

Энерго- и ресурсосбережение в производстве аммиачной селитры

Ульянова М. А.¹, Василенко В. И.², Зволинский В. П.³

¹Ульянова Мария Александровна / Ulyanova Maria Aleksandrovna – бакалавр,
направление: энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии,

Российский университет дружбы народов;

²Василенко Валерий Иванович / Vasilenko Valeriy Ivanovich – генеральный директор,
ООО «ГРАНИНВЕСТ»;

³Зволинский Валентин Петрович / Zvolinski Valentin Petrovich – доктор химических наук, профессор,
кафедра экологического мониторинга и прогнозирования,
экологический факультет,

Российский университет дружбы народов, г. Москва

Аннотация: в статье выполнен тепловой расчет производства аммиачной селитры и предложены мероприятия для увеличения энерго- и ресурсосбережения производства.

Ключевые слова: энерго- и ресурсосбережение, аммиачная селитра, энергоэффективность, тепловой баланс, диверсификация.

Для оценки эффективности технологических процессов используют уравнения материального и энергетического (теплового) балансов [1].

Тепловой расчет процесса нейтрализации

Приход тепла определяется как сумма количеств тепла, вносимого NH_3 и HNO_3 , и тепла, выделяющегося при реакции нейтрализации.

Тепло, вносимое реагентом, рассчитывали по формуле (1):

$$Q = m \cdot c \cdot t, \quad (1)$$

где m – масса вещества, кг; c – средняя теплоемкость этого вещества, кДж/(кг·град) [2]; t – температура, °С. Результаты расчета приведены в таблице 1.

Таблица 1. Расчет тепла вносимого аммиаком и азотной кислотой

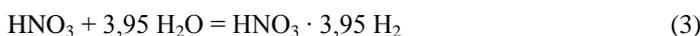
Теплоноситель	Масса вещества, m , кг	Теплоемкость, c , ккал/кг·град	Температура t , °С	Тепло, Q , ккал/час
Газообразный NH_3	11980	0,52	50	311 480
HNO_3	45867	0,649	20	595 356,6

Тепло нейтрализации на 1 моль образующегося нитрата аммония определяется исходя из уравнения реакции:



где $\text{HNO}_3 \cdot 3,95 \text{H}_2\text{O}$ соответствует 58 %-ной HNO_3 .

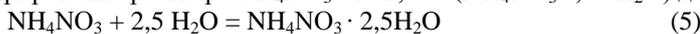
Тепловой эффект Q_3 данной реакции складывается из теплоты растворения азотной кислоты в воде:



Теплоты образования твердого NH_4NO_3 из 100 %-ной азотной кислоты и 100 %-ного аммиака:



Теплоты растворения NH_4NO_3 в воде с учетом использования тепла реакции на концентрирование раствора NH_4NO_3 от 52,5 % ($\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3,95 \text{H}_2\text{O}$) до 64 % ($\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$):



Тепловой эффект реакции (6) получаем интерполяцией значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2. Теплота растворения 1 моля HNO_3 в n молях воды [2]

	n молей H_2O						
	1,0	2,0	3,0	5,0	10,0	20,0	25,0
Концентрация HNO_3 , %	77,7	62,2	53,8	41,2	25,9	14,9	12,3
Теплота растворения HNO_3 , кал/моль	+3180	+4780	+5690	+6670	+7310	+7460	+7500

Для принятых условий процесса теплота растворения HNO_3 q_1 равна – 6200 кал/моль. Знак минус означает, что в аппарат вводится уже разбавленная кислота, и теплота растворения ($\text{HNO}_3 + 3,95 \text{H}_2\text{O}$) не вносит вклад в тепловой эффект процесса нейтрализации.

Тепловой эффект реакции (6) определяется как разница теплоты образования нитрата аммония и суммы теплот образования $\text{NH}_3(\text{г})$ и $\text{HNO}_3(\text{ж})$ (табл. 3).

Таблица 3. Теплоты образования при 18°C и 1 атм [2]

Вещество	$\Delta Q_{\text{х.р.}}$, кал/г·моль
$\text{NH}_3(\text{г})$	11040
$\text{HNO}_3(\text{ж})$	41700
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{тв})$	87200

Отсюда тепловой эффект реакции (8), в соответствии с законом Гесса [3], составит:

$$\Delta Q_{\text{х.р.}} = \sum Q_{\text{прод}}^{\circ} - \sum Q_{\text{реак}}^{\circ} \quad (6)$$

$$\Delta Q_2 = 87\,200 - (11\,040 + 41\,700) = 34\,460 \text{ кал/моль}$$

Расчет по данным таблицы 4 показал, что теплота растворения нитрата аммония q_3 (реакция (8)) равна – 3730 кал/моль.

Таблица 4. Теплота растворения 1 моля NH_4NO_3 и n моля воды [2]

	n молей H_2O						
	1,0	2,0	3,0	5,0	10,0	20,0	25,0
Концентрация NH_4NO_3 , %	64,0	59,7	47,1	30,7	18,15	15,05	2,17
Теплота растворения, кал/моль	- 3730	- 4130	-4440	- 5070	-5500	-5570	-6320

Растворение нитрата аммония в воде происходит с поглощением тепла, поэтому теплота растворения учитывается в тепловом балансе со знаком минус, концентрирование же раствора аммиачной селитры протекает с выделением тепла (таблицы 5, 6).



Таблица 5. Суммарный тепловой эффект Q_3 реакции нейтрализации (9) в аппарате ИТН

	q_1	q_2	q_3	Q_3 , кал/моль
Реакция нейтрализации	6200	34460	-3730	24 530

Таблица 6. Тепло реакции нейтрализации при производстве аммиачной селитры

Масса, m, кг	Тепловой эффект, Q_3 , кал/моль	Молекулярная масса, M, г/моль	Тепло реакции, $Q_{\text{пр}}$, ккал/ч
1000	24530	80	306 625
59634,3	24530	80	18 285 175

В процессе нейтрализации азотной кислоты аммиаком потери тепла обусловлены удалением раствора NH_4NO_3 , испарением воды из раствора и тепловыми потерями в окружающую среду.

Таблица 7. Тепло Q' , уходящее с раствором аммиачной селитры

Расход нейтрализации, кг/ч	Потери аммиака и азотной кислоты, кг/ч	Теплоемкость 64 %-ного раствора NH_4NO_3	$t_{\text{кип}}$ 64 %-ного раствора аммиачной селитры, °C.	Q' , ккал/ч
59634,38	530,8	0,61	118,7°C	4 394 808

Температуру кипения раствора NH_4NO_3 определяем при давлении в аппарате 1,15-1,2 атм (табл. 7). При этом давлении температура насыщенного водяного пара равна 103°C, а при атмосферном давлении температура кипений 64 %-ного раствора аммиачной селитры равна 115,2°C [2].

Температурная депрессия:

$$\Delta t = 115,2 - 100 = 15,2 \text{ °C} \quad (8)$$

Температуру кипения 64 %-ного раствора NH_4NO_3 определяем по формуле:

$$t_{\text{кип}} = t_{\text{нас.пара}} + \Delta t \cdot \eta = 103 + 15,2 \cdot 1,03 = 118,7 \text{ °C}, \quad (9)$$

где η – коэффициент температурной депрессии при любом давлении, при 103° он равен 1,03.

Таблица 8. Тепло Q'' , расходуемое на испарение воды из раствора [2]

Количество сокового пара, m , кг	Теплосодержание сухого пара при 1,2 атм	Q'' , ккал/ч
20 894	635	13 267 690

Общий часовой расход тепла в процессе нейтрализации составит:

$$Q_{рас} = Q' + Q'' = 17\,662\,498 \text{ ккал/кг} \quad (10)$$

Разность между приходом и расходом тепла соответствует величине потерь тепла в окружающую среду:

$$Q_{ос} = Q_{пр} - Q_{рас} \quad (11)$$

Эта величина составляет около 8 % от общего расхода тепла, что согласуется с практическими данными. Результаты теплового расчета процесса нейтрализации представлены в таблице 9.

Таблица 9. Тепловой баланс процесса нейтрализации

Приход тепла	Количество тепла, ккал/ч	Расход тепла	Количество тепла, ккал/ч
С NH_3 , Q_1	311480	С раствором NH_4NO_3 , Q'	4 394 808
С HNO_3 , Q_2	595356,6	С соковым паром, Q''	13 267 690
Тепло реакции нейтрализации, $Q_{пр}$	18 285 275	Потери в окружающую среду, $Q_{ос}$	1 529 613,6
Итого	19 192 111,6	Итого	19 192 111,6

Расчет энергетического баланса производства 1 т АС показал, что расход тепла почти равен его приходу. При этих условиях достигается необходимая по стандарту концентрация раствора аммиачной селитры 99,5 %. Затраты энергии составляют 2801,4 МДж, при этом тепловые потери при производстве аммиачной селитры снижены с 12,3 % до 11,7 % (табл. 10).

Таблица 10. Энергетический баланс на 1 т аммиачной селитры

Приход тепла			Расход тепла		
Источник тепла	Тыс. ккал	МДж	Канал потерь	Тыс. ккал	МДж
С азотной кислотой при 20 °С	12,9	54,01	Селитра аммиачная при 45 °С	24,5	102,6
С газообразным аммиаком при 20 °С	26	108,86	Выхлоп ПВС, $t = 55$ °С, в т. Ч		
С магнизиальной добавкой при 50 °С	0,9	3,77	Соковый пар	438	1833,82
С водяным паром $P = 1,5$ Мпа, $t = 250$ °С	200	837,4	Воздух	120	502,42
С химочищенной водой при $t=30$ °С	3,3	13,8	Паровой конденсат	32,4	135,65
Тепло химических реакций	386	1616,1	Всего	592,9 (88,6 %)	2482,7 (88,6 %)
Воздух атмосферный	40	167,47	Потери тепла через стенки башни, аппаратов, труб	76,11 (11,4 %)	318,6 (11,4 %)
Всего	669,1 (100 %)	2801,4 (100 %)			

Энерго- и ресурсосбережение при производстве аммиачной селитры на предприятии АО «ФосАгро-Череповец» осуществляются в рамках схемы диверсификации и сводится к следующим основным мероприятиям.

Внедрение нового оборудования позволяет более полно использовать сырьё и продукты технологического процесса.

Использование аксиально-радиальной насадки колонны синтеза аммиака позволит увеличить степень превращения исходной азотоводородной смеси в аммиак за один проход колонны синтеза аммиака [4]. В результате годовая производительность колонны увеличится на 16 500 т в год, экономия природного газа составит на 49,8 м³ на тонну. Работы по модернизации выполняются по договору с фирмой «Ammonia Casale».

Увеличение производительности компрессора обеспечит экономию природного газа 31,1 м³ на тонну аммиака.

В технологическом процессе получения аммиачной селитры природный газ используется как сырьё для получения аммиака и азотной кислоты как источник энергии. В процессе диверсификации производства возрастает потребление природного газа как сырья, при этом образуется большее количество побочных продуктов, которые могут служить топливом [5].

В производстве аммиака образуются продувочные и танковые газы, содержащие водород (до 60 % об.), природный газ (до 11 % об.), аммиак и инертные вещества, которые используются в смеси с природным газом в качестве топлива.

Одним из наиболее эффективных путей совершенствования технологии синтеза аммиака является утилизация продувочных газов и извлечение из них водорода [6]. Это позволит снизить расходный коэффициент по природному газу и содержание оксидов азота в дымовых газах печи первичного риформинга, а также сократить энергетические затраты на процесс производства аммиака. Модернизация предусматривает строительство двух установок выделения водорода – на агрегате ТЭС и АМ-76.

Модернизация системы регенерации раствора «Карсол» позволит уменьшить расход пара, нагрузку на систему отпарки технологического конденсата, что позволит увеличить производительность и снизить расход топлива. Изменение направления синтез-газа с нагнетания компрессора синтез-газа в колонну синтеза аммиака исключает вторичную конденсацию аммиака, что позволит увеличить степень превращения исходной азотоводородной смеси в аммиак за один проход колонны синтеза аммиака и уменьшить нагрузку на аммиачно-холодильную установку, и снизить расход природного газа на 9,97 м³ на тонну.

Снижение расхода пара приведет к уменьшению производства пара и обеспечит экономию природного газа в количестве 43,6 м на тонну аммиака. Это также позволит утилизировать дополнительное количество тепла циркуляционного газа и дымовых газов печи первичного риформинга, что снизит расход природного газа на 18,6 м³ на тонну аммиака; расход тепла на процесс, снижение выбросов аммиака и метанола в атмосферу; и позволит использовать отпарной конденсат в качестве питательной воды для системы парообразования, сэкономить природный газ в количестве 12 м³ на тонну аммиака [7].

Повышение энергоэффективности в пределах завода позволит увеличить производительность на 30-40 % (до 2000-2200 т/сут). Внедрение наилучших доступных технологий обеспечит снижение количества выбросов дымовых газов с использованием их в качестве теплоносителей в технологической схеме.

Литература

1. Общая химическая технология. Примеры материальных и тепловых балансов. Учебное пособие. Л., СЗПИ, 1969 г, 256 с.
2. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин. Т VII – 1931. - 271 с.
3. Расчеты химико-технологических процессов. Под ред. И. П. Мухленова. Л., «Химия», 1976 – 299 с. (Бесков).
4. Автоматизация производственных процессов в химической промышленности / Голубятников В. А., Шувалов В. В. – М.: «Химия», 1985, 352 с.
5. Totally Integrated Automation in Agrochemicals and Fertilizer. Siemens AG. [Электронный ресурс]. – URL: www.siemens.com/chemicals/fertilizer (дата обращения 20.02.2016).
6. Майорова Е. С. Оптимизация потребления энергоресурсов на предприятии. / Майорова Е. С., Ошурков В. А., Цуприк Л. С., Бубер М. Г. // ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова» // 2015.

7. Справочный документ по наилучшим доступным технологиям обеспечения энергоэффективности. Reference document on best available techniques for energy efficiency. ISBN 978-5-902194-37-8. 2009.