

УДК 658.512

DOI 10.36910/10.36910/6775-2313-5352-2022-21-18

Смолянкін О.О., Федік Л.Ю.

Луцький національний технічний університет

АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ КАРБАМІДУ ЯК ОБ'ЄКТА КЕРУВАННЯ

У статті висвітлено актуальність процесу отримання твердого карбаміду та області його застосування у сучасному господарстві. Також розглянуті методи його отримання. Крім цього описаний технологічний процес виробництва карбаміду, властивості продукту і його технічні характеристики. У статті зазначені контролюючі і регулюючі параметри технологічного процесу виробництва карбаміду. Представлені технічні характеристики до продукту карбаміду і схема взаємозв'язків параметрів процесу отримання сировини в ректифікаційній колоні.

Ключові слова: карбамід, азот, амоній, плат, кристали, продукт.

Постановка проблеми. Процес отримання твердого карбаміду є важливим завданням сучасної промисловості, оскільки його застосування широко розповсюджене у сільському господарстві як мінерального добрива, а також під час виробництва карбамід-формальдегідних полімерів, пластмас, штучних волокон і клеїв. Завдяки високій концентрації азоту в добриві, карбамід дуже швидко перетворюється в ґрунті у вуглекислий амоній з подальшою нітрифікацією та легким засвоєнням рослинами, що в основному і визначає економічну доцільність його використання в якості добрива. Оскільки розвиток сільського господарства потребує великої кількості добрив, то виготовлення їх за мінімальними цінами є надзвичайно важливим завданням для економічного розвитку нашої країни [1-2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідженнями особливостей сполук карбаміду займалися такі вчені, як: Голік (2000 р.), Каленчук В.Г. (2000 р.), Смотраєв Р.В., Краснюк А.В. (2002 р.), Римар Т.Е., Федорченко С.В. (2004 р.), Савченко М.О. (2008 р.), Дробчак О.З., Василенко І. А. (2010 р.), Салдан Р. Й. (2011 р.), Шатрава Ю. О. (2021 р.). Проте, не вирішеним залишилося питання енерго-ефективної системи керування процесом виготовлення карбаміду.

Мета роботи. Зробити аналіз процесу виробництва твердого карбаміду з метою його управління та вибрати контролюючі і регулюючі параметри.

Викладення основного матеріалу. Карбамід (сечовина) є дуже реакційно-здатним з'єднанням, що утворює комплекси з багатьма сполуками, наприклад з перекисом водню, які використовуються як зручна і безпечна форма «сухий» перекис водню. Здатність сечовини утворювати комплекси включення з алканами використовується для депарафінації нафти.

Під час нагрівання до 150-160 °С карбамід розкладається з утворенням біуретану, аміаку, вуглекислого газу та інших продуктів. У водному розчині гідролізується до CO_2 і NH_3 , що обумовлює його застосування в якості мінерального добрива. Під час взаємодії з кислотами речовина утворює солі, під час алкування - алкілсечовини, під час взаємодії зі спиртами - уретани, а під час ацилювання - уреїди (N-ацілсечовини). Остання реакція широко застосовується в синтезі гетероциклічних сполук, наприклад, піримідинів. Карбамід легко конденсується з формальдегідом, що обумовлює широке його застосування під час виробництва смол.

Хімічні властивості карбаміду обумовлюють широке його застосування в хімічній промисловості під час синтезу карбамідо-альдегідних (в першу чергу карбамідоформальдегідних) смол, широко використовуються в якості адгезивів, у виробництві деревоволокнистих плит (ДВП) і меблевому виробництві. Похідні сечовини - ефективні гербіциди.

Частина виробленого карбаміду використовується для виробництва меламіну. Значно менша частка використовується для потреб фармацевтичної промисловості.

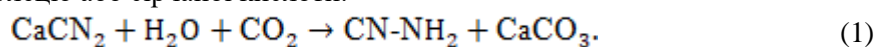
Цікаві напрямки застосування карбаміду пов'язані з використанням його для очищення викидів ТЕЦ і сміттєспалювальних установок, де в якості відновника оксидів азоту використовуються продукти термічного розкладання карбаміду. Причому карбамід може

застосовуватися як у твердому вигляді, так і у вигляді водного розчину. Сьогодні дана технологія вже впроваджується на сміттєспалювальних заводах.

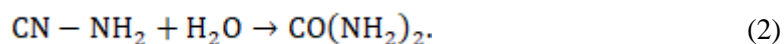
Ще одним перспективним напрямком використання карбаміду є виробництво продукту AdBlue - 32,5%-го розчину карбаміду, що використовується для обробки вихлопних газів дизельних двигунів. Застосування даного розчину дозволяє домогтися відповідності складу вихлопних викидів нормам Euro-4 і Euro-5. У цьому випадку більш доцільним є застосування прилірованого карбаміду зважаючи на його фізичні властивості.

Першим методом отримання карбаміду був синтез карбаміду з сульфату амонію і ціаната калію у 1828 р німецьким хіміком Ф. Велером. Це була перша органічна речовина, отримана синтетичним шляхом. Практичного значення дані реакції не мали, однак робота Ф. Велера поклала початок розвитку органічної хімії і дозволила зруйнувати пануюче в той час віталістичне уявлення про життєві процеси, пояснюючи їх наявністю в живому організмі особливої «життєвої сили».

Надалі для отримання синтетичного карбаміду було запропоновано кілька методів. Більшість з яких не знайшли практичного застосування в промисловості через серйозні труднощі їх реалізації. Один з них, ціанамідний, полягає у взаємодії ціанаміду кальцію з водою в присутності двоокису вуглецю або сірчаної кислоти:

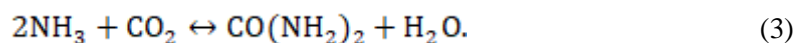


Після відфільтрування карбонату кальцію розчин ціанаміду підкисляють сірчаною кислотою і нагрівають до 50-70 °С під тиском 0,1-0,5 МПа. У цих умовах ціанамід перетворюється в карбамід:

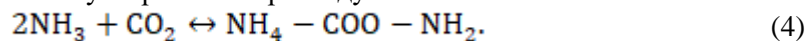


Цей процес, що протікає в освинцьованому автоклаві в атмосфері інертного газу, супроводжується утворенням побічних продуктів, що забруднюють карбамід. Через дорожнечу і нерентабельність він не знайшов промислового застосування.

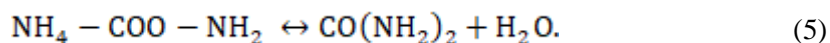
Більш досконалим і рентабельним методом, отримання карбаміду є діоксин (двоокис) вуглецю і аміак. Синтез карбаміду протікає в дві стадії. У першій стадії відбувається утворення карбаміново-кислого амонію (карбомату):



Потім карбомат дегідратується з утворенням карбаміду:



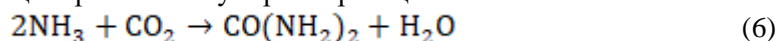
Сумарно отримання карбаміду є гетерогенним процесом у системі «Г - Р», що протікає в кінетичній області



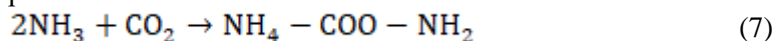
Обидві останні реакції зворотні, стан їх рівноваги і вихід карбаміду залежать від умови процесу синтезу - температури, тиску, співвідношення аміаку і двоокису вуглецю, якості вихідної сировини, тривалості реакції і ін. У результаті численних досліджень встановлено вплив різних чинників на процес синтезу і обрані його оптимальні умови [1].

Вихідні компоненти перетворюються в карбамід у повному обсязі, внаслідок чого продукти реакції містять крім карбаміду і води ще карбонат амонію і аміак. У промисловому масштабі процес синтезу карбаміду проводиться за тиску 13-28 МПа і температури 170-200 °С і надлишку аміаку понад стехіометрично необхідну кількість.

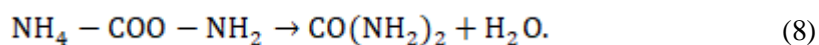
Розглянемо більш детально стадії технологічного процесу отримання карбаміду. Синтез карбаміду з аміаку і двоокису вуглецю протікає за сумарною реакцією:



і складається зі стадії освітлення карбомат амонію:



і дегідратації карбомат амонію:



Згідно з технологічною схемою, газоподібний CO_2 стискається в чотириступінчатому компресорі 1 від 1 до 200 атм. за 35 °С, а звідти подається в змішувач 4, рис. 1. У змішувач також під тиском 200 атм. подається рідкий аміак, а плунжерним насосом 14 розчин повертає в цикл не перетворені в карбамід NH_3 і CO_2 . У змішувачі утворюється карбомат амонію за тиску 200 атм. і температури 175 °С. Зі змішувача реакційна суміш надходить в колону синтезу 5, в якій за 200 °С і 280 атм. протікає освітлений карбамід.

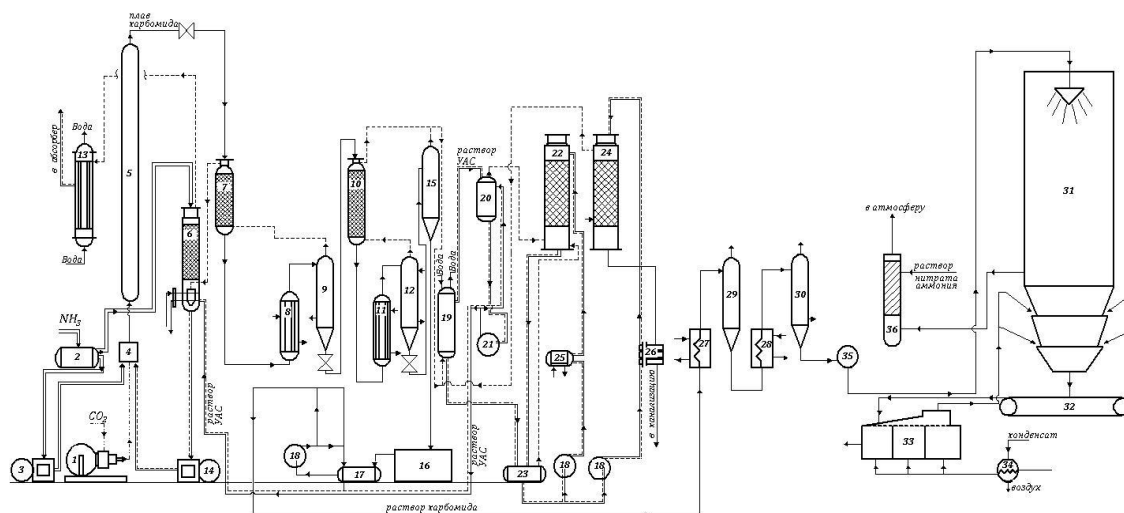


Рис. 1. Технологічна схема виробництва карбаміду

Утворений в колоні синтезу плаву, що містить 30-31% карбаміду, 21-22% карбамат амонію, 33-34% надлишкового аміаку, 14-16% води направляються на двоступеневу дистиляцію. Агрегат дистиляції кожного ступеня складається з трьох апаратів: ректифікаційної колони, підігрівача і сепаратора.

Плав карбаміду, що виходить з колони синтезу 5, дроселюється від 200 до 20 атм. і надходить в колону ректифікації 7 агрегату дистиляції першого ступеня. У ньому відбувається виділення в газову фазу надлишкового аміаку. Потім у підігрівачі 8 температура плаву підвищується до 165 °С. При цьому майже повністю виділяється надлишковий аміак і розкладається велика частина карбамат амонію. Новоутворена парорідинна суміш розділяється в сепараторі 9.

Газова фаза з сепаратора 9 повертається в колону ректифікації 7, а рідка фаза дроселюється до 3 атм. і направляється на дистиляцію другого ступеня.

Газова фаза з ректифікаційної колони 7, що містить 76% NH_3 , 21-22% CO_2 і близько 3% води, направляється в промивну колону 6. Тут NH_3 і CO_2 поглинаються аміачною водою з утворенням розчину амонійних солей, а газоподібний аміак очищується від двоокису вуглецю і направляється в конденсатор першого ступеня 13, де конденсується і повертається через танк 2 у цикл.

Рідка фаза, що являє собою концентрований розчин амонійних солей, з температурою 100 °С плунжерним насосом 14 подається під тиском 200 атм. у змішувач 4.

Розчин, що надходить на дистиляцію другого ступеня містить 60-61% карбаміду, 4-5% карбамат амонію, 6-7% надлишкового аміаку і 29-30% води. Дистиляція другого ступеня протікає так само, як і першого. А саме: спочатку розчин проходить через колону ректифікації 10, а потім в підігрівачі 11 нагрівається до 145 °С і надходить в сепаратор 12, де відбувається поділ газоподібної і рідкої фаз. У другому рівні дистиляції відбувається остаточний розпад карбамат амонію і завершується відгонка аміаку і двоокису вуглецю.

Розчин який залишився і містить 70-72% карбаміду, з сепаратора 12 дроселюється і надходить у вакуум-випарник 15, в якому за залишкового тиску 300 мм.рт.ст. відбувається його концентрація до 74-76% за рахунок самовипаровування. Далі цей розчин через збірник 16 і масловіддільник 17 направляється на переробку в готовий продукт.

Газова фаза з ректифікаційної колони 19, що містить 55-56% NH_3 , 24-25% CO_2 і 20-21% води, направляється в конденсатор другого ступеня 19 для конденсації водяної пари. Тут утворюється слабкий розчин ВАС (вуглеамонійних солей) і через напірний бак 20 він відцентровим насосом 21 подається в промивну колону 6.

Газова фаза з конденсатора 19 і інші гази, що містять NH_3 і CO_2 , направляються в абсорбер 22, в якому NH_3 і CO_2 за 40 °С поглинаються розчином амонійних солей, що циркулює через холодильник 25.

У абсорбері 22 утворений розчин ВАС, підігрівається в теплообміннику 26 до 95 °С і подається в десорбер 24. Тут при 3 атм. і 135 °С за допомогою гострої пари відбувається повне розкладання амонійних солей на NH_3 і CO_2 . Газоподібні NH_3 і CO_2 разом із водяними парами направляються в конденсатор другого ступеня, а решта води видаляється в каналізацію.

Колона синтезу 5 розміщена на відкритому майданчику, а інше обладнання - в будівлі. Отриманий розчин карбаміду послідовно випарюють у випарних апаратах першого і другого ступеня 27 і 28 відповідно за температури 120-125 °С і тиску 30-40 кПа і 130-140 °С і тиску близько 3-5 кПа. Отриманий плав карбаміду концентрацією 99,7-99,8 мас.% надходить в грануляційну вежу 31 і розпорошується в ній. Утворені дрібні частинки під час падіння вниз охолоджуються потоком повітря, що йде від низу до верху, і перетворюються в гранули. У нижню частину вежі засмоктується атмосферне повітря, і подається повітря з апарату для охолодження гранул «КС» 33. Утворені гранули нітрату амонію з нижньої частини вежі надходять на транспортер 32 і в апарат киплячого шару 33 для охолодження гранул, в який через підігрівач 34 подається сухе повітря. З апарату 33 готовий продукт направляється на пакування.

Кристалічний карбамід отримують в кристалізаторах. На сучасних установках потік повітря з грануляційних веж промивається для видалення дрібних частинок карбаміду і потім викидається в атмосферу [2-9]. Система управління повинна забезпечувати досягнення мети управління за рахунок заданої точності підтримки значень технологічних параметрів у будь-яких умовах виробництва за надійної безаварійної роботи устаткування, а також задовольняти вимоги вибухо- та пожежобезпеки. Карбамід складається з безбарвних кристалів, які легко розчиняються у воді, спирті, рідкому аміаку, сірчистому ангідриді. Температура його плавлення 132,7 °С, щільність 1,33 - 103 кг/м³. Карбамід за нормальних умов не пожежо- і не вибухобезпечний, не токсичний. Карбамід пакують у клапанні паперові і полімерні мішки згідно нормативно-технічної документації. Транспортують в упакованому вигляді і насипом всіма видами критого транспорту, крім повітряного. Зокрема, навалом у залізничних вагонах типу «хопер», мінераловозах, а також у спеціалізованих металевих контейнерах.

Для роздрібної торгівлі продукт пакують у поліетиленові пакети, масою не більше 3 кг. Зберігають у закритих сухих складських приміщеннях. Контейнери з карбамідом і транспортні пакети допускається зберігати на відкритих майданчиках.

Випускають карбамід двох марок: А - для використання в хімічній промисловості і тваринництві, і Б - для використання в сільському господарстві.

У табл.1 представлені технічні характеристики до продукту карбаміду [10-11].

Таблиця 1

Технічні характеристики карбаміду

№ з/п	Технічні характеристики	Марка А		Марка Б	
		І сорт	вищий сорт	І сорт	ІІ сорт
1	Зовнішній вигляд	Білі і слабозабарвлені гранули			
2	Масова частка:	46,2	46,2	46,2	46,2
	- азоту в перерахунку на суху речовину,%, не менше				
	- біурета,%, не більше	1,4	1,4	1,4	1,4
	- води,%, не більше				
3	Метод висушування	0,3	0,3	0,3	0,3
	- метод Фішера	0,6	0,5	0,5	0,6
4	Вільного аміаку,%, не менше	0,03			
5	Гранулометричний склад, масова частка гранул розміром,%:		94	94	94
	- від 1 до 4 мм, не менше				
	- від 2 до 4 мм, не менше		70	50	
	- менше 1 мм, не більше		3	5	5
	- залишок на ситі 6 мм, не більше	Відсутнє			
6	Розсипчатість,%, не менше		100	100	100
7	Статична міцність гранул, кгс/гранулу, не менше		0,7	0,5	0,3
8	Конденсується карбамідоформальдегідна смола,% добавка:	0,2-0,5			

Одною з головних операцій, що впливають на якість готової карбаміду є: забезпечення температури сировини в ректифікаційній колоні; забезпечення тиску сировини в ректифікаційній колоні. Значення температури сировини в колоні залежить від кількості карбаміду, карбамату амонію та води.

Однак основним чинником, від якого залежить вологість суміші є кількість рідких компонентів, що подаються в змішувач.

Схема взаємозв'язків параметрів технологічного процесу виробництва карбаміду в ректифікаційній колоні наведена на рисунку 2.

При цьому: вхідними параметрами є Q_k – кількість карбаміду, $Q_{ка}$ – кількість карбамату амонію, Q_v – кількість води; керуючим - U – напруга на тенах; вихідними - $T_{сиров}$ – кількість суміші; $P_{сир}$ – вологість суміші; збурюючими - $t_{пов}$ – температура повітря навколишнього середовища, $Q_{на}$ – кількість надлишку аміаку.

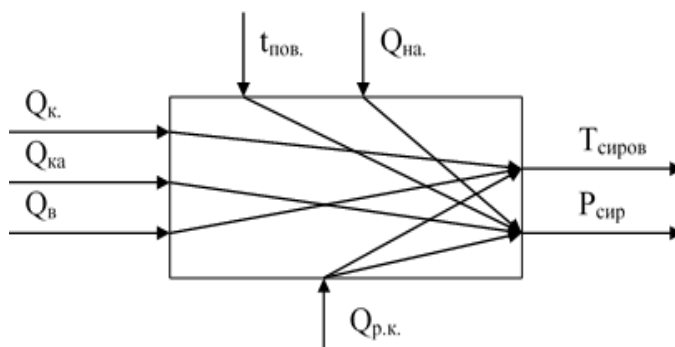


Рис. 2. Схема взаємозв'язків параметрів процесу отримання сировини в ректифікаційній колоні

Висновки. З точки зору управління виробництвом карбаміду він має наступні особливості: послідовна технологічна структура, відсутність проміжних ємкостей, велика потужність агрегатів (1000 т/добу) та кількість контролюючих параметрів процесу. Найважливішими вимогами до сучасної системи управління виробництвом карбаміду є забезпечення високої надійності управління процесом, що майже повністю виключатиме виникнення аварійних ситуацій.

Під час розробки системи управління виробництвом основним завданням є вибір контролюючих і регулюючих параметрів технологічного процесу. Зокрема до регулюючих слід віднести: температура плаву карбаміду на виході з випарного апарату, що надходить у міжтрубний простір випарника та до «сорочки» сепаратора, концентрація карбаміду на виході з випарного апарату, витрата розчину карбаміду перед випарним апаратом. А до контролюючих - режимні параметри, під час зміни яких у об'єкт надходять збурення. Основними з яких є контроль технологічних параметрів вибухонебезпечних об'єктів управління, а також пуск і зупинка обладнання.

Подальшими дослідженнями будуть складання функціональної схеми і вибір технічних засобів автоматизації.

Інформаційні джерела

1. Кучкін О.М., Ковалевський В.М. Оптимізація керування дистиляційною колоною у процесі отримання карбаміду // Автоматизація та комп'ютерна підтримка виробничих процесів. URL: ela.kpi.ua (дата звернення: 12.12.2022)

2. Клімчук О.С., Данькевич А.О. Аналіз випарного апарату як об'єкт автоматизації у виробництві карбаміду // Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології [Текст]: Тези доповідей XI-ї науково-практичної конференції студентів. Київ, 06-07 грудня 2017р. [Електронний ресурс]. К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. С.39

O. Smolyankin, L. Fedik

Lutsk National Technical University

**ANALYSIS OF THE TECHNOLOGICAL PROCESS OF OBTAINING UREA AS A
MANAGEMENT OBJECT**

The article reflects the relevance of the process of obtaining solid urea and its scope in the modern economy. And also considered ways to obtain it. In addition, the technological process for the production of urea, the properties of the product and its technical characteristics are described. The article indicates the controlling and regulating parameters of the technological process for the production of urea. The technical characteristics of the carbamide product and the diagram of the relationship between the parameters of the process of obtaining raw materials in a distillation column are presented.

Key words: *urea, nitrogen, ammonium, plat, crystals, product.*