

Proces obrade vode postrojenja za dobivanje uree

KUI – 23/2007
Prispjelo 31. ožujka 2006.
Prihvaćeno 14. prosinca 2006.

H. Lisac*, Lj. Matijašević⁺ i I. Dejanović

* Petrokemija d. d. Kutina, Aleja Vukovar 4, 44320 Kutina, Hrvatska
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska c. 16, 10000 Zagreb, Hrvatska

Tijekom godina rada uočeno je da se proces proizvodnje uree poduzeća Petrokemija d. d. iz Kutine može poboljšati na nekoliko mjesta, pa tako i na sekciji za obradu otpadne vode. Cilj ovog rada je poboljšanje toga dijela procesa s ekonomskog i ekološkog gledišta koje bi se moglo implementirati unutar postojećeg postrojenja.

Provedena je analiza postojećeg stanja postrojenja UREA 2 i predloženo je novo rješenje koje daje zadovoljavajuće rezultate. Napravljena je analiza osjetljivosti veličina procesa koji utječu na količinu amonijaka i uree na izlazu iz sekcije za obradu vode. Kod analize postojećeg stanja i predloženog novog rješenja primijenjen je programski sustav ChemCAD.

Gljučne riječi: *Otpadna voda, urea-postrojenje, ChemCAD*

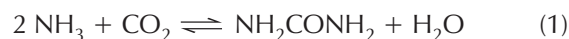
Uvod

Urea je jedan od važnih produkata petrokemijske industrije, čija se proizvodnja i potrošnja neprekidno povećava. Svjetska proizvodnja uree iznosi preko 100 milijuna tona dnevno, pri čemu se ona u velikom udjelu troši kao mineralno gnojivo.¹ S obzirom na velike proizvodne kapacitete logično je očekivati i velike utroške energije i sirovina u svim djelovima postrojenja. Kada se govori o sirovinama, ne misli se samo na osnovne reaktante amonijak i ugljikov dioksid, koji su osnova sinteze uree nego i na vodu kao važnom energentu svakog industrijskog procesa, bilo u obliku reaktanta u samoj reakciji, vodene pare ili kao sredstva za zagrijavanje i hlađenje. Osim amonijaka, ugljikovog dioksida i uree koji izlaze iz pojedinih dijelova postrojenja negativan utjecaj na okoliš ima također i nepotrebna potrošnja energije koja se također loše odražava i na ekonomsku stranu procesa.

Sekcija za obradu otpadne vode je dio postrojenja za proizvodnju uree Urea 2 Petrokemije d. d. u Kutini puštenog u pogon 1983. godine na temelju licencije za Stamicarbonov CO₂ stripping proces i od onda nije bilo zamjetnih zahvata u smislu poboljšanja procesa odnosno uštede na energentima. Iz tog dijela postrojenja se nepotrebno ispušta oko 800 t d⁻¹ vode onečišćene malim, ali zapaženim sadržajem uree i amonijaka u okoliš i kao takva je neupotrebljiva dalje u bilo kojem dijelu postrojenja za proizvodnju uree. Cilj ovog rada je potvrda izvodljivosti procesa obrade otpadne vode postrojenja Urea 2, po ideji Stamicarbona tako da se uklone ili smanje količine amonijaka i uree te da se obrađena voda u potpunosti iskoristi, kako u samoj sekciji obrade otpadne vode tako i u ostalim dijelovima postrojenja i pri tome smanji negativan utjecaj na okoliš.

Opći dio

Urea je otkrivena po prvi put 1773. godine, a izolirao ju je kristalizacijom iz urina H. M. Rouelle. Nakon toga razvijen je cijeli niz postupaka i metoda industrijske proizvodnje uree, ali nijedan postupak dobivanja uree nije imao takav uspjeh kao Stamicarbonov proces dobivanja uree reakcijom amonijaka i ugljikovog dioksida.



Stamicarbon je utemeljen 1947. godine kao tvornica nizozemskog proizvođača kemikalija DSM i ima veliko iskustvo u tehnologiji proizvodnje uree.² Svoj prvi licencirani ugovor izdali su 1954. godine. Tijekom 40 godina instalirano je preko 200 procesa proizvodnje uree, prema licenci Stamicarbona. Instalirani kapaciteti čine 45 % današnje svjetske proizvodnje uree.

Razvijanjem znanja o termodinamici sustava: amonijak – CO₂ – urea – voda, koji je vrlo bitan čimbenik kod industrijske proizvodnje uree, Stamicarbon je, primjenjujući ta znanja prvi puta 1965. godine, ponudio CO₂ stripping proces. Konstantnim istraživanjem na području optimizacije procesa s gledišta potrošnje energije, količine reaktanata i ulaganja CO₂ stripping proces uspio je ostati u samom vrhu svjetske proizvodnje uree. Ovaj rad se bavi unapređenjem postojećeg stanja Stamicarbonovog CO₂ stripping procesa na Urei 2 u Kutini, pomoću modifikacija koje su proizašle iz njihovog razvojnog sektora 1994. godine na AIChE konvenciji u Vancouveru, Kanada.

Proces proizvodnje uree u Petrokemija d. d., Kutina

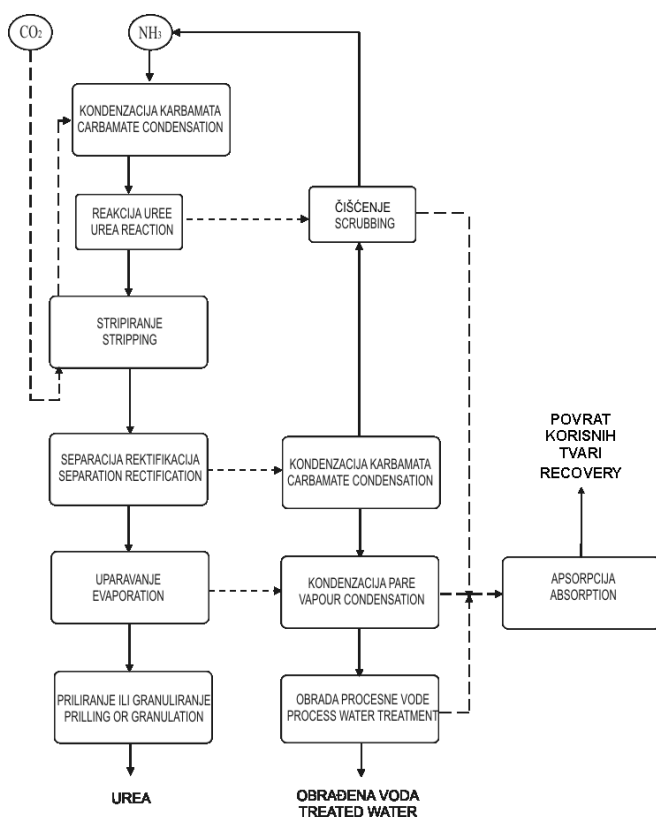
Tehnološki proces proizvodnje uree u Kutini kapaciteta 1500 t d⁻¹ rabi kao sirovine tekući amonijak i plinoviti ugljikov dioksid.

⁺ Autor za korespondenciju:

Ljubica Matijašević
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Savska c. 16, 10000 Zagreb, Hrvatska, E-mail: lmatij@fkit.hr

Proces proizvodnje sastoji se od pet sekcija: sinteza, recirkulacija, uparavanje, priliranje te obrada otpadne vode.³

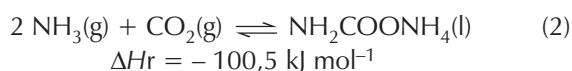
Blok-shema procesa prema Stamicarbonu prikazana je na slici 1.



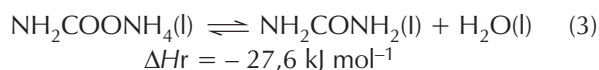
Slika 1 – Blok-shema Stamicarbon CO_2 stripping procesa s potpunom regulacijom

Fig. 1 – Block diagram of the Stamicarbon total recycle CO_2 stripping urea process

Ugljikov dioksid komprimira se na tlak od $p = 140$ bar te se uvodi u kolonu za razgradnju karbamata (striper). Tekući amonijak se tlačí pomoću visokotlačne amonijačne pumpe na tlak od $p = 157$ bar i preko visokotlačnog ejektora uvodi u visokotlačni kondenzator karbamata, gdje se odvija brza reakcija nastajanja karbamata (egzotermna reakcija):



Toplina nastala ovom reakcijom rabi se za proizvodnju pare od 4 bar. Množinski omjer amonijaka i ugljikovog dioksida iznosi otprilike $r_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 2,9 : 1$, a konverzija amonijaka je oko $X = 55\%$. Naštali karbamat te amonijak i ugljikov dioksid odlaze na dno reaktora u kojem se odvija spora reakcija nastajanja uree koja je sama po sebi endotermna:



Ukupna reakcija nastajanja uree je egzotermna i to svojstvo se iskorištava u procesu obrade otpadne vode, odnosno procesu desorpcije i hidrolize otpadne vode.

Otpadna voda se iz svih dijelova postrojenja, odnosno sintezne, recirkulacijske i sekcije uparavanja, sakuplja u spremniku amonijačne vode i u sebi sadrži oko $\chi = 3,10 \cdot 10^{-2}$ amonijaka, $\chi = 0,85 \cdot 10^{-2}$ otopljenog CO_2 i $\chi = 0,32 \cdot 10^{-2}$ uree. Te se količine poboljšanjem procesa mogu smanjiti ili potpuno ukloniti.

Osnovni izvor otpadne procesne vode je sama reakcija sinteze (1) gdje na svaku tonu nastale uree nastaje i 0,3 tone vode.³ Osim vode nastale reakcijom ostali izvori su: ejektorska para, voda za brtvljenje i ispiranje, te procesna para koja se koristi u samoj sekciji za obradu otpadne vode. Kada se zbroje svi izvori, dobiva se ukupna količina otpadne vode na postrojenju uree od približno 0,5 tone po 1 toni proizvedene uree.

Osnovni izvori amonijaka i uree su: kondenzati iz isparivača, ispušni plinovi iz recirkulacijske sekcije koji se apsorbiraju u vodi, voda za ispiranje i pročišćavanje pumpi, ispušni plinovi iz reaktorske sekcije koji se također apsorbiraju u procesnoj vodi i kapljevina iz odvodnih kanala povratne sekcije.

Svrha obrade otpadne vode je ukloniti amonijak, ureu i CO_2 iz procesnog kondenzata. Dobiveni amonijak i ugljikov dioksid se vraćaju u proces kako bi se pretvorili u ureu, a obrađeni procesni kondenzat može poslužiti u različite svrhe ovisno o traženoj kvaliteti.

Emisije u okoliš i njihov utjecaj³

Ovisno o načinu obrade otpadne vode postojeće tvornice uree ispuštaju u vodu stanovite količine amonijaka i uree koje su uglavnom u rasponu od 20 do $230 \cdot 10^{-6}$ ($10\text{--}610 \text{ g t}^{-1}$) za amonijak i od 20 do $320 \cdot 10^{-6}$ ($10\text{--}840 \text{ g t}^{-1}$) za ureu.

Molekulski (nedisocirani) oblik amonijaka ima vrlo toksična svojstva za slatkovodne ribe, a njegova količina izrazito raste iznad pH 7,0. Kako bi se zaštitile najosjetljivije slatkovodne ribe udjel amonijaka ne bi smio biti iznad $\chi = 25 \cdot 10^{-9}$. Za razliku od slatkovodnih, organizmi u moru su znatno otporniji prema amonijaku, pa je predloženo da se udjel u moru održava ispod $\chi = 5 \cdot 10^{-6}$. Međutim u moru se pojavljuje drugi problem također uzrokovan amonijakom, a to su bakterije koje nedisocirani amonijak pretvaraju u nitrate, pri čemu se troši otopljeni kisik o kojem ovisi ravnoteža vodenog staništa.

Što se tiče ugljikovog dioksida i uree otopljenih u vodi njihova emisija nije štetna jer je koncentracija CO_2 zanemarljiva, a urea je relativno netoksična za vodeno stanište, jer se kao i većina dušikovih spojeva asimilira u morskom fitoplanktonu.

U tablici 1 su podaci emisija koje se mogu ostvariti primjenom najnovijih tehnologija prema BAT-u.

Sekcija za obradu otpadne vode

Na slici 2 dana je procesna shema postrojenja za obradu vode. Obrada vode se provodi postupcima desorpcije i hidrolize. Zagrijana procesna otpadna voda (738) dovodi u prvi, odnosno gornji desorber 2371-E gdje se stripira amonijak i ugljikov dioksid pomoću plinovite struje iz drugog

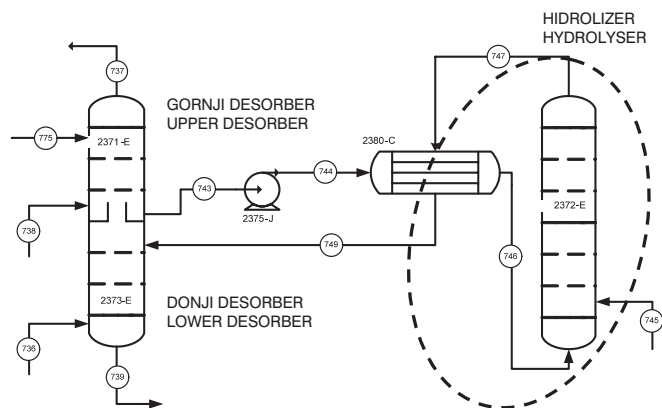
T a b l i c a 1 – Emisije uree i amonijaka

T a b l e 1 – Urea and ammonia emissions

Onečišćenje Pollutant	Emisije postojećih procesa Existing process emissions		Emisije poboljšanih procesa Improved process emissions	
	emisija u vodu emissions into water	ukupna emisija total emissions	emisija u vodu emissions into water	ukupna emisija total emissions
Urea	$150 \cdot 10^{-6}$ (100 g t ⁻¹)	1,1–1,6 kg t ⁻¹	$1 \cdot 10^{-6}$ (0,5 g t ⁻¹)	0,50 kg t ⁻¹
NH ₃	$150 \cdot 10^{-6}$ (100 g t ⁻¹)	1,5–1,8 kg t ⁻¹	$5 \cdot 10^{-6}$ (2,5 g t ⁻¹)	0,56 kg t ⁻¹

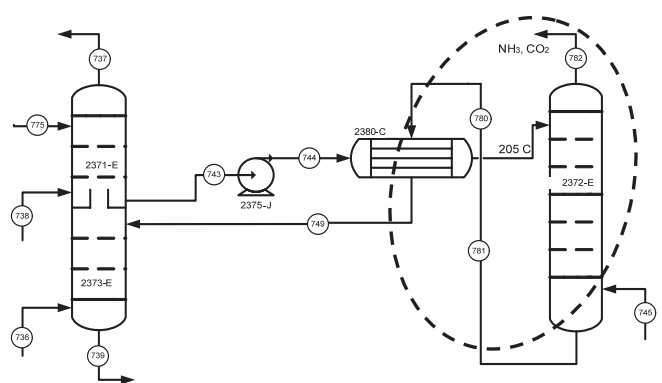
desorbera (donji). Kapljevina koja odlazi iz gornjeg desorbera (743) komprimira se pomoću pumpe 2375-J na tlak od 21,6 bar i zatim predgrijava u izmjenjivaču topline radi što lakšeg procesa hidrolize u hidrolizeru (746). Da bi se postigla zadovoljavajuća toplina endotermne reakcije hidrolize, pri dnu hidrolizera se uvodi para od 24,5 bar na temperaturi od 325 °C (745). Ta toplina i količina pare dovoljna je da se dobije oko $w = 60\text{--}70 \cdot 10^{-6}$ masenog udjela uree na izlazu iz postrojenja za obradu vode (739). Nakon izlaza iz hidrolizera procesna voda s niskim udjelom uree i oko $w = 1,7 \cdot 10^{-2}$ amonijaka odlazi do već spomenutog izmjenjivača topline (747), gdje se hladi ulaznom strujom hidrolizera i ulazi pri vrhu donjeg desorbera (749), gdje se stripira s parom od 4 bar (736) od preostalog NH₃ i CO₂. Sadašnji proces ispušta otpadnu vodu u okoliš s najnižim udjelom amonijaka od $55 \cdot 10^{-6}$, dok je dopuštena zakonska granica $15 \cdot 10^{-6}$.⁴ Omjer amonijaka i uree na izlazu iz desorbera je oko $r_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 3:1$, što u konačnici znači oko 2,5 kmol d⁻¹ amonijaka i 0,85 kmol d⁻¹ uree.

Na slici 3 dana je procesna shema modificiranog procesa obrade otpadne vode. Kako bi se ostvario što bolji kontakt između pare i ulazne smjese *hidrolizera*, predlaže se protustrujno strujanje pare i smjese, umjesto postojećeg istosmjernog, čime se urea na izlazu iz *hidrolizera* u potpunosti uklanja.² Kako bi se dobio željeni rezultat, potrebno je napraviti neke manje promjene: promijeniti redosljed struja u izmjenjivaču topline i redosljed struja kod *hidrolizera* s ugradnjom još jednog ulaza. Sada izlazna struja iz prvog desorbera (743), nakon stlačivanja na 21,6 bar (744), ulazi u plašt izmjenjivača topline gdje se zagrijava na oko 205 °C i ulazi pri vrhu *hidrolizera* (780) te se susreće sa povećanom količinom pare od 24 bara, koja joj daje potrebnu toplinu (745). Smjesa vode, amonijaka i CO₂ s potpuno razloženom ureom izlazi na dnu (781) i odlazi u izmjenjivač, gdje se hladi s $T = 215$ °C na $T = 145$ °C (749). S vrha *hidrolizera* se izdvajaju amonijak i CO₂ apsorbirani u pari i vraćaju u proces ili na vrh gornjeg desorbera (782). Kako bi uklonili i amonijak na izlazu iz donjeg desorbera potrebno je povećati količinu pare od 4 bar za oko 70 %, što je ostvarivo s obzirom na sadašnju izvedbu desorbera. Na taj način se maseni udjel amonijaka i uree smanjuje ispod $w = 1 \cdot 10^{-6}$.



Slika 2 – PFD sekcije za obradu otpadne vode na postrojenju Urea 2

F i g. 2 – PFD of the Urea 2 plant wastewater treatment section



Slika 3 – PFD modificiranog stanja sekcije za obradu otpadne vode

F i g. 3 – PFD of the modified Urea 2 plant wastewater treatment section

Tijek proračuna

Proračun je napravljen pomoću programskog sustava ChemCAD i obuhvaća simulaciju postojećeg stanja procesa za obradu otpadne vode na postrojenju Urea 2, te simulaciju predloženog modificiranog stanja. Da bi se primijenio programski sustav za simulaciju procesa kao što je ChemCAD, treba imati znanja o prijenosu tvari i energije na procesima, o termodinamici i mnoga druga kemijsko inženjerska znanja. Takav sustav nudi mogućnost odabira postupaka odnosno modela izračuna i pogrešna prosudba može dovesti do neželjenih posljedica. Proračun i simulacija postojećeg stanja provedena je primjenom izvornih projektnih podataka za specifikaciju opreme, radne uvjete, normative sirovina i proizvoda te potrošnju energenta. Nakon što su simulacijom postojećeg stanja dobiveni zadovoljavajući rezultati provedena je simulacija predloženog modificiranog stanja. Provedena je parametarska analiza te je istražen utjecaj tlaka u hidrolizeru, protoka procesne pare i temperature pojne smjese na količine amonijaka i uree u otpadnoj vodi.

T a b l i c a 2 – Popis procesne opreme i procesnih struja na slici 2 i 3

T a b l e 2 – Process equipment and process streams in Fig. 2 and 3

Oprema/ struja Equipment/ stream	Opis oznake Description
2371-E	Gornji (prvi) desorber Upper (first) desorber
2372-E	Hidrolizer Hydrolyser
2373-E	Donji (drugi) desorber Lower (second) desorber
2375-J	Pumpa Pump
2380-C	Izmjenjivač topline Heat exchanger
736	Para od 4 bar za stripiranje u 2373 – E 4 bar steam for stripping to 2373 – E
737	Povratni plinovi u postrojenje Gas recycled to the plant
738	Pojna smjesa gornjeg desorbera Upper desorber feed
739	Otpadna voda sa $67 \cdot 10^{-6}$ uree i $53 \cdot 10^{-6}$ amonijaka (postojeće stanje) Wastewater containing $67 \cdot 10^{-6}$ of urea and $53 \cdot 10^{-6}$ of ammonia
743	Izlazna kapljevina iz gornjeg desorbera Upper desorber liquid outlet
744	Ulazna stlačena kapljevina u izmjenjivač topline Heat exchanger pressurized liquid inlet
745	Para od 24 bar u 2372 – E za zagrijavanje 24 bar steam for heating to 2372 – E
746	Predgrijana ulazna struja hidrolizera Pre-heated hydrolyser feed
747	Izlaz hidrolizera s malim sadržajem uree Hydrolyser outlet with low ammonia concentration
749	Ohladna ulazna struja donjeg desorbera Lower desorber cooled feed
775	Kondenzat refleksa Reflux condensate
780*	Predgrijana ulazna struja hidrolizera Pre-heated hydrolyser feed
781*	Izlaz hidrolizera bez uree Hydrolyser product containing no urea
782*	Plinovi koji se vraćaju u postrojenje Gas recycled to the plant

* Uvedene zbog promjena u modificiranoj verziji

* Streams added due to modifications

Rezultati i rasprava

Postojeće stanje

U tablici 3 dani su mjerljivi podaci s postrojenja i rezultati dobiveni simulacijom pomoću programskog sustava ChemCAD.

T a b l i c a 3 – Rezultati s postrojenja UREA 2 i rezultati dobiveni simulacijom u CHEMCAD-u

T a b l e 3 – Real data from the UREA 2 plant and data obtained by CHEMCAD simulation

Procesna struja Stream	p / bar		T / °C		q_m / kg h ⁻¹		Q / m ³ h ⁻¹	
	UREA 2	CHEMCAD	UREA 2	CHEMCAD	UREA 2	CHEMCAD	UREA 2	CHEMCAD
736	-	-	-	-	6620	6305	-	-
737	4,1	3,4	121	122,9	-	-	-	-
738	-	-	~110	120	-	-	34,8	31,9
739	-	-	140,9	137,9	-	-	38,3	35,4
743	-	-	137,2	133,7	-	-	-	-
745	24	24,5	-	-	580	582	-	-
746	-	-	168,9	179	-	-	-	-
747	20	21,6	184	185	-	-	-	-
749	-	-	137,8	142,4	-	-	-	-
775	-	-	61	59,5	-	-	2,1	2,9

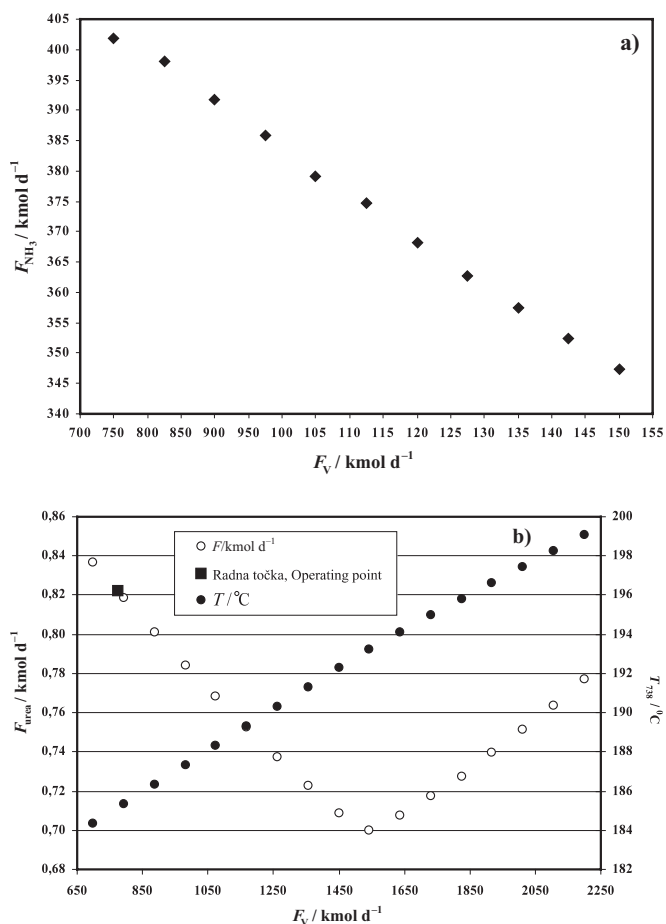
Na slici 4 se vidi da se u hidrolizeru mogu smanjiti količine amonijaka i uree dodavanjem pare od $p = 24$ bar. Kod uree, na slici 4b je vidljivo da se nakon određene količine pare udjel uree povećava, što se tumači povećanjem parcijalnog tlaka uree nakon prelaska temperature vrelišta, smanjuje se konstanta ravnoteže, pa se reakcija (3) odvija u suprotnom smjeru. Projektni podaci navode da se razgradnja uree odvija na tlaku od 21,5 bar, a rezultati simulacije pokazuju da se maksimalna razgradnja uree postiže kod 18,5 bar (slika 5).

Na slici 6 je pokazano da se povećanjem količine pare od 4 bara može smanjiti udjel amonijaka ispod $w = 1 \cdot 10^{-6}$.

Projektna temperatura pojne smjese (struja 738) iznosi 124,5 °C. Simulacija je provedena na $T = 120$ °C radi približenja projektnim vrijednostima. Na postrojenju temperatura pojne smjese iznosi $T = 110$ °C, što objašnjava veće udjele amonijaka u otpadnoj vodi. Rezultati simulacije pokazani na slici 7 to i potvrđuju. Na slici 8 pokazano je da temperatura kondenzata nema bitnijeg utjecaja na smanjenje količine amonijaka, povećanje od oko 40 °C smanjuje količinu amonijaka za oko $w = 6 \cdot 10^{-6}$.

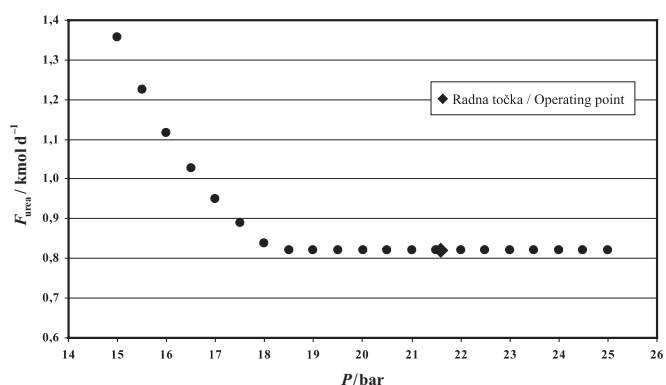
Modificirano stanje

Modifikacija sekcije za obradu vode podrazumijeva i protustrujni proces hidrolize koji osigurava potpuno uklanjanje uree već na samom izlazu iz hidrolizera pa tako i u izlaznoj otpadnoj vodi donjeg desorbera. Nije potrebno povećavati protok pare od 24 bar jer protustrujni kontakt osigurava potpunu razgradnju uree. Osim što zagrijava smjesu para i stripira tako da se na vrhu hidrolizera izdvaja smjesa plinova sa sastavom $w = 66 \cdot 10^{-2}$ CO₂, $w = 33 \cdot 10^{-2}$ vode i $w = 1 \cdot 10^{-2}$ NH₃, što povlači za sobom i smanjenje amonijaka u



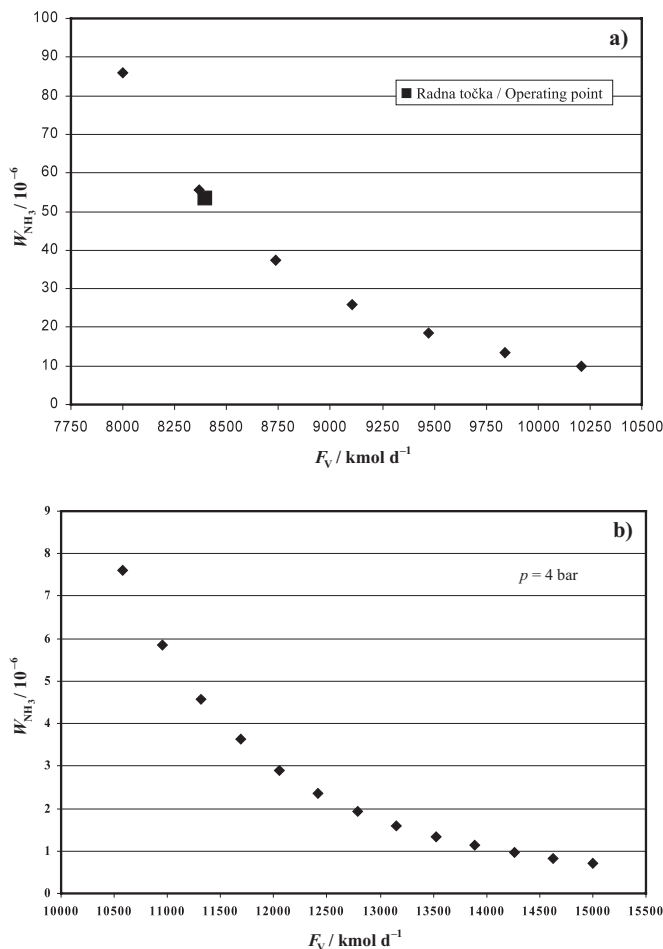
Slika 4 – Utjecaj pare od 24 bar na količinu amonijaka (a) i uree (b) na izlazu iz hidrolizera, te utjecaj temperature u hidrolizeru na razgradnju uree (b)

Fig. 4 – 24 bar steam influence on ammonia (a) and urea (b) mass fraction in hydrolyser effluent and hydrolyzer temperature influence on urea decomposition (b)



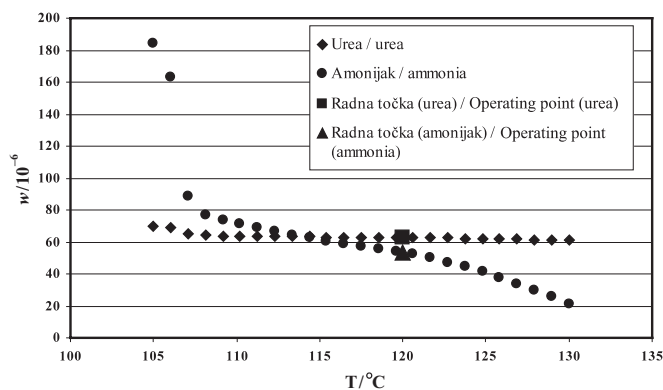
Slika 5 – Utjecaj tlaka na razgradnju uree
 Fig. 5 – Pressure influence on urea decomposition

kapljevine na donjem izlazu hidrolizera. Ostatak amonijaka se uklanja u donjem desorberu stripiranjem sa 70 % povećanom količinom pare od 4 bar, tako da se uz protok pare od 24 bar od 775 kmol d^{-1} može smanjiti udjel amonijaka na izlazu iz donjeg desorbera ispod $w = 1 \cdot 10^{-6}$.



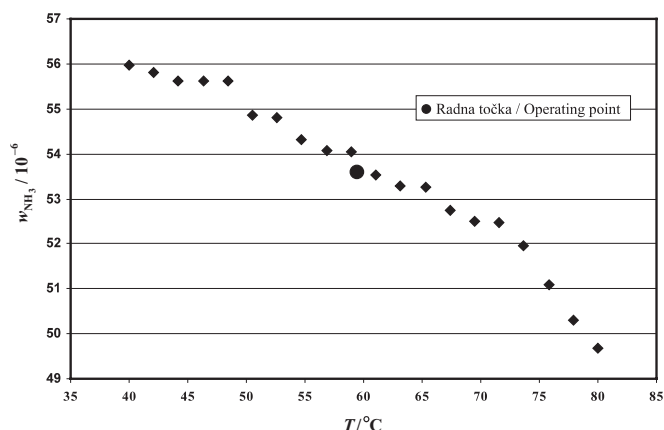
Slika 6 – Utjecaj količine pare od 4 bar (8000–10200) kmol d^{-1} (a) i 10200–15000 kmol d^{-1} (b) na količinu NH_3 na izlazu iz donjeg desorbera

Fig. 6 – 4 bar steam flow influence on NH_3 concentration in lower absorber effluent (8000–10200) kmol d^{-1} (a) and 10200–15000 kmol d^{-1} (b)



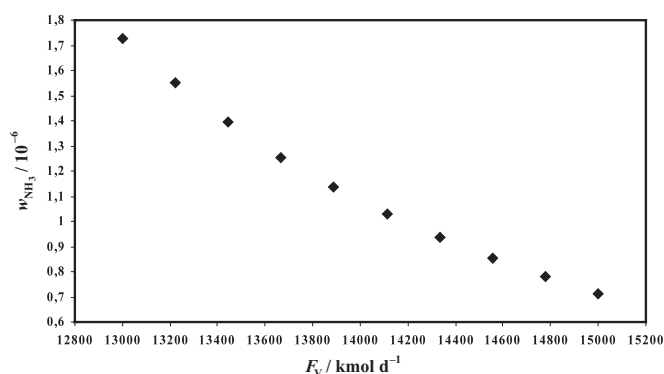
Slika 7 – Utjecaj temperature pojne smjese na udjel NH_3 i uree na izlazu iz postrojenja
 Fig. 7 – Feed temperature influence on NH_3 and urea mass fraction in the plant product

Na slici 10 je prikazan utjecaj promjene pare od 4 bar u rasponu od 13 800 kmol d^{-1} do 14 200 kmol d^{-1} na količinu amonijaka na izlazu iz donjeg desorbera pri promjeni koli-



Slika 8 – Utjecaj promjene temperature kondenzata refluksa na izlaznu količinu NH_3

Fig. 8 – Reflux condensate temperature influence on NH_3 mass fraction in the product

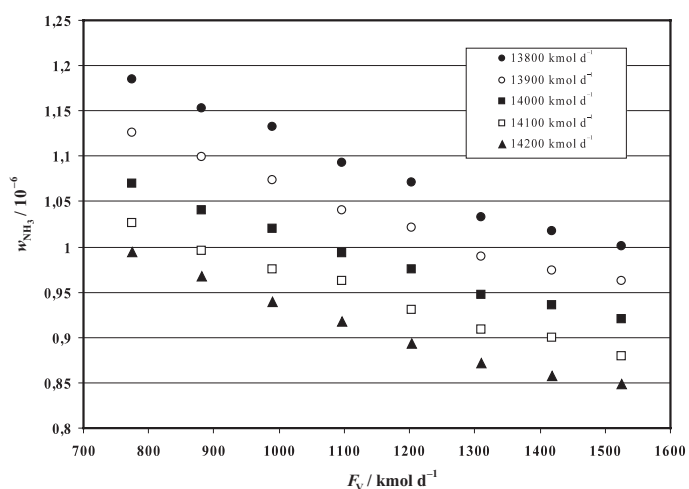


Slika 9 – Utjecaj količine pare od 4 bara na količinu NH_3 , uz 775 kmol d^{-1} pare od 24 bara

Fig. 9 – 4 bar steam flow influence on NH_3 , with 775 kmol d^{-1} of 24 bar steam

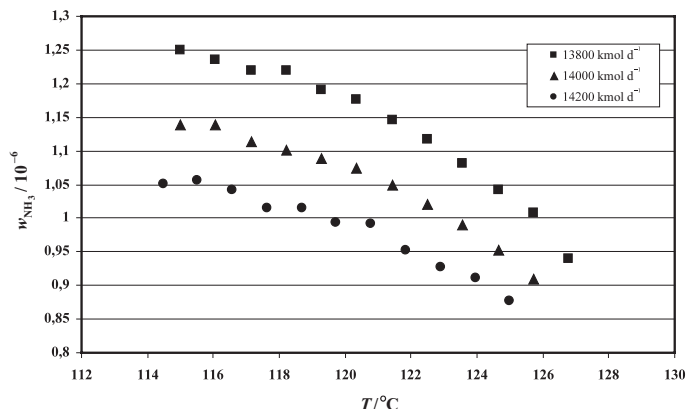
čine pare od 24 bar, u rasponu od 775 kmol d^{-1} do 1525 kmol d^{-1} . Uzeti su protoci para kod kojih se postiže udjel amonijaka oko $w = 1 \cdot 10^{-6}$. Slika 10 također pokazuje kako se modificirani proces obrade otpadne vode može provoditi na najmanje 5 radnih točaka čiji broj bi se mogao i povećati da su se ispitivali protoci pare od 24 bar iznad 1525 kmol d^{-1} . Međutim, kao što se vidi iz dijagrama, vrijednosti ispod $w = 1 \cdot 10^{-6}$ amonijaka postižu se povećanjem protoka pare od 4 bar za konstantnih 100 kmol d^{-1} , dok je istodobno razlika odgovarajućih protoka pare od 24 bar veća od 100 kmol d^{-1} , pa čak negdje dostiže vrijednosti i od 250 kmol d^{-1} . Iz tog zaključka i činjenice da je proizvodnja pare od 24 bar skuplja, došlo se do zaključka da je bolje povećati količinu paru od 4 bar, a smanjiti količinu pare od 24 bar.

Maseni udjel amonijaka u izlaznom toku donjeg desorbera može se smanjiti i povećanjem temperature pojne smjese (struja 738) čime se može uštedjeti na potrošnji pare od 4 bara. Povećanjem temperature sa $120 \text{ }^\circ\text{C}$ na $126 \text{ }^\circ\text{C}$ količina pare od 4 bar potrebne za smanjenje udjela amonijaka na izlazu ispod $w = 1 \cdot 10^{-6}$ smanjuje se za 400 kmol d^{-1} , odnosno sa $14\,200$ na $13\,800 \text{ kmol d}^{-1}$ što je oko $7,2 \text{ t d}^{-1}$ (slika 11).



Slika 10 – Utjecaj količine para od 4 i 24 bara na količinu NH_3 u modificiranoj verziji sekcije za obradu vode

Fig. 10 – 4 and 24 bar steam influence on NH_3 mass fraction in the modified wastewater treatment section



Slika 11 – Ovisnost količine NH_3 o temperaturi pojne smjese i količini pare od 4 bara

Fig. 11 – NH_3 mass fraction dependence on feed temperature and 4 bar steam flow

Rezultati simulacije dobiveni primjenom samo najnužnijih promjena na postojećem stanju prikazani su u tablici 4.

Tablica 4 – Kombinacije protoka pare od 4 bara i 24 bara

Table 4 – Different 4 bar and 24 bar steam combinations

Protok pare od 4 bara $F_v/\text{kmol d}^{-1}$	Protok pare od 24 bara $F_v/\text{kmol d}^{-1}$	Udjel NH_3 na izlazu iz sekcije $w/10^{-6}$
4 bar steam flow rate $F_v/\text{kmol d}^{-1}$	24 bar steam flow rate $F_v/\text{kmol d}^{-1}$	Section outlet NH_3 mass fraction $w/10^{-6}$
13800	775	0,99
13900	875	1
14000	1070	1
14100	1270	1
14200	1525	1

Pozornost treba obratiti na procesnu struju 739 koja čini krajnji proizvod sekcije za obradu vode, a to je pročišćena otpadna voda. Rezultati simulacije modificiranog stanja u ChemCAD-u potvrđuju da se količine amonijaka i uree u otpadnoj vodi mogu uspješno smanjiti na ekološki prihvatljive količine.

Zaključak

Zbog veće mogućnosti potencijalnog realiziranja modificiranog stanja nisu se uvele sve moguće izmjene u simulaciji, primjerice promjena temperature pojne smjese gornjeg desorbera i temperature kondenzata refluksa. Uvođenjem svih manjih promjena moglo bi se uštedjeti na potrebnoj količini pare od 4 bar, no upitno je i jesu li te promjene uopće ostvarive s obzirom na postojeću opremu na postrojenju.

Nakon provedenih simulacija postojećeg stanja na sekciji za obradu otpadne vode postrojenja Urea 2 u Kutini može se zaključiti da ChemCAD može poslužiti kao dobar programski sustav kojim se može predvidjeti ponašanje procesa za uvedene promjene. Rezultati dobiveni simulacijom relativno dobro su prikazali stanje na sekciji za obradu vode u toj mjeri koliko su dopuštali nestabilni podaci s postrojenja i projektni podaci.

Provedena je parametarska analiza procesa koja je pokazala na koji način se može utjecati na ključne procesne fizikalne veličine pri obradi otpadne vode na postrojenju.

Utvrđeno je sljedeće:

- povećanje količine pare od 24 bar u hidrolizeru utječe na smanjenje udjela amonijaka i uree na izlazu iz hidrolizera
- povećanje tlaka u hidrolizeru pozitivno utječe na razgradnju uree, ali samo do određene granice
- povećanje količine pare od 4 bar u donjem desorberu izaziva smanjenje udjela amonijaka na izlazu iz sekcije
- udjel amonijaka na izlazu iz sekcije se smanjuje dok udjel uree ostaje nepromijenjen ako povećamo temperaturu pojne smjese gornjeg desorbera
- uvođenjem protustrujnog procesa hidrolize u modificiranom stanju sekcije uz postojeću količinu pare od 24 bar može se u potpunosti ukloniti urea na izlazu iz hidrolizera
- potrebno je povećati količinu od 4 bar pare za oko 70 % kako bi se udjel amonijaka na izlazu iz modificirane sekcije smanjio ispod $w = 1 \cdot 10^{-6}$

– u modificiranoj sekciji se ne povećava količina pare od 24 bar pri uklanjanju amonijaka, jer je para od 4 bar učinkovitija i jeftinija

– uvođenje modificirane verzije sekcije za obradu otpadne vode je ekonomski isplativo i ekološki prihvatljivo

Popis simbola

List of symbols

n	– množina, mol – amount of substance, mol
ΔH_r	– toplina reakcije, kJ mol^{-1} – heat of reaction, kJ mol^{-1}
p	– tlak, bar – pressure, bar
F	– množinski protok, kmol d^{-1} – mole flow rate, kmol d^{-1}
δ	– množinski omjer, $n_{\text{NH}_3/\text{CO}_2}$ – mole ratio, $n_{\text{NH}_3/\text{CO}_2}$
T	– temperatura, $^{\circ}\text{C}$ – temperature, $^{\circ}\text{C}$
q_m	– maseni protok, kg h^{-1} – mass flow rate, kg h^{-1}
Q	– obujamni protok, $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ – volume flow rate, $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
w	– maseni udjel, 10^{-6} , 10^{-2} – mass fraction, 10^{-6} , 10^{-2}
χ	– množinski udjel, 10^{-2} – amount fraction, 10^{-2}
X	– konverzija, % – conversion, %

Literatura

References

1. R. Fabek, Optimiranje reaktorske sekcije pri proizvodnji uree, Magistarski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2005.
2. W. Lemmen, The Environmental Impact of a Stamicarbon 2000 MTD Urea plant, AIChE Ammonia Safety Symposium, Vancouver, 1994.
3. BTA for Pollution and Control in the European Fertilizer Industry, European Fertilizer Manufacturers Association, Booklet No. 5, Brussels, 2000.
4. Pravilnik o izmjenama i dopunama pravilnika o graničnim vrijednostima pokazatelja opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama, Narodne Novine, broj 6/01.
5. CHEMCAD User's Guide, Chemstations Inc.
6. www.cheresources.com/ureamodeling.shtml

SUMMARY

Urea Synthesis Plant – Process Water Treatment

H. Lisac, Lj. Matijašević, and I. Dejanović*

After the years of operation of Petrokemija d. d. from Kutina it has been recognized that the technology of urea production can be improved at several points, including wastewater treatment. The wastewater treatment area is a part of the urea plant, Urea 2 of Petrokemija d. d., Kutina. The plant has been in operation since 1983 based on the licensed Stamicarbon CO₂ stripping process. So far there have been no major process improvements in terms of utility savings. This part of the plant releases into the environment almost 800 t per day of superfluous wastewater polluted with small, however significant, amounts of urea and ammonium. As such, this wastewater cannot be used in any other segment of urea production.

The aim of this paper is to improve the current process from the economical and ecological point of view with ultimate goal of implementing the results obtained.

Using the CHEMCAD program, the wastewater treatment section of the UREA 2 plant at Petrokemija d. d. Kutina was simulated.

Sensitivity analysis of the parameters which influence the concentrations of ammonia and urea in the stream leaving the water treatment section was performed.

* *Petrokemija d. d. Kutina
Aleja Vukovar 4
44320 Kutina, Croatia
Faculty of Chemical Engineering and Technology
Savska c. 16, 10000 Zagreb, Croatia
E-mail: ljmatij@fkit.hr*

*Received March 31, 2006
Accepted December 14, 2006*