УДК 004.42 doi: 10.20998/2078-5364.2024.3.09

О. В. Пугановський, старший викладач, О. Г. Шутинський, к.техн.н., доцент

ПРОГРАМА РОЗРАХУНКУ ПРОЦЕСУ АБСОРБЦІЇ У ВИРОБНИЦТВІ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків

Ключові слова: нітратна кислота, абсорбція оксидів нітрогену, автоматизація процесу абсорбції, програма на C#, розрахунок процесу абсорбції.

Вступ. Виробництво нітратної кислоти відноситься до базових технологічних процесів основної хімії. Нітратна кислота широко використовується при отриманні вибухових речовин і добрив та у багатьох галузях промисловості як реагент для синтезу хімічних сполук або як складова для витягання металів із їх сумішей та мінералів. Основними промисловими процесами отримання нітратної кислоти є витіснення її з природних нітратів сірчаною кислотою або синтез із оксидів нітрогену і води [1]. В Україні промислово використовують процес абсорбції оксидів нітрогену водою. Для отримання оксидів нітрогену використовують процес окиснення аміаку на каталізаторах. Узагальнено процес описують системою хімічних рівнянь [2]:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows NO_2 + 124 \text{ кДж} \quad (1)$$

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + 56{,}9 \text{ кДж} \quad (2)$$

$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3 + 40 \text{ кДж} \quad (3)$$

$$2NO_2 + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + HNO_3 + 116 \text{кДж} \quad (4)$$

$$N_2O_4 + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + HNO_3 + 59 \text{ кДж} \quad (5)$$

$$N_2O_3 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_2 + 55{,}4 \text{ кДж} \quad (6)$$

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O - 75{,}8 \text{ кДж} \quad (7)$$

$$3HNO_2 + O_2 \rightarrow 2HNO_3 \quad (8)$$

Процеси поглинання оксидів нітрогену вивчаються протягом останніх 60 років, мають добре описані алгоритми розрахунку і моделі, що дають достатню точність для створення технологічного обладнання. В наукових організаціях використовують власні програми розрахунку, що враховують особливості технологічних процесів виробництва хімічних апаратів і обладнання або патентовані універсальні програмні середовища. Наприклад, Aspen та SimSci, які використовують автори досліджень [3], [4].

Їх використання окрім високої собівартості, потребує окремого вивчення і доцільне у спеціалізованих проєктних або дослідницьких організаціях.

Мета роботи. При створенні систем автоматизованого керування виникають завдання, що відрізняються від технологічних завдань [5]. Наприклад, обчислення залежностей одних параметрів від інших або визначення впливу зміни параметру на роботу апарату. Отримання такої інформації на об'єктах, що працюють, ускладнюється безпекою виробництва та технологічним регламентом. Тому метою роботи стало створення комп'ютерної програми, що дозволяє вносити модифікації в алгоритм обчислення процесу абсорбції без використання коштовних патентованих програм. Розроблена програма повинна бути зрозуміла у використанні а її код можна використати на різних операційних платформах. Такий підхід дозволяє використовувати програму і код повторно, як для наукових співробітників так і для навчання студентів.

Інструменти та алгоритми. У якості інструменту розробки використано мову C#, що входить до середовища MS Visual Studio [6]. Версія продукту не принципова, так як розроблюваний додаток має мінімалістичний інтерфейс і функціонал. Вибір інструментарію ґрунтується на досвіді авторів саме у цій мові програмування та на прийнятності коду при необхідності його переробки на інші мови чи середовища програмування. Використання платформи .NET [7] дозволяє за необхідності розгортати програму як у середовищі MS Windows так і під керуванням інших операційних систем, що підтримують технологію .NET. Використання мови C#, завдяки її синтаксису, дозволяє легко експортувати код у інші мови програмування. Розроблена програма побудована на основі загально прийнятого порядку (алгоритму) розрахунку процесу абсорбції.

Не зважаючи на різні теорії щодо істинних механізмів протікання реакцій, розрахунок проводиться за однаковим алгоритмом. Відмінності полягають у деяких розрахункових формулах та способах реалізації послідовності обчислень. Детально алгоритм описаний, наприклад, у [8]. Узагальнено послідовність розрахунку складається з наступних кроків, що повторюються від першої (нижньої) тарілки абсорбційної колони до верхньої.

Спочатку вводяться вхідні дані по продуктивності, складу газів та концентраціях конденсату і продукційної кислоти, параметрам обладнання. Усі параметри перераховуються у одну систему вимірювань. Наприклад, концентрації у відсотках і витрати у т/год ($м^3$/год), перераховуються у кмоль/год або моль/с. Обчислюються швидкості переміщення газового та рідинного потоків. Також на цьому етапі обчислюються або уводяться допоміжні значення, що необхідні для розрахунків. Такі, як кількість води, температури і тиски по тарілкам, висота переливів та об'єми міжтарілкового простору.

Наступним кроком є обчислення ступенів окиснення у гетерогенній та гомогенній фазах. Для обчислення використовують рівняння Боденштейна та модель отриману [9]:

$$Kp \cdot P^2 \cdot \tau = \frac{1}{(b-a)^2} \cdot \left[\frac{\alpha \cdot (b-a)}{(1-\alpha) \cdot a} + 2{,}3 \cdot \lg \frac{1-\alpha}{1-\frac{a}{b} \cdot \alpha} \right], \qquad (9)$$

де K_p – константа швидкості окислення NO; P – тиск, МПа; τ – час окиснення, с; b – початкова об'ємна частка кисню, м.о.; $2a$ – початкова об'ємна частка оксиду азоту (II), м.о.; α – окисненість газу, в.о.

Так як різні наукові колективи можуть використовувати рівняння та моделі, відмінні від вказаних, ця частина може бути модифікована окремо від іншого коду. Окиснення відбувається в проміжку між тарілками для гомогенного окиснення та у спіненому рідинному шарі для гетерогенного окиснення [10].

Отримані значення ступенів окиснення використовують для визначення складу газу перед входом на наступну тарілку. На нього впливають температура, початкові концентрації та час перебування. Останній обчислюється на основі геометричних розмірів колони та швидкості руху газу.

Перед розрахунком кількості нітратної кислоти, що утворюється в результаті поглинання оксидів нітрогену, розраховують парціальний тиск оксиду нітрогену (II). Існують різні методики та рівняння для цих розрахунків [11]. Для даної програми було обрано кубічне рівняння Атрощенко, що добре зарекомендувало себе при проведенні досліджень і проєктуванні промислових агрегатів:

$$3 \cdot K_1 \cdot P_{NO_2}^3 + 2 \cdot \frac{P_{NO_2}^2}{K_2} + P_{NO_2} = 3 \cdot P_{NO} + P_{NO_2}, \qquad (10)$$

де K_1 – приватна константа рівноваги, K_2 – константа полімеризації, P_{NO} та P_{NO2} – парціальні тиски оксидів нітрогену.

Зокрема, промислові установки АК-72 та УКЛ-7 в України побудовані за цими проєктами [12]. Для використання цього рівняння, попередньо обчислюють допоміжні коефіцієнти.

На основі проведених розрахунків обчислюють кількість нітратної кислоти, що утворилась в результаті реакції оксидів з водою та кількість оксиду нітрогену (I), що виділився. Ці розрахунки виконуються на основі обчисленої реальної ефективності використовуваних тарілок. Проводять обчислення нового складу газу та концентрації його компонентів і концентрації нітратної кислоти.

Окремим моментом є порівняння поточної розрахованої концентрації кислоти на тарілці і концентрації кислоти в конденсаті, що подають з холодильників-конденсаторів. У випадку, коли ці концентрації близькі по значенню, у розрахунки вносять корективи – віднімають від поточних значень рідинної фази кількість речовини, що надійшла з конденсатом.

Вказану послідовність дій повторюють для всіх тарілок. Таким чином отримують значення концентрації оксидів нітрогену у газі, що виходить з колони.

Доповненням до описаної послідовності розрахунку є уведення додаткового повітря у простір між тарілками. Вплив кисню на процес описано [8] але у розробленому його авторами алгоритмі це не враховано.

Програма для розрахунку. При розробці програми було використано сучасні підходи до розробки програм розрахунків. Так, як використано візуальне оформлення програми, то усі елементи інтерфейсу і дії користувача обробляються окремими методами. Умовно весь код можна розділити на наступні блоки.

Блок ініціалізації даних виконується одразу після запуску програми на виконання. На цьому кроці уводяться всі необхідні значення для базового розрахунку.

Це забезпечує функціонування програми без необхідності постійного уведення усіх технічних і технологічних параметрів.

Блок уведення даних є базовим кодом, що забезпечує способи отримання вхідної інформації. Передбачено два способи уведення – за допомогою елементів форми та через файл. Можливості налаштування обчислень через форму обмежені – вікно інтерфейсу користувача наведено на рис. 1.

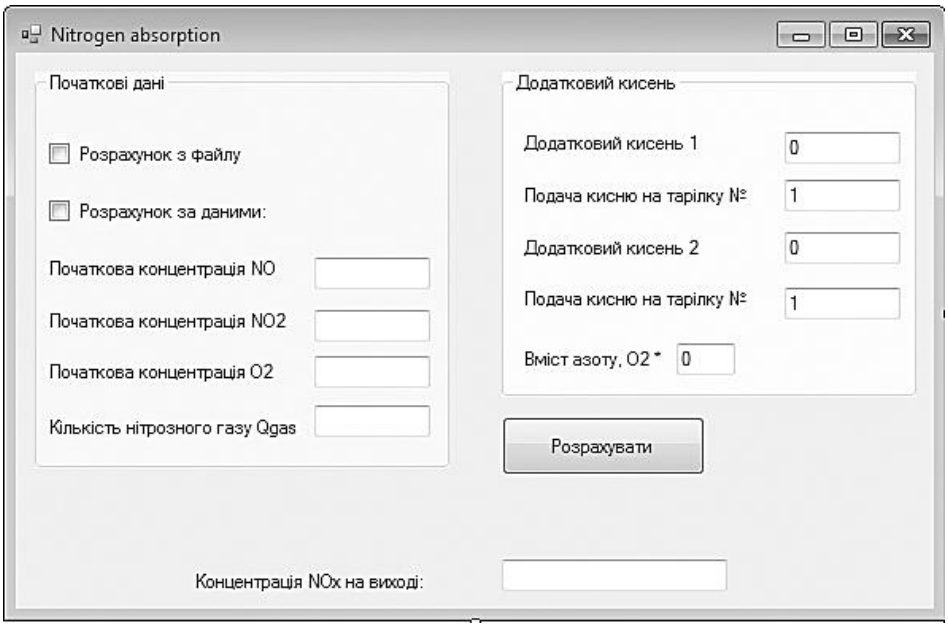

Рисунок 1 – Інтерфейс користувача

Як видно з рисунку, є можливість задати:

– кількість доданого кисню та номеру тарілки на яку він буде доданий;

– концентрації газів, що входять у колону;

– додавати кисень одним чи двома потоками на обрані тарілки;

– обрати співвідношення нітроген-кисень;

– задати концентрацію газів, що входять у склад нітрозного газу (кількість нітрогену розраховується через загальну витрату).

Використання файлу з даними розширює можливості налаштування. Крім параметрів вхідного газу в ньому задають:

– температури по окремим тарілкам;

– висоту шару рідини на окремих тарілках;

– відстані між поверхнею рідини на тарілках і наступною тарілкою, які необхідні для обчислення окислювального об’єму;

При роботі програми можна використати комбінований підхід – використання даних з файлу та наступна модифікація через інтерфейс користувача. Це розширює функціонал програми. Така можливість забезпечена автономністю даних при роботі програми. Тобто дані, які не були уведені з файлу чи змінені через інтерфейс користувача, залишаться за замовчуванням або з попереднього етапу обчислень.

Після того, як уся необхідна інформація була уведена, відбувається розрахунок у послідовності, що описана вище. Окремі частини розрахунку винесено в окрему бібліотеку. Це зроблено для можливості заміни цих обчислень за іншими

математичними моделями. Таким чином оформлено обчислення коефіцієнтів ступеню окислення оксиду нітрогену за рівнянням Боденштейна та розв'язання кубічного рівняння Атрощенко. Бібліотека містить клас *solv*, що містить два методи *alfa_ocs* та *cub_solv*. Для обчислення, при виклику цим методам передають відповідні значення.

Метод *alfa_ocs* має формат:

double alfa_ocs(double a, double b, double c)

Змінні, що передаються, це відповідно: мольна частка оксиду нітрогену (I), мольна частка оксигену та значення правої частини виразу (1).

Метод *cub_solv* має формат:

double alfa_ocs(double a, double b, double c, double d)

Змінні, що передаються, це відповідно: парціальний тиск оксиду нітрогену (I), парціальний тиск оксиду нітрогену (II), приватна константа рівноваги K_1 та константа полімеризації K_2 за рівнянням (2).

Обидва методи реалізовані за методом дихотомії, як найбільш простим способом пошуку рішення. Завдяки реалізації у вигляді окремої бібліотеки, ці методи можуть бути реалізовані іншими способами. Для цього можна використати мову програмування, що підтримує технологію .NET з версією NetFramework не вище 3.5. Створена бібліотека повинна містити клас та методи, що описано вище.

Блок виведення результатів дозволяє зберегти у вигляді структурованого текстового файлу результати обчислення концентрацій рідинного і газового потоків по тарілкам. На інтерфейсі користувача відображається тільки кінцеве значення концентрації оксидів нітрогену у скидних газах.

Результати роботи. За допомогою створеної програми було досліджено вплив для обчислення впливів кількості доданого повітря на роботу абсорбційної колони. На першому етапі було визначено залежність концентрації оксидів нітрогену у викидах від точки уведення доданого повітря по висоті абсорбційної колони. Результат представлено на рис. 2.

Розраховані значення корелюються з даними [8] для нижніх тарілок, що були отримані на діючому виробництві. Також з отриманих розрахунків видно, що ефективність від доданого повітря підвищується у середній частині колони. Можна припустити, що це зумовлено зниженням концентрації кисню в процесі окиснення і додатковий кисень сприяє окисненню оксиду нітрогену (I) у оксид нітрогену (II). Особливе значення додавання кисню відіграє при низьких початкових концентраціях кисню у нітрозних газах, що подають на вхід абсорбційної колони.

На другому етапі було розраховано вплив кількості доданого повітря. За точку уведення було обрано 20 тарілку. Результати розрахунків представлені на рисунку 3.

Як видно з наведених залежностей, концентрація оксиду нітрогену (I) знижується більш стрімко у порівнянні з концентрацією оксиду нітрогену (II), що є показником більш ефективної переробки оксидів нітрогену на кислоту у верхній частині колони де їх концентрація дуже низька. Також необхідно враховувати незначне розбавлення газів доданим повітрям.

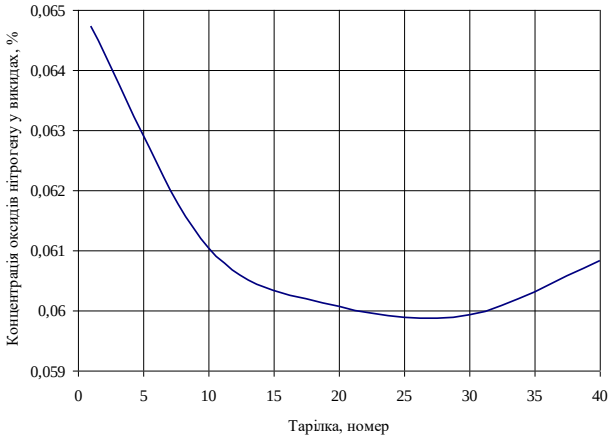

Рисунок 2 – Залежність концентрації викидів від точки уведення доданого кисню

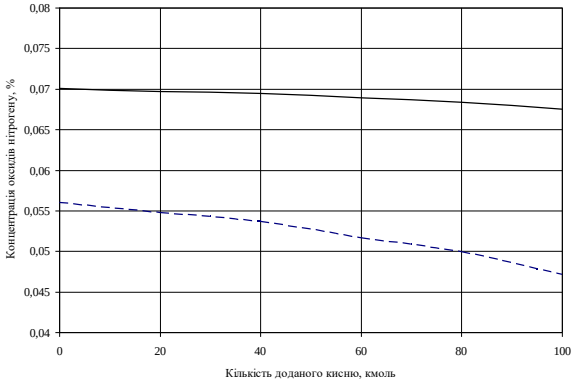

Рисунок 3 – Вплив кількості доданого кисню на концентрацію викидів:
—— – концентрація оксидів нітрогену (II);
---- – концентрація оксидів нітрогену (I).

Висновки. З огляду на представлені результати та на суб'єктивні оцінки роботи з програмою, можна зробити ряд висновків. В подальшому до програми доцільно додати опцію візуалізації залежностей з вибором діапазону. Це дозволить одразу оцінювати зміни в роботі абсорбційної колони при зміні вхідних даних без необхідності використовувати дані з файлу результатів.

Ще однією опцією може бути пакетна обробка даних. Наприклад, послідовне завантаження вхідних даних з одного чи кількох файлів. Така опція дозволить отримувати одразу кілька розрахованих залежностей без необхідності задавати нові дані окремо.

В цілому розроблена програма є базовим варіантом, доступним для повторення будь якою мовою програмування з відкритим кодом і може використовуватись як в навчальному процесі так і при теоретичних дослідженнях.

Література

1. Гринь Г.І. Історичні етапи зародження та розвитку технології нітратної кислоти контактним методом окиснення аміаку / Г.І. Гринь, П.В. Кузнєцов, В.В. Казаков // Вестник Нац. техн. ун-та "ХПИ" : сб. науч. тр. Темат. вып. : История науки и техники. – Х. : НТУ "ХПИ", 2008. – № 53. – С. 33–40.

2. Ворожбиян М.И. Окислительные и абсорбционные процессы в технологии азотной кислоты: автореф. дис. докт. техн. наук: 05.17.01 / М.И. Ворожбиян. – Харьков, 2002. – 33 с.

3. Hupen B. Rigorous modelling of NOx absorption in tray and packed columns /. B. Hupen, E.Y. Kenig // Chemical Engineering Science. – 2005. – vol. 60. – P. 6462–6471.

4. Liu Y. Static and dynamic simulation of NOx absorption tower based on a hybrid kinetic-equilibrium reaction model / Y. Liu, D. Bluck, F. Brana-Mulero // Computer Aided Chemical Engineering. – 2014. – vol. 34. – P. 363–368.

5. Проблеми автоматизації виробництва нітратної кислоти / [О. В. Пугановський, М. О. Подустов, О. І. Букатенко та ін.]. // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2018. – №2. – С. 38–42.

6. C# documentation [Електронний ресурс] // Microsoft. – 2024. – Режим доступу до ресурсу: https://learn.microsoft.com/en-us/dotnet/csharp/tour-of-csharp.

7. Overview of .NET Framework [Електронний ресурс] // Microsoft. – 2024. – Режим доступу до ресурсу: https://learn.microsoft.com/en-us/dotnet/framework/get-started/overview.

8. Ворожбіян М. І. Окислювальні і абсобційні процеси в технології азотної кислоти : дис. докт. : 05.17.01 / Ворожбіян Михайло Іванович – Харків, 2002. – 348 с.

9. Bodenstein M. Bildung und Zerlegung von Stickstoffoxyd / Z. Phus. Chem. – 1922. – Vol. 100. – P. 63–72.

10. Ворожбіян М.І. Вплив гетерогенних умов на окислювальні процеси в технології азотної кислоти / М.І. Ворожбіян, О.Я.Лобойко, О.В. Кобзєв // Хімічна промисловість України. – 2001. - № 4(45). – С. 36–39.

11. Атрощенко В.И. Технология азотной кислоты / В.И.Атрощенко, С.И. Каргин. – М.: Химия, 1970. – 496 с.

12. Методи розрахунків у технології неорганічних речовин / Лобойко О.Я., Товажнянський Л.Л., Слабун І.О. та ін. – Х. : НТУ «ХПІ», 2001. – 512 с.

Bibliography (transliterated)

1. Hryn H.I. Istorychni etapy zarodzhennia ta rozvytku tekhnolohii nitratnoi kys-loty kontaktnym metodom okysnennia amiaku / H.I. Hryn, P.V. Kuznietsov, V.V. Kazakov // Vestnyk Nats. tekhn. un-ta "KhPY" : sb. nauch. tr. Temat. vip. : Ystoryia nauky y tekhnyky. – Kh. : NTU "KhPY", 2008. – № 53. – P. 33–40.

2. Vorozhbyian M.Y. Okyslytelnыe y absorbtsyonnыe protsessi v tekhnolohyy azotnoi kysloti: avtoref. dys. dokt. tekhn. nauk: 05.17.01 / M.Y. Vorozhbyian.– Kharkov, 2002.– 33 p.

3. Hupen B., Rigorous modelling of NOx absorption in tray and packed columns /. B. Hupen, E.Y. Kenig // Chemical Engineering Science. – 2005. – vol. 60. – P. 6462–6471.

4. Liu Y. Static and dynamic simulation of NOx absorption tower based on a hybrid kinetic-equilibrium reaction model / Y. Liu, D. Bluck, F. Brana-Mulero // Computer Aided Chemical Engineering. – 2014. – vol. 34. – P. 363–368.

5. Problemy avtomatyzatsii vyrobnytstva nitratnoi kysloty / [O. V. Puhanovskyi, M. O. Podustov, O. I. Bukatenko ta in.]. // Intehrovani tekhnolohii ta enerhozberezhennia. – 2018. – №2. – P. 38–42.

6. C# documentation [Електронний ресурс] // Microsoft. – 2024. – Режим доступу до ресурсу: https://learn.microsoft.com/en-us/dotnet/csharp/tour-of-csharp.

7. Overview of .NET Framework [Електронний ресурс] // Microsoft. – 2024. – Режим доступу до ресурсу: https://learn.microsoft.com/en-us/dotnet/framework/get-started/overview.

8. Vorozhbiian M. I. Okysliuvalni i absobtsiini protsesy v tekhnolohii azotnoi kysloty : dys. dokt. : 05.17.01 / Vorozhbiian Mykhailo Ivanovych – Kharkiv, 2002. – 348 p.

9. Bodenstein M. Bildung und Zerlegung von Stickstoffoxyd / Z. Phus. Chem. – 1922. – Vol. 100. – P. 63–72.

10. Vorozhbiian M.I. Vplyv heterohennykh umov na okysliuvalni protsesy v tekhnolohii azotnoi kysloty / M.I. Vorozhbiian, O.Ia.Loboiko, O.V. Kobziev // Khimichna promysl – 2001. – № 4(45). – P. 36–39.

11. Atroshchenko V.Y. Tekhnolohyia azotnoi kysloti / V.Y.Atroshchenko, S.Y. Karhyn. – M.: Khymyia, 1970. – 496 p.

12. Metody rozrakhunkiv u tekhnolohii neorhanichnykh rechovyn / Loboiko O.Ia., Tovazhnianskyi L.L., Slabun I.O. ta in. – Kh. : NTU «KhPI», 2001. – 512 p.

УДК 004.42

О. В. Пугановський, О. Г. Шутинський

ПРОГРАМА РОЗРАХУНКУ ПРОЦЕСУ АБСОРБЦІЇ У ВИРОБНИЦТВІ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

Сучасний технологічний процес є продуктом проєктування і моделювання. Перевірка теорій і технічних рішень може бути проведена не на діючому обладнані а на математичних моделях, шляхом розрахунків. Це підвищує безпеку дослідницької діяльності і прискорює процес проєктування. Для великих дослідних закладів і виробників доцільним є використання спеціалізованого програмного забезпечення, такого як MatLab, ASPEN або SimSci. Такі середовища мають велику кількість бібліотек та додатків, що роблять їх мультифункціональними. При цьому переважна більшість користувачів використовує тільки невелику кількість вузько спеціалізованих функцій, що відповідають напрямку їх діяльності.

Володіння навичками створення програм стало невід’ємною частиною сучасної освіти. Створення програм розрахунку за математичними моделями не є складним завданням для науковців. Стрімкий розвиток мов і технологій програмування дозволяє обирати найбільш прийнятні способи створення програм. C# за оцінками експертів багато років входить у топ-5 популярних мов програмування. Використання цієї мови тісно пов’язане з технологією .NET, що призначена для створення кросплатформових додатків. Корпорація Microsoft надає можливість безкоштовного використання свого продукту MS Visual Studio, що включає в себе також і C#.

У статті описано програму, що створена для використання при дослідженні роботи абсорбційної колони для поглинання оксидів нітрогену у виробництві нітратної кислоти. При розробці програми використано стандартний алгоритм розрахунку, за яким розраховувались промислові апарати, що діють в Україні. В алгоритмі також враховано останні відомості про вплив технологічних параметрів та фізико-хімічні процеси. Програма створена з мінімалістичним інтерфейсом та опціями уведення даних як з вікна програми так і з текстового файлу. Наведено результати розрахунку впливу додавання кисню на концентрацію оксидів нітрогену у скидному газі. Основне призначення програми – дослідження роботи колони як об’єкту автоматизації.

Запропонована програма може бути доповнена новими опціями, такими як автоматичний розрахунок коефіцієнтів підсилення за вказаними каналами, пакетна обробка за даними з файлу та інше. Також програма може бути використана при навчанні студентів та при виконанні дослідних робіт.

Ключові слова: нітратна кислота, абсорбція оксидів нітрогену, автоматизація процесу абсорбції, програма на C#, розрахунок процесу абсорбції.

O. V. Puhanovskyi, O. H. Shutynskyi

CALCULATION PROGRAM OF THE ABSORPTION PROCESS IN NITRIC ACID PRODUCTION

The modern technological process is a product of design and modeling. Verification of theories and technical solutions can be carried out not on existing equipment but on mathematical models, by means of calculations. This increases the safety of research activities and speeds up the design process. For large research institutions and manufacturers, it is advisable to use specialized software such as MatLab, ASPEN or SimSci. Such environments have a large number of libraries and applications, which make them multifunctional. At the same time, the vast majority of users use only a small number of narrowly specialized functions that correspond to the direction of their activity.

Mastering programming skills has become an integral part of modern education. Creating calculation programs based on mathematical models is not a difficult task for scientists. The rapid development of programming languages and technologies allows choosing the most appropriate ways of creating programs. According to experts, C# has been in the top 5 popular programming languages for many years. The use of this language is closely related to the .NET technology, which is intended for creating cross-platform applications. Microsoft Corporation provides the possibility of free use of its product MS Visual Studio, which also includes C#.

The article describes a program created for use in researching the operation of an absorption column for the absorption of nitrogen oxides in the production of nitric acid. When developing the program, a standard calculation algorithm was used, according to which industrial devices operating in Ukraine were calculated. The algorithm also takes into account the latest information on the influence of technological parameters and physico-chemical processes. The program is created with a minimalistic interface and data entry options both from the program window and from a text file. The results of calculating the influence of oxygen addition on the concentration of nitrogen oxides in the discharge gas are given. The main purpose of the program is to study the operation of the column as an object of automation. The proposed program can be supplemented with new options, such as automatic calculation of gain coefficients for specified channels, batch processing based on data from a file, and others. Also, the program can be used for teaching students and performing research.

Keywords: nitric acid, absorption of nitrogen oxides, automation of the absorption process, C# program, calculation of the absorption process.