число трубок 3205, диаметр корпуса –  $1064 \times 107$  мм, поверхность теплообменника –  $910 \text{ м}^2$ . Определяем коэффициент теплоотдачи от горячего газа к стенкам трубок по формуле (1.73).

Критерий Рейнольдса

$$Re = \frac{\omega_3 \cdot d \cdot \rho}{\mu},$$

где  $\omega_3$  – скорость газовой смеси в трубках, м/с.

Средняя температура газа, проходящего по трубкам, °С,

$$t_{cp} = \frac{190 + 60}{2} = 125.$$

Объем газа при  $t_{cp} = 125^\circ\text{C}$  и  $P = 33,16 \cdot 10^6$  Па (338 ат) составляет,  $\text{м}^3$ ,

$$V = \frac{V_{\text{ВЫХ}}^{\text{к.с}} \cdot 1,5153 \cdot T}{P \cdot T_0} = \frac{271\,957,5 \cdot 1,5153 \cdot (273 + 125)}{338 \cdot 273} = 1778,$$

где 1,5153 – коэффициент сжимаемости газовой смеси при данных условиях;

$V_{\text{ВЫХ}}^{\text{к.с}}$  – объем газовой смеси на выходе из колонны синтеза,  $\text{м}^3$ .

Скорость газовой смеси в трубках, м/с,

$$\omega_3 = \frac{V}{\frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{ВН}}^2 \cdot m \cdot 3600} = \frac{1778}{0,785 \cdot 0,008^2 \cdot 3205 \cdot 3600} = 3,06,$$

где  $d_{\text{ВН}}^2$  – внутренний диаметр газовой трубы, м;

$m$  – количество трубок, шт.

Плотность газовой смеси,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ,

$$\rho = \frac{m_{\text{см}}}{V} = \frac{137\,760,97}{1778} = 77,5,$$

где  $m_{\text{см}}$  – масса газовой смеси на входе в колонну синтеза, кг.

Вязкость газовой смеси при  $t_{\text{ср}} = 125^\circ\text{C}$  равна  $\mu = 26,19 \times 10^{-6}$  Па·с. Теплопроводность смеси  $\lambda = 175,7 \cdot 10^{-3}$  Вт/(м·°C).

Определяем критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{3,06 \cdot 0,008 \cdot 77,5}{26,19 \cdot 10^{-6}} = 72\,440.$$

Теплоемкость газовой смеси при  $125^\circ\text{C}$  можно рассчитать, суммируя теплоемкости компонентов, кДж/(кмоль·°C):

$$C_{\text{P125}}^{\text{NH}_3} = 88,79 \cdot 0,15 = 13,32;$$

$$C_{\text{P125}}^{\text{H}_2} = 29,80 \cdot 0,5533 = 16,49;$$

$$C_{\text{P125}}^{\text{N}_2} = 34,92 \cdot 0,1844 = 6,44;$$

$$C_{\text{P125}}^{\text{Ar}} = 27,23 \cdot 0,0241 = 0,65;$$

$$C_{\text{P125}}^{\text{CH}_4} = 51,70 \cdot 0,0842 = 4,35;$$

$$C_{\text{P125}} = 41,25.$$

Теплоемкость 1 кг газовой смеси, кДж/(кг·°C),

$$C_{\text{P125}} = \frac{41,25}{11,35} = 3,63,$$

где 11,35 – масса 1 моль газовой смеси.

Критерий

$$Pr = \frac{C_p \cdot \mu}{\lambda} = \frac{3,63 \cdot 10^3 \cdot 26,19 \cdot 10^{-6}}{175,7 \cdot 10^{-3}} = 0,541.$$

Критерий

$$Nu = 0,023 \cdot 72\,440^{0,8} \cdot 0,541^{0,4} = 138,99;$$

$$\alpha_1 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d} = \frac{138,99 \cdot 175,7 \cdot 10^{-3}}{0,008} = 3052 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C}).$$

Определим коэффициент теплоотдачи в межтрубном пространстве

$$\alpha_2 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d},$$

где присутствуют следующие критерии:

$$Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4},$$

$$Re = \frac{\omega_4 \cdot d_3 \cdot \rho}{\mu},$$

$$Pr = \frac{\mu \cdot C_p}{\lambda}.$$

Средняя температура газа, °С,

$$t_{cp} = \frac{170 + 28}{2} = 99.$$

Объем газа при  $P = 350$  ат ( $34,32 \cdot 10^6$  Па) и  $99^\circ\text{C}$  составляет,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ,

$$V = \frac{V_{\text{вх}}^{\text{к.с}} \cdot 1,5153 \cdot T}{P \cdot T_0} = \frac{305\,407,5 \cdot 1,584 \cdot (273 + 99)}{350 \cdot 273} = 1883,4,$$

где 1,584 – коэффициент сжимаемости при данных условиях;

$V_{\text{вх}}^{\text{к.с}}$  – объем газовой смеси на входе в котел-утилизатор,  $\text{м}^3$ .

Плотность газа,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ,

$$\rho = \frac{m_{\text{см}}}{V} = \frac{137\,760,97}{1883,4} = 73,14.$$

Площадь поперечного сечения межтрубного пространства,  $\text{м}^2$ ,

$$F = \frac{\pi D^2}{4} - n \frac{\pi d^2}{4} =$$

$$= 0,785 \cdot (0,85^2 - 3205 \cdot 0,01^2) = 0,316.$$

Эквивалентный диаметр для межтрубного пространства, м,

$$d_3 = \frac{D^2 - nd^2}{D + nd} = \frac{0,85^2 - 3205 \cdot 0,01^2}{0,85 + 3205 \cdot 0,01} = 0,0122.$$

Скорость газа в межтрубном пространстве, м/с,

$$\omega_4 = \frac{V}{3600 \cdot F} = \frac{1883,4}{3600 \cdot 0,316} = 1,65.$$

Вязкость газовой смеси в межтрубном пространстве, Па·с,

$$\mu = 18,74 \cdot 10^{-6}.$$

Теплопроводность смеси, Вт/(м·°C),

$$\lambda = 191,10^{-3};$$

$$Re = \frac{1,65 \cdot 0,0122 \cdot 73,14}{18,74 \cdot 10^{-6}} = 78\,565.$$

Теплоемкость газовой смеси при 99°C и  $P = 34,32 \cdot 10^6$  Па (350 ат) можно подсчитать, суммируя теплоемкости всех компонентов, кДж/(кмоль·°C):

$$C_{p99}^{\text{NH}_3} = 87,0 \cdot 0,0272 = 2,37;$$

$$C_{p99}^{\text{H}_2} = 29,88 \cdot 0,6546 = 19,56;$$

$$C_{p99}^{\text{N}_2} = 35,04 \cdot 0,2182 = 7,65;$$

$$C_{p99}^{\text{Ar}} = 29,35 \cdot 0,025 = 0,73;$$

$$C_{p99}^{\text{CH}_4} = 51,75 \cdot 0,075 = 3,88;$$

$$C_{p99} = 34,19.$$

Теплоемкость 1 кг смеси, кДж/(кг·°C),

$$C_p = \frac{34,19}{10,1} = 3,38,$$

где 10,1 – масса 1 моля газовой смеси.

Критерий

$$Pr = \frac{18,74 \cdot 10^{-6} \cdot 3,38 \cdot 10^3}{191,10^{-3}} = 0,33.$$

Критерий

$$Nu = 0,023 \cdot 78\,565^{0,8} \cdot 0,33^{0,4} = 121,7.$$

Коэффициент теплоотдачи газа в межтрубном пространстве, Вт/(м<sup>2</sup>·°C),

$$\alpha_2 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d_3} = \frac{121,7 \cdot 191 \cdot 10^{-3}}{0,0122} = 1905,3.$$

Коэффициент теплопередачи, Вт/(м<sup>2</sup>·°C),

$$K = \frac{1}{\frac{1}{3052} + 0,00017 + \frac{0,001}{46,5} + \frac{1}{1905,3}} = 955,7,$$

где 0,001 – толщина стенки трубки, м;

46,5 – коэффициент теплопроводности материала стенки, Вт/(м·K);

0,00017 – термическое сопротивление загрязнений стенок, Вт/(м·°C)

Необходимая поверхность теплообмена в теплообменнике, м<sup>2</sup>,

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{cp}} = \frac{20\,032\,583}{9557 \cdot 26} = 806,2.$$

Запас поверхности, %,

$$E_2 = \frac{F_{ст} - F}{F_{ст}} = \frac{910 - 806,2}{910} \cdot 100 = 11,41,$$

где 910 – принятая поверхность теплообмена, м<sup>2</sup>.

**Расчет водяного конденсатора.** Температурный режим в водяном конденсаторе

$$\Delta t_6 = 25^\circ\text{C} \quad \begin{array}{ccc} 60 & \text{газ основной} \rightarrow & 30 \\ 35 & \text{вода} \leftarrow & 25 \end{array} \quad \Delta t_m = 5^\circ\text{C}$$

Температура начала конденсации NH<sub>3</sub> определяется из уравнения

$$\lg C_{\text{NH}_3} = 4,1856 + \frac{5,98788}{P} - \frac{1099,544}{273 + t_{\text{конд}}},$$



$$t_{\text{конд}} = 56,4^\circ\text{C},$$

где  $C_{\text{NH}_3}$  – концентрация аммиака в газовой смеси после конденсации, % (равна концентрации аммиака на выходе из колонны синтеза);

$P$  – общее давление в системе, ат;

$t_{\text{конд}}$  – температура конденсации,  $^\circ\text{C}$ .

Температуру конденсации  $\text{NH}_3$  из газовой смеси принимаем равной средней температуре между температурами начала и конца конденсации,  $^\circ\text{C}$ :

$$t_{\text{ср. конд}} = \frac{56,4 + 30}{2} = 43,2.$$

Уравнение теплового баланса зоны конденсации и охлаждения

$$Q_{\text{конд}} = i_{60} - i_{30} + Q_{\text{конд}43,2} - Q_{\text{ж}30}, \quad (1.74)$$

где  $i_{60}$  – энтальпия газовой смеси при  $60^\circ\text{C}$  и  $32,85 \cdot 10^6$  Па;

$i_{30}$  – энтальпия газовой смеси при  $30^\circ\text{C}$  и  $32,85 \cdot 10^6$  Па;

$Q_{\text{конд}43,2}$  – тепло конденсации аммиака (при  $43,2^\circ\text{C}$  и  $32,85 \times 10^6$  Па равно  $1086,18$  кДж/кг);

$Q_{\text{ж}30}$  – тепло жидкого  $\text{NH}_3$  (при  $30^\circ\text{C}$  и  $32,85 \cdot 10^6$  Па равно  $141,68$  кДж/кг).

Рассчитаем теплоемкость газовой смеси при  $30^\circ\text{C}$  и  $32,85 \times 10^6$  Па, кДж/(кмоль $\cdot^\circ\text{C}$ ):

$$C_{\text{P}30}^{\text{NH}_3} = 57,7 \cdot 0,0771 = 4,45;$$

$$C_{\text{P}30}^{\text{H}_2} = 29,97 \cdot 0,601 = 18,01;$$

$$C_{\text{P}30}^{\text{N}_2} = 37,7 \cdot 0,2003 = 7,55;$$

$$C_{\text{P}30}^{\text{Ar}} = 33,1 \cdot 0,0305 = 1,01;$$

$$C_{\text{P}30}^{\text{CH}_4} = 54,85 \cdot 0,0911 = 4,99;$$

$$C_{\text{P}30} = 36,01.$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{конд}} &= 12\,140,96 \cdot 37,04 \cdot 60 - 11146,0 \cdot 36,01 \cdot 30 + \\ &+ 21\,566,75 \cdot 0,771 \cdot (1086,18 - 141,68) = \\ &= 30\,646\,324 \text{ кДж (или } 8\,512\,867,7 \text{ Вт)}, \end{aligned}$$

где 0,771 – плотность газообразного при нормальных условиях, кг/м<sup>3</sup>;  
 12 140,96 – количество газа, поступившего в водяной конденсатор, кмоль;

11 146,0 – количество газа, ушедшего из водяного конденсатора, кмоль;

21 566,75 – объем сконденсировавшегося NH<sub>3</sub>, м<sup>3</sup>.

Расход воды при нагреве на 10°C, м<sup>3</sup>,

$$V_{\text{воды}} = \frac{Q_{\text{конд}}}{C_{\text{в}} \cdot 1000 \cdot t_{\text{в}}} = \frac{30\,646\,324}{4,1868 \cdot 1000 \cdot 10} = 732,$$

где 1000 – масса 1 м<sup>3</sup> воды, кг;

$C_{\text{в}}$  – теплоемкость воды, кДж/(кмоль·°C).

Водяной конденсатор – кожухотрубчатый двухходовой теплообменник с *U*-образными трубками, расположенными в шахматном порядке. Трубки размером 30×4,5 мм, число трубок – 255, наружный диаметр аппарата – 1070 мм, толщина стенок – 10 мм. Газ проходит в трубном пространстве, а вода – в межтрубном, которое разделено продольной и поперечными перегородками.

Средняя разность температур в зоне конденсации, °C,

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{25 - 5}{2,3 \cdot \lg \frac{25}{5}} = 12,42.$$

Средняя температура газовой смеси, °C,

$$t_{\text{ср}} = \frac{60 + 30}{2} = 45.$$

Объем газа, проходящего по трубкам конденсатора за 1 ч при  $32,86 \cdot 10^6$  Па (335 ат) и  $t_{\text{ср}} = 45^\circ\text{C}$ , составляет, м<sup>3</sup>,

$$V_5 = \frac{V_{\text{вых. к. с}} \cdot 1,2771 \cdot T}{P \cdot T_0} =$$

$$= \frac{271\,957,5 \cdot 1,2771 \cdot (273 + 45)}{335 \cdot 273} = 1207,66,$$

где 1,2771 – коэффициент сжимаемости газовой смеси при  $32,85 \cdot 10^6$  Па (335 ат) и 45°C.

Скорость газовой смеси в трубках, м/с,

$$\omega_6 = \frac{V_5}{\frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{вн}}^2 \cdot 3600 \cdot m} =$$

$$= \frac{1207,66}{0,785 \cdot 0,021^2 \cdot 3600 \cdot 225} = 3,80,$$

где  $d_{\text{вн}}^2$  — внутренний диаметр трубок, м;

$m$  — количество трубок конденсатора, шт.

Плотность газовой смеси,  $\text{кг/м}^3$ ,

$$\rho = \frac{m_{\text{см}}}{V_5} = \frac{137\,760,97}{1207,66} = 114,07,$$

где  $m_{\text{см}}$  — масса смеси, кг;

$V_5$  — объем газовой смеси при  $32,85 \cdot 10^6$  Па и  $45^\circ\text{C}$ ,  $\text{м}^3$ .

При данных условиях вязкость газовой смеси  $\mu = 11,05 \cdot 10^{-6}$  Па·с и теплопроводность  $\lambda = 120,5 \cdot 10^{-3}$  Вт/(м·°C). Коэффициент теплоотдачи от газа к стенке в зоне конденсации:

– критерий

$$Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} Pr^{0,4},$$

– критерий

$$Re = \frac{\omega_6 \cdot d \cdot \rho}{\mu} = \frac{3,80 \cdot 0,021 \cdot 114,07}{11,05 \cdot 10^{-6}} = 823\,780.$$

Рассчитываем теплоемкость газовой смеси при данных условиях, кДж/(кмоль·°C):

$$C_{p45}^{\text{NH}_3} = 58,0 \cdot 0,0771 = 4,47;$$

$$C_{p45}^{\text{H}_2} = 29,89 \cdot 0,601 = 17,96;$$

$$C_{p45}^{\text{N}_2} = 36,48 \cdot 0,2003 = 7,31;$$

$$C_{p45}^{\text{Ar}} = 33,05 \cdot 0,0305 = 1,00;$$

$$C_{p45}^{\text{CH}_4} = 54,43 \cdot 0,0911 = 4,96;$$

$$C_{p45} = 35,70.$$

Теплоемкость 1 кг газовой смеси, кДж/(кг·°С),

$$C_p = \frac{35,70}{11,35} = 3,145,$$

где 11,35 – масса 1 моля газовой смеси, проходящей по трубкам конденсатора, кг.

Критерий

$$Pr = \frac{\mu \cdot C_p}{\lambda} = \frac{11,05 \cdot 10^{-6} \cdot 3,145 \cdot 10^3}{120,5 \cdot 10^{-3}} = 0,288.$$

Критерий

$$Nu = 0,023 \cdot 823 \cdot 780^{0,8} \cdot 0,288^{0,4} = 859,97.$$

Коэффициент теплоотдачи от газа к стенке в зоне конденсации, Вт/(м<sup>2</sup>·°С),

$$\alpha_1 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d} = \frac{859,97 \cdot 120,5 \cdot 10^{-3}}{0,021} = 4934,6.$$

Определяем коэффициент теплоотдачи от стенок труб к воде:

$$\alpha_2 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d_3}.$$

Для определения коэффициента теплоотдачи  $\alpha$  при  $Re = 200 - 2 \cdot 10^5$  и шахматном расположении труб применимо следующее уравнение:

$$Nu_{ж} = 0,40 \cdot \varepsilon_{\varphi} \cdot Re_{ж}^{0,60} \cdot Pr_{ж}^{0,36} \cdot \left( \frac{Pr_{ж}}{Pr_{ст}} \right)^{25},$$

где  $\varepsilon_{\varphi}$  – коэффициент, учитывающий влияние угла атаки (при угле атаки 60°  $\varepsilon_{\varphi} = 0,94$ );

$\frac{Pr_{ж}}{Pr_{ст}}$  – поправка, учитывающая направление теплового потока;

$Pr_{ст} = 3,8$  при средней температуре стенки, равной 45°С.

Площадь поперечного сечения межтрубного пространства в связи с продольной перегородкой равна

$$F_{\text{мтр}} = 0,785 \left( \frac{D^2}{2} - n \cdot d^2 \right),$$

где  $D$  – внутренний диаметр аппарата, м;  
 $d$  – наружный диаметр газовых труб, м;  
 $n$  – число трубок.

$$F_{\text{мтр}} = 0,785 \cdot \left( \frac{1,05^2}{2} - 255 \cdot 0,03^2 \right) = 0,252 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Эквивалентный диаметр для межтрубного пространства, м,

$$d_3 = \frac{D^2 - 2n \cdot d^2}{D + 2n \cdot d^2} = \frac{1,05^2 - 510 \cdot 0,03^2}{1,05 + 510 \cdot 0,03^2} = 0,03935.$$

Скорость воды, м/с,

$$\omega_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{732}{0,252 \cdot 3600} = 0,807.$$

Средняя температура воды,  $^{\circ}\text{C}$ ,

$$t_{\text{ср}} = \frac{35 + 25}{2} = 30.$$

Плотность воды при  $30^{\circ}\text{C}$  равна  $996 \text{ кг/м}^3$ . Вязкость воды при этих условиях равна  $800,7 \cdot 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

Критерий

$$\begin{aligned} Re_{\text{ж}} &= \frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}} \cdot d_3 \cdot \rho}{\mu} \\ &= \frac{0,807 \cdot 0,03935 \cdot 996}{800,7 \cdot 10^{-6}} = 39\,501. \end{aligned}$$

Критерий

$$Pr = \frac{\mu \cdot C_p}{\lambda}.$$

Теплоемкость воды при  $30^{\circ}\text{C}$   $C_p = 4,174 \text{ кДж/(кг}\cdot^{\circ}\text{C)}$ , теплопроводность воды  $\lambda = 61,75 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/(м}\cdot^{\circ}\text{C)}$ .

$$Pr_{\text{ж}} = \frac{4,174 \cdot 10^3 \cdot 800 \cdot 10^{-6}}{61,76 \cdot 10^{-2}} = 5,41.$$

Критерий

$$Nu_{ж} = 0,40 \cdot 0,94 \cdot 39\,501^{0,60} \cdot 5,41^{0,36} \left( \frac{5,41}{3,8} \right)^{25} = 431,2.$$

Коэффициент теплоотдачи от стенок труб к воде, Вт/(м·°С),

$$\alpha_2 = \frac{Nu_{ж} \cdot \lambda}{d_3} = \frac{431,2 \cdot 61,75 \cdot 10^{-2}}{0,03935} = 6766,6.$$

Коэффициент теплопередачи в водяном конденсаторе, Вт/(м<sup>2</sup>·°С),

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda_{ст}} + r + \frac{1}{\alpha_2}},$$

где  $\delta$  – толщина стенки трубки, равная 0,0045 м;

$r$  – термическое сопротивление загрязнений, равное 0,0002 м<sup>2</sup>·°С/Вт;

$\lambda_{ст}$  – теплопроводность стали, равная 46,5 Вт/(м<sup>2</sup>·°С).

$$K = \frac{1}{\frac{1}{4931,6} + \frac{0,0045}{46,5} + 0,0002 + \frac{1}{6766,6}} = 1544,8.$$

Поверхность теплопередачи водяного конденсатора равна, м<sup>2</sup>,

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{ср}} = \frac{8\,512\,867,7}{1544,8 \cdot 12,42} = 443,7.$$

Принятый водяной конденсатор имеет поверхность теплопередачи 490 м<sup>2</sup>.

Запас поверхности теплопередачи, %,

$$E_3 = \frac{F_{ст} - F}{F} = \frac{(490 - 443,7) \cdot 100\%}{443,7} = 10,4.$$

**Расчет холодного теплообменника.** Газ после водяного конденсатора продувается до определенного содержания инертных в смеси. Продувочные газы присоединяются к танковым газам и направляются в систему улавливания. Перед холодным теплообменником добавляется свежий газ, смешивается с циркуляционным и с  $t = 30^\circ\text{C}$  поступает в трубное пространство, а выходит с  $t = 16,5^\circ\text{C}$ .

Газ из аммиачного испарителя проходит сепаратор для отделения жидкого  $\text{NH}_3$ , с температурой  $0^\circ\text{C}$  входит в межтрубное пространство и выходит с температурой  $20^\circ\text{C}$ .

Определим поверхность теплообмена в холодном теплообменнике. Температурный режим,  $^\circ\text{C}$ ,

$$\Delta t_{\text{м}} = 10^\circ\text{C} \quad \begin{array}{l} 30 \quad \text{в испаритель} \rightarrow \\ 20 \quad \leftarrow \text{из испарителя} \end{array} \quad \begin{array}{l} 16,5 \\ 0 \end{array} \quad \Delta t_6 = 16,5^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{16,5 + 10}{2} = 13,25.$$

Средняя температура газовой смеси в трубках,  $^\circ\text{C}$ ,

$$t_{\text{ср}} = \frac{30 + 16,5}{2} = 23,25.$$

Холодный теплообменник кожухотрубчатый, внутренний диаметр – 684 мм. Теплообменные трубки диаметром  $20 \times 2$  мм в количестве 505 расположены в шахматном порядке, поверхность теплообмена –  $197 \text{ м}^2$ . Объем газа,  $\text{м}^3$ , проходящего по трубкам за 1 ч при  $32,55 \cdot 10^6 \text{ Па}$  (332 ат) и температуре  $23^\circ\text{C}$

$$V_7 = \frac{V_{\text{вх. а. и}} \cdot T \cdot 1,428}{P \cdot T_0} = \frac{316\,289,6 \cdot (273 + 23) \cdot 1,428}{332 \cdot 273} = 1289,11,$$

где  $V_{\text{вх. а. и}}$  – объем газа,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;

1,428 – коэффициент сжимаемости смеси.

Скорость газа,  $\text{м}/\text{с}$ ,

$$\omega_8 = \frac{V_7}{\frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{вн}}^2 \cdot m \cdot 3600} = \frac{1289,11}{0,785 \cdot 0,016^2 \cdot 505 \cdot 3600} = 3,53,$$

где  $d_{\text{вн}}^2$  – внутренний диаметр трубок,  $\text{м}$ ;

$m$  – количество трубок.

Плотность газовой смеси,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ,

$$\rho = \frac{m_{\text{см}}}{V_7} = \frac{146\,097,23}{1289,11} = 113,33,$$

где  $m_{\text{см}}$  – масса смеси,  $\text{кг}$ ;

$V_7$  – объем газовой смеси при  $32,55 \cdot 10^6 \text{ Па}$  и  $23^\circ\text{C}$ ,  $\text{м}^3$ .

Вязкость газовой смеси при 23°C равна  $\mu = 24,16 \cdot 10^{-6}$  Па·с; теплопроводность смеси  $\lambda = 158,3 \cdot 10^{-3}$  Вт/(м·°C).

Критерий

$$Re = \frac{\omega_8 \cdot d \cdot \rho}{\mu} = \frac{3,53 \cdot 0,016 \cdot 113,33}{24,16 \cdot 10^{-6}} = 264\,940.$$

Рассчитаем теплоемкость газовой смеси при 23°C и  $32,55 \times 10^6$  Па, кДж/(кмоль·°C):

$$C_{p23}^{NH_3} = 56,0 \cdot 0,06 = 3,36;$$

$$C_{p23}^{H_2} = 29,93 \cdot 0,6324 = 18,93;$$

$$C_{p23}^{N_2} = 38,53 \cdot 0,2108 = 8,12;$$

$$C_{p23}^{Ar} = 33,1 \cdot 0,0242 = 0,80;$$

$$C_{p23}^{CH_4} = 55,26 \cdot 0,0726 = 4,01;$$

$$C_{p23} = 35,22.$$

Теплоемкость газовой смеси в трубках, кДж/(кг·°C):

$$C_p = \frac{C_{p23} \cdot n_{см}}{m_{см}} = \frac{35,22 \cdot 14\,120,07}{146\,097,23} = 3,40,$$

где  $n_{см}$  – количество газовой смеси, поступающей в холодный теплообменник, кмоль;

$m_{см}$  – масса газовой смеси, поступающей в холодный теплообменник, кг.

Критерий

$$Pr = \frac{C_p \cdot \mu}{\lambda} = \frac{3,40 \cdot 10^3 \cdot 24,16 \cdot 10^{-6}}{158,3 \cdot 10^{-3}} = 0,519.$$

Критерий

$$Nu = 0,023 \cdot 264\,940^{0,8} \cdot 0,519^{0,4} = 385,6.$$

Коэффициент теплоотдачи для газа в трубном пространстве, Вт/(м<sup>2</sup>·°C),

$$\alpha_1 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d} = \frac{385,6 \cdot 158,3 \cdot 10^{-3}}{0,016} = 3815,03.$$



По межтрубному пространству проходит газ после сепаратора. Средняя температура газа,  $^{\circ}\text{C}$ ,

$$t_{\text{cp}} = \frac{0 + 20}{2} = 10.$$

Площадь поперечного сечения межтрубного пространства,  $\text{m}^2$ ,

$$F = \frac{\pi}{4}(D^2 - n \cdot d^2) = 0,785 \cdot (0,684^2 - 505 \cdot 0,02^2) = 0,2087.$$

Эквивалентный диаметр, м,

$$d_3 = \frac{D^2 - n \cdot d^2}{D + n \cdot d} = \frac{0,684^2 - 505 \cdot 0,02^2}{0,684 + 505 \cdot 0,02} = 0,0246.$$

Скорость газа в межтрубном пространстве, м/с,

$$\omega_9 = \frac{V}{P \cdot F} \cdot \frac{(273 + 10) \cdot 1,143}{3600 \cdot 273},$$

где 1,143 – коэффициент сжимаемости при  $t = 10^{\circ}\text{C}$  и  $P = 31,78 \times 10^6 \text{ Па}$  (325 ат);

$V$  – объем газа, проходящего по межтрубному пространству,  $\text{m}^3$ .

$$\omega_9 = \frac{305\,407,5 \cdot 1,143 \cdot (273 + 10)}{325 \cdot 0,2087 \cdot 3600 \cdot 273} = 1,48.$$

Плотность газовой смеси,  $\text{кг}/\text{m}^3$ ,

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{m_{\text{вых. к. с}} \cdot P \cdot 273}{V \cdot 1,143 \cdot (273 + 10)} = \\ &= \frac{137\,760,97 \cdot 325 \cdot 273}{305\,407,5 \cdot 1,143 \cdot (273 + 10)} = 123,72, \end{aligned}$$

где  $m_{\text{вых. к. с}}$  – масса газовой смеси, поступающей из колонны синтеза, кг.

Вязкость газовой смеси в межтрубном пространстве  $\mu = 17,17 \cdot 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

Критерий

$$Re = \frac{\omega_9 \cdot d_3 \cdot \rho}{\mu} = \frac{1,48 \cdot 0,0246 \cdot 123,72}{17,17 \cdot 10^{-6}} = 263\,341.$$

Теплопроводность смеси в межтрубном пространстве  $\lambda = 154,1 \times 10^{-3}$  Вт/(м·°С). Рассчитаем теплоемкость газовой смеси при 10°С и  $31,87 \cdot 10^6$  Па (325 ат), кДж/(кг·°С):

$$C_{p10}^{\text{NH}_3} = 55,50 \cdot 0,0272 = 1,51;$$

$$C_{p10}^{\text{H}_2} = 29,93 \cdot 0,6546 = 19,60;$$

$$C_{p10}^{\text{N}_2} = 39,15 \cdot 0,2182 = 8,54;$$

$$C_{p10}^{\text{Ar}} = 33,1 \cdot 0,025 = 0,83;$$

$$C_{p10}^{\text{CH}_4} = 55,06 \cdot 0,075 = 4,14;$$

$$C_{p10} = 34,62.$$

Теплоемкость 1 кг газовой смеси равна, кДж/(кг·°С):

$$C_p = \frac{34,62}{10,1} = 3,427,$$

где 10,1 – масса 1 кмолья газовой смеси.

Критерий

$$Pr = \frac{C_p \cdot \mu}{\lambda} = \frac{3,427 \cdot 10^3 \cdot 17,17 \cdot 10^{-6}}{154,1 \cdot 10^{-3}} = 0,382.$$

Критерий

$$Nu = 0,40 \cdot \varepsilon_\varphi \cdot Re^{0,60} \cdot Pr^{0,36} \cdot \left( \frac{Pr}{Pr_{ст}} \right)^{25},$$

$\varepsilon_\varphi$  примем равным 0,6.

Для газов

$$\frac{Pr}{Pr_{ст}} = 1;$$

$$Nu = 0,40 \cdot 0,6 \cdot 263 \cdot 341^{0,6} \cdot 0,382^{0,36} = 303,3.$$

Коэффициент теплоотдачи в межтрубном пространстве, Вт/(м<sup>2</sup>·°С),

$$\alpha_2 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d_3} = \frac{303,3 \cdot 154,1 \cdot 10^{-3}}{0,0246} = 1900,2.$$

Коэффициент теплопередачи,  $\text{Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})$ ,

$$K = \frac{1}{\frac{1}{3815,03} + \frac{0,002}{46,5} + 0,0004 + \frac{1}{1900,2}} = 812,1,$$

где 0,0004 – термическое сопротивление загрязнений,  $\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C}/\text{Вт}$ .

Общая поверхность теплообмена

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{\text{cp}}},$$

где  $Q$  – количество тепла, идущее на нагревание газа, поступающего в компрессор на дожатие и далее в межтрубное пространство горячего теплообменника,  $\text{Вт}$ .

$$Q = n_{\text{см}} \cdot (t_{\text{вх}} \cdot C_{\text{вх}} - t_{\text{вых}} \cdot C_{\text{вых}}) = 14\,120,07 \cdot (30 \cdot 35,25 - 16,5 \cdot 34,65) = 6\,859\,177,0 \text{ кДж (или } 1\,905\,326,9 \text{ Вт)},$$

где  $n_{\text{см}}$  – количество газовой смеси,  $\text{кмоль}/\text{ч}$ ;

$t_{\text{вх}}$  и  $t_{\text{вых}}$  – температура входящей и уходящей газовой смеси,  $^\circ\text{C}$ ;

$C_{\text{вх}}$  и  $C_{\text{вых}}$  – теплоемкость газовой смеси соответственно при 30 и 16 $^\circ\text{C}$ ,  $\text{кДж}/(\text{кмоль} \cdot ^\circ\text{C})$ .

Поверхность теплообмена,  $\text{м}^2$ ,

$$F = \frac{1\,905\,326,9}{812,1 \cdot 13,25} = 177,07.$$

Принятый холодный теплообменник имеет поверхность теплопередачи 197  $\text{м}^2$ . Запас поверхности теплопередачи, %,

$$E_4 = \frac{F_{\text{ст}} - F}{F_{\text{ст}}} = \frac{(197 - 177,07) \cdot 100\%}{197} = 10,12.$$

**Расчет теплового баланса аммиачного испарителя.** Аммиачный испаритель (рис. 1.12) служит для охлаждения поступающего из холодного теплообменника циркуляционного газа и конденсации из него  $\text{NH}_3$  испарением жидкого  $\text{NH}_3$ , подаваемого из холодильной установки. Аппарат представляет собой погружной горизонтальный двухходовой теплообменник с  $U$ -образными трубками и закрытым цилиндрическим корпусом. Трубчатый пучок вставлен в корпус через горловину в суженной части корпуса,

имеющей форму неправильного конуса. К фланцу корпуса прикреплена трубчатая решетка, а к ней – камера.

Над трубным пучком на середине длины корпуса расположен сепаратор. Он состоит из горизонтальной заглушенной с обеих концов трубы с прорезями наверху и двумя дренажными отверстиями внизу около заглушек. Патрубок выхода газа из сепаратора расположен в середине сепаратора со стороны прорезей. Циркуляционный газ поступает в верхние половины *U*-образных трубок и уходит из нижних половин. Трубки размером 30×4,5 мм в количестве 130 шт., поверхность теплообмена 115 м<sup>2</sup>, заполнены жидким NH<sub>3</sub>. Внутренний диаметр корпуса 1770 мм, толщина стенки кожуха – 15 мм, длина аппарата общая – 7385 мм, объем межтрубного пространства аппарата – 9,7 м<sup>3</sup>, трубного пространства – 0,7 м<sup>3</sup>.

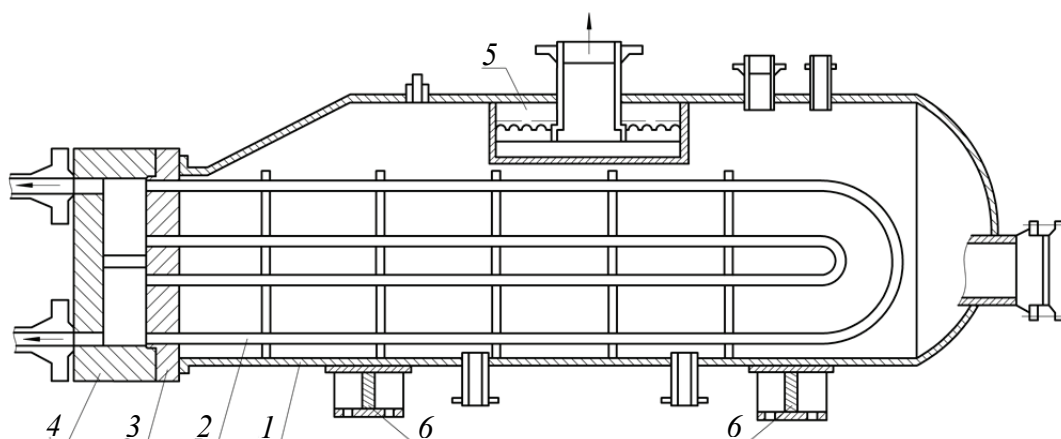


Рис. 1.12. Испаритель жидкого аммиака:  
1 – корпус; 2 – *U*-образные трубки;  
3 – решетка; 4 – камера; 5 – сепаратор; 6 – опоры

Температурный режим испарителя, °С,

$$\Delta t_6 = 26,5^\circ\text{C} \quad \begin{array}{ccc} 16,5 & \text{газ} \rightarrow & -3 \\ -10 & \leftarrow \text{испарение} & -10 \end{array} \quad \Delta t_m = 7^\circ\text{C}$$

Средняя разность температур в испарителе, °С,

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{26,5 - 7}{2,3 \cdot \lg \frac{26,5 - 7}{7}} = 14,7.$$

Уравнение теплового баланса испарителя запишется

$$Q_{\text{исп}} = i_{16,5} - i_{(-3)} + Q_{\text{к}(-3)} - Q_{\text{ж}(-3)}, \quad (1.74)$$

где  $i_{16,5}$  – энтальпия газовой смеси на входе в испаритель, кДж;  
 $i_{(-3)}$  – энтальпия газовой смеси на выходе из испарителя, кДж;  
 $Q_{\text{к}(-3)}$  – тепло конденсации NH<sub>3</sub> при  $-3^{\circ}\text{C}$ , кДж;  
 $Q_{\text{ж}(-3)}$  – тепло жидкого NH<sub>3</sub> на выходе из испарителя, кДж.

$$Q_{\text{исп}} = 14\,120,07 \cdot 16,5 \cdot 35,2 - 13\,634,25 \cdot (-3) \cdot 34,5 + \\ + (1272,8 - 404,8) \cdot 0,771 \cdot 10\,668,28 = 16\,753\,638 \text{ кДж/ч,}$$

где 14 120,07 – количество газовой смеси на входе в испаритель, кмоль;

13 634,25 – количество газовой смеси на выходе из испарителя, кмоль;

10 668,28 – количество сконденсировавшегося NH<sub>3</sub>, мм<sup>3</sup>;

1272,8 – теплота конденсации NH<sub>3</sub> при  $-3^{\circ}\text{C}$ , кДж/кг;

404,8 – теплосодержание жидкого NH<sub>3</sub> на выходе из испарителя при  $-3^{\circ}\text{C}$ , кДж/кг;

35,2 и 34,55 – теплоемкость газовой смеси при 16,5 и  $-3^{\circ}\text{C}$ , кДж/(кмоль·°C).

С учетом 10% потерь холода

$$Q_{\text{исп}} = 16\,753\,638 \cdot 1,1 = 18\,429\,001 \text{ кДж/ч (или } 5\,119\,166,9 \text{ Вт).}$$

Расход жидкого NH<sub>3</sub> составит, кг/ч,

$$G_{\text{NH}_3} = \frac{Q_{\text{исп}}}{q} = \frac{18\,429\,001}{1296,4} = 14\,215,$$

где  $q$  – теплота испарения жидкого NH<sub>3</sub> при  $-10^{\circ}\text{C}$ , кДж/кг.

Для расчета поверхности испарителя определим коэффициент теплоотдачи от газа к стенке трубы

$$\alpha_1 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d}.$$

Критерий

$$Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4}.$$

При  $7^{\circ}\text{C}$  и  $32,10 \cdot 10^6$  Па (328 ат) теплопроводность газовой смеси  $\lambda = 149,15 \cdot 10^{-3}$  Вт/(м<sup>2</sup>·°C), вязкость смеси  $\mu = 14,07 \cdot 10^{-6}$  Па·с, объем газа, проходящего по трубам за 1 ч, составляет, м<sup>3</sup>,

$$V_{10} = \frac{V_{\text{вх. и}} \cdot (273 + 7)}{P \cdot 273} \cdot 1,133 =$$

$$= \frac{316\,289,41 \cdot (273 + 7)}{328 \cdot 273} \cdot 1,133 = 1120,56,$$

где  $V_{\text{вх. и}}$  – объем газовой смеси на входе в испаритель, м<sup>3</sup>/ч;  
1,133 – коэффициент сжимаемости газовой смеси при данных условиях.

Плотность газовой смеси, кг/м<sup>3</sup>,

$$\rho = \frac{m_{\text{см}}}{V_{10}} = \frac{146\,097,23}{1120,56} = 130,38,$$

где  $m_{\text{см}}$  – масса газовой смеси на входе в испаритель, кг.

Скорость газа в трубках, м/с,

$$\omega_{11} = \frac{V_{10}}{3600 \cdot n \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{вн}}^2} = \frac{1120,56}{3600 \cdot 130 \cdot 0,785 \cdot 0,021^2} = 6,92,$$

где  $n$  – число трубок с  $d_{\text{вн}} = 0,021$  м.

Критерий

$$Re = \frac{\omega_{11} \cdot d_{\text{вн}} \cdot \rho}{\mu} = \frac{6,92 \cdot 0,021 \cdot 130,38}{14,07 \cdot 10^{-6}} = 1\,345\,851.$$

Теплоемкость газовой смеси, кДж/(кг·°С),

$$C_p = \frac{C_{p(-3)} \cdot n_{\text{см}}}{m_{\text{см}}} = \frac{34,60 \cdot 14120,07}{146097,23} = 3,344,$$

где  $n_{\text{см}}$  – количество газовой смеси, кмоль;

$m_{\text{см}}$  – масса газовой смеси, кг.

Критерии:

$$Pr = \frac{C_p \cdot \mu}{\lambda} = \frac{3,344 \cdot 10^3 \cdot 14,07 \cdot 10^{-6}}{149,15 \cdot 10^{-3}} = 0,315;$$

$$Nu = 0,023 \cdot 1\,345\,851^{0,8} \cdot 0,315^{0,4} = 1159,4.$$

Коэффициент теплоотдачи от газа к стенке трубы, Вт/(м<sup>2</sup>·С),

$$\alpha_1 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d} = \frac{1159,4 \cdot 149,15 \cdot 10^{-3}}{0,021} = 8234,50.$$

Для определения коэффициента теплоотдачи жидкого  $\text{NH}_3$  принимаем величину удельной тепловой нагрузки испарителя,  $\text{кДж}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ,

$$q = \frac{Q_{\text{исп}}}{F} = \frac{18\,429\,001}{115} =$$

$$= 160\,252,18 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}} \text{ (или } 38\,275,6 \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}} \text{),}$$

где  $Q_{\text{исп}}$  – количество тепла с учетом 10% потерь, передаваемое в аммиачном испарителе,  $\text{кДж}/\text{ч}$ ;

$F$  – поверхность теплообмена,  $\text{м}^2$ .

Коэффициент теплоотдачи со стороны  $\text{NH}_3$  определяем по эмпирической формуле:

$$\alpha_2 = 80 \cdot \left( \frac{q}{1000} \right)^{0,7} \cdot d^{-0,6} \cdot (1 - 0,008 \cdot t),$$

где  $q$  – удельная тепловая нагрузка,  $\text{ккал}/\text{м}^2$ ;

$t$  – температура испаряющегося  $\text{NH}_3$ ,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$d$  – наружный диаметр труб, м.

Подставляем значения величин в формулу и определяем  $\alpha_2$ ,  $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{C})$ :

$$\alpha_2 = 80 \cdot \left( \frac{38275}{1000} \right)^{0,7} \cdot 0,03^{-0,6} \cdot [1 - 0,008 \cdot (-10)] = 10564,3$$

$$\left( \text{или } 9083,7 \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \cdot ^{\circ}\text{C}} \right).$$

Линейный коэффициент теплопередачи равен,  $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{C})$ ,

$$K_L = \frac{3,14}{\frac{1}{8234,5 \cdot 0,021} + \frac{1,15}{46,5} \cdot \lg \frac{0,03}{0,021} + \frac{1}{10\,564,3 \cdot 0,03 + 0,00086}} = 230,5,$$

где 0,00086 – термическое сопротивление загрязнений,  $\text{м} \cdot ^{\circ}\text{C}/\text{Вт}$ ;

46,5 – теплопроводность стали,  $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^{\circ}\text{C})$ .

Длина трубок испарителя, пог. м,

$$L = \frac{Q_{\text{исп}}}{K_L \cdot \Delta t_{\text{cp}}} = \frac{5\,119\,166,9}{230,5 \cdot 14,7} = 1510,8.$$

Запас поверхности испарителя, %,

$$R = \frac{L_{\text{ст}} - L}{L_{\text{ст}}} = \frac{1744 - 1510,8}{1744} \cdot 100 = 13,37,$$

где  $L_{\text{ст}}$  – длина трубок стандартного испарителя, пог. м.

**Технологический расчет колонны синтеза.** Наиболее сложным и ответственным аппаратом в блоке синтеза аммиака является колонна синтеза (рис. 1.13). Она работает в очень жестких условиях – высокие давления (25–35 МПа), высокие температуры (450–550°C) и агрессивная среда (наличие водорода). При высоких температурах водород может диффундировать внутрь стали и вызывать ее обезуглероживание, что приводит к уменьшению прочности стали и разрушению корпуса. Для того чтобы избежать этих явлений, необходимо защитить корпус колонны синтеза от воздействия высоких температур. С этой целью внутри корпуса концентрически к нему располагается насадка, изготовленная из высоколегированной стали. Внутри насадки размещается встроенный теплообменник, предназначенный для нагревания циркуляционного газа до температуры зажигания катализатора и катализаторная корзина, в которую загружается катализатор. Для защиты корпуса колонны синтеза от воздействия высоких температур циркуляционный газ, имеющий температуру ~190–200°C, из выносного газового теплообменника, подается в колонну синтеза и движется по зазору между корпусом колонны синтеза и корпусом насадки к встроенному теплообменнику, где нагревается за счет тепла прореагировавшей смеси до температуры зажигания катализатора и подается на него. Там происходит реакция синтеза аммиака. Поэтому при разработке конструкции катализаторной корзины большое внимание уделяют обеспечению необходимого температурного режима в зоне катализатора.

Оптимальная температура синтеза аммиака непостоянна и изменяется по мере протекания реакции. В начале процесса, когда концентрация аммиака в газовой смеси невелика, процесс выгоднее вести при высоких температурах, а по мере протекания реакции температуру необходимо снижать по линии оптимальных температур. Эту задачу можно решить только за счет отвода теплоты реакции синтеза путем охлаждения газовой смеси. В промышленных условиях отвод тепла из зоны катализа осуществляют по-разному, применяя различные конструкции насадок.



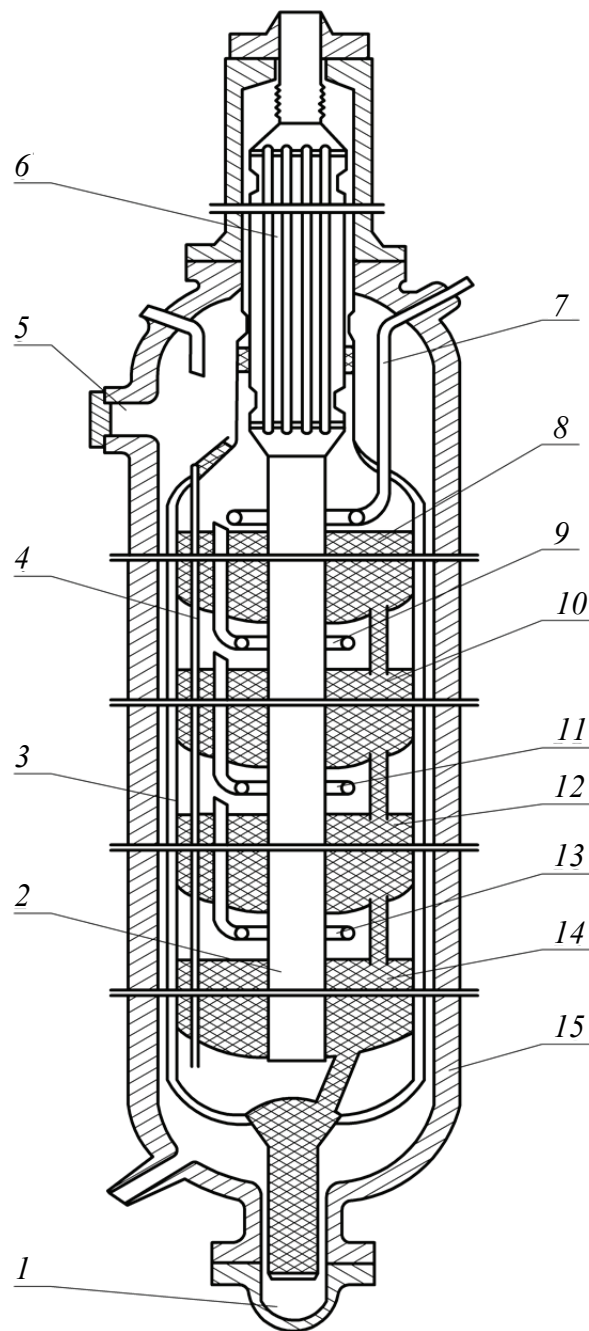


Рис. 1.13. Четырехполочная колонна синтеза аммиака:

- 1 – люк для выгрузки катализатора; 2 – центральная труба;  
 3 – корпус катализаторной коробки; 4 – термопарный чехол;  
 5 – загрузочный люк; 6 – теплообменник;  
 7 – ввод байпасного газа на первую полку; 8 – I катализаторный слой;  
 9 – ввод байпасного газа на вторую полку; 10 – II катализаторный слой;  
 11 – ввод байпасного газа на третью полку; 12 – III катализаторный слой;  
 13 – ввод байпасного газа на четвертую полку;  
 14 – IV катализаторный слой; 15 – корпус колонны

Наибольшее применение в промышленности получили колонны с трубчатой или полочной насадкой. В колоннах с трубчатой насадкой катализатор загружают в один слой, а для отвода тепла в слое катализатора располагают теплоотводящие трубки, через которые проходит холодный циркуляционный газ, нагревается до температуры зажигания катализатора и подается на катализатор. В этом случае отвод тепла осуществляется непрерывно. В колоннах с полочной насадкой катализатор располагают на нескольких полках, а отвод тепла осуществляют дискретно путем охлаждения газовой смеси после каждого слоя катализатора.

В современных крупнотоннажных агрегатах синтеза аммиака наибольшее применение получили колонны с полочной насадкой. С целью большего приближения температурного режима к оптимальному используются либо аксиальные колонны синтеза с четырьмя полками, либо радиальные с двумя. Охлаждение газовой смеси после каждого слоя катализатора осуществляется путем ввода холодного байпасного газа в количествах, необходимых для заданного снижения температуры.

Для определения высоты катализаторной коробки примем двухполочную колонну синтеза радиального типа, так как расчет ведем на 600 т аммиака в сутки. Ранее было рассчитано количество необходимого катализатора, которое составляет  $12,22 \text{ м}^3$ . Примем, что на первой полке располагается  $2/3$  всего катализатора, или  $8,15 \text{ м}^3$ , а на второй –  $3,72 \text{ м}^3$ . Такое распределение катализатора по полкам произведено с целью поддержания оптимальной температуры на полках и исключения перегрева катализатора вследствие экзотермичности реакции синтеза. Ориентировочный температурный режим колонны синтеза представлен в табл. 1.13.

Таблица 1.13

**Ориентировочный температурный режим  
колонны синтеза**

Точка измерения	Колонна синтеза	1-я полка	2-я полка
Вход	170°C	380°C	380°C
Выход	380°C	545°C	475°C

Диаметр центральной трубы определяется по следующей формуле:

$$D = \sqrt{\frac{4G}{\pi \cdot \omega \cdot \rho}} = \sqrt{\frac{4V}{\pi \cdot \omega}},$$

где  $G$  – массовый расход газовой смеси, кг/с;

$V$  – объемный расход газовой смеси,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

$\omega$  – скорость газа в трубе, м/с;

$\rho_{\text{см}}$  – средняя плотность газовой смеси в центральной трубе,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Из расчета материального баланса объемный расход газовой смеси, выходящей со второй катализаторной корзины и проходящей через центральную трубу, составляет  $V_0 = 271\,957,50 \text{ м}^3/\text{ч}$ , а газовой смеси, проходящей через первую катализаторную корзину, –  $305\,407,50 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Объемный расход газа при рабочих условиях определяется по следующему уравнению:

$$V = V_0 \cdot \frac{P_0 \cdot T}{T_0 \cdot P},$$

где  $V_0$  – объемный расход при нормальных условиях,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;

$T_0 = 273 \text{ К}$  – температура при нормальных условиях;

$P_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  и давление при нормальных условиях;

$P = 20 \text{ МПа}$  – рабочее давление.

Средняя температура газа на первой полке,  $^{\circ}\text{C}$ ,

$$t_{\text{ср1}} = \frac{380 + 545}{2} = 462,5.$$

Объемный расход газа на первой полке,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ,

$$V_1 = 305\,407,50 \cdot \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 735,5}{273 \cdot 20 \cdot 10^6} = 4167,53 \text{ (или } 1,16 \text{ м}^3/\text{с}).$$

Средняя температура газа на второй полке,  $^{\circ}\text{C}$ ,

$$t_{\text{ср2}} = \frac{380 + 475}{2} = 427,5.$$

Объемный расход газа на второй полке,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ,

$$\begin{aligned} V_2 &= 271957,50 \cdot \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 700,5}{273 \cdot 20 \cdot 10^6} = \\ &= 3534,48 \text{ (или } 0,98 \text{ м}^3/\text{с}). \end{aligned}$$

На основании экспериментальных и эксплуатационных исследований внутренний диаметр катализаторной коробки принят  $D_{\text{кор}} = 1700 \text{ мм} = 1,7 \text{ м}$ .

Скорость газа в центральной трубе первой и второй полок  $\omega = 8 \text{ м/с}$ . Тогда диаметр центральной трубы в зоне первой и второй полки будет равен, м,

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 1,16}{3,14 \cdot 8}} = 0,43.$$

Принимаем трубу  $\varnothing 450 \times 5 \text{ мм}$ , тогда поперечное сечение полки, заполненное катализатором, будет равно,  $\text{м}^2$ ,

$$S = \frac{\pi}{4} (D_{\text{кор}}^2 - D_{\text{труб}}^2) = \frac{3,14}{4} (1,7^2 - 0,45^2) = 2,11.$$

Принимаем коэффициент неравномерности катализатора и установку байпасных труб  $\alpha = 0,86$ . Объем катализатора на 1-й полке составляет  $8,15 \text{ м}^3$ , а на 2-й –  $3,72 \text{ м}^3$ .

Высота 1-й полки катализатора, м,

$$H_{\text{кор1}} = \frac{V_{\text{кат.1}}}{S \cdot \alpha} = \frac{8,15}{2,11 \cdot 0,86} = 4,49 \text{ (или 4,5)}.$$

Высота 2-й полки катализатора, м,

$$H_{\text{кор2}} = \frac{V_{\text{кат.2}}}{S \cdot \alpha} = \frac{3,72}{2,11 \cdot 0,86} = 2,05 \text{ (или 2,1)}.$$

Общая высота катализаторной коробки, м,

$$H_{\text{кор}} = H_{\text{кор1}} + H_{\text{кор2}} = 4,5 + 2,1 = 6,6.$$

Для определения диаметра и высоты колонны синтеза аммиака необходимо задаться зазором между катализаторной коробкой и внутренним диаметром корпуса колонны и запасом высоты для размещения встроенного теплообменника. Тогда диаметр колонны синтеза аммиака рассчитывается следующим образом, м:

$$D = D_{\text{кор}} + 2\delta \text{ (стенки)} + 2\delta \text{ (зазора)},$$

где  $\delta \text{ (стенки)} = 175 \text{ мм} = 0,175 \text{ м}$  – толщина стенки колонны синтеза;

$\delta \text{ (зазора)} = 150 \text{ мм} = 0,15 \text{ м}$  – величина зазора между внутренним диаметром катализаторной корзины и капсулой.

$$D = 1700 + 2 \cdot 175 + 2 \cdot 150 = 2100 = 2,1.$$

Высота цилиндрической части корпуса колонны составит, м,

$$\begin{aligned} H_{\text{ц}} &= 1,23 \cdot H_{\text{кор}} = \\ &= 1,23 \cdot 6,5 = 7,995 = 8, \end{aligned}$$

где 1,23 – запас высоты на размещение встроенного теплообменника.

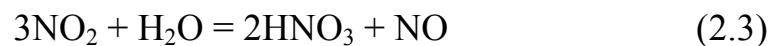
С учетом высоты крышки, днища и теплообменника полная высота колонны составляет, м,

$$\begin{aligned} H_{\text{кол}} &= H_{\text{ц}} + H_{\text{днища}} + H_{\text{крышки}} = \\ &= 8 + 1,8 + 3,2 = 13. \end{aligned}$$

## Глава 2

# ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ СРЕДНЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Единственным промышленным способом получения азотной кислоты является контактное окисление аммиака с последующим окислением NO до NO<sub>2</sub> и абсорбцией оксидов азота водой:



Для реализации этого способа было разработано несколько технологических схем, которые отличаются друг от друга по применяемому давлению. В 70-е г. XX в. была разработана комбинированная схема производства азотной кислоты в агрегате АК-72 мощностью 360–380 тыс. т/г или 1100–1200 т/сут., которая лежит в основе всех современных схем производства HNO<sub>3</sub> средней концентрации. В этой схеме окисление аммиака осуществляется при давлении 0,4 МПа, а абсорбция оксидов азота – при давлении 1,1 МПа. Такие давления были выбраны на основании технико-экономических расчетов по минимуму затрат на 1 т HNO<sub>3</sub>. Технологическая схема агрегата АК-72 представлена на рис. 2.1.

Схема включает следующие стадии: фильтрацию воздуха от пыли; сжатие его до 0,412 МПа; испарение жидкого аммиака под давлением 0,588 МПа; фильтрацию газообразного аммиака; смешение газообразного аммиака с воздухом; фильтрацию аммиачно-воздушной смеси; окисление (конверсия) аммиака кислородом воздуха; охлаждение нитрозных газов с одновременной промывкой их от нитрит-нитратов аммония и получением конденсата азотной кислоты концентрацией 36–45% HNO<sub>3</sub>; сжатие нитрозных газов до 1,079 МПа; охлаждение сжатых нитрозных газов; абсорбцию оксидов азота с образованием 65%-ной азотной кислоты; подогрев выхлопных газов до 480–500°C; каталитическую очистку их от оксидов азота с одновременным подогревом до 750–770°C; расширение выхлопных газов в газовой турбине от 0,932–0,981 до 0,103 МПа и охлаждение расширенных выхлопных газов в подогревателе до 200°C.



Атмосферный воздух после очистки от механических примесей на фильтрах грубой и тонкой очистки в аппарате 1 засасывается осевым воздушным компрессором 2.

Сжатый воздух разделяется на два потока, из которых основной поток направляется в аппараты окисления аммиака 10, а второй поток (10–14% от общего расхода воздуха на технологию) проходит последовательно подогреватель газообразного аммиака 6, продувочную колонну 25 и смешивается с нитрозными газами на линии всасывания нитрозного нагнетателя 20.

Жидкий аммиак поступает в ресивер 3, а затем в испаритель 4, в котором испаряется за счет тепла циркулирующей воды. Влажный газообразный аммиак очищается в фильтре 5 от механических примесей (катализаторной пыли) и паров масла, нагревается в подогревателе 6 сжатым воздухом (а в холодное время года – дополнительно в теплообменнике 7 паром).

Горячий газообразный аммиак смешивается с воздухом в смесителе 8, встроенном в верхнюю часть контактного аппарата 10. Аммиачно-воздушная смесь подвергается дополнительной тонкой очистке в фильтре 9, также встроенном в контактный аппарат.

Окисление (конверсия) аммиака осуществляется на катализаторных сетках из платинородиевопалладиевого сплава.

Горячие нитрозные газы охлаждаются последовательно в котле-утилизаторе 11, расположенном под катализаторными сетками, в экономайзере 12, подогревателе химически очищенной воды 13, холодильнике-конденсаторе 14 и промывателе 15. В промывателе 15 наряду с процессами охлаждения нитрозного газа и конденсации паров с образованием азотной кислоты осуществляется промывка нитрозных газов от аммиака, который не прореагировал на катализаторных сетках, и нитрит-нитратов аммония, образующихся из аммиака и оксидов азота в тракте до промывателя (особенно во время пуска).

Промыватель 15 орошается азотной кислотой, циркуляция которой осуществляется с помощью насоса 16 через холодильник 17, охлаждаемый оборотной водой, и в холодильник 18, охлаждаемый циркулирующей через испарители жидкого аммиака 4 за счет работы насоса 19 захоложенной водой.

Из промывателя 15 36–45%-ная азотная кислота насосом 21 подается в абсорбционную колонну 24.



Охлажденный нитрозный газ поступает в нагнетатель 20, сжимается до 1,079 МПа, далее последовательно охлаждается в подогревателе питательной воды 22 и в холодильнике-конденсаторе 23, после чего поступает в абсорбционную колонну 24. Абсорбционная колонна орошается паровым конденсатом и конденсатом сокового пара из производства аммиачной селитры. Продукционная 65%-ная азотная кислота поступает в продувочную колонну 25, в которой при давлении 0,392 МПа из нее отдувают растворенные оксиды азота воздухом, далее самотеком кислота направляется в хранилища склада.

Выхлопные газы из абсорбционной колонны направляются в ловушку 26 со встроенным теплообменником 27, в котором они подогреваются для испарения увлекаемых мелких брызг, а затем – в подогреватель 28. Противоточный подогрев сжатых выхлопных газов осуществляется последовательно расширенными выхлопными газами из газовой турбины и дымовыми газами, образующимися при сгорании природного газа в горелках радиационной части подогревателя 28. Нагретые выхлопные газы проходят рубашку реактора каталитической очистки 30 и смешиваются с природным газом в смесителе 29. Смесь поступает в реактор каталитической очистки 30, в котором на двухступенчатом катализаторе при избытке природного газа происходит восстановление оксидов азота до азота с одновременным подогревом выхлопных газов до 750–770°C. Горячие выхлопные газы направляются на рекуперационную газовую турбину 31. Энергия расширения горячих выхлопных газов практически полностью соответствует затратам механической энергии на сжатие воздуха и нитрозных газов; некоторый недостаток механической энергии восполняется работой паровой турбины 32. Расширенные выхлопные газы из турбины поступают в подогреватель 28, охлаждаются и выбрасываются через выхлопную трубу в атмосферу.

Все вновь строящиеся системы получения  $\text{HNO}_3$  не должны выбрасывать в атмосферу выхлопные газы с содержанием оксидов азота выше санитарной нормы – 0,005%.

Для расчета установки получения  $\text{HNO}_3$  средней концентрации примем схему, приведенную на рис. 2.1, и основные показатели проектируемого агрегата: давление при окислении  $\text{HN}_3$   $4 \times 10^5$  Па, при абсорбции оксидов азота –  $11 \times 10^5$  Па; мощность агрегата – 1500 т кислоты в сутки; концентрация продукционной кислоты – 65%;

содержание оксидов азота в выхлопных газах – 0,005%. Предельно допустимое содержание  $\text{NH}_3$  в аммиачно-воздушной смеси 11,5% позволит получить в промывателе  $\text{HNO}_3$  с концентрацией не менее 36% и повысить парциальное давление нитрозных газов, направляемых в абсорбционную колонну.

Другие показатели технологического режима и конструктивные особенности агрегата будут выбираться на основе физико-химических закономерностей процесса.

## 2.1. Составление материального баланса контактного узла

Теоретический расход  $\text{NH}_3$  на 1 т  $\text{HNO}_3$  согласно уравнению (2.4) составит, кг,

$$m(\text{NH}_3) = \frac{M(\text{NH}_3)}{M(\text{HNO}_3)} \cdot m(\text{HNO}_3) = \frac{17}{63} \cdot 1000 = 269,84.$$

Фактический расход  $\text{NH}_3$  при степени конверсии 96% и степени абсорбции оксидов азота 99,99% составит, кг,

$$m_{\text{факт}}(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{x_{\text{конв}} \cdot x_{\text{абс}}} = \frac{269,84}{0,96 \cdot 0,9999} = 281,11.$$

Общий расход  $\text{NH}_3$  за 1 ч при мощности агрегата 1500 т кислоты в сутки, кг,

$$m_{\text{час}}(\text{NH}_3) = \frac{\Pi_{\text{сут}}(\text{HNO}_3) \cdot m_{\text{факт}}(\text{NH}_3)}{24} = \frac{1500 \cdot 281,11}{24} = 17\,569,38,$$

или 1033,5 кмоль.

Часовой расход воздуха при содержании в аммиачно-воздушной смеси 11,5%  $\text{NH}_3$  составит, кмоль,

$$G_{\text{час}}(\text{возд}) = \frac{G_{\text{сут}}(\text{NH}_3) \cdot (100 - 11,5)}{11,5} = \frac{1033,5 \cdot (100 - 11,5)}{11,5} = 7953,4.$$

В нем содержится  $\text{O}_2$ :

$$G_{\text{час}}(\text{O}_2) = G_{\text{час}}(\text{возд}) \cdot \omega(\text{O}_2) = 7953,4 \cdot 0,21 = 1670,21 \text{ кмоль},$$

или 53 446,85 кг.

Количество других газов ( $N_2$ ), поступающих с воздухом, составляет

$$G_{\text{час}}(N_2) = G_{\text{час}}(\text{возд}) \cdot \omega(N_2) = 7953,4 \cdot 0,79 = 6283,19 \text{ кмоль,}$$

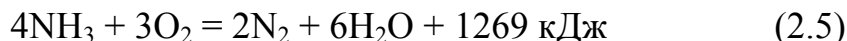
или 175 929,21 кг.

Содержание паров воды даже при полном насыщении воздуха при  $25^\circ\text{C}$  и  $4 \times 10^5$  Па 0,4%, поэтому в расчете эту цифру не учитываем.

Количество и состав аммиачно-воздушной смеси, поступающей в контактный аппарат:

Компонент	кмоль	об. %	кг	мас. %
$NH_3$	1033,5	11,5	17 569,38	7,11
$O_2$	1670,21	18,58	53 446,85	21,64
$N_2$	6283,19	69,92	175 929,21	71,25
Всего	8986,9	100	246 945,44	100

В контактном реакторе реакция (2.1) протекает на 96%, а реакция



на 4%.

Образованием  $N_2O$  пренебрегаем.

Образуется  $NO$  и  $N_2$ , кмоль,

$$G(NO) = G(NH_3) \cdot 0,96 = 1033,5 \cdot 0,96 = 992,16 \text{ (или 29 764,8 кг);}$$

$$G(N_2) = G(NH_3) \cdot 0,04 \cdot 0,5 = 1033,5 \cdot 0,04 \cdot 0,5 = 20,67 \text{ (или 578,76 кг);}$$

паров воды

$$G(H_2O) = G(NH_3) \cdot 1,5 = 1033,5 \cdot 1,5 = 1550,25 \text{ (или 27 904,5 кг).}$$

При образовании  $NO$  и  $N_2$  связалось  $O_2$ , кмоль,

$$\begin{aligned} G_{\text{х.р}}(O_2) &= G(NH_3) \cdot (0,96 \cdot 1,25 + 0,04 \cdot 0,75) = \\ &= 1033,5 \cdot (0,96 \cdot 1,25 + 0,04 \cdot 0,75) = 1271,21. \end{aligned}$$

Осталось  $O_2$  в нитрозном газе, кмоль,

$$\begin{aligned} G_{\text{н.г}}(O_2) &= G_{\text{час}}(O_2) - G_{\text{х.р}}(O_2) = 1670,21 - 1271,21 = 399 \text{ кмоль} \\ &\text{(или 12 768 кг).} \end{aligned}$$

Количество  $N_2$  в нитрозном газе, кмоль,

$$G_{н.г}(N_2) = G_{час}(N_2) + G(N_2) = 6283,19 + 20,67 = 6303,86$$

(или 176 508,08 кг).

Материальный баланс контактного аппарата приведен в табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Материальный баланс контактного аппарата**

Компонент	Приход				Расход			
	кмоль	об. %	кг	мас. %	кмоль	об. %	кг	мас. %
$NH_3$	1 033,50	11,50	17 569,38	7,11	—	—	—	—
$O_2$	1 670,21	18,58	53 446,85	21,64	399,00	4,32	12 768,00	5,17
$N_2$	6 283,19	69,92	175 929,21	71,25	6 303,86	68,18	176 508,08	71,48
$H_2O$	—	—	—	—	1 550,25	16,77	27 904,50	11,30
$NO$	—	—	—	—	992,16	10,73	29 764,80	12,05
<i>Всего</i>	8 986,90	100	246 945,44	100	9 245,27	100	246 945,38	100

Для расчета необходимого количества катализатора определим предельную степень превращения  $NH_3$  в  $NO$  по уравнению

$$\alpha_{пр} = 3,9 \cdot T_k^{0,46} \cdot P^{-0,02}, \quad (2.6)$$

где  $T_k$  – температура катализа, К;

$P$  – давление газа при катализе, ат.

$$\alpha_{пр} = 3,9 \cdot (920 + 273)^{0,46} \cdot 4^{-0,02} = 98,69\%;$$

$$\frac{dP_{NO}}{d\tau} = K \cdot \frac{P_{NH_3} - P_{NH_3пр}}{P_{NO}}. \quad (2.7)$$

Откуда

$$\tau = \frac{1}{K} \cdot \left[ \alpha_{пр} \cdot \ln \frac{\alpha_{пр}}{\alpha_{пр} - \alpha} - \alpha \right], \quad (2.8)$$

где  $\alpha_{пр}$  – предельная степень превращения;

$\alpha$  – степень превращения  $NH_3$  в оксиды азота за время  $\tau$ ;

$\tau$  – время контакта газа с катализаторными сетками, с;

$K$  – константа скорости реакции. Она равна

$$K = A \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{33494}{R \cdot T}}, \quad (2.9)$$

где  $R$  – газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·°С));

33 494 – энергия активации, Дж/моль.

Подставляем значения величин и определяем

$$\begin{aligned} A \cdot 10^5 &= 9 \cdot 10^5 \cdot e^{-0,013 \cdot P^2} - 3,5 \cdot 10^3 \cdot P + 7,8 \cdot 10^5 = \\ &= 9 \cdot 10^5 \cdot e^{-0,013 \cdot 4^2} - 3,5 \cdot 10^3 \cdot 4 + 7,8 \cdot 10^5 = 1\,496\,986,33. \end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned} K &= 1\,496\,986,33 \cdot e^{\frac{33\,494}{8,31 \cdot 1023}} = 29\,115,26; \\ \tau &= \frac{1}{29115,26} \cdot \left[ 0,9195 \cdot \ln \frac{0,9869}{0,9869 - 0,96} - 0,96 \right] = 0,81 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Количество необходимых платинородиевопалладиевых сеток диаметром ниток 0,009 см и числом плетения 1024 на 1 см<sup>2</sup> рассчитываем по уравнению, шт.,

$$m = 1,43 + 1,57 \cdot P, \quad (2.10)$$

где  $P$  – давление газа, Па. Подставляем значения величин.

$$m = 1,43 + 1,57 \cdot 4 = 7,71 \approx 8.$$

Берем с запасом (10 шт.) с учетом постепенного их отравления.

Количество платиноидных сеток диаметром нитей 0,009 см должно составлять не менее половины от нормального, расчетного количества. Слой неплатинового катализатора в 50 мм заменяет две платиноидные сетки. Высота слоя в данном случае активированного и термостойкого железохромового катализатора составит, мм,

$$h = \frac{50 \cdot \frac{m}{2}}{2} = \frac{50 \cdot \frac{10}{2}}{2} = 125.$$

Площадь сечения контактных платиноидных сеток будет равна

$$S = \frac{100 \cdot \tau \cdot V_0 \cdot T_k \cdot P_n}{1,1 \cdot m \cdot d \cdot P_k \cdot 273 \cdot (1 - 1,57 \cdot d \cdot \sqrt{n})}, \quad (2.11)$$

где  $\tau$  – время катализа, с ( $0,81 \cdot 10^{-4}$ );

$V_0$  – объем аммиачно-воздушной смеси при 0°С и атмосферном давлении, м<sup>3</sup>;

$T_k$  – температура конверсии (1023 К);

$m$  – расчетное количество платиноидных сеток (8 шт.);

$d$  – диаметр нитей сеток (0,009 см);

$P_n$  – начальное давление газа ( $1 \cdot 10^{-5}$  Па);

$P_k$  – давление газа при катализе ( $4 \cdot 10^{-5}$  Па);

$n$  – число плетений на  $1 \text{ см}^2$  сетки (1024).

Объем аммиачно-воздушной смеси, проходящей за 1 с через катализатор,  $\text{м}^3$ ,

$$V_0 = \frac{G_{\text{ABC}} + G_{\text{н.г.}} \cdot V_m}{3600}, \quad (2.12)$$

где  $G_{\text{ABC}}$  – количество аммиачно-воздушной смеси, поступающей в контактный аппарат, кмоль;

$G_{\text{н.г.}}$  – количество нитрозных газов, выходящих из контактного аппарата, кмоль;

$V_m$  – молярный объем,  $\text{м}^3/\text{кмоль}$ .

$$V_0 = \frac{8986,90 + 9245,27 \cdot 22,4}{3600} = 56,72.$$

Площадь сечения,  $\text{м}^2$ ,

$$S = \frac{100 \cdot 0,81 \cdot 10^{-4} \cdot 56,72 \cdot 1023 \cdot 1 \cdot 10^5}{1,1 \cdot 8 \cdot 0,009 \cdot 4 \cdot 10^5 \cdot 273 \cdot (1 - 1,57 \cdot 0,009 \cdot \sqrt{1024})} = 11,67,$$

Далее определяем диаметр контактных сеток, м:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 11,67}{3,14}} = 3,86.$$

Таким же будет и внутренний диаметр кольца, в котором зажимаются платиноидные сетки. Общий диаметр сеток с учетом их зажима в кольцо составит, м,

$$D_{\text{общ}} = D + 2 \cdot l_k = 3,86 + 2 \cdot 0,05 = 3,96,$$

где  $D$  – диаметр контактных сеток, м;

$l_k$  – толщина кольца, м.

Поверхность  $1 \text{ м}^2$  сетки,  $\text{м}^2$ ,

$$F_c = \frac{\pi \cdot d \cdot \sqrt{n} \cdot 2 \cdot 100 \cdot 100}{10\,000} =$$

$$= \frac{3,14 \cdot 0,009 \cdot \sqrt{1024} \cdot 2 \cdot 100 \cdot 100}{10\,000} = 1,81.$$

Общая поверхность всех сеток равна,  $\text{м}^2$ ,

$$F = F_c \cdot m \cdot S = 1,81 \cdot 10 \cdot 11,67 = 211,23.$$

Напряженность 1  $\text{м}^2$  активной поверхности сеток в сутки составит,  $\text{кг NH}_3/\text{м}^2$ ,

$$E_1 = \frac{m_{\text{час}}(\text{NH}_3) \cdot 24}{F} = \frac{17\,569,38 \cdot 24}{211,23} = 1996,24,$$

где  $m_{\text{час}}(\text{NH}_3)$  – общий расход  $\text{NH}_3$  за 1 ч,  $\text{кг}$ .

Общая масса сеток при массе 1  $\text{м}^2$  сеток 875 г.

$$\begin{aligned} m_c^{\text{общ}} &= 875 \cdot m \cdot S = \\ &= 875 \cdot 10 \cdot 11,67 = 102\,112,5 \text{ г.} \end{aligned}$$

Напряженность 1 г платиноидных сеток в сутки составит,  $\text{кг NH}_3$ ,

$$E_2 = \frac{m(\text{NH}_3) \cdot 24}{m_c^{\text{общ}}} = \frac{17\,569,38 \cdot 24}{102\,112,5} = 4,13.$$

## 2.2. Составление теплового баланса контактного узла

Рассчитаем приход тепла вследствие реакций окисления  $\text{NH}_3$ . Тепловой эффект реакции (2.1) составляет 908 000 Дж на 4 моля  $\text{NH}_3$ . Кроме того, в контактном реакторе реакция (2.5) протекает на 4%, тогда

$$\begin{aligned} Q_1 &= \frac{Q_{1x.p}}{4} \cdot x_{\text{конв}} \cdot n_{\text{час}}(\text{NH}_3) = \frac{908\,000}{4} \cdot 0,96 \cdot 1033,5 = \\ &= 225\,220\,320 \text{ кДж/кмоль}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_2 &= \frac{Q_{2x.p}}{4} \cdot (1 - x_{\text{конв}}) \cdot n_{\text{час}}(\text{NH}_3) = \\ &= \frac{1\,269\,000}{4} \cdot 0,04 \cdot 1033,5 = 13\,115\,115 \text{ кДж/кмоль}; \end{aligned}$$

где  $Q_{1x.p}$  и  $Q_{2x.p}$  – теплоты реакций (2.1) и (2.5) соответственно, Дж;  
 $n_{\text{час}}(\text{NH}_3)$  – общий расход  $\text{NH}_3$  за 1 ч, кмоль.

Приход тепла с аммиачно-воздушной смесью

$$Q_3 = m \cdot C_p \cdot t_x, \quad (2.13)$$

где  $m$  – количество поступающей аммиачно-воздушной смеси, кмоль;  
 $C_p$  – средние молярные теплоемкости компонентов газа, кДж/(кмоль·°С) (при температурах 0–300°С  $C_p^{\text{NH}_3} = 39,4$ ,  $C_p^{\text{O}_2} = 0,5$ ;  $C_p^{\text{N}_2} = 29,43$ );

$t_x$  – температура аммиачно-воздушной смеси, °С.

$$Q_3 = (1033,5 \cdot 39,4 + 1670,21 \cdot 30,5 + 6283,19 \cdot 29,43) \cdot t_x = 276575,59 \cdot t_x.$$

Расход тепла с выходящими после катализа нитрозными газами будет, кДж,

$$Q_4 = (992,16 \cdot 32,1 + 399,00 \cdot 32,8 + 1550,25 \cdot 38,3 + 6303,86 \cdot 31,2) \cdot 920 = 276911299,6,$$

где средние молярные теплоемкости в пределах 0–950°С соответственно  $C_p^{\text{NO}} = 32,1$ ;  $C_p^{\text{O}_2} = 32,8$ ;  $C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 38,3$ ;  $C_p^{\text{N}_2} = 31,2$  кДж/(кмоль·°С).

Потери тепла путем излучения, вызывающие снижение температуры сеток, принимаем 1%, т. е., кДж,

$$Q_5 = 0,01 \cdot Q_4 = 0,01 \cdot 276911299,6 = 2769113,0.$$

Исходя из прихода и расхода тепла, определяем температуру аммиачно-воздушной смеси, поступающей в контактный аппарат:

$$Q_3 = m \cdot C_p \cdot t_x, \quad (2.14)$$

$$225220320,0 + 13115115,0 + 276575,59 \cdot t_x = 276911299,6 + 2769113,0;$$

$$t_x = 149,49 \text{ °С.}$$

Определим тепло, приносимое воздухом при 151,82°С, кДж:

$$Q_6 = n_{\text{час}}(\text{воздух}) \cdot C_p \cdot t = (1670,21 + 6283,19) \cdot 151,82 \cdot 29,5 = 35620813,05,$$

где  $C_p$  – средняя теплоемкость воздуха в пределах 0–200°С.



Тогда для обеспечения температуры аммиачно-воздушной смеси, поступающей в конвертор с температурой  $149,49^{\circ}\text{C}$ , необходимо подогреть  $\text{NH}_3$  до температуры,  $^{\circ}\text{C}$ ,

$$t_{\text{NH}_3} = \frac{Q_3 - Q_6}{1033,5 \cdot C_p} = \frac{(276\,575,59 \cdot 149,49) - 35\,620\,813,05}{1033,5 \cdot 36,2} = 153,01,$$

где 1033,5 – количество аммиака, кмоль;

$C_p$  – средняя теплоемкость воздуха в пределах  $0\text{--}200^{\circ}\text{C}$ .

С учетом потерь 10% температура воздуха составит  $168,31^{\circ}\text{C}$ .

Количество тепла, приносимого  $\text{NH}_3$ , при  $T = 168,31^{\circ}\text{C}$  будет, кДж,

$$Q_7 = 1033,5 \cdot 36,2 \cdot 168,31 = 6\,296\,968,95,$$

Количество тепла, приносимого  $\text{NH}_3$ , при  $T = 153,01^{\circ}\text{C}$  будет, кДж,

$$Q'_7 = 1033,5 \cdot 36,2 \cdot 153,01 = 5\,724\,517,23;$$

$$Q_7 - Q'_7 = 6\,296\,968,95 - 5\,724\,517,23 = 572\,451,72.$$

Примем температуру нитрозного газа, выходящего из подогревателя 22 (см. рис. 2.1) и входящего в холодильник-конденсатор 23, равной  $200^{\circ}\text{C}$ . Тогда количество уносимого из теплообменника тепла, составит, кДж,

$$Q_8 = (992,16 \cdot 29,45 + 399,0 \cdot 30,05 + \\ + 1550,25 \cdot 33,85 + 6303,86 \cdot 29,05) \cdot 200 = 55\,362\,431,5,$$

где средние молярные теплоемкости в пределах  $0\text{--}200^{\circ}\text{C}$  соответственно  $C_p^{\text{NO}} = 29,45$ ;  $C_p^{\text{O}_2} = 30,05$ ;  $C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 33,85$ ;  $C_p^{\text{N}_2} = 29,05$  кДж/(кмоль $\cdot^{\circ}\text{C}$ ).

Количество тепла, передаваемое в котле-утилизаторе 11, экономайзере 12, подогревателях 13 и 22, а также в холодильнике-конденсаторе 23, составит, кДж,

$$Q_9 = Q_4 - Q_8 = 276\,911\,299,6 - 55\,362\,431,5 = 221\,548\,868,1.$$

Количество тепла, забираемое воздухом в теплообменнике 1, при температуре его поступления из компрессора  $140^{\circ}\text{C}$  составит, кДж,

$$Q_{10} = G_{\text{час}}(\text{возд}) \cdot C_{\text{cp}}(\text{возд}) \cdot (t_1 - t_2) =$$

$$= 7953,4 \cdot 29,5 \cdot (168,31 - 140) = 6\,642\,242,24,$$

где  $G_{\text{час}}(\text{возд})$  – часовой расход воздуха при содержании в аммиачно-воздушной смеси 11,5%  $\text{NH}_3$ , кмоль;

$C_{\text{cp}}(\text{возд})$  – средняя теплоемкость воздуха в пределах 0–200°C, кДж/(кмоль·°C);

$t_1$  – температура воздуха после подогревателя с учетом потерь, °C;

$t_2$  – температура воздуха на входе в компрессор, °C.

Тогда количество тепла, передаваемое нитрозным газом в экономайзере 12 и подогревателе 13, составит, кДж,

$$Q_{11} = Q_9 - Q_{10} = 221\,548\,868,1 - 6\,642\,242,24 = 214\,906\,625,9.$$

Тепловой баланс контактного узла представлен в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Тепловой баланс контактного узла

Приход тепла		Расход тепла	
Статья	кДж	Статья	кДж
1. Приход тепла вследствие реакций окисления $\text{NH}_3$ по реакции (2.1)	225 220 320	1. Унос тепла с выходящими после катализа нитрозными газами	55 362 431,5
2. Приход тепла вследствие реакций окисления $\text{NH}_3$ по реакции (2.5)	13 115 115	2. Количество тепла, передаваемое нитрозными газами в экономайзере 12 и подогревателе 13	214 906 625,9
3. Приход тепла с воздухом	35 620 813,05	3. Потери тепла путем излучения, вызывающие снижение температуры сеток ( $Q_5$ )	2 769 113
4. Приход тепла с аммиаком	6 296 968,95	4. Потери тепла с учетом потери температуры аммиака	572 451,72
<i>Итого</i>	280 253 217	<i>Итого</i>	273 610 622,1

Небольшое расхождение между итоговыми значениями обусловлено взаимосвязью некоторых значений статей прихода и расхода тепла.

### 2.3. Расчет материального и теплового балансов холодильника-конденсатора

По практическим данным в первом холодильнике-конденсаторе при охлаждении нитрозного газа образуется конденсат в виде 36–45%-ного раствора  $\text{HNO}_3$ . Для расчета примем, что при охлаждении газа до  $45^\circ\text{C}$  образуется 36%-ный раствор  $\text{HNO}_3$ .

Парциальное давление паров воды при этих условиях составляет  $5 \cdot 10^3$  Па, что соответствует, %,

$$\frac{36 \cdot 100 \cdot 0,1}{760 \cdot 0,4} = 1,18$$

паров воды в выходящем газе, тогда степень конденсации паров воды, %,

$$x_{\text{конд}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\varphi_1(\text{H}_2\text{O}) - \varphi_2(\text{H}_2\text{O})}{\varphi_1(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100 = \frac{16,77 - 1,18}{16,77} \cdot 100 = 92,96,$$

где  $\varphi_1(\text{H}_2\text{O})$  – содержание паров воды на выходе из контактного реактора, об. %;

$\varphi_2(\text{H}_2\text{O})$  – содержание паров воды в выходящем газе, об. %.

Как показано на рис. 2.2, этим данным соответствует 22,6%-ная степень превращения оксидов азота в  $\text{HNO}_3$ . Состав нитрозного газа, поступающего из газового промывателя в холодильник-конденсатор, соответствует расходу из контактного аппарата.

Количество  $\text{NO}$ , превращенного в  $\text{HNO}_3$ , кмоль,

$$n_{\text{пр}}(\text{NO}) = n(\text{NO}) \cdot x_{\text{пр}}(\text{NO}) = 992,16 \cdot 0,226 = 224,23,$$

где  $n(\text{NO})$  – количество  $\text{NO}$ , поступающего в холодильник-конденсатор, кмоль;

$x_{\text{пр}}(\text{NO})$  – степень превращения оксидов азота в  $\text{HNO}_3$ .

На образование  $\text{HNO}_3$  по реакции



расходуется воды, кмоль,

$$n_{\text{р}}(\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{пр}}(\text{NO}) \cdot \frac{1}{2} = 224,23 \cdot \frac{1}{2} = 112,11,$$

где  $\frac{1}{2}$  – соотношение коэффициентов в уравнении реакции перед водой и  $\text{NO}$ , соответственно.

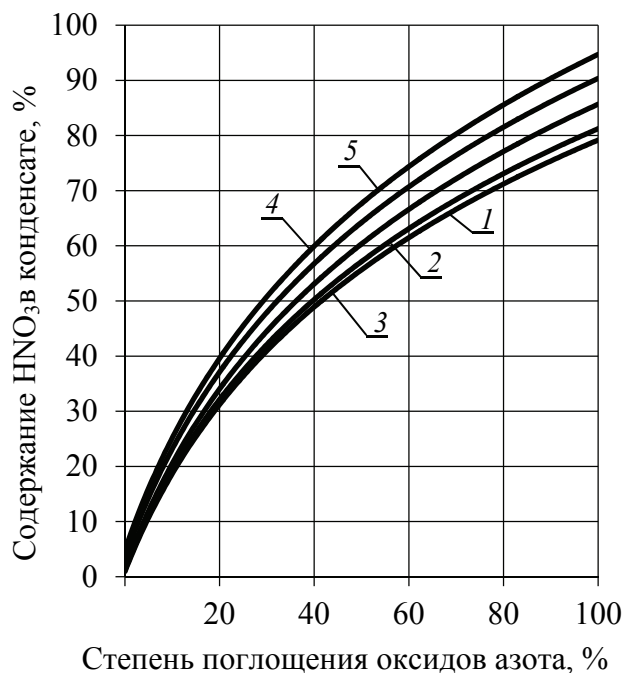


Рис. 2.2. Зависимость содержания  $\text{HNO}_3$  в конденсате от степени конденсации водяных паров и поглощения оксидов азота:

1 – степень конденсации водяных паров 100%;  
2 – 90%; 3 – 80%; 4 – 70%; 5 – 60%

Количество конденсирующейся воды ( $x$ ) при образовании 36%-ного раствора  $\text{HNO}_3$  составит

$$\frac{n_{\text{пр}}(\text{NO}) \cdot M(\text{HNO}_3) \cdot 100}{n_{\text{пр}}(\text{NO}) \cdot M(\text{HNO}_3) + x \cdot M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{224,23 \cdot 63 \cdot 100}{224,23 \cdot 63 + x \cdot 18} = 36,$$

где  $M(\text{HNO}_3)$  и  $M(\text{H}_2\text{O})$  – молярные массы  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , соответственно, кг/кмоль.

Откуда

$$x = 1395,21 \text{ кмоль.}$$

Общее количество выделившейся воды, кмоль,

$$n_{\text{общ}}(\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{р}}(\text{H}_2\text{O}) + n_{\text{конд}}(\text{H}_2\text{O}) = 112,11 + 1395,21 = 1507,32,$$

где  $n_{\text{конд}}(\text{H}_2\text{O})$  – количество конденсирующейся воды при образовании 36%-ного раствора  $\text{HNO}_3$ , кмоль.

Количество паров воды, остающейся в газе, кмоль,

$$n_{\text{ост}}(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) - n_{\text{общ}}(\text{H}_2\text{O}) = 1550,25 - 1507,32 = 42,93.$$

Количество образующейся  $\text{HNO}_3$  в виде 36%-ного раствора, кмоль,

$$n_{\text{обр}}(\text{HNO}_3) = n_{\text{пр}}(\text{NO}) + n_{\text{конд}}(\text{H}_2\text{O}) = 224,23 + 1395,21 = 1619,44.$$

Состав конденсата приведен в табл. 2.3:

$$m(\text{HNO}_3) = n(\text{HNO}_3) \cdot M(\text{HNO}_3) = 224,23 \cdot 63 = 14\,126,49 \text{ кг, или } 36\%;$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 1395,21 \cdot 18 = 25\,113,78 \text{ кг, или } 64\%.$$

Этот конденсат направляется с помощью насоса в среднюю часть абсорбционной колонны.

Таблица 2.3

Состав конденсата

Компонент	$n$ , кмоль	$m$ , кг	мас. %
$\text{HNO}_3$	224,23	14 126,49	36
$\text{H}_2\text{O}$	1395,21	25 113,78	64
<i>Всего</i>	1619,44	39 240,27	100

Количество  $\text{O}_2$ , израсходованного на образование  $\text{HNO}_3$  по реакции (2.14), кмоль,

$$n_{\text{обр}}(\text{O}_2) = n_{\text{пр}}(\text{NO}) \cdot \frac{1,5}{2} = 224,23 \cdot 0,75 = 168,17,$$

где 1,5 и 2 – стехиометрические коэффициенты в уравнении.

Количество  $\text{O}_2$ , израсходованного на дополнительное окисление  $\text{NO}$  по реакции (2.2), равно, кмоль,

$$\begin{aligned} n_{\text{доп}}(\text{O}_2) &= (n(\text{NO}) - n_{\text{пр}}(\text{NO})) \cdot \frac{1}{2} \cdot 0,09 = \\ &= (992,16 - 224,23) \cdot \frac{1}{2} \cdot 0,09 = 34,56, \end{aligned}$$

где 0,09 – принятая степень окисления;

$\frac{1}{2}$  – соотношение коэффициентов в уравнении реакции;

$n(\text{NO})$  – количество  $\text{NO}$  на выходе из контактного аппарата, кмоль.

Тогда в газе  $\text{O}_2$  останется, кмоль,

$$n_{\text{ост}}(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) - n_{\text{доп}}(\text{O}_2) - n_{\text{обр}}(\text{O}_2) = 399 - 34,56 - 168,17 = 196,27.$$

а  $\text{NO}_2$  образуется, кмоль,

$$\begin{aligned} n(\text{NO}_2) &= (n(\text{NO}) - n_{\text{пр}}(\text{NO})) \cdot 0,09 = \\ &= (992,16 - 224,23) \cdot 0,09 = 69,11, \end{aligned}$$

а  $\text{NO}$  остается, кмоль,

$$\begin{aligned} n_{\text{ост}}(\text{NO}) &= (n(\text{NO}) - n_{\text{пр}}(\text{NO})) \cdot 0,91 = \\ &= (992,16 - 224,23) \cdot 0,91 = 698,82, \end{aligned}$$

где  $n(\text{NO})$  – количество  $\text{NO}$  на выходе из контактного аппарата, кмоль.

Материальный баланс холодильника-конденсатора представлен в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Материальный баланс холодильника-конденсатора

Компонент	Приход			Расход			
	$n$ , кмоль	%	$m$ , кг	Компонент	$n$ , кмоль	%	$m$ , кг
1. Газ на входе	9 245,27	100	246 945,38	1. Газ на выходе	7 310,99	81,19	207 705,12
В том числе:				В том числе:			
$\text{NO}$	992,16	10,73	29 764,80	$\text{NO}$	698,82	7,83	20 964,60
$\text{NO}_2$	—	—	—	$\text{NO}_2$	69,11	0,77	3 179,06
$\text{O}_2$	399,00	4,32	12 768,00	$\text{O}_2$	196,27	2,20	6 280,64
$\text{H}_2\text{O}$	1 550,25	16,77	27 904,50	$\text{H}_2\text{O}$	42,93	0,48	772,74
$\text{N}_2$	6 303,86	68,18	176 508,08	$\text{N}_2$	6 303,86	70,59	176 508,08
				2. Конденсат	1 619,44	18,13	39 240,27
				В том числе:			
				$\text{HNO}_3$	224,23	2,51	14 126,49
				$\text{H}_2\text{O}$	1 395,21	15,62	25 113,78
<i>Всего</i>	9 245,27	100	246 945,38	<i>Всего</i>	8 930,43	100	246 945,39

Соотношение между парциальным давлением  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  в выходящем газе должно соответствовать равновесному давлению над 36%-ным раствором  $\text{HNO}_3$  при  $45^\circ\text{C}$ :

$$\begin{aligned} P(\text{NO}) &= \varphi_1(\text{NO}) \cdot P_{\text{общ}} = 0,0956 \cdot 4 \cdot 10^5 = \\ &= 0,382 \cdot 10^5 \text{ Па (или } 0,382 \text{ атм);} \end{aligned}$$

$$P(\text{NO}_2) = \varphi_1(\text{NO}_2) \cdot P_{\text{общ}} = 0,0095 \cdot 4 \cdot 10^5 = \\ = 0,038 \cdot 10^5 \text{ Па (или 0,038 атм).}$$

$$K_1 = \frac{P(\text{NO})}{P^3(\text{NO}_2)} = \frac{0,382}{0,038^3} = 6961,66; \lg K_1 = 3,8,$$

где  $\varphi_1(\text{NO})$  и  $\varphi_1(\text{NO}_2)$  – объемные доли  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  в выходящем газе, соответственно.

Это соответствует значениям константы равновесия системы.

#### 2.4. Расчет добавочного воздуха и воды на образование $\text{HNO}_3$

Общее количество  $\text{O}_2$ , необходимое для получения из  $\text{NO}$  азотной кислоты при 99,96%-ной абсорбции (0,005%  $\text{NO}$  на выхлопе), соответственно уравнению (2.14) составит, кмоль,

$$n_{\text{общ}}(\text{O}_2) = n(\text{NO}) \cdot x \cdot 1,5 \cdot \frac{1}{2} = 992,16 \cdot 0,9996 \cdot 1,5 \cdot \frac{1}{2} = 743,82,$$

где  $x$  – степень абсорбции  $\text{NO}$  азотной кислотой.

Необходимо добавочного  $\text{O}_2$ , кмоль,

$$n_{\text{доб}}(\text{O}_2) = n_{\text{общ}}(\text{O}_2) - n(\text{O}_2) = 743,82 - 399,00 = 344,82,$$

где  $n(\text{O}_2)$  – количество  $\text{O}_2$  на выходе из контактного аппарата, кмоль.

Количество  $\text{N}_2$ , вводимого с этим  $\text{O}_2$  воздуха, кмоль,

$$n_{\text{доб}}(\text{N}_2) = n_{\text{доб}}(\text{O}_2) \cdot \frac{\varphi_{\text{N}_2}(\text{возд})}{\varphi_{\text{O}_2}(\text{возд})} = 344,82 \cdot \frac{0,79}{0,21} = 1297,18,$$

где  $\varphi_{\text{N}_2}(\text{возд})$  и  $\varphi_{\text{O}_2}(\text{возд})$  – объемная доля азота и кислорода в воздухе, соответственно.

Для ускорения процесса образования  $\text{HNO}_3$  необходим избыток  $\text{O}_2$ . Максимальная скорость реакции окисления  $\text{NO}$  при использовании воздуха достигается при содержании  $\text{O}_2$  в нитрозных газах 6,9%.

Минимальный объем абсорбционной колонны достигается при избытке  $\text{O}_2$  в количестве 5,2%.

Если исходить из экономии энергии на продвижение газа и снижения капитальных затрат на абсорбционный узел, то оптимальное содержание  $O_2$  в выхлопном газе составляет около 2–3%. Примем избыточное количество  $O_2$  в отходящем газе 4%. На практике добавочное количество воздуха можно уменьшить или перераспределить. Вместе с ним выводится  $N_2$  в количестве, %,

$$4 \cdot \frac{0,79}{0,21} = 15,05.$$

Содержание паров воды в выхлопных газах при  $30^\circ C$  (упругость паров  $4,2 \cdot 10^3$  Па, или 31,5 мм рт. ст.) и давлении  $10,8 \cdot 10^5$  Па составляет, %,

$$\frac{31,5}{760} \cdot \frac{100 \cdot 1 \cdot 10^5}{10,8 \cdot 10^5} = 0,38.$$

Потери оксидов азота составляют, кмоль,

$$n_{\text{пот}}(\text{NO}) = n(\text{NO}) \cdot \frac{100 - x}{100} = 992,16 \cdot \frac{100 - 99,96}{100} = 0,40.$$

Общее количество выхлопных газов можно вычислить из уравнения

$$n_{\text{в.г}} = 0,4 + 0,04 \cdot n_{\text{в.г}} + 0,0038 \cdot n_{\text{в.г}} + 6303,86 + 1297,18 + 0,1505 \cdot n_{\text{в.г}},$$

откуда

$$n_{\text{в.г}} = 9434,58 \text{ кмоль.}$$

Из них на долю избыточного  $O_2$  приходится, кмоль,

$$n_{\text{изб}}(O_2) = n_{\text{в.г}} \cdot 0,04 = 9434,58 \cdot 0,04 = 377,38,$$

где 0,04 – содержание  $O_2$  в выхлопных газах.

На долю  $N_2$ , кмоль,

$$n_{\text{изб}}(N_2) = n_{\text{в.г}} \cdot 0,1505 = 9434,58 \cdot 0,1505 = 1419,90.$$

Общее количество воздуха, вводимого в продувочную и поглощительную колонну, следующее, кмоль:

$$n_{\text{возд}}(O_2) = n_{\text{доб}}(O_2) + n_{\text{изб}}(O_2) = 344,82 + 377,38 = 722,2;$$

$$n_{\text{возд}}(N_2) = n_{\text{доб}}(N_2) + n_{\text{изб}}(N_2) = 1297,18 + 1419,9 = 2717,08;$$

$$n(\text{возд}) = n_{\text{возд}}(O_2) + n_{\text{возд}}(N_2) = 722,2 + 2717,08 = 3439,28.$$



Количество паров воды, кмоль,

$$\begin{aligned} n_{\text{пар}}(\text{H}_2\text{O}) &= n_{\text{в.г}} \cdot 0,0028 = \\ &= 9434,58 \cdot 0,0028 = 26,42, \end{aligned}$$

где 0,0028 – содержание паров воды в выхлопных газах.

Состав выхлопных паров приведен в табл. 2.5

Таблица 2.5

**Состав выхлопных паров**

Компонент	$n$ , кмоль	об. %
NO	0,4	0,004
O <sub>2</sub>	377,38	4,005
N <sub>2</sub>	9019,3	95,711
H <sub>2</sub> O	26,42	0,280
<i>Всего</i>	9423,5	100,000

Количество воды, необходимой для образования 100%-ной  $\text{HNO}_3$ , составляет, кмоль,

$$\begin{aligned} n_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) &= n(\text{NO}) \cdot \frac{1}{2} = \\ &= 992,16 \cdot \frac{1}{2} = 496,08. \end{aligned}$$

Количество воды, необходимой для получения 65%-ного раствора  $\text{HNO}_3$ , кмоль,

$$\begin{aligned} n_{\text{обр2}}(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{n(\text{NO}) \cdot M(\text{HNO}_3) \cdot (100 - 65)}{65 \cdot M(\text{H}_2\text{O})} = \\ &= \frac{992,16 \cdot 63 \cdot (100 - 65)}{65 \cdot 18} = 1869,84. \end{aligned}$$

С учетом влажности выхлопного газа и реакционной воды в колонну следует вводить чистой воды, кмоль,

$$\begin{aligned} n_{\text{ч.в}} &= n_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) + n_{\text{обр2}}(\text{H}_2\text{O}) + n_{\text{пар}}(\text{H}_2\text{O}) - n(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 496,08 + 1869,84 + 26,42 - 1550,25 = 842,09. \end{aligned}$$

В табл. 2.6 отображен состав газа на выходе из колонны.

Таблица 2.6

## Состав газа на выходе из колонны

Компонент	$n$ , кмоль	об. %	$m$ , кг
NO	698,82	6,50	20 964,60
NO <sub>2</sub>	69,11	0,64	3 179,06
O <sub>2</sub>	918,47	8,54	29 391,04
H <sub>2</sub> O	42,93	0,40	772,74
N <sub>2</sub>	9020,08	83,91	252 562,24
<i>Итого</i>	10 749,41	100	306 869,68

Представленные результаты будут использоваться для расчета теплового баланса колонны.

## 2.5. Расчет энергии на компрессию воздуха и нитрозных газов

В табл. 2.7 приводится состав нитрозного газа, поступающего в компрессор нитрозного газа, в котором он сжимается от  $4 \cdot 10^5$  до  $11 \cdot 10^5$  Па.

Таблица 2.7

## Состав нитрозного газа, поступающего в компрессор

Компонент	$n$ , кмоль	об., %	$m$ , кг
NO	698,82	9,56	20 964,60
NO <sub>2</sub>	69,11	0,95	3 179,06
O <sub>2</sub>	196,27	2,68	6 280,64
H <sub>2</sub> O	42,93	0,59	772,74
N <sub>2</sub>	6 303,86	86,22	176 508,08
<i>Итого</i>	7 310,99	100	207 705,12

Для расчета принимаем, что в холодильник-конденсатор поступает весь воздух сразу и что образовавшийся в нем конденсат вместе с нитрозными газами также идет в абсорбционную колонну.

Количество воздуха, добавленного в холодильник-конденсатор и в продувочную колонну, будет следующее, кмоль: O<sub>2</sub> – 722,2; N<sub>2</sub> – 2717,08; всего – 3439,28. Воздух, который необходим для окисления NH<sub>3</sub>, и дополнительный сжимаются от  $1,0 \cdot 10^5$  до  $4 \cdot 10^5$  Па.

Количество этого воздуха следующее, кмоль:

$$n_{\text{окисл}}(\text{O}_2) = n_0(\text{O}_2) + n_{\text{возд}}(\text{O}_2) = 1670,21 + 722,2 = 2392,41;$$

$$n_{\text{окисл}}(\text{N}_2) = n_0(\text{N}_2) + n_{\text{возд}}(\text{N}_2) = 6283,19 + 2717,08 = 9000,27;$$

$$\begin{aligned} n(\text{возд}) &= n_{\text{окисл}}(\text{O}_2) + n_{\text{окисл}}(\text{N}_2) = \\ &= 2392,41 + 9000,27 = 11\,392,68, \end{aligned}$$

где  $n_0(\text{O}_2)$  и  $n_0(\text{N}_2)$  – количество кислорода и азота, поступающего в контактный аппарат, кмоль.

Для сжатия воздуха и нитрозных газов берем двухступенчатый турбокомпрессор центробежного типа с промежуточным охлаждением. Определим температуру газа на выходе из I ступени компрессии, К:

$$T_2 = T_1 \cdot \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{K-1}{K} \cdot \frac{1}{\eta}}, \quad (2.15)$$

где  $T_1$  – температура газа на входе, равная 303 К;

$P_1$  – давление газа на входе, равное  $1 \cdot 10^5$  Па;

$P_2$  – давление газа после I ступени сжатия, равное  $1,7 \times 10^5$  Па;

$K$  – показатель адиабаты, равный 1,4;

$\eta$  – адиабатический коэффициент полезного действия, равный 0,8.

$$T_2 = 303 \cdot \left( \frac{4 \cdot 10^5}{1 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4} \cdot \frac{1}{0,8}} = 497,12.$$

Работу, потребляемую I ступенью турбокомпрессора, определяем по уравнению, кДж,

$$L = 8,31 \cdot \nu \cdot T_1 \cdot \frac{K}{K-1} \cdot \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{K-1}{K}} - 1 \right], \quad (2.16)$$

где  $\nu$  – количество сжимаемого воздуха, равное 11 392,68 кмоль/ч;

$T_1$  – температура поступающего воздуха, равная 303 К;

$P_1$  и  $P_2$  – начальное и конечное давление воздуха, равные соответственно  $1 \cdot 10^5$  и  $4 \cdot 10^5$  Па.

$$L_1 = 8,31 \cdot 11\,392,68 \cdot 303 \cdot \frac{1,4}{1,4-1} \cdot \left[ \left( \frac{4 \cdot 10^5}{1 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} - 1 \right] = 4879,43 \cdot 10^4.$$

При внутреннем КПД = 0,8 и механическом КПД = 0,98 мощность, потребляемая I ступенью турбокомпрессора, составляет, кВт,

$$N_1 = \frac{L_1}{\eta_{\text{вн}} \cdot \eta_{\text{мех}} \cdot 3600} = \frac{4879,43 \cdot 10^4}{0,8 \cdot 0,98 \cdot 3600} = 17\,288,23,$$

где  $\eta_{\text{вн}}$  – внутреннее КПД;

$\eta_{\text{мех}}$  – механическое КПД.

В промежуточном холодильнике между I и II ступенями компрессора воздух охлаждается от 224 до 40°C, тогда после II ступени сжатия его температура составит, К,

$$T_3 = (273 + 40) \cdot \left( \frac{11 \cdot 10^5}{4 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4} \cdot \frac{1}{0,8}} =$$

$$= 449,14 \text{ (или } 176,14^\circ\text{C)}.$$

Работа, потребляемая II ступенью компрессора, составляет, кДж,

$$L_2 = 8,31 \cdot 11\,392,68 \cdot 313 \cdot \frac{1,4}{1,4-1} \cdot \left[ \left( \frac{11 \cdot 10^5}{4 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} - 1 \right] = 3475,58 \cdot 10^4.$$

Тогда мощность II ступени компрессора будет, кВт,

$$N_2 = \frac{3475,58 \cdot 10^4}{0,8 \cdot 0,98 \cdot 3600} = 12\,314,29.$$

Общая мощность привода компрессора составит, кВт,

$$N_{\text{общ}} = N_1 + N_2 = 17\,288,23 + 12\,314,29 = 29\,602,52.$$

Затраты на сжатие газа до  $11 \cdot 10^5$  Па на 1 т продукции ( $\text{HNO}_3$ ) будут следующие, кВт·ч:

$$\frac{N_{\text{общ}} \cdot 24}{M} = \frac{29\,602,52 \cdot 24}{1500} = 473,64$$

$$\text{(или } 1630,87 \cdot 10^3 \text{ кДж)},$$

где  $M$  – мощность агрегата, т кислоты в сутки.

### 2.6. Расчет энергии, вырабатываемой в газовых турбинах

Состав выхлопных газов представлен в табл. 2.5. Выхлопные газы подогреваются во встроенном подогревателе 27 (см. рис. 2.1), затем в подогревателе 28, расширяются в газовой турбине 31 от  $11 \cdot 10^5$  до  $1 \cdot 10^5$  Па, поступают в подогреватель 28, охлаждаются и выбрасываются через выхлопную трубу в атмосферу.

На I ступень газовой турбины выхлопной газ поступает с температурой  $770^\circ\text{C}$ . Определим температуру газа после расширения в I ступени по уравнению (2.15), К:

$$T_2 = (770 + 273) \cdot \left( \frac{1 \cdot 10^5}{11 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4} \cdot \frac{1}{0,8}} = 443,11 \text{ (или } 170,11^\circ\text{C)}.$$

Найдем количество тепла, которое несут 9423,5 кмоль выхлопных газов, при температурах  $770$  и  $170,11^\circ\text{C}$ , кДж:

$$Q = n_{\text{в.г}} \cdot C_p \cdot T, \quad (2.16)$$

где  $n_{\text{в.г}}$  – количество выхлопных газов, кмоль,

$C_p$  – удельная теплоемкость, кДж/(кмоль $\cdot^\circ\text{C}$ ).

$$Q_1 = 9423,5 \cdot 30,09 \cdot 770 = 218,34 \cdot 10^6;$$

$$Q_2 = 9423,5 \cdot 30,05 \cdot 170,11 = 48,17 \cdot 10^6.$$

Количество энергии, возвращаемое газовой турбиной, кДж,

$$Q_{\text{возвр}} = (Q_1 - Q_2); \quad (2.17)$$

$$Q_{\text{возвр}} = (218,34 \cdot 10^6 - 48,17 \cdot 10^6) = 170,17 \cdot 10^6.$$

Мощность газовой турбины при механическом КПД = 0,98 составит, кВт,

$$M_{\text{г.т}} = \frac{Q_{\text{возвр}} \cdot \eta_{\text{мех}}}{3600} = \frac{170,17 \cdot 10^6 \cdot 0,98}{3600} = 46\,324,06$$

при потребности компрессоров 29 602,52 кВт.

Из расчетов видно, что энергии, вырабатываемой газовой турбиной, хватает для полного обеспечения энергией компрессоров, а также на выработку пара.

## 2.7. Расчет холодильника-конденсатора

Считаем, что температура нитрозного газа понизится до  $35^{\circ}\text{C}$ , а давление его упадет до  $10,8 \cdot 10^5$  Па.

Упругость паров воды над 65%-ным раствором  $\text{HNO}_3$  при этой температуре составляет  $1,6 \cdot 10^3$  Па (или 11,6 мм рт. ст.). Это соответствует, %,

$$\frac{11,6 \cdot 100 \cdot 1 \cdot 10^5}{760 \cdot 10,8 \cdot 10^5} = 0,14.$$

Допускаем, что  $\text{NO}$  окислится на 95%. Тогда на его окисление уйдет  $\text{O}_2$ , кмоль,

$$n_{\text{окисл}}(\text{O}_2) = \frac{n_{\text{ост}}(\text{NO}) \cdot x}{2} = \frac{698,82 \cdot 0,95}{2} = 331,94,$$

где  $x$  – степень окисления  $\text{NO}$ .

На выходе из холодильника газ содержит  $y$  паров воды. Это количество можно определить, составив равенство

$$\frac{y}{y + (n_{\text{н.г}} - n_{\text{окисл}})} = \frac{11,6 \cdot 1 \cdot 10^5}{760 \cdot 10,8 \cdot 10^5},$$

где  $n_{\text{н.г}}$  – количество нитрозного газа, поступающего в компрессор нитрозного газа с учетом добавленного воздуха, кмоль.

$$\frac{y}{y + (10\,749,41 - 331,94)} = \frac{11,6 \cdot 1 \cdot 10^5}{760 \cdot 10,8 \cdot 10^5},$$

откуда

$$y = 14,74 \text{ кмоль.}$$

Сконденсируется паров воды, кмоль,

$$n_{\text{ск}}(\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{ост}}(\text{H}_2\text{O}) - y = 42,93 - 14,74 = 28,19.$$

В этом количестве воды будет растворено  $z$  моногидрата с образованием 65%-ного раствора  $\text{HNO}_3$ , кмоль,

$$\frac{z}{z + 28,19 \cdot 18} \cdot 100 = 65;$$

$$z = 507,42 \text{ кг (или 8,05 кмоль).}$$

Состав конденсата:  $\text{HNO}_3$  – 8,05 кмоль (507,15 кг);  $\text{H}_2\text{O}$  – 28,19 кмоль (507,42 кг). Всего – 36,24 кмоль (1014,57 кг).

Вследствие окисления получится  $\text{NO}_2$ , кмоль,

$$n_{\text{ок}}(\text{NO}_2) = n_{\text{обр}}(\text{NO}_2) + n_{\text{ост}}(\text{NO}) \cdot x = 69,11 + 698,82 \cdot 0,95 = 732,99,$$

останется  $\text{NO}$ , кмоль,

$$n_{\text{к}}(\text{NO}) = n_{\text{ост}}(\text{NO}) \cdot (1 - x) = 698,82 \cdot (1 - 0,95) = 34,94.$$

Образование  $\text{HNO}_3$  определяют по уравнению достижения равновесия второй реакции с учетом коэффициентов достижения равновесия, зависящих от основных технологических параметров и конструктивных особенностей тарелок.

Расчет ведем от тарелки к тарелке до достижения расчетной степени поглощения оксидов азота. Этим определяем необходимое число тарелок.

Объемная скорость нитрозного газа  $v$  при  $35^\circ\text{C}$  и среднем давлении,  $\text{м}^3/\text{с}$ ,

$$P_{\text{ср}} = \frac{10,8 \cdot 10^5 + 10,2 \cdot 10^5}{2} = 10,5 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$v = \frac{(n_{\text{н.г}} + n_{\text{в.г}}) \cdot 1 \cdot 10^5 \cdot V_m \cdot (273 + 35)}{2 \cdot P_{\text{ср}} \cdot 273 \cdot 3600}, \quad (2.18)$$

$$v = \frac{(10\,749,41 + 9423,5) \cdot 1 \cdot 10^5 \cdot 22,4 \cdot (273 + 35)}{2 \cdot 10,5 \cdot 10^5 \cdot 273 \cdot 3600} = 6,74.$$

Принимая линейную скорость газа  $\omega$  в свободном объеме равной  $0,6 \text{ м/с}$ , найдем площадь сечения абсорбционной колонны,  $\text{м}^2$ :

$$F = \frac{v}{\omega} = \frac{6,74}{0,6} = 11,23.$$

Диаметр колонны будет равен,  $\text{м}$ ,

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot F}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 11,23}{3,14}} = 3,78.$$

Примем расстояние между слоем жидкости в нижней части колонны и первой тарелкой равным  $1 \text{ м}$ . Тогда окислительный объем под первой тарелкой составит,  $\text{м}^3$ ,

$$V_{\text{ок}} = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot h = \frac{3,14 \cdot 3,78^2}{4} \cdot 1 = 11,22,$$

где  $h$  – расстояние между слоем жидкости в нижней части колонны и первой тарелкой,  $\text{м}$ ;

а секундный объем проходящего газа, м<sup>3</sup>/с,

$$V_c = \frac{n_{н.г} \cdot V_m \cdot (273 + 35) \cdot 1 \cdot 10^5}{P \cdot 273 \cdot 3600} =$$

$$= \frac{10\,749,41 \cdot 22,4 \cdot (273 + 35) \cdot 1 \cdot 10^5}{10,8 \cdot 10^5 \cdot 273 \cdot 3600} = 6,99.$$

Время пребывания нитрозного газа в окислительном объеме под первой тарелкой составит, с,

$$\tau = \frac{V_{ок}}{V_c} = \frac{11,22}{6,99} = 1,61.$$

Для определения степени окисления NO за это время воспользуемся уравнением

$$\tau \cdot K \cdot a^2 \cdot P^2 = \frac{\alpha}{(\gamma - 1) \cdot (1 - \alpha)} + \frac{1}{(\gamma - 1)^2} \cdot 2,3 \cdot 1g \cdot \frac{\gamma \cdot (1 - \alpha)}{(\gamma - \alpha)}, \quad (2.19)$$

где  $\tau$  – время окисления, с;

$K$  – константа скорости реакции;

$2a$  – концентрация NO, об. %;

$P$  – общее давление газа, ат;

$\gamma$  – отношение содержания O<sub>2</sub> к половинному количеству NO,

$$\gamma = \frac{b}{a}.$$

Подставляем следующие значения величин в уравнение (2.19):

$$2a = 0,41; a = 0,205; b = 5,64; P = 10,8; \tau = 1,61; \gamma = \frac{5,64}{0,205} = 27,5$$

при 35°C  $K = 0,00408$  и определяем  $\alpha$ :

$$1,61 \cdot 0,00408 \cdot 0,205^2 \cdot 10,8^2 = \frac{\alpha}{(27,5 - 1) \cdot (1 - \alpha)} + \frac{1}{(27,5 - 1)^2} \times$$

$$\times 2,3 \cdot 1g \cdot \frac{27,5 \cdot (1 - \alpha)}{(27,5 - \alpha)},$$

откуда  $\alpha = 0,65$ .

Степень окисления NO также можно определить по номограмме В. А. Каржавина и В. С. Багдасаряна. Определяется значение  $\tau \cdot K \times a^2 \cdot P^2$  и  $\gamma$  и по этим значениям определяем  $\alpha$ .



Тогда останется  $O_2$ , кмоль,

$$n_{\text{ост}}(O_2) = n_{\text{н.г}}(O_2) - n_{\text{окисл}}(O_2) = 918,47 - 331,94 = 586,53.$$

После реакции (2.3) останется  $NO_2$ , кмоль,

$$n_{\text{ост}}(NO_2) = n_{\text{ок}}(NO_2) - 1,5 \cdot y = 732,99 - 1,5 \cdot 14,74 = 710,88$$

и образуется  $NO$ , кмоль,

$$n_{\text{обр}}(NO) = n_{\text{к}}(NO) + 0,5 \cdot y = 34,94 + 0,5 \cdot 14,74 = 42,31.$$

Материальный баланс холодильника-конденсатора представлен в табл. 2.9.

Таблица 2.9

**Материальный баланс холодильника-конденсатора**

Приход				Расход			
Компонент	$n$ , кмоль	об. %	$m$ , кг	Компонент	$n$ , кмоль	об. %	$m$ , кг
1. Газ на входе	10 749,41	100	306 869,68	1. Газ на выходе	10 374,54	99,65	305 566,3
В том числе:				В том числе:			
NO	698,82	6,50	20 964,60	NO	42,31	0,41	1 269,3
$NO_2$	918,47	8,54	29 391,04	$NO_2$	710,88	6,83	32 700,48
$O_2$	42,93	0,40	772,74	$O_2$	586,53	5,63	18 768,96
$H_2O$	9 020,08	83,91	252 562,24	$H_2O$	14,74	0,14	265,32
$N_2$				$N_2$	9 020,08	86,64	252 562,24
				2. Конденсат	36,24	0,35	1 014,57
				В том числе:			
				$HNO_3$	8,05	0,08	507,15
				$H_2O$	28,19	0,27	507,42
<i>Итого</i>	10 748,05	100	306 869,68	<i>Итого</i>	10 410,78	100	306 580,87

Правильность результата будет проверена дальше.

## 2.8. Расчет процесса абсорбции по тарелкам

Число тарелок абсорбционной колонны рассчитывают по реакциям (2.2) и (2.3), определяющим скорость процесса образования  $HNO_3$ .

Образование  $\text{NO}_2$  рассчитывают по времени пребывания нитрозных газов в свободном окислительном объеме между тарелками, кмоль,

$$n_{\text{обр}}(\text{NO}_2) = n_{\text{обр}}(\text{NO}) \cdot \alpha = 42,31 \cdot 0,65 = 27,50.$$

После окисления получается  $\text{NO}_2$ , кмоль,

$$n(\text{NO}_2) = n_{\text{ост}}(\text{NO}_2) + n_{\text{обр}}(\text{NO}) \cdot \alpha = 710,88 + 42,31 \cdot 0,65 = 738,38.$$

Остается  $\text{NO}$ , кмоль,

$$n_{\text{ост}}(\text{NO}) = n_{\text{обр}}(\text{NO}) \cdot (1 - \alpha) = 42,31 \cdot (1 - 0,65) = 14,81$$

и  $\text{O}_2$  в газе, кмоль,

$$\begin{aligned} n(\text{O}_2) &= n_{\text{ост}}(\text{O}_2) - n_{\text{обр}}(\text{NO}) \cdot \alpha \cdot 0,5 = \\ &= 586,53 - 42,31 \cdot 0,65 \cdot 0,5 = 572,78. \end{aligned}$$

Материальный баланс абсорбера до первой тарелки представлен в табл. 2.10.

Таблица 2.10

**Материальный баланс газа абсорбера до первой тарелки**

Приход				Расход			
Компонент	$n$ , кмоль	об. %	$m$ , кг	Компонент	$n$ , кмоль	об. %	$m$ , кг
1. Газ на входе в абсорбер	10 374,54	100	305 566,3	1. Газ под первой тарелкой	10 363,05	100	305 566,6
В том числе:				В том числе:			
NO	42,31	0,41	1 269,3	NO	14,82	0,14	444,6
NO <sub>2</sub>	710,88	6,85	32 700,48	NO <sub>2</sub>	738,38	7,13	33 965,48
O <sub>2</sub>	586,53	5,65	18 768,96	O <sub>2</sub>	572,78	5,53	18 328,96
H <sub>2</sub> O	14,74	0,14	265,32	H <sub>2</sub> O	14,74	0,14	265,32
N <sub>2</sub>	9 020,08	86,94	252 562,24	N <sub>2</sub>	9 020,08	87,04	252 562,24
<i>Итого</i>	10 374,54	100	305 566,3	<i>Итого</i>	10 363,05	100	305 566,6

Скорость массообмена между оксидами азота и растворами  $\text{HNO}_3$  рассчитаем по коэффициентам скорости достижения равновесного состояния.

Равновесную концентрацию  $\text{NO}_2$   $x$  над 65%-ным раствором  $\text{HNO}_3$  на первой тарелке согласно реакции (2.3) определяем по уравнению

$$3 \cdot K_1 \cdot x^3 + \frac{2 \cdot x^2}{K_2} + x = 3 \cdot a + b + 2 \cdot c, \quad (2.20)$$

где  $K_1 = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3}$  – константа равновесия, ат<sup>-2</sup>;

$$K_2 = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \text{ – константа равновесия, ат;}$$

$x$  – равновесное парциальное давление  $\text{NO}_2$ , ат;  
 $a, b, c$  – парциальное давление начального газа, соответственно  $\text{NO}, \text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}_4$ , ат.

Частную константу равновесия  $K_1$  можно найти по таблице, составленной В. С. Багдасаряном и Е. И. Перловым, или по диаграмме, составленной по данным Бердика и Фрида, а также по следующим уравнениям:

$$\lg K_1 = 8,561 - 0,1114 \cdot C_{\text{HNO}_3} \text{ при } 25^\circ\text{C}; \quad (2.21)$$

$$\lg K_1 = 8,1137 - 0,1114 \cdot C_{\text{HNO}_3} \text{ при } 30^\circ\text{C}; \quad (2.22)$$

$$\lg K_1 = 7,957 - 0,1114 \cdot C_{\text{HNO}_3} \text{ при } 35^\circ\text{C}; \quad (2.23)$$

$$\lg K_1 = 7,781 - 0,1114 \cdot C_{\text{HNO}_3} \text{ при } 40^\circ\text{C}. \quad (2.24)$$

Значение константы равновесия  $K_2$  находим по уравнению Боденштейна:

$$\lg K_2 = -\frac{2866}{T} + \lg T + 6,251. \quad (2.25)$$

Для 65%-ного раствора  $\text{HNO}_3$  ( $C_{\text{HNO}_3} = 65\%$ ) при  $35^\circ\text{C}$ , тогда по уравнению (2.23)

$$\lg K_1 = 7,957 - 0,1114 \cdot 65,$$

откуда

$$K_1 = 5,3.$$

$$\lg K_2 = -\frac{2866}{(275 + 35)} + \lg(275 + 35) + 6,251,$$

откуда

$$K_2 = 0,26.$$

Парциальное давление оксидов азота в газе, поступающем на первую тарелку под давлением 10,8 ат, следующее:

	NO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Количество, кмоль	14,82	738,38	0
Давление, ат	0,015	0,77	0

Подставляем значение величин в уравнение (2.20) и определяем  $x$ :

$$3 \cdot 5,3 \cdot x^3 + \frac{2 \cdot x^2}{0,26} + x = 3 \cdot 0,015 + 0,77,$$

откуда

$$x = 0,228 \text{ ат (или } 0,228 \cdot 10^5 \text{ Па)}.$$

Парциальное давление всех оксидов азота в состоянии равновесия (в конечном газе), ат,

$$\begin{aligned} P_p &= K_1 \cdot x^3 + \frac{2 \cdot x^2}{K_2} + x = 5,3 \cdot 0,228^3 + \frac{2 \cdot 0,228^2}{0,26} + 0,228 = \\ &= 0,691 \text{ (или } 0,69 \cdot 10^5 \text{ Па)}. \end{aligned}$$

Парциальное давление всех оксидов азота в начальном газе, ат,

$$P_n = a + b + 2 \cdot c = 0,015 + 0,77 = 0,785 \text{ (или } 0,785 \cdot 10^5 \text{ Па)}.$$

Уменьшение парциального давления оксидов азота вследствие их частичного превращения в HNO<sub>3</sub> составит, ат,

$$\Delta p_t = P_n - P_p = 0,785 - 0,69 = 0,095 \text{ (или } 0,095 \cdot 10^5 \text{ Па)}.$$

КПД тарелки, или кинетический фактор – коэффициент достижения равновесия  $\eta$ , зависит от многих факторов. На основе экспериментальных исследований по абсорбции оксидов азота под давлением от 7 до 40 ат ( $7 \cdot 10^5$ – $40 \cdot 10^5$  Па) В. И. Атрощенко, Л. В. Конвисар и В. И. Конвисар вывели уравнение, которое применяют для расчета новых схем получения HNO<sub>3</sub> под давлением 17–25 ат ( $7 \cdot 10^5$ – $25 \cdot 10^5$  Па):

$$\eta = \frac{8,73 \cdot P^{0,15} \cdot C_{\text{NO} + \text{NO}_2} \cdot a^{0,4} \cdot H^{0,15} \cdot C_{\text{HNO}_3}^{0,1}}{w^{0,26} \cdot d^{0,15} \cdot S^{0,13} \cdot T^{0,87}}, \quad (2.26)$$

где  $\eta$  – КПД тарелки, доли ед.;

$P$  – давление газа, атм;

$C_{\text{NO} + \text{NO}_2}$  – концентрация исходного нитрозного газа, об. %;

$a$  – окисленность нитрозного газа, доли ед.;

$H$  – высота перелива жидкости на тарелке, м;

$C_{\text{HNO}_3}$  – концентрация  $\text{HNO}_3$ , %;

$\omega$  – скорость газа в полном сечении колонны, м/с;

$d$  – диаметр отверстий в ситчатой тарелке, м;

$S$  – свободное сечение ситчатой тарелки, доли ед.;

$T$  – температура кислоты, К;

8,73 – коэффициент  $A$ , учитывающий изменение концентрации газа.

Этот коэффициент для концентрации нитрозного газа до 0,25 об. % ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) будет  $A = 8,73$ ; для концентрации газа от 0,25 до 0,06 об. % ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) рассчитывается следующим образом:

$$A_1 = 15,4 - 18,8 \cdot C_{\text{NO}+\text{NO}_2}, \quad (2.27)$$

а для концентрации газа менее 0,06 об. % ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ )

$$A_2 = \frac{1}{0,0201 + 0,814 \cdot C_{\text{NO}+\text{NO}_2}}. \quad (2.28)$$

И. И. Перлов вывел общие уравнения, дающие, правда, в области повышенных давлении завышенные коэффициенты: при  $\text{Re} \leq 2300$ :

$$\frac{\mu_a}{1,5} = \frac{0,165 \cdot (a \cdot b \cdot h)^{0,185} \cdot P^{0,296} \cdot C_{\text{HNO}_3}^{0,2} \cdot h_{\text{сл}}^{0,5}}{\omega^{0,185} \cdot d^{0,45} \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^{1,7} e^{2,6 \cdot S}} \quad (2.29)$$

и при  $\text{Re} > 2300$ :

$$\frac{\eta_a}{1,5} = \frac{0,044 \cdot (a \cdot b \cdot h)^{0,185} \cdot P^{0,296} \cdot C_{\text{HNO}_3}^{0,2} \cdot h_{\text{сл}}^{0,5}}{\omega^{0,635} \cdot d^{0,45} \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^{1,7} e^{2,6 \cdot S}}, \quad (2.30)$$

где  $\text{Re}_n = \frac{\omega \cdot d_n}{\nu'} \cdot \frac{1}{2}$ ;

$$d_n = \sqrt{\frac{6 \cdot \sigma' \cdot d}{\gamma'}};$$

$\eta$  – КПД тарелки, доли ед.;

$\nu'$  – кинематическая вязкость раствора,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$\sigma'$  – поверхностное натяжение,  $\text{кг}/\text{м}$ ;

$\gamma'$  – плотность жидкой фазы,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;

- $d$  – диаметр отверстий в тарелке, м;  
 $a$  – суммарное содержание оксидов азота в газе, доли ед.;  
 $b$  – содержание  $O_2$  в газе, доли ед.;  
 $h$  – расстояние между тарелками, м;  
 $h_{\text{сл}}$  – высота сливного порога, м;  
 $S$  – свободное сечение отверстий тарелки, доли ед.;  
 $T$  – температура, К;  
 $C_{\text{HNO}_3}$  – концентрация  $\text{HNO}_3$  мас.%;  
 $\omega$  – скорость газа к общему сечению колонны, м/с.  
 Вести процесс желательно в режиме  $Re_n \leq 2300$ .

**Некоторые обоснования к выбранным условиям процесса и конструкции колонны.** Уменьшение диаметра отверстий на тарелках и их свободного сечения позволяет увеличивать массообмен, но одновременно это приводит к увеличению гидравлического сопротивления и, соответственно, к потере давления в колонне. Кроме того, изготовление тарелок с малым размером отверстий технически сложно. На основании исследований целесообразно диаметр отверстий на тарелках принять 1,5 мм, а площадь свободного сечения  $S = 4\%$ .

Окислительный размер между тарелками в нижней части колонны можно было бы взять незначительным, но здесь он контролируется относительно большим по размеру холодильником. Поэтому расстояние между тарелками примем равным 0,57 м, а высоту перелива жидкости на тарелке – 100 мм.

$$\eta = \frac{8,73 \cdot 10,8^{0,15} \cdot 7,27^{0,1} \cdot 0,65^{0,4} \cdot 0,1^{0,15} \cdot 0,65^{0,1}}{0,6^{0,26} \cdot 0,0015^{0,15} \cdot 0,04^{0,13} \cdot (273 + 35)^{0,87}} = 0,86.$$

С учетом КПД тарелки практическое уменьшение парциального давления оксидов азота, ат,

$$\Delta p_{\text{пр}} = \Delta p_{\text{т}} \cdot \eta = 0,095 \cdot 0,86 = 0,0817 \text{ (или } 0,0817 \cdot 10^5 \text{ Па)}.$$

Количество оксидов азота, превращенных в  $\text{HNO}_3$ , кмоль, составляет

$$f = \frac{\Delta p_{\text{пр}}}{a + b + 2 \cdot c} \cdot Q = \frac{\Delta p_{\text{пр}}}{P_{\text{н}}} \cdot Q, \quad (2.31)$$

где  $Q$  – количество оксидов азота в поступающем газе, кмоль.

$$f = (14,82 + 738,38) \cdot \frac{0,0817}{0,785} = 78,39.$$

На образование кислоты по реакции (2.3) расходуется  $\text{NO}_2$ , кмоль,

$$n_{\text{обр}}(\text{NO}_2) = 1,5 \cdot f = 1,5 \cdot 78,39 = 117,59,$$

где  $n_{\text{обр}}(\text{NO}_2)$  – количество  $\text{NO}_2$ , расходуемое на образование кислоты, кмоль.

При этом по той же реакции регенерировалось  $\text{NO}$ , кмоль,

$$n_{\text{р}}(\text{NO}) = 0,5 \cdot f = 0,5 \cdot 78,39 = 39,20.$$

После первой тарелки в газе содержится, кмоль,

$$n_1(\text{NO}_2) = n(\text{NO}_2) - n_{\text{обр}}(\text{NO}_2) = 738,38 - 117,59 = 620,79,$$

$$n_1(\text{NO}) = n(\text{NO}) + n_{\text{р}}(\text{NO}_2) = 14,82 + 39,20 = 54,02,$$

где  $n(\text{NO}_2)$  и  $n(\text{NO})$  – количество  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$  после окисления, соответственно, кмоль.

На образование моногидрата кислоты расходуется воды, кмоль,

$$n_{\text{р}}(\text{H}_2\text{O}) = 0,5 \cdot f = 0,5 \cdot 78,39 = 39,20.$$

Состав газа после первой тарелки будет следующим (табл. 2.11).

Таблица 2.11

**Состав газа после первой тарелки**

Компонент	$n$ , кмоль	об. %	$m$ , кг
$\text{NO}$	54,02	0,53	1 620,6
$\text{NO}_2$	620,79	6,04	28 556,34
$\text{O}_2$	572,78	5,57	18 328,96
$\text{H}_2\text{O}$	14,74	0,14	265,32
$\text{N}_2$	9 020,08	87,72	252 562,24
<i>Итого</i>	10 282,41	100	301 333,46

Определим количество кислоты, образующейся на верхних тарелках колонны, кмоль:

$$n_{\text{к}} = 992,16 \cdot 0,9999 - 78,39 = 913,67,$$

где 992,16 – общее количество оксидов азота, кмоль;

0,9999 – степень абсорбции оксидов азота;

78,39 – количество кислоты, образовавшейся на первой тарелке, кмоль.

Количество воды в кислоте, стекающей с первой тарелки, кмоль,

$$n_{\text{к}}(\text{H}_2\text{O}) = 1869,84 + 39,20 = 1909,01.$$

где 1869,84 – количество воды, заключенное в продукционной кислоте, кмоль;

39,20 – количество воды, необходимое для образования моногидрата на первой тарелке, кмоль.

Определим концентрацию кислоты, стекающей со второй тарелки, мас. %:

$$\begin{aligned} C_{\text{к}} &= \frac{n_{\text{к}} \cdot M(\text{HNO}_3) \cdot 100}{n_{\text{к}} \cdot M(\text{HNO}_3) + n_{\text{к}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O})} = \\ &= \frac{913,67 \cdot 63 \cdot 100}{913,67 \cdot 63 + 1\,909,01 \cdot 18} = 62,62. \end{aligned}$$

Снижение давления за счет гидравлического сопротивления составит

$$\Delta P = 4978 \cdot \frac{(\omega + 0,127)}{(d + 1,075) \cdot (S + 5,185)} \cdot \frac{y_{65}}{y_{26}}, \quad (2.32)$$

где  $\omega$  – линейная скорость газа в свободном сечении колонны, м/с;

$d$  – диаметр отверстий на тарелках, мм;

$S$  – свободное сечение отверстий на тарелках, %;

$y$  – плотность 65 и 26%-ной кислоты, кг/м<sup>3</sup>.

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta P &= 4978 \cdot \frac{(0,6 + 0,127)}{(1,5 + 1,075) \cdot (4 + 5,185)} \cdot \frac{1377}{1153} = 182,74 \text{ (мм рт. ст.)} = \\ &= 0,183 \text{ ат} = 0,183 \cdot 10^5 \text{ Па.} \end{aligned}$$

Определим объемную скорость газа, м<sup>3</sup>/с:

$$v_{\text{об}} = \frac{n_1 \cdot V_m \cdot (273 + 35)}{3\,600 \cdot 273 \cdot (10,8 - \Delta P)} = \frac{10\,282,41 \cdot 22,4 \cdot (273 + 35)}{3\,600 \cdot 273 \cdot (10,8 - 0,183)} = 6,80.$$

Слой жидкости на тарелках принимаем равным 100 мм, высоту свободного окислительного объема 0,5 м, расстояние между тарелками – 0,57 м.



## 2.9. Расчет теплового баланса процессов, протекающих на первой тарелке / 29

Тогда свободный окислительный объем между первой и второй тарелками составит, м<sup>3</sup>,

$$V_{\text{св}} = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot h = \frac{3,14 \cdot 3,78^2}{4} \cdot 0,5 = 5,61.$$

Продолжительность пребывания газа между первой и второй тарелками, с,

$$\tau = \frac{V_{\text{св}}}{V_{\text{г}}} = \frac{5,61}{6,80} = 0,83.$$

По этому времени определяем степень окисления NO между первой и второй тарелками и состав газа, поступающего на вторую тарелку.

Затем расчет повторяется так же, как и при расчете первой тарелки.

Тарелка, на которой концентрация HNO<sub>3</sub> будет равна концентрации конденсата, образовавшегося в скоростном холодильнике, и будет той, куда следует вводить этот конденсат (36%-ный раствор HNO<sub>3</sub>).

Далее рассчитывают количество кислоты, которое должно образоваться на более верхних тарелках, и воды, поступающей с верхней тарелки.

От числа молей оксидов азота, поступивших на тарелку, отнимают число молей HNO<sub>3</sub>, поступивших с конденсатом. Аналогично от количества молей воды на данной тарелке отнимают количество молей воды в конденсате.

Далее расчет продолжают до достижения заданного состава газа. Количество воды, поступающей в колонну, должно соответствовать ранее рассчитанному.

## 2.9. Расчет теплового баланса процессов, протекающих на первой тарелке

Приход тепла с газом, Дж,

$$Q_1 = m \cdot C_p \cdot t, \quad (2.33)$$

где  $m$  – количество поступающих газов, равное 10410,78 кмоль;

$C_p$  – средняя молярная теплоемкость газов, равная в пределах 0–100°C 30,0 кДж/(кмоль·°C);

$T$  – температура поступающего газа, °C.

$$Q_1 = 10410,78 \cdot 30,0 \cdot 35 = 10\,931\,319.$$

Приход тепла в результате окисления NO по реакции (2.2) равен, кДж,

$$Q_2 = m \cdot q, \quad (2.34)$$

где  $m$  – количество окислившегося NO (равно 27,5 кмоль).

$$Q_2 = 27,5 \cdot \frac{124\,000}{2} = 1\,705\,000.$$

Приход тепла от образования безводной  $\text{HNO}_3$  по реакции (2.3), кДж,

$$Q_3 = m \cdot q = 224,23 \cdot 0,36 \cdot \frac{136\,200}{2} = 5\,487\,220,$$

где 2 – коэффициент в уравнении реакции перед  $\text{HNO}_3$ ,

$m$  – количество образованной безводной 36%-ной кислоты, кмоль.

Приход тепла от разбавления моногидрата до 65%-ного раствора  $\text{HNO}_3$ , кДж,

$$Q_4 = m \cdot q = 224,23 \cdot 0,36 \cdot 19\,700 = 1\,590\,240.$$

Если происходит конденсация паров воды, нужно учесть тепло конденсации. При большой разнице в температурах кислоты, стекающей с верхней тарелки, и кислоты на данной тарелке нужно учесть физическое тепло кислоты.

При более точных расчетах нужно учитывать также тепло полимеризации  $\text{NO}_2$ .

Расход тепла с уходящими газами, кДж,

$$Q_{p1} = m \cdot C_p \cdot t = 10\,282,41 \cdot 29,7 \cdot 35 = 10\,688\,565,2,$$

где  $m$  – количество газа после первой тарелки, кмоль,

Определим количество тепла, уносимого охлаждающей водой, кДж,

$$\begin{aligned} Q &= Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 - Q_{p1} = \\ &= 10\,931\,319 + 1\,705\,000 + 5\,487\,220 + \\ &+ 1\,590\,240 - 10\,688\,565,2 = 9\,025\,213,8. \end{aligned}$$

## 2.9. Расчет теплового баланса процессов, протекающих на первой тарелке 131

Рассчитываем расход воды на отнятие тепла реакции при начальной температуре воды 20°C и конечной 25°C, м<sup>3</sup>/ч:

$$v = \frac{9\,025\,213,8}{4,187 \cdot (25 - 20) \cdot 1000} = 431,11.$$

Для определения поверхности змеевиков принимаем диаметр труб змеевиков 38×2,5 мм и количество труб в секции 36. Скорость воды в трубках составляет, м/с,

$$\omega_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4 \cdot v}{3600 \cdot \pi \cdot d^2 \cdot n} = \frac{4 \cdot 431,11}{3600 \cdot 3,14 \cdot 0,033^2 \cdot 36} = 3,89.$$

Коэффициент теплоотдачи от кислоты к стенке принимаем равным 2326 Вт/(м<sup>2</sup>·°C). Коэффициент теплоотдачи от стенки к воде определяем по уравнению

$$\alpha_2 = \left(1 + 1,77 \cdot \frac{d}{R}\right) \cdot (1190 + 21,5 \cdot t_{\text{cp}} - 0,045 \cdot t_{\text{cp}}^2) \cdot \frac{\omega^{0,8}}{\omega^{0,2}}, \quad (2.35)$$

где  $d$  – диаметр трубок, равный 0,033 м;

$R$  – радиус кривизны змеевика, равный 0,95 м;

$t_{\text{cp}}$  – средняя температура воды, равная 22,5°C;

$\omega$  – скорость движения воды, равная 3,89 м/с.

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= \left(1 + 1,77 \cdot \frac{0,033}{0,95}\right) \cdot (1190 + 21,5 \cdot 22,5 - 0,045 \cdot 22,5^2) \cdot \frac{3,89^{0,8}}{3,89^{0,2}} = \\ &= 3959,32 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{°C}) = 4604,92 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{°C}). \end{aligned}$$

Находим коэффициент теплопередачи, Вт/(м<sup>2</sup>·°C):

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2}}, \quad (2.36)$$

где  $\delta_1$  – толщина стояка трубки (0,0025 м);

$\delta_2$  – толщина накипи на стенках (0,0005 м);

$\lambda_1$  – коэффициент теплопроводности хромоникелевой стали, равный 17,45 Вт/(м<sup>2</sup>·°C);

$\lambda_2$  – коэффициент теплопроводности накипи 2,33 Вт/(м<sup>2</sup>·°C).

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{\frac{1}{2326} + \frac{1}{4604,92} + \frac{0,0025}{17,45} + \frac{0,0005}{2,33}} = \\ &= 995,08 \text{ (или } 3582,29 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})). \end{aligned}$$

Средняя разность температур составляет, °С,

$$35-35$$

$$20-25$$

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{10+15}{2} = 12,5.$$

Поверхность змеевиков на тарелках будет, м<sup>2</sup>,

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t} = \frac{9\,025\,213,8}{3582,29 \cdot 12,5} = 201,55.$$

Длина трубок, м,

$$l = \frac{F}{\pi \cdot d} = \frac{201,55}{3,14 \cdot 0,038} = 1689,17.$$

Объем труб, м<sup>3</sup>,

$$V_{\text{тр}} = n \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot l = 36 \cdot \frac{3,14 \cdot 0,038^2}{4} \cdot 1689,17 = 68,93.$$

Объем межтарелочного пространства, м<sup>3</sup>,

$$V_{\text{мт}} = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot 0,57 = \frac{3,14 \cdot 3,8^2}{4} \cdot 0,57 = 6,4.$$

Количество тарелок, на которых находятся теплообменные трубки, шт.,

$$N = \frac{V_{\text{тр}}}{V_{\text{мт}}} = \frac{68,93}{6,4} = 10,77 \approx 11.$$

По мере снижения скорости окисления вследствие уменьшения концентрации NO<sub>2</sub> и NO в верхней части колонны можно увеличивать расстояние между тарелками в соответствии с уравнением

$$h_n = \frac{13,2}{P_n} \cdot \left( 1 + \frac{2 \cdot A_n^{0,22}}{(100 \cdot A_n)^{0,78}} \right),$$

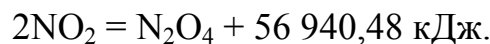
где  $h_n$  – свободное расстояние между тарелками, м;

$P_n$  – давление на данной тарелке, Па;

$A_n$  – общая степень абсорбции, достигаемая на  $n$ -ной тарелке, %.

Учеными разработан метод расчета равновесного состава нитрозных газов над растворами HNO<sub>3</sub> через степень его окисленности и составлены соответствующие номограммы.

Используется известное уравнение равновесия для реакции (2.3) и реакции



$$3 \cdot K_1 \cdot x^3 + \frac{2 \cdot x^2}{K_2} + x = 3 \cdot a + b + c = A,$$

где  $K_1$  – частная константа равновесия  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$  с  $\text{HNO}_3$ , ат<sup>-2</sup> [ $K_1 = f(c_{\text{HNO}_3}, t)$ ];

$K_2$  – константа равновесия  $\text{NO}_2$  с  $\text{N}_2\text{O}_4$ , ат [ $K_2 = f(t)$ ];

$a$  – парциальное давление  $\text{NO}$  до абсорбции, ат;

$b$  – парциальное давление  $\text{NO}_2$  до абсорбции, ат;

$c$  – парциальное давление  $\text{N}_2\text{O}_4$  до абсорбции, ат;

$x$  – парциальное давление  $\text{NO}_2$  при равновесии, ат.

Обозначим через  $P$  общее давление газа, ат;  $a_n$  – начальную концентрацию всех оксидов азота в исходном газе в долях ед.;  $p_n$  – парциальное давление оксидов в начальном газе, ат;  $\alpha_n$  – степень окисления оксидов азота в начальном газе, доли ед.

Тогда

$$A = P \cdot a_n \cdot (3 - 2 \cdot \alpha_n),$$

или

$$A = p_n \cdot (3 - 2 \cdot \alpha_n) = 2 \cdot p_n \cdot (1,5 - \alpha_n).$$

Для определения равновесной степени окисления  $\alpha_p$  составлена таблица, в которой  $\alpha_p$  приведены в зависимости от  $\lg \frac{A}{K_2}$  и  $\lg K_1 K_2$ .

Определив по таблице  $\alpha_p$ , можно вычислить парциальное давление оксидов азота при равновесии по уравнению

$$p_p = p_n \cdot \frac{1,5 - \alpha_n}{1,5 - \alpha_p}.$$

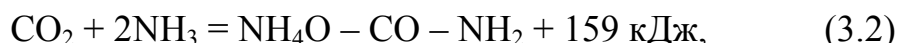
## Глава 3

# ПРОИЗВОДСТВО СИНТЕТИЧЕСКОГО КАРБАМИДА

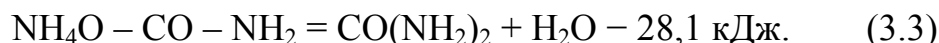
Современный метод получения карбамида основан на реакции А. Б. Базарова, которая открыта им в 1868 г.:



Синтез осуществляется в две стадии. Сначала из оксида углерода (IV) и аммиака образуется карбамат аммония:



затем происходит его дегидратация:



Степень превращения оксида углерода (IV) в карбамид зависит от температуры, давления, соотношения компонентов реакции, длительности процесса и некоторых других факторов.

Реакция образования карбамата аммония (3.2) проходит быстро и практически до конца. Реакция же дегидратации карбамата аммония, наоборот, и определяет выход карбамида. Повышение температуры способствует протеканию реакции дегидратации, но при этом может быть разложение карбамата аммония.

Превращение карбамата аммония в карбамид происходит в жидкой фазе. Поэтому процесс синтеза ведется при высоких значениях температуры и давления, что соответствуют высокому выходу карбамида согласно табл. 3.1. Зону температур и давления, при которых карбамид находится в жидкой фазе, видно на диаграмме состояния трехфазной системы  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - (\text{CO}_2 + \text{NH}_3)$  (рис. 3.1).

Таблица 3.1

**Выход карбамида по  $\text{CO}_2$  в зависимости от температуры, давления и мольного соотношения компонентов реакции**

Давление, МПа	Температура, К	Состав плава, % (мас.)				Соотношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$	Равновесный выход $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , %
		$\text{NH}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{H}_2\text{O}$		
18,5	460	24	19	41	16	2,6	60,5
20,9	460	33	14	40	13	2,7	63,7

Окончание табл. 3.1

Давление, МПа	Температура, К	Состав плава, % (мас.)				Соотношение NH <sub>3</sub> : CO <sub>2</sub>	Равновесный выход CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , %
		NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O		
25,8	460	41	10	36	13	4,3	73,1
31,1	460	47	8	32	13	5,3	74,3
24,8	470	26	18	40	16	2,6	62,3
24,8	470	32	14	39	9	3,3	69,8
32,0	470	49	9	32	10	5,3	71,8

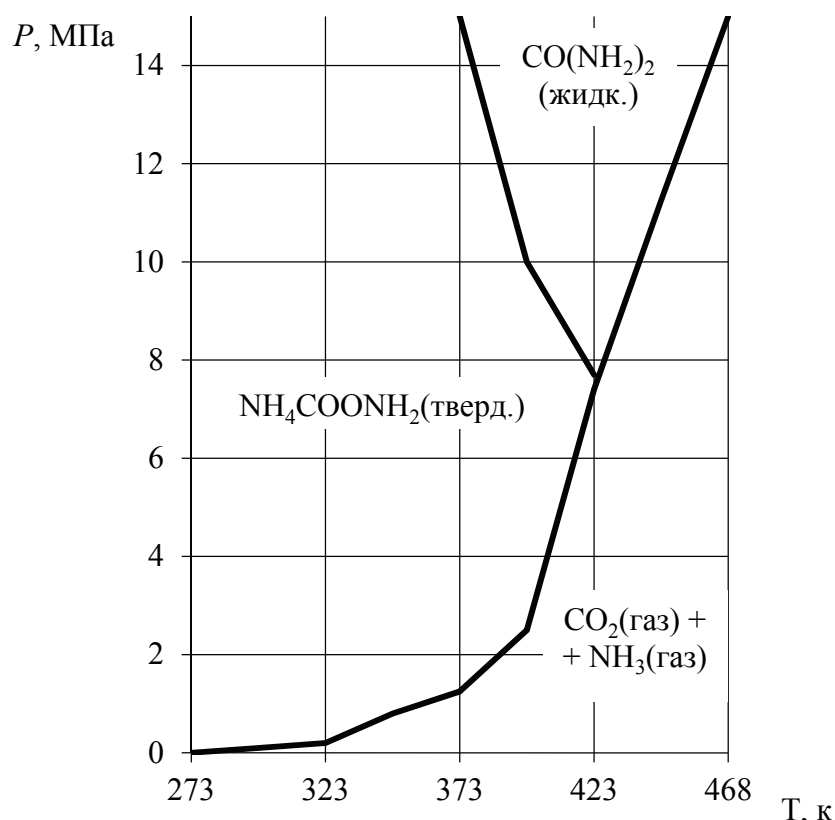


Рис. 3.1. Диаграмма состояния трехфазной системы NH<sub>4</sub>COONH<sub>2</sub> – CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – (CO<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>)

При взаимодействии аммиака с оксидом углерода (IV) в водной среде, кроме карбамата аммония и карбамида, образуются карбонат и гидрокарбонат аммония. В растворах карбамат аммония также может превращаться в карбонат аммония:



Константа равновесия образования карбамида из карбамата аммония по реакции (3.3) находится из уравнения

$$K = \frac{a_c \cdot a_b}{a_k}, \quad (3.5)$$

где  $a_k$ ,  $a_c$ ,  $a_b$  – активности карбамата, карбамида (мочевины) и воды в жидкой фазе определяются как

$$a_i = N_i \cdot \exp \frac{V_i^0 (P-1)}{2,3RT}, \quad (3.6)$$

где  $V_i^0$  и  $N_i$  – объем чистого жидкого компонента и его мольная доля в смеси, м<sup>3</sup>;

$P$  – давление, МПа.

Тогда

$$K = \frac{N_c N_b}{N_k} \cdot \exp \frac{\Delta V_p (P-1)}{2,3RT}, \quad (3.7)$$

где  $\Delta V_p$  – изменение объема смеси в ходе реакции синтеза.

Значения константы равновесия приведены на рис. 3.2; зависимость выхода карбамида от температуры и длительности нагревания карбамата аммония – на рис. 3.3.

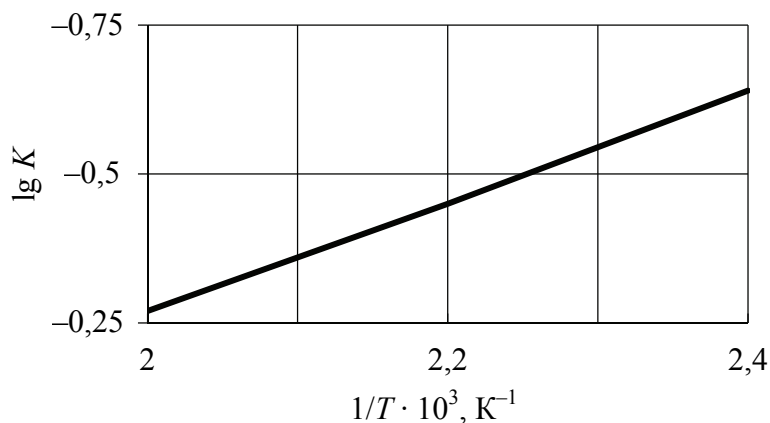


Рис. 3.2. Константа равновесия реакции (3.4)

Вода, которая выделяется в процессе синтеза карбамида, снижает температуру плавления карбамата аммония и служит автокатализатором, значительно увеличивая скорость реакции. Но по мере накопления в плаве нескольких процентов воды она начинает замедлять скорость реакции образования  $CO(NH_2)_2$ . Концентрация карбамида в плаве теоретически составляет 76,8%.



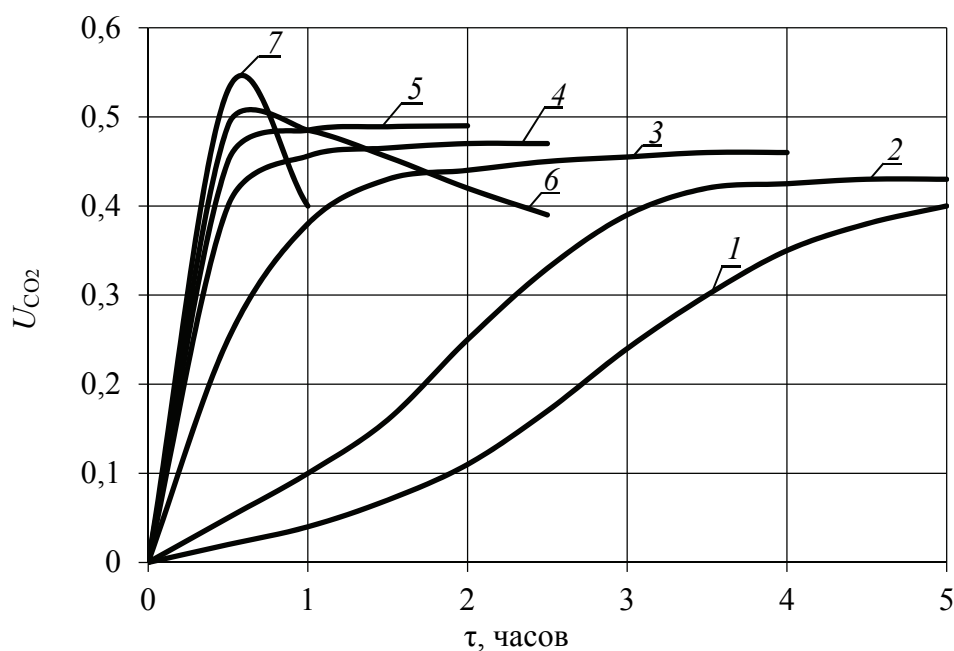


Рис. 3.3. Зависимость выхода карбамида по  $\text{CO}_2$  ( $U_{\text{CO}_2}$ ) от продолжительности процесса и температуры, К:  
1 – 413; 2 – 418; 3 – 428; 4 – 433; 5 – 443; 6 – 453; 7 – 473.

Удельную производительность реакционного объема колонны синтеза  $q$  можно посчитать по уравнению,  $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ ,

$$q = \frac{60}{44} \omega_{\text{CO}_2} \frac{1}{V_p} = 1,36 \frac{\omega_0}{1 + \varphi} \frac{X_{\text{CO}_2}}{S \cdot L}, \quad (3.8)$$

где  $\omega_0$  – скорость подачи смеси  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  в колонну синтеза,  $\text{кг}/\text{ч}$ ;

$V_p$  – реакционный объем,  $\text{м}^3$ ;

$\varphi$  – исходное соотношение масс  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ ,

$X_{\text{CO}_2}$  – степень превращения  $\text{CO}_2$  в карбамид, доли ед.,

$S$  – поперечное сечение реактора,  $\text{м}^2$ ;

$L$  – длина реакционного пути, м.

Для полного использования  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  при производстве карбамида применяют в основном циклические схемы. В связи с этим большое значение приобретает очистка оксида углерода (IV) и аммиака.

В последнее время применяются так называемые стриппинг-процессы, в основе которых лежит диссоциация непреобразованного в карбамид карбамата аммония при давлении синтеза из-за снижения парциального давления одного из продуктов. Это дости-

гается продувкой реакционного плава при нагревании оксидом углерода (IV) или аммиаком. При этом дистилляцию плава можно вести при относительно низкой температуре и снижении степени гидролиза карбамида. Стриппинг-процесс позволяет упростить технологическую схему, уменьшив количество воды, которая возвращается в узел синтеза, утилизировать тепло конденсации и снизить энергетические затраты.

При синтезе карбамида целесообразно применять молярное соотношение  $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$  до 4 (вместо 2 по стехиометрическому уравнению). Избыток аммиака приводит к повышению степени конверсии карбамата аммония и снижению коррозионного действия плава. Другие параметры процесса определяют исходя из технико-экономических показателей производства (давление 13–21 МПа, температура –433–473 К). При отмеченных условиях и времени синтеза 50–60 мин выход карбамида составляет 54–65%.

### 3.1. Технологическая схема производства карбамида

Исходные вещества – аммиак и оксид углерода (IV) из цеха производства аммиака после сжатия поступают в отделение синтеза цеха карбамида (рис. 3.4). Синтез карбамида осуществляется в контуре высокого давления при температуре 453–463 К, мольном соотношении  $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = (2,7–3,4) : 1$  и давления 13,3–14,2 МПа. Аппаратурное оформление узла: конденсатор высокого давления 9, колонна синтеза 7, стриппер 8 и скруббер 12.

Реакционная масса из колонны синтеза, содержащая не менее 30 мас. % карбамида, карбамат, свободный аммиак и воду, подается в вертикальную часть стриппера, в которой протекает реакция разложения карбамата аммония на карбамид, аммиак и  $\text{CO}_2$  и отгон последних углекислым газом с температурой 90–135°C. Газы, образующиеся при разложении карбамата, отводятся в конденсатор 9, а раствор карбамида – на ректификацию.

Инертные газы  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , не прореагировавшие, из колонны синтеза отводятся в скруббер 12, в котором поглощаются раствором углеаммонийных солей (УАС). Газовая фаза с сепарирующей части скруббера дросселируется и отводится в абсорбер 21, а раствор УАС через эжектор 10 поступает в конденсатор 9.



Жидкая фаза, которая содержит карбамид и карбамат, из стриппера 8, дросселируется до давления 0,25–0,35 МПа и подается в колонну ректификации 13, состоящую из подогревателя, сепаратора и массообменного аппарата.

Газожидкостная смесь после слоя насадки массообменного аппарата отходит в подогреватель, в котором происходит окончательное разложение карбамата. Выделение образованных  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и паров воды осуществляется в сепараторе колонны ректификации и дополнительно – в вакуум-испарителе 14. Раствор карбамида с температурой 363–371 К и массовой долей карбамида не менее 64% отводится в сборник 15 и затем направляется на испарение.

Газовая фаза из ректификационной колонны поступает на конденсацию и улавливание  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , соответственно в конденсаторе 16 и скруббере 18, и далее в виде УАС возвращается в скруббер 12 отделения синтеза.

Процесс выпаривания раствора карбамида осуществляется в две ступени в выпарных аппаратах 26 и 27. На I степени выпаривания раствор выпаривается при температуре 398–403 К и давлении 25–45 кПа, на второй – при температуре 408–413 К и давлении 3,5 кПа. Плава с массовой долей карбамида 99,7% подается на грануляцию. С обогревательного напорного бака через фильтры он идет на статические грануляторы и разбрызгивается внутри ствола башни. За время полета с высоты 90–93 м к аппарату охлаждения с «кипящим слоем» капли плава карбамида застывают в гранулы, охлаждаются до температуры не более 323 К и системой конвейеров подаются на склад.

### 3.2. Расчет материального баланса

Входные данные:

1. Производительность установки $P$ (в расчете на 100%-ный карбамид); т/г	450 000,00
2. Состав жидкого аммиака, % об.:	
аммиак	99,85
вода	0,15
3. Состав газа, % об.:	
$\text{CO}_2$	96,50

O <sub>2</sub>	0,45
азот-водородная смесь, % об.	3,05
4. Содержание аммиака в растворе УАС, мас. %	31,00
5. Давление в колонне синтеза, МПа	14,60
6. Температура, К	458,00
7. Мольное соотношение компонентов, подаваемых в колонну синтеза NH <sub>3</sub> : CO <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O (z : n : r)	3,1 : 1 : 0,5
8. Степень превращения карбамата аммония в карбамид в колонне синтеза (τ = 45 мин), доли ед.	0,56
9. Расход карбамида:	
при дистилляции, доли ед.	0,050
выпаривании, доли ед.	0,010
(в т. ч. необратимые), доли ед.	0,005
кристаллизации (необратимые), доли ед.	0,010

Расчет часовой производительности при 330 рабочих днях в году, кг/ч,

$$G = \frac{P \cdot 1000}{330 \cdot 24} = \frac{450\,000 \cdot 1000}{330 \cdot 24} = 56\,818.$$

Стехиометрический выход NH<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub> на 1 т готового продукта согласно реакции (3.1) составляет, кг,

$$m(\text{NH}_3) = \frac{2 \cdot M(\text{NH}_3) \cdot 1000 \cdot 1,07}{M((\text{NH}_2)_2\text{CO})} = \frac{2 \cdot 17 \cdot 1000 \cdot 1,07}{60} = 606,4;$$

$$m(\text{CO}_2) = \frac{M(\text{CO}_2) \cdot 1000 \cdot 1,07}{M((\text{NH}_2)_2\text{CO})} = \frac{44 \cdot 1000 \cdot 1,07}{60} = 784,5,$$

где 1,07 – коэффициент, учитывающий потери карбамида.

Практический выход реагентов в цикле с учетом их мольного соотношения и степени превращения карбамата в карбамид составляет, кг,

$$\begin{aligned} m(\text{NH}_3) &= 1000 \cdot 1,07 \cdot \frac{M(\text{NH}_3) \cdot z}{M((\text{NH}_2)_2\text{CO}) \cdot \eta} = \\ &= 1000 \cdot 1,07 \cdot \frac{2 \cdot 17 \cdot 3,1}{60 \cdot 0,56} = 1678,24; \end{aligned}$$

$$m(\text{CO}_2) = 1000 \cdot 1,07 \cdot \frac{M(\text{CO}_2) \cdot n}{M((\text{NH}_2)_2\text{CO}) \cdot \eta} =$$

$$= 1000 \cdot 1,07 \cdot \frac{44 \cdot 1}{60 \cdot 0,56} = 1401,19;$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \cdot 1,07 \cdot \frac{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot r}{M((\text{NH}_2)_2\text{CO}) \cdot \eta} =$$

$$= 1000 \cdot 1,07 \cdot \frac{18 \cdot 0,45}{60 \cdot 0,56} = 257,95.$$

Масса  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , возвращающихся в цикл с раствором углеаммонийных солей (УАС), определяется следующим образом.

Обозначим массовые доли (в %)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  в углеаммонийных солях соответственно  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Согласно практическим данным  $\alpha = 31\%$ . Зная, что  $\alpha + \beta + \gamma = 1$ , то  $\gamma = 0,69 - \beta$ .

Тогда состав раствора УАС можно представить следующим образом:

$$m'(\text{CO}_2) = 1070 \cdot \frac{M(\text{CO}_2) \cdot (1 - \eta)}{M((\text{NH}_2)_2\text{CO}) \cdot \eta} + 1000 \cdot \frac{M(\text{CO}_2) \cdot \Pi}{M((\text{NH}_2)_2\text{CO})},$$

где  $\eta$  – степень превращения карбамата в карбамид, равная 0,56 доли ед.;

$\Pi$  – расход карбамида при дистилляции и испарении за исключением необратимых потерь:

$$\Pi = 0,05 + 0,01 - 0,005 = 0,055 \text{ дол. ед.}$$

$$m'(\text{CO}_2) = 1070 \cdot \frac{44 \cdot (1 - 0,56)}{60 \cdot 0,56} + 1000 \cdot \frac{44 \cdot 0,055}{60} = 656,85 \text{ кг/т};$$

$$m'(\text{NH}_3) = m'(\text{CO}_2) \cdot \frac{\alpha}{\beta};$$

$$m'(\text{H}_2\text{O}) = m'(\text{CO}_2) \cdot \frac{\gamma}{\beta}.$$

Масса свежего и возвратного аммиака без учета того, что возвращается с УАС

$$A_1 = m(\text{NH}_3) - m'(\text{NH}_3).$$

Масса воды, введенной со свежим и возвратным  $\text{NH}_3$ , вычисляется по следующему уравнению:

$$B_1 = (m(\text{NH}_3) - m'(\text{NH}_3)) \cdot \frac{0,0015}{1 - 0,0015} = \left( m(\text{NH}_3) - m'(\text{CO}_2) \cdot \frac{\alpha}{\beta} \right) \times \\ \times \frac{0,0015}{1 - 0,0015} = \left( 1678,2 - 656,85 \cdot \frac{31}{\beta} \right) \cdot \frac{0,0015}{1 - 0,0015} = 2,52 - 0,31 \cdot \frac{1}{\beta},$$

где 0,0015 – содержание воды в аммиаке.

Кроме того, массу воды, введенной со свежим и возвратным аммиаком, можно определить из уравнения

$$B_1 = m(\text{H}_2\text{O}) - m'(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) - m'(\text{CO}_2) \cdot \frac{\gamma}{\beta} = 257,9 - 656,9 \cdot \frac{\gamma}{\beta}.$$

Таким образом, можно записать:

$$2,52 - 0,31 \cdot \frac{1}{\beta} = 257,9 - 656,9 \cdot \frac{0,69 - \beta}{\beta},$$

откуда  $\beta = 0,4968$  дол. ед., а  $\gamma = 0,69 - 0,4968 = 0,1932$  дол. ед.

Вычислим массы  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , поступающие с раствором УАС, кг/т:

$$m'(\text{NH}_3) = m'(\text{CO}_2) \cdot \frac{\alpha}{\beta} = 656,85 \cdot \frac{0,31}{0,4968} = 409,87;$$

$$m'(\text{H}_2\text{O}) = m'(\text{CO}_2) \cdot \frac{\gamma}{\beta} = 656,85 \cdot \frac{0,1932}{0,4968} = 255,44.$$

Всего возвращается в цикл с раствором УАС, кг/т,

$$m(\text{УАС}) = m'(\text{NH}_3) + m'(\text{CO}_2) + m'(\text{H}_2\text{O}) = \\ = 409,87 + 656,85 + 255,44 = 1322,16.$$

Масса свежего и возвратного аммиака без учета аммиака возвращается с УАС, кг/т,

$$A_1 = m(\text{NH}_3) - m'(\text{NH}_3) = 1678,2 - 409,87 = 1268,33.$$

Масса воды, введенная со свежим и возвратным аммиаком, кг/т,

$$B_1 = 2,52 - 0,31 \cdot \frac{1}{\beta} = 2,52 - 0,31 \cdot \frac{1}{0,4968} = 1,896.$$

### 3.3. Расчет материального баланса колонны синтеза

Общая масса компонентов, кг/т, поступающих в колонну синтеза:

$$m(\text{NH}_3) = 1678,24; m(\text{CO}_2) = 1401,19; m(\text{H}_2\text{O}) = 257,95.$$

Определим массу свежего оксида углерода (IV), кг/т:

$$m_{\text{св}}(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2) - m'(\text{CO}_2) = 1401,19 - 656,9 = 744,29.$$

Объем других газов, введенных с оксидом углерода (IV) (объемная доля 3,5%),  $\text{нм}^3/\text{т}$ ,

$$V_{\text{др}} = m_{\text{св}}(\text{CO}_2) \cdot \frac{V_{\text{м}}}{M(\text{CO}_2)} \cdot \frac{3,5}{100 - 3,5} = 744,29 \cdot \frac{22,4}{44} \cdot \frac{3,5}{100 - 3,5} = 13,74.$$

Масса других газов, введенных с  $\text{CO}_2$ , кг/т,

$$m_{\text{др}} = V_{\text{др}} \cdot 0,73 = 13,74 \cdot 0,73 = 10,03,$$

где 0,73 – масса 1  $\text{м}^3$  других газов,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Образуется карбамата аммония по реакции (3.2), кг/т,

$$m_{\text{к. а}} = m(\text{CO}_2) \cdot \frac{M(\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2)}{M(\text{CO}_2)} = 1401,19 \cdot \frac{78}{44} = 2483,93.$$

На образование карбамата аммония расходуется аммиака, кг/т,

$$G(\text{NH}_3) = m_{\text{к. а}} \cdot \frac{2 \cdot M(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2)} = 2483,93 \cdot \frac{2 \cdot 17}{78} = 1082,74.$$

Остается непрореагировавшего аммиака, кг/т,

$$G'(\text{NH}_3) = m(\text{NH}_3) - G(\text{NH}_3) = 1678,24 - 1082,74 = 595,5.$$

Образуется карбамида с карбамата аммония, кг/т,

$$G_{\text{к}} = m_{\text{к. а}} \cdot \frac{M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) \cdot \eta}{M(\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2)} = 2483,93 \cdot \frac{60 \cdot 0,56}{78} = 1070,00.$$

Масса непрореагировавшего карбамата аммония, кг/т,

$$G_{\text{к. а}} = m_{\text{к. а}} \cdot \frac{100 \cdot (1 - 0,56)}{100} = 2483,93 \cdot \frac{100 \cdot (1 - 0,56)}{100} = 1092,93.$$



При превращении карбамата аммония в карбамид выделяется воды, кг/т,

$$G'(H_2O) = m_{к.а} \cdot \frac{M(H_2O) \cdot \eta}{M(NH_4CO_2NH_2)} =$$

$$= 2\,483,93 \cdot \frac{18 \cdot 0,56}{78} = 321,00.$$

Всего образуется воды в колонне синтеза, кг/т,

$$G(H_2O) = G'(H_2O) + m(H_2O) = 321,00 + 257,90 = 578,90.$$

Масса  $NH_4OH$ , что образуется при взаимодействии воды с избыточным аммиаком, кг/т,

$$G(NH_4OH) = \frac{G(H_2O) \cdot M(NH_4OH)}{M(H_2O)} = \frac{578,9 \cdot 35}{18} = 1125,64.$$

На образование 1125,64 кг  $NH_4OH$  потрачено, кг/т,

$$G^{изб}(NH_3) = G(NH_4OH) - G(H_2O) = 1125,64 - 578,90 = 546,74.$$

Остается свободного аммиака в газовой фазе, кг/т,

$$G^{св}(NH_3) = G'(NH_3) - G^{изб}(NH_3) = 595,50 - 546,74 = 48,76.$$

Сводный материальный баланс синтеза карбамида представлен в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Материальный баланс колонны синтеза

Приход				Расход			
Компоненты	кг/т	кг/ч	%	Компоненты	кг/т	кг/ч	%
1. Жидкий аммиак	1 270,226	72 171,70	37,95	1. Раствор карбамида	3347,36	190 190,30	100
В том числе:				В том числе:			
$NH_3$	1 268,33	72 063,97		карбамид	1 070,00	60 795,26	31,97
$H_2O$	1,896	107,73		карб. ам.	1 092,93	62 098,10	32,65
2. Экспансерный газ	754,32	42 858,95	22,54	$N_4OH$	1 125,64	63 956,61	33,62
В том числе:				своб. $NH_3$	48,76	2 770,45	1,46
$CO_2$	744,29	42 289,07		др. газы	10,03	569,88	0,30
др.	10,03	569,88					

Окончание табл. 3.2

Приход				Расход			
Компоненты	кг/т	кг/ч	%	Компоненты	кг/т	кг/ч	%
3. Раствор УАС	1 322,16	75 122,48	39,51				
В том числе:				–	–	–	–
NH <sub>3</sub>	409,87	23 287,99					
CO <sub>2</sub>	656,85	37 320,90					
H <sub>2</sub> O	255,44	14 513,59					
<i>Итого</i>	3 346,706	190 153,13	100	<i>Итого</i>	3 347,36	190 190,30	100

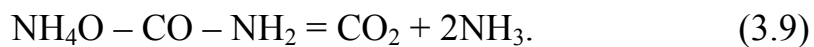
Как видно из табл. 3.2, баланс рассчитан верно, так как погрешность найденных значений не превышает 1%.

### 3.4. Расчет материального баланса стриппер-аппарата

Входные данные:

- |   |     |
|---|-----|
| 1. Давление в стриппере, МПа                            | 14  |
| 2. Степень отгонки избыточного NH <sub>3</sub> , %      | 90  |
| 3. Степень разложения карбамата аммония, %              | 90  |
| 4. Содержание водяного пара, выходящего из стриппера, % | 2,5 |

Разлагается карбамат аммония по реакции, кг/т,



$$G_{\text{к. а}} = G'_{\text{к. а}} \cdot \varepsilon = 1092,93 \cdot 0,9 = 983,63,$$

где  $\varepsilon$  – степень разложения карбамата аммония, доли ед.;

$G'_{\text{к. а}}$  – масса непрореагировавшего карбамата аммония, выходящего из колонны синтеза, кг/т.

При разложении карбамата аммония выделяется, кг/т:

а) аммиака

$$m(\text{NH}_3) = G_{\text{к. а}} \cdot \frac{2 \cdot M(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2)} = 983,63 \cdot \frac{2 \cdot 17}{78} = 411,67;$$

б) оксида углерода (IV)

$$m(\text{CO}_2) = G_{\text{к. а}} \cdot \frac{M(\text{CO}_2)}{M(\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2)} = 983,63 \cdot \frac{44}{78} = 554,87.$$

Остается карбамата аммония в жидкой фазе, кг/т,

$$G_{\text{к. а}}^{\text{ж}} = G'_{\text{к. а}} - G_{\text{к. а}} = 1092,93 - 983,63 = 109,3.$$

Отгоняется избыточного аммиака

$$G^{\text{изб}}(\text{NH}_3) = G'(\text{NH}_3) \cdot \varepsilon^{\text{изб}}(\text{NH}_3) = 595,5 \cdot 0,9 = 535,95,$$

где  $\varepsilon^{\text{изб}}(\text{NH}_3)$  – степень отгонки избыточного  $\text{NH}_3$ , доли ед.;

$G'(\text{NH}_3)$  – масса непрореагировавшего аммиака, кг/т.

Остается  $\text{NH}_3$  в жидкой фазе, кг/т,

$$G^{\text{ж}}(\text{NH}_3) = G'(\text{NH}_3) - G^{\text{изб}}(\text{NH}_3) = 595,5 - 535,95 = 59,55.$$

Всего отгоняется аммиака, кг/т,

$$G^{\text{отг}}(\text{NH}_3) = m(\text{NH}_3) + G^{\text{изб}}(\text{NH}_3) = 428,76 + 535,95 = 964,71.$$

Количество водяного пара, выходящего с газовой фазы, кг/т,

$$B = (m_{\text{др}} + m_{\text{CO}_2} + G^{\text{отг}}(\text{NH}_3)) \cdot \frac{2,5}{100 - 2,5} = (10,03 + 554,87 + \\ + 964,71) \cdot \frac{2,5}{100 - 2,5} = 39,22,$$

где  $m_{\text{др}}$  – масса других газов, кг/т;

2,5 – содержание водяного пара в газовой фазе, %;

$m_{\text{CO}_2}$  – масса  $\text{CO}_2$ , выделяющегося при разложении карбамата аммония, кг/т.

Остается воды в жидкой фазе, кг/т,

$$m^{\text{ж}}(\text{H}_2\text{O}) = G(\text{H}_2\text{O}) - B = 578,95 - 39,22 = 539,73,$$

где  $G(\text{H}_2\text{O})$  – масса воды в плаве, кг/т.

Поступает свежего оксида углерода (IV) – 744,29 кг/т.

Выходит из стриппер-аппарата оксида углерода (IV), кг/т,

$$m''(\text{CO}_2) = 744,29 + m(\text{CO}_2) = 744,29 + 554,87 = 1299,16.$$

Сводный материальный баланс стриппер-аппарата представлен в табл. 3.3.

Таблица 3.3

**Материальный баланс стриппер-аппарата**

Приход				Расход			
Компоненты	кг/т	кг/ч	%	Компоненты	кг/т	кг/ч	%
1. Раствор карбамида	3 347,36	190 190,30	81,61	1. Плав карбамида	1 778,58	101 055,36	43,36
В том числе:				В том числе:			
карбамид	1 070,00	60 795,26		карбамид	1 070,00	60 795,26	
карб. ам.	1 092,93	62 098,1		карб. ам.	109,30	6 210,21	
NH <sub>4</sub> OH	1 125,64	63 956,61		изб. NH <sub>3</sub>	59,55	3 383,51	
своб. NH <sub>3</sub>	48,76	2 770,45		H <sub>2</sub> O	539,73	30 666,38	
др. газы	10,03	569,88		2. Газовая фаза	2 323,15	131 956,39	56,64
2. Экспанзерный газ	754,32	42 858,95	18,39	В том числе:			
В том числе:				NH <sub>3</sub>	964,71	54 772,55	
CO <sub>2</sub>	744,29	42 289,07		CO <sub>2</sub>	1 299,16	73 815,67	
др.	10,03	569,88		пар H <sub>2</sub> O	39,22	2 228,40	
				др.	20,06	1 139,77	
<i>Итого</i>	4 101,68	233 049,25	100	<i>Итого</i>	4 101,73	233 011,75	100

Как видно из табл. 3.3, баланс рассчитан верно, так как погрешность найденных значений не превышает 1%.

### 3.5. Расчет материального баланса ректификационной колонны второй ступени дистилляции

Входные данные:

- |  |     |
|--|-----|
| 1. Давление $P$ , МПа  | 0,3 |
| 2. Потери карбамида, % от массы готового продукта  | 5   |
| 3. Содержание водяного пара в газовой фазе, получаемого в ректификационной колонне $x$ , % от объема сухих газов | 30  |

Состав плава, поступающего на ректификацию, принят в соответствии с материальным расчетом стриппер-аппарата. Для расчета принимается, что разложение карбамата аммония, отгонка NH<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub> из плава будут полными.

Масса карбамида, разложившегося при дистилляции, кг/т,

$$G'_k = 1000 \cdot 0,05 = 50.$$

При этом по реакции, обратной (3.3), образуется карбамата аммония, кг/т,

$$G_{к.а} = \frac{G'_k \cdot M(\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2)}{M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)} = \frac{50 \cdot 78}{60} = 65$$

и расходуется воды, кг/т,

$$G(\text{H}_2\text{O}) = \frac{G'_k \cdot M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)} = \frac{50 \cdot 18}{60} = 15.$$

Общая масса карбамата аммония, что разлагается в колонне, кг/т,

$$G_{к.а}^{\text{сум}} = G_{к.а}^{\text{ж}} + G_{к.а} = 109,3 + 65 = 174,3,$$

где  $G_{к.а}^{\text{ж}}$  – масса карбамата аммония, что поступает в ректификационную колонну, кг/т;

$G_{к.а}$  – масса карбамата аммония, образующегося по реакции, обратной (3.3).

При разложение карбамата аммония по реакции (3.9) выделяется, кг/т,

$$m(\text{NH}_3) = \frac{G_{к.а}^{\text{сум}} \cdot 2 \cdot M(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_2\text{COONH}_4)} = \frac{174,3 \cdot 2 \cdot 17}{78} = 75,98;$$

$$m(\text{CO}_2) = \frac{G_{к.а}^{\text{сум}} \cdot M(\text{CO}_2)}{M(\text{NH}_2\text{COONH}_4)} = \frac{174,3 \cdot 44}{78} = 98,32.$$

Общая масса аммиака, отгоняемая в колонне, кг/т,

$$\begin{aligned} G^{\text{сум}}(\text{NH}_3) &= G^{\text{ж}}(\text{NH}_3) + m(\text{NH}_3) = \\ &= 59,55 + 75,98 = 135,53, \end{aligned}$$

где  $G^{\text{ж}}(\text{NH}_3)$  – масса аммиака, поступающего в колонну, кг/т;

$m(\text{NH}_3)$  – масса аммиака, выделяемого в колонне, кг/т.

Объем  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , отгоняемый из колонны, м<sup>3</sup>/т,

$$\begin{aligned} V(\text{NH}_3) &= \frac{G^{\text{сум}}(\text{NH}_3) \cdot V_M \cdot (273 + 110) \cdot 101325}{M(\text{NH}_3) \cdot 273 \cdot P} = \\ &= \frac{135,53 \cdot 22,4 \cdot (273 + 110) \cdot 101325}{17 \cdot 273 \cdot 3 \cdot 10^5} = 84,62; \end{aligned}$$

$$V(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2) \cdot V_m \cdot (273 + 110) \cdot 101\,325}{M(\text{CO}_2) \cdot 273 \cdot P} =$$

$$= \frac{98,32 \cdot 22,4 \cdot (273 + 110) \cdot 101\,325}{44 \cdot 273 \cdot 3 \cdot 10^5} = 23,72,$$

где 101 325 – нормальное барометрическое давление, н/м<sup>2</sup>;  
 (273 + 110) – средняя температура отгоняемых газов, К.  
 Объем паров воды в газах, покидающих колонну, м<sup>3</sup>/т,

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{(V(\text{NH}_3) + V(\text{CO}_2)) \cdot x}{1 - x} = \frac{(84,62 + 23,72) \cdot 0,3}{1 - 0,3} = 46,43$$

или при нормальных условиях, м<sup>3</sup>/т,

$$V^0(\text{H}_2\text{O}) = \frac{V(\text{H}_2\text{O}) \cdot 273 \cdot P}{(273 + 110) \cdot 101\,325} = \frac{46,43 \cdot 273 \cdot 3 \cdot 10^5}{(273 + 110) \cdot 101\,325} = 97,99,$$

что соответствует, кг/т,

$$G'(\text{H}_2\text{O}) = \frac{V^0(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O})}{V_m} = \frac{97,99 \cdot 18}{22,4} = 78,74.$$

Общая масса NH<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub>, что отводится из колонны, кг/т:

$$G_{\text{общ}} = G^{\text{ж}}(\text{NH}_3) + m(\text{NH}_3) + m(\text{CO}_2) =$$

$$= 59,55 + 75,98 + 98,32 = 233,85.$$

Масса воды, что остается в растворе карбамида, кг/т,

$$G_{\text{к}}(\text{H}_2\text{O}) = m^{\text{ж}}(\text{H}_2\text{O}) - (G'(\text{H}_2\text{O}) + G(\text{H}_2\text{O})) =$$

$$= 539,73 - (78,74 + 15) = 445,99.$$

Масса карбамида, выходящего из ректификационной колонны, кг/т,

$$G_{\text{к}}'' = G_{\text{к}} + G_{\text{к}}' = 1070 - 50 = 1020.$$

Масса раствора карбамида, выходящего из ректификационной колонны, кг/т,

$$G_{\text{р}} = G_{\text{к}}'' + G_{\text{к}}(\text{H}_2\text{O}) = 1020 + 445,99 = 1465,99.$$

Массовая доля карбамида в растворе, кг/т,

$$w = \frac{G_{\text{к}}'' \cdot 100}{G_{\text{р}}} = \frac{1020 \cdot 100}{1465,99} = 69,58.$$

Сводный материальный баланс ректификационной колонны представлен в таб. 3.4.

Таблица 3.4

**Материальный баланс ректификационной колонны**

Приход				Расход			
Компоненты	кг/т	кг/ч	%	Компоненты	кг/т	кг/ч	%
1. Плав кар- бамида	1 778,58	101 055,36	100	1. Раствор карбамида	1 465,99	83 294,62	82,42
В том числе:				В том числе:			
карбамид	1 070,00	60 795,26	60,16	карбамид	1 020	57 954,36	
карб. ам.	109,30	6 210,21	6,15	H <sub>2</sub> O	445,99	25 340,26	
изб. NH <sub>3</sub>	59,55	3 383,51	3,35	2. Газы ди- стилляции	312,59	17 760,74	17,58
H <sub>2</sub> O	539,73	30 666,38	30,34	В том числе:			
				NH <sub>3</sub>	135,53	7 700,54	
				CO <sub>2</sub>	98,32	5 586,35	
				пар H <sub>2</sub> O	78,74	4 473,85	
<i>Итого</i>	1 778,58	101 053,09	100	<i>Итого</i>	1 778,58	101 055,36	100

Как видно из табл. 3.4, баланс рассчитан верно, так как погрешность найденных значений не превышает 1%.

### 3.6. Расчет теплового баланса колонны синтеза карбамида

Входные данные:

- Температура реагентов, что поступает в колонну, °C:
 

жидкий аммиак	5,0
CO <sub>2</sub>	35,0
раствор УАС	167,0
- Температура в колонне, °C 184,0
- Критическая температура NH<sub>3</sub>, °C 132,4
- Избыток NH<sub>3</sub>, % 125,0
- Теплота образования карбамида из карбамата аммония при 184°C и избытке аммиака 125 %,  $Q_k$  кДж/моль 19 030,0

Масса исходных реагентов и продуктов реакции принята согласно материальным расчетом.

Рассчитаем приход тепла, кДж/т:

1. С газообразным  $\text{CO}_2$ :

$$Q_1 = m_{\text{св}}(\text{CO}_2) \cdot i(\text{CO}_2) = 744,29 \cdot 67 = 49867,43,$$

где 67 – энтальпия  $\text{CO}_2$  при 35°C и 20 МПа, кДж/кг.

2. С другими газами, поступающими с  $\text{CO}_2$ :

$$Q_2 = m_{\text{др}} \cdot C \cdot t = 10,03 \cdot 1,026 \cdot 35 = 360,18,$$

где 1,026 – теплоемкость азота, кДж/(кг·К).

3. С жидким аммиаком:

$$Q_3 = A_1 \cdot i^{\text{ж}}(\text{NH}_3) = 1268,33 \cdot 23 = 29172,51,$$

где 23 – энтальпия жидкого аммиака при 5°C, кДж/кг.

4. Теплота реакции образования карбамата аммония

$$Q_4 = \frac{m_{\text{к.а}} \cdot (V - r)}{M(\text{NH}_2\text{COONH}_4)} = \frac{2483,93 \cdot (159320 - 25140)}{78} = 4272993,07,$$

где  $V$  – теплота образования твердого карбамата аммония, кДж/моль;

$r$  – теплота плавления карбамата аммония, кДж/моль.

5. Теплота реакции образования  $\text{NH}_4\text{OH}$ :

$$\begin{aligned} Q_5 &= \frac{(G^{\text{изб}}(\text{NH}_3) - m'(\text{NH}_3)) \cdot (j(\text{NH}_3) - i(\text{NH}_3))}{M(\text{NH}_3)} = \\ &= \frac{(546,74 - 409,87) \cdot (29540 - 23680)}{18} = 47195,75, \end{aligned}$$

где  $j(\text{NH}_3)$  – интегральная теплота растворения 1 кмоль газообразного аммиака в 1 кмоль воды, кДж/кмоль;

$i(\text{NH}_3)$  – разница стандартных энтальпий жидкого и газообразного аммиака, кДж/кмоль.

6. Физическая теплота раствора УАС при 167°C и 14 МПа:

$$Q(\text{NH}_3) = m'(\text{NH}_3) \cdot i(\text{NH}_3) = 409,87 \cdot 485 = 198786,95;$$

$$Q(\text{CO}_2) = m'(\text{CO}_2) \cdot i(\text{CO}_2) = 656,85 \cdot 232,2 = 152520,57;$$

$$Q(\text{H}_2\text{O}) = m'(\text{H}_2\text{O}) \cdot i(\text{H}_2\text{O}) = 255,44 \cdot 434,2 = 110912,05;$$

$$\begin{aligned} Q_6 &= Q(\text{NH}_3) + Q(\text{CO}_2) + Q(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 198786,95 + 152520,57 + 110912,05 = 462219,57. \end{aligned}$$



Суммарный приход тепла

$$Q_{\text{прих}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 = 49\,867,43 + 360,18 + 29\,172,51 + 4\,272\,993,07 + 47\,195,75 + 462\,219,57 = 4\,861\,809,51.$$

Рассчитаем расход тепла, кДж/т.

1. На образование карбамида:

$$Q_1 = \frac{G_{\text{к}} \cdot Q_{\text{к}}}{M(\text{CO}(\text{NH}_2))} = \frac{1070 \cdot 19\,030}{60} = 339\,368,33.$$

2. На подогрев реагирующей части жидкого аммиака от 5°C до критической температуры 132,4°C при 14 МПа:

$$Q_2 = G(\text{NH}_3) \cdot (i^{132,4}(\text{NH}_3) - i^5(\text{NH}_3)) = 1082,74 \cdot (674 - 23) = 704\,862,44.$$

3. На подогрев газообразного CO<sub>2</sub> от 35 до 132,4°C:

$$Q_3 = m_{\text{св}}(\text{CO}_2) \cdot (i^{132,4}(\text{CO}_2) - i^{35}(\text{CO}_2)) = 744,34 \cdot (297,8 - 67) = 171\,793,67.$$

4. На выделение CO<sub>2</sub> из раствора аммонийных солей:

$$Q_4 = \frac{m'(\text{CO}_2) \cdot r(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} = \frac{656,85 \cdot 24\,700}{44} = 368\,731,71,$$

где  $r(\text{CO}_2)$  – теплота растворения CO<sub>2</sub>, кДж/кмоль.

5. На подогрев CO<sub>2</sub> из раствора аммонийных солей от 100 до 132,4°C:

$$Q_5 = m'(\text{CO}_2) \cdot (i^{132,4}(\text{CO}_2) - i^{100}(\text{CO}_2)) = 656,85 \cdot (297,8 - 232,2) = 43\,089,36.$$

6. На подогрев части карбамата аммония, что превращается в карбамид от 132,4 до 184°C:

$$Q_6 = g_{\text{к. а}} \cdot C_{\text{к. а}} \cdot (t - t_1),$$

где  $g_{\text{к. а}}$  – разница между образованным и непрореагировавшим карбаматом аммония, кг/т;

$C_{\text{к. а}}$  – теплоемкость карбамата аммония, кДж/кг.

$$Q_6 = (2483,93 - 1092,93) \cdot 1,954 \cdot (184 - 132,4) = 140\,249,52.$$

7. Тепло, которое выносится плавом карбамида

$$Q_7 = G_k \cdot C_k \cdot t + G'_{k.a} \cdot C_{k.a} \cdot t + G'_{NH_3} \cdot i_{NH_3} + G_{H_2O} \cdot i_{H_2O} + m_{пр} \cdot C_{N_2} \cdot t =$$

$$= 1070 \cdot 2,243 \cdot 184 + 1092,93 \cdot 1,954 \cdot 184 + 595,5 \cdot 1292 +$$

$$+ 578,9 \cdot 860,7 + 10,03 \cdot 1,047 \cdot 184 = 2\,104\,457,53.$$

8. Потери тепла в окружающую среду ( $Q_8$ ).

Суммарный расход тепла будет

$$Q_{расх} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8 =$$

$$= 339\,368,33 + 704\,862,44 + 171\,793,67 + 368\,731,71 + 43\,089,36 +$$

$$+ 140\,249,52 + 2\,104\,457,53 + Q_8 = 3\,872\,552,55 + Q_8.$$

Из теплового баланса найдем количество потерь.

$$Q_{прих} = Q_{расх}$$

$$4\,861\,809,51 = 3\,872\,552,55 + Q_8,$$

$$Q_8 = 989\,256,96.$$

Тепловой баланс колонны синтеза карбамида представлен в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Сводный тепловой баланс синтеза на 1 т карбамида

Приход		Расход	
Статья	кДж/т	Статья	кДж/т
1. С CO <sub>2</sub>	49 868,43	1. На образование кар- бамида	339 368,33
2. С другими газами	360,18	2. На подогревание ам- миака	704 862,44
3. С жидким NH <sub>3</sub>	29 172,51	3. На подогрев CO <sub>2</sub>	171 793,67
4. Теплота превращения карбамата аммония	4 272 993,07	4. На выделение CO <sub>2</sub> из раствора УАС	368 731,71
5. Теплота превращения гидроксида аммония	47 195,75	5. На подогрев CO <sub>2</sub> из раствора	43 089,36
6. С раствором УАС	462 219,57	6. На подогрев карбама- та аммония	140 249,52
		7. С плавом карбамида	2 104 457,53
		8. Потеря в окружаю- щую среду	989 256,96
<i>Итого</i>	4 861 809,51	<i>Итого</i>	4 861 809,52

Как видно из табл. 3.5, баланс рассчитан верно, так как погрешность найденных значений не превышает 1%.

### 3.7. Расчет теплового баланса стриппер-аппарата

Входные данные:

1. Температура плава, поступающего в стриппер, °С	184,00
2. Масса карбамата аммония, разложенного в стриппере, кг/т	983,63
3. Масса избыточного NH <sub>3</sub> , выделившегося в стриппере, кг/т	964,71
4. Температура плава, выходящего из стриппера, °С	160,00
5. Температура CO <sub>2</sub> , °С	100,00
6. Масса газовой фазы, что выходит из стриппера, кг/ч	2323,15

Рассчитаем приход тепла, кДж/т:

1. Тепло, вносимое плавом карбамида. По тепловым расчетам колонны синтеза

$$Q_1 = 2\,104\,457,53.$$

2. Тепло, поступающее с CO<sub>2</sub>

$$Q_2 = m_{\text{св}}(\text{CO}_2) \cdot i(\text{CO}_2) + m_{\text{др}} \cdot C_{\text{N}_2} \cdot t = \\ + 744,29 \cdot 232,2 + 10,03 \cdot 1,047 \cdot 100 = 173\,874,28.$$

3. Тепло, подводимое с греющим паром

$$Q_3 = X.$$

Суммарный приход тепла будет

$$Q_{\text{прих}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = \\ = 2\,104\,457,53 + 173\,874,28 + X = 2\,278\,331,81 + X.$$

Рассчитаем расход тепла, кДж/т:

1. Количество тепла, отводимое с плавом карбамида:

$$Q_1 = G_{\text{к}} \cdot C_{\text{к}} \cdot t + G_{\text{к.а}}^{\text{ж}} \cdot C_{\text{к.а}} \cdot t + G_{\text{NH}_3}^{\text{ж}} \cdot i_{\text{NH}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} \cdot i_{\text{H}_2\text{O}} = \\ = 1070 \cdot 2,243 \cdot 160 + 109,30 \cdot 1,954 \cdot 160 + \\ + 59,55 \cdot 1664,1 + 539,73 \cdot 763,2 = \\ = 384\,001,6 + 34\,171,55 + 99\,097,16 + 411\,921,94 = 929\,192,25.$$

2. Тепло, затрачиваемое на разложение карбамата аммония

$$Q_2 = \frac{G_{\text{к.а}} \cdot (r - q)}{M(\text{NH}_4\text{COONH}_2)} = \frac{983,63 \cdot (159\,320 - 25\,140)}{78} = 1\,692\,095,81,$$

где  $r$  – теплота образования карбамата аммония, кДж/моль;

$q$  – теплота плавления карбамата аммония, кДж/моль.

3. Тепло, затрачиваемое на выделение  $\text{NH}_3$  из  $\text{NH}_4\text{OH}$ , будет

$$\begin{aligned} Q_3 &= \frac{G_{\text{NH}_3}^{\text{г}} \cdot j_{\text{NH}_3}^{\text{г}} - G_{\text{NH}_3}^{\text{ж}} \cdot j_{\text{NH}_3}^{\text{ж}}}{M(\text{NH}_3)} = \\ &= \frac{546,74 \cdot 29\,540 - 59,55 \cdot 33\,330}{17} = 833\,288,12, \end{aligned}$$

где  $G_{\text{NH}_3}^{\text{г}}$  – масса аммиака в  $\text{NH}_4\text{OH}$ , которая входит в стриппер, кг/т;

$G_{\text{NH}_3}^{\text{ж}}$  – масса аммиака, которая остается в жидкой фазе, кг/т;

$j_{\text{NH}_3}^{\text{г}}, j_{\text{NH}_3}^{\text{ж}}$  – интегральная теплота растворения 1 кмоль газообразного аммиака в 1 кмоль воды, кДж/кмоль и интегральная теплота растворения 1 моль газообразного аммиака в 4,2 кмоль воды, кДж/кмоль.

4. Тепло, вносимое газами, отходящими в результате дистилляции при  $120^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned} Q_4 &= G_{\text{NH}_3}^{\text{отг}} \cdot i_{\text{NH}_3} + m_{\text{CO}_2}'' \cdot i_{\text{CO}_2} + B \cdot i_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{др}} \cdot C_{\text{N}_2} \cdot t = \\ &= 964,71 \cdot 1515 + 1299,16 \cdot 397 + 39,22 \cdot 2714 + 20,06 \cdot 1,047 \cdot 120 = \\ &= 1\,461\,535,65 + 515\,766,52 + 106\,443,08 + 2520,34 = 2\,086\,265,59, \end{aligned}$$

где  $i$  – энтальпии компонентов при их соответствующих парциальных давлениях, кДж/кг.

5. Примем потери тепла в окружающую среду равными

$$Q_5 = 100\,000,00.$$

Суммарный расход тепла будет

$$\begin{aligned} Q_{\text{расх}} &= Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = 929\,192,25 + 1\,692\,095,81 + \\ &+ 833\,288,12 + 2\,086\,265,59 + 100\,000,00 = 5\,640\,841,77. \end{aligned}$$

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}} \cdot$$

$$2\,278\,331,81 + X = 5\,640\,841,77;$$

$$Q_3 = X = 3362509,96.$$

Тепловой баланс стриппер-аппарата представлен в табл. 3.6.

Таблица 3.6

**Сводный тепловой баланс стриппер-аппарата  
на 1 т карбамида**

Приход		Расход	
Статья	кДж/т	Статья	кДж/т
1. С плавом карбамида	2 104 457,53	1. С плавом карбамида	929 192,25
2. С CO <sub>2</sub>	173 874,28	2. На разложение карбамата аммония	1 692 095,81
3. При конденсации пара, который греет	3 362 509,96	3. На отделение NH <sub>3</sub> от NH <sub>4</sub> OH	833 288,12
		4. С газами, которые отходят	2 086 265,59
		5. Потери тепла	100 000,00
<i>Итого</i>	5 640 841,77	<i>Итого</i>	5 640 841,77

Расход пара на стриппинг-процесс составляет, кг/т,

$$G = \frac{X}{1953} = \frac{3\,362\,509,96}{1953} = 1721,72,$$

где 1953 – теплота парообразования греющего пара при  $15 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup>, кДж/т.

**3.8. Расчет теплового баланса  
ректификационной колонны  
второй ступени дистилляции**

Входные данные:

1. Масса плава, поступающего на дистилляцию, кг/ч	101 053,09
2. Температура плава, °С	102,00
3. Масса выпариваемой воды, кг/ч	4473,85
4. Количество отходящих газов со второй ступени дистилляции, кг/ч	17 760,74
5. Масса разложившегося при дистилляции карбамида, кг/ч	2840,90

Рассчитаем приход тепла, кДж/т:

1. Тепло, вносимое плавом карбамида, составит

$$Q_1 = G_{\text{к}} \cdot C_{\text{к}} \cdot t + G_{\text{к.а}}^{\text{ж}} \cdot C_{\text{к.а}} \cdot t + G_{\text{NH}_3}^{\text{ж}} \cdot i_{\text{NH}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} \cdot i_{\text{H}_2\text{O}} =$$

$$= 1070 \cdot 2,243 \cdot 102 + 109,30 \cdot 1,954 \cdot 102 + 59,55 \cdot 1664,1 + 539,73 \cdot 763,2 =$$

$$= 244\,801,02 + 21\,784,36 + 99\,097,16 + 411\,921,94 = 777\,604,48.$$

2. Тепло, выделяющееся при разложении 2840,90 кг/ч карбамида:

$$Q_2 = \frac{G_{\text{к. разлож}} \cdot 14\,500}{M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)} = \frac{2840,9 \cdot 14\,500}{60} = 686\,550,83,$$

где 14 500 – тепловой эффект реакции образования карбамида при 10%-ном избытке аммиака, кДж/кмоль.

Суммарный приход тепла будет

$$Q_{\text{прих}} = Q_1 + Q_2 = 777\,604,48 \cdot 56,818 + 686\,550,83 = 44\,868\,482,17.$$

Рассчитаем расход тепла, кДж/ч:

1. Тепло, затрачиваемое на разложение карбамата аммония:

$$Q_1 = \frac{G_{\text{к.а}}^{\text{сум}} \cdot 56,818 \cdot (159\,320 - 25\,140)}{M(\text{NH}_4\text{COONH}_2)} =$$

$$= \frac{174,3 \cdot 56,818 \cdot (159\,320 - 25\,140)}{78} = 17\,036\,348,46,$$

где 56,818 – коэффициент пересчета к часовой производительности;

159 320 – тепловой эффект реакции образования карбамата аммония, кДж/кмоль,

25 140 – теплота плавления карбамата аммония, кДж/кмоль.

2. Тепло, затрачиваемое на выделения избыточного аммиака:

$$Q_2 = \frac{G^{\text{ж}}(\text{NH}_3) \cdot 33\,330}{M(\text{NH}_3)} = \frac{3383,51 \cdot 33\,330}{17} = 6\,633\,669,9,$$

где 33 330 – интегральная теплота растворения 1 кмоль газообразного аммиака в 4,2 кмоль воды, кДж /кмоль.

3. Тепло, выносимое с плавом карбамида:

$$Q_3 = G_{\text{к}}'' \cdot C_{\text{к}} \cdot t_{\text{к}} + G_{\text{к}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot i_{\text{H}_2\text{O}} =$$

$$= 57\,954,36 \cdot 1,347 \cdot 130 + 25\,340,26 \cdot 589,1 = 25\,076\,335,15.$$

4. Тепло, вносимое отходящими при дистилляции газами при 110°C, следующие:

$$Q_4 = G^{\text{сум}}(\text{NH}_3) \cdot i_{\text{NH}_3} + m(\text{CO}_2) \cdot i_{\text{CO}_2} + G'(\text{H}_2\text{O}) \cdot i_{\text{H}_2\text{O}} = \\ = 7700,54 \cdot 1527,5 + 5586,35 \cdot 388,3 + 4473,85 \cdot 2700 = 26\,088\,154,96.$$

5. Потери тепла в окружающую среду

$$Q_5 = 130\,000.$$

Суммарный расход тепла будет

$$Q_{\text{расх}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = 17\,036\,348,46 + 6\,633\,669,9 + \\ + 25\,076\,335,15 + 26\,088\,154,96 + 130\,000 = 74\,964\,508,47.$$

Из теплового баланса определим тепло, вносимое греющим паром, кг/ч:

$$Q_{\text{пара}} = Q_{\text{расх}} - Q_{\text{прих}} = \\ = 74\,964\,508,47 - 44\,868\,482,17 = 30\,096\,026,3.$$

Тепловой баланс ректификационной колонны второй ступени дистилляции представлен в табл. 3.7.

Таблица 3.7

**Сводный тепловой баланс ректификационной колонны второй ступени дистилляции**

Приход		Расход	
Статья	кДж/ч	Статья	кДж/ч
1. С плавом карбамида	44 181 931,34	1. С плавом карбамида	25 076 335,15
2. За счет разложения карбамида	686 550,83	2. На разложение карбамата аммония	17 036 348,46
3. С греющим паром	30 096 026,30	3. На выделение избыточного NH <sub>3</sub>	6 633 669,90
		4. С газами, которые отходят	26 088 154,96
		5. Потери тепла	130 000,00
<i>Итого</i>	74 964 508,47	<i>Итого</i>	74 964 508,47

Рассчитаем расход пара на ректификационную колонну, кг/ч:

$$G_{\text{пара}} = \frac{Q_{\text{пара}}}{1953} = \frac{30\,096\,026,3}{1953} = 15\,410,15.$$

### 3.9. Расчет основных параметров колонны синтеза карбамида

Принимаем, что производительность колонны синтеза карбамида (рис. 3.5) высотой 34 м равняется 1363,64 т/сут, либо 56 818 кг/ч. Согласно материальному балансу в колонну синтеза карбамида поступает, кг/ч:  $\text{NH}_3$  – 72 063,97;  $\text{CO}_2$  – 42 858,95. С раствором УАС поступает, кг/ч:  $\text{NH}_3$  – 23 287,99;  $\text{CO}_2$  – 37 320,90.

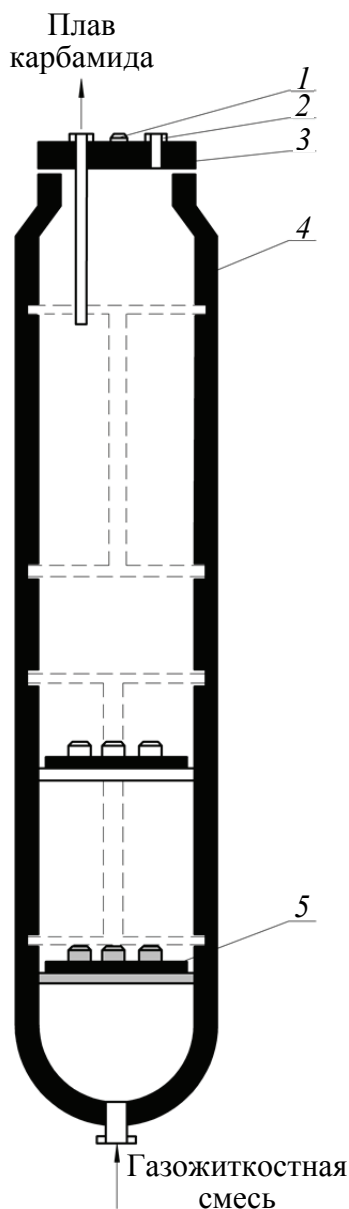


Рис. 3.5. Колонна синтеза карбамида:  
1 – предохранительный клапан; 2 – отверстие для термопары;  
3 – верхняя крышка; 4 – корпус; 5 – решетка



Всего подается в колонну  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  – 175 531,81 кг/ч.

Из колонны выходит раствора – 190 190,30 кг/ч.

Объемная скорость этого плава (при плотности 900 кг/м<sup>3</sup>), м<sup>3</sup>/ч,

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{G_{\text{компл}}}{\rho_{\text{см}}} = \frac{175\,531,81}{900} = 191,37.$$

Если плав находится в колонне 45 мин, его объем в колонне составляет, м<sup>3</sup>,

$$V'_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \frac{45}{60} = 191,37 \cdot \frac{45}{60} = 143,53.$$

Газовый объем над плавом в колонне составляет 15%. Таким образом, на долю плава остается высоты, м<sup>3</sup>,

$$h = 34 \cdot 0,85 = 28,9.$$

Тогда сечение колонны составляет, м<sup>2</sup>,

$$S = \frac{V'_{\text{р-ра}}}{h} = \frac{143,53}{28,9} = 4,97,$$

а диаметр колонны, м,

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 4,97}{3,14}} = 2,52.$$

В этих условиях удельная производительность колонны, кг/(м<sup>3</sup>·ч),

$$\Pi = \frac{60}{44} \cdot \frac{G_{\text{компл}} \cdot \alpha(\text{CO}_2)}{(1 + \varphi) \cdot S \cdot L} = \frac{60}{44} \cdot \frac{175\,531,81 \cdot 0,56}{(1 + 1,2) \cdot 4,97 \cdot 34} = 360,57,$$

где  $G_{\text{компл}}$  – скорость подачи смеси  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  в колонну, кг/ч;

$\varphi$  – начальное массовое соотношение  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ ;

$\alpha(\text{CO}_2)$  – степень превращения  $\text{CO}_2$  в карбамид, доли ед.;

$S$  – поперечное сечение колонны, м<sup>2</sup>;

$L$  – длина реакционного пути в колонне, м.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	3
Глава 1. Производство аммиака.....	4
1.1. Расчет установки двухступенчатой конверсии $\text{CH}_4$ и $\text{CO}$ .....	4
1.2. Расчет установки по очистке конвертированного газа от $\text{CO}_2$ .....	34
1.3. Расчет установки для синтеза $\text{NH}_3$ .....	43
Глава 2. Производство азотной кислоты средней концентрации .....	94
2.1. Составление материального баланса контактного узла	98
2.2. Составление теплового баланса контактного узла.....	103
2.3. Расчет материального и теплового балансов холо- дильника-конденсатора .....	107
2.4. Расчет добавочного воздуха и воды на образование $\text{HNO}_3$ .....	111
2.5. Расчет энергии на компрессию воздуха и нитрозных газов .....	114
2.6. Расчет энергии, вырабатываемой в газовых турбинах	117
2.7. Расчет холодильника-конденсатора.....	118
2.8. Расчет процесса абсорбции по тарелкам.....	121
2.9. Расчет теплового баланса процессов, протекающих на первой тарелке .....	129
Глава 3. Производство синтетического карбамида .....	134
3.1. Технологическая схема производства карбамида .....	138
3.2. Расчет материального баланса .....	140
3.3. Расчет материального баланса колонны синтеза .....	144
3.4. Расчет материального баланса стриппер-аппарата .....	146
3.5. Расчет материального баланса ректификационной колонны второй ступени дистилляции.....	148
3.6. Расчет теплового баланса колонны синтеза карбамида	151
3.7. Расчет теплового баланса стриппер-аппарата .....	155
3.8. Расчет теплового баланса ректификационной колонны второй ступени дистилляции .....	157
3.9. Расчет основных параметров колонны синтеза кар- бамида .....	160

Учебное издание

Гаврилюк Андрей Николаевич  
Дормешкин Олег Борисович

# **ТЕХНОЛОГИЯ СВЯЗАННОГО АЗОТА И АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *Е. И. Гоман*  
Компьютерная верстка *А. А. Селиванова*  
Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 27.12.2018. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.  
Усл. печ. л. 9,4. Уч.-изд. л. 9,7.  
Тираж 75 экз.

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий  
№ 1/227 от 20.03.2014.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.