

## ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

## Лабораторная работа № 1

## Тренажёр по производству азотной кислоты

**Назначение программы:** определение причин, вызвавших нарушение технологического режима производства азотной кислоты и управляющих воздействий, восстанавливающих регламентный режим химико-технологического процесса (управление технологическим режимом химико-технологической системы).

### 1. Производства разбавленной азотной кислоты под единым давлением 0,73 МПа (УКЛ-0,73).

В промышленности азотную кислоту получают из аммиака, кислорода и воды, используя следующие химические превращения.

*Окисление аммиака:*



Реакция – сложная необратимая экзотермическая, протекает на платиновом катализаторе при 850-920°С с избирательностью 94-98% (в зависимости от условий процесса) при полном превращении аммиака. В промышленности для окисления аммиака используют кислород воздуха.

*Окисление оксида азота*

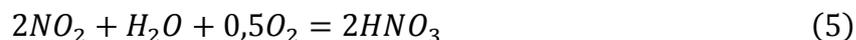


Реакция - обратимая экзотермическая гомогенная (газофазная). Снижение температуры благоприятствует сдвигу равновесия вправо.

*Образование азотной кислоты (хемосорбция диоксида азота)*



Реакция - гетерогенная газожидкостная экзотермическая. Понижение температуры способствует более полному превращению NO<sub>2</sub>. Выделяющийся NO окисляется кислородом воздуха по реакции (3), так что происходит почти полное поглощение диоксида азота водой, и процесс можно описать следующим стехиометрическим уравнением:



Промышленное получение азотной кислоты, технологические схемы её производства описаны в [1]. Наиболее распространённое в отечественной

промышленности производство слабой азотной кислоты осуществляется под единым давлением 0,73 МПа в системе, называемой «универсальная комплектная линия под давлением 0,73 МПа» (УКЛ – 0,73). Проведение процесса под повышенным давлением сокращает расходы на оборудование, особенно на стадии хемосорбции, и позволяет создать энерготехнологическую систему, не потребляющую энергию со стороны.

Функциональная схема такого производства представлена на рис. 1.

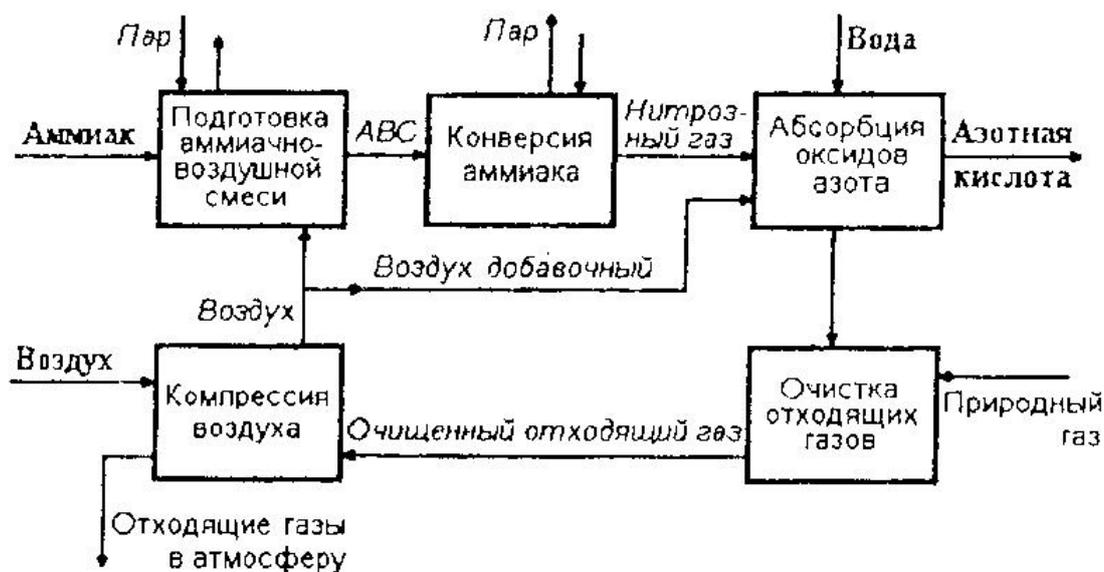


Рисунок 1. Функциональная схема производства азотной кислоты.

Технологические процессы протекают под давлением, для чего в подсистеме компрессии воздух сжимается турбокомпрессором до давления 0,73 МПа. Отходящие газы после абсорбции имеют, естественно, меньшее давление. Их нагревают, сжигая природный газ. Это необходимо для каталитического восстановления оставшихся оксидов азота. Высокая температура (700 °С) и повышенное остаточное давление (0,5 МПа) отходящих газов обеспечивают их необходимый энергетический потенциал, чтобы в газовой турбине превратить его в механическую энергию и полностью обеспечить привод воздушного турбокомпрессора. Такое самообеспечение энергией делает производство азотной кислоты энерготехнологической системой. В ней не потребляется энергия со стороны.

## 2. Описание химико-технологической системы производства азотной кислоты

Технологическая схема производства азотной кислоты УКЛ-0,73 представлена на рис. 2. В неё включены устройства, обеспечивающие задачи управления технологическим процессом, предусмотренные настоящей программой-тренажёром.

Подсистемы показанные на рис. 1, включают следующие аппараты схемы на рис. 2.

На этой же схеме показаны управляющие органы (вентили, задвижки), меняющие потоки технологические и теплоносителей и позволяющие воздействовать на режим работы отдельных аппаратов и ХТС в целом.

Математические модели аппаратов этой системы получены статистической обработкой данных работы промышленного агрегата.

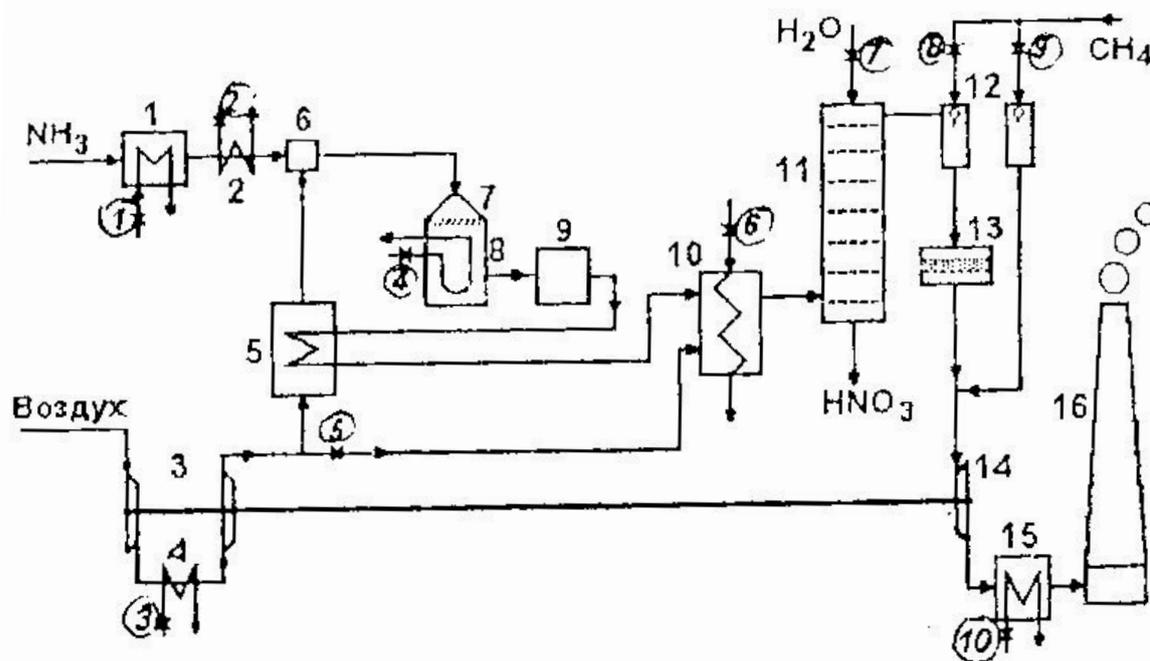


Рисунок 2. Схема производства азотной кислоты.

Технологические аппараты

1. Испаритель  $\text{NH}_3$ ;
2. Нагреватель  $\text{NH}_3$ ;
3. Компрессор;
4. Холодильник воздуха;
5. Теплообменник;
6. Смеситель;
7. Реактор окисления  $\text{NH}_3$ ;
8. Котёл-утилизатор;
9. Окислитель;
10. Конденсатор;
11. Абсорбционная колонна;
12. Горелки;
13. Реактор очистки газов;
14. Турбина;
15. Экономайзер.

Регуляторы

- 1) подача греющего пара на испарение аммиака;
- 2) подача греющего пара на подогрев испарённого аммиака;
- 3) подача воды на промежуточное охлаждение воздуха в компрессоре;
- 4) подача химически очищенной воды в котёл-утилизатор реакционного узла;
- 5) подача добавочного количества воздуха на охлаждение нитрозных газов;
- 6) подача охлаждённой воды в холодильник-конденсатор;
- 7) подача воды на орошение абсорбционной колонны;
- 8) подача природного газа на нагрев отходящих газов перед реактором каталитической очистки;
- 9) подача природного газа на подогрев отходящих газов перед турбиной;
- 10) подача химически очищенной воды в экономайзер узла очистки нитрозных газов.

Подсистема подготовки аммиачно-воздушной смеси. Жидкий аммиак, поступающий в систему, сначала испаряется за счёт тепла водяного пара под давлением 0,6-1,6 МПа в испарителе 1, а затем таким же паром нагревается в подогревателе 2 до 140-180 °С. Количество испарённого аммиака  $V_{NH_3}$  пропорционально количеству поступающего в испаритель водяного пара, то есть степени открытия клапана 1

$$V_{NH_3} = K_1$$

Здесь и далее a,b,c - эмпирические коэффициенты, зависящие от мощности производства и характеристик аппаратов. В данной программе их значения определены для рассматриваемого производства мощностью 120 тыс. тонн в год 100% азотной кислоты. В некоторых формулах приведены численные значения коэффициентов.

$K_i$  – коэффициенты, определяющие степень открытия соответствующего регулирующего клапана на рис. 2. Нормальное, «штатное» положение клапана всегда соответствует значению  $K_i=1$ .

Температура аммиака перед смесителем  $T_{NH_3}$  зависит от количества аммиака и теплоносителя (водяного пара) в нагревателе 2:

$$T_{NH_3} = a + \frac{bK_2}{V_{NH_3}}$$

Аммиачно-воздушная смесь (АВС) образуется в смесителе 6 смешением аммиака с подогретым воздухом. Её состояние рассчитывается из уравнений:

$$T_{2B} = T_B + 95$$
$$T_{ABC} = \frac{V_B C_{pB} T_{2B} + V_{NH_3} C_{pNH_3} T_{NH_3}}{V_B C_{pB} + V_{NH_3} C_{pNH_3}}$$
$$C_{NH_3} = \frac{V_{NH_3}}{V_{NH_3} + V_B}$$

где  $T_B$ ,  $T_{2B}$  – температура воздуха перед и после теплообменника 5,

$T_{ABC}$  – температура АВС после смесителя,

$C_{NH_3}$  – концентрация  $NH_3$  в АВС,

$C_{pB}$ ,  $C_{pNH_3}$  – теплоёмкости воздуха и аммиака.

Концентрация аммиака после смесителя 9,5-11,5%. Увеличение концентрации аммиака свыше 15% может привести к взрыву. Для обеспечения оптимальных условий последующего окисления  $NH_3$  температура АВС должна быть не ниже 220 °С.

Подсистема компрессии воздуха. Турбокомпрессор 3 марки ГТТ-3 предназначен для сжатия воздуха и состоит из двух ступеней сжатия. В первой ступени воздух сжимается до 0,34МПа и нагревается до 170 °С. Превышение этой температуры приводит к недогрузке и преждевременному износу машины. Поэтому воздух охлаждают в

промежуточном водяном холодильнике до 40 °С. Во второй ступени достигается необходимое давление 0,73 МПа. Температура воздуха после компрессора  $T_B$  зависит от его промежуточного охлаждения:

$$T_B = 260 - 130 \cdot K_3$$

Давление компрессии  $P$  зависит от температуры окружающего воздуха  $T_B$ :

$$P = 0,73 \cdot \frac{273}{(273 + T_B)}$$

а от давления  $P$  – производительность компрессора по воздуху  $V$ :

$$V = \frac{5900P}{0,73}$$

Часть воздуха  $V_{\text{доб}}$  отбирается на доокисление NO, так что в смеситель поступает часть воздуха  $V_B$ :

$$V_B = V - V_{\text{доб}}$$

Турбокомпрессор 3 приводится в движение газовой турбиной 14, в которой остаточное давление отходящих нитрозных газов и их тепловая энергия преобразуется в механическую.

Подсистема конверсии аммиака. Аммиачно-воздушная смесь (ABC) поступает в реактор окисления аммиака 7 с катализаторов в виде сеток из платино-родиевого сплава (платиноидный катализатор). Реактор содержит 12-14 катализаторных сеток. Процесс протекает адиабатически, и за счёт реакций (1) и (2) температура на катализаторных сетках устанавливается на уровне 850-910 °С.

Температура процесса  $T_{\text{конв}}$  в реакторе составляет:

$$T_{\text{конв}} = T_{ABC} + 0,96 \cdot (68 + 94 \cdot (1 - X)) \cdot C_{NH_3}$$

где 0,96 – коэффициент, учитывающий тепловые потери,

$X$  – степень превращения  $NH_3$  до NO;

68 и 94 – адиабатические разогревы реакционной смеси, содержащей 1% аммиака по реакциям (1) и (2) соответственно.

$C_{NH_3}$  – концентрация аммиака в ABC.

Степень превращения аммиака  $x$  в оксид азота зависит от температуры исходной смеси  $T_{ABC}$ , температуры катализатора  $T_{\text{конв}}$ , давления  $P$ , концентрации аммиака  $C_{NH_3}$  и определяется эмпирическим уравнением:

$$x = 102 - 0,01 \cdot C_{NH_3}^3 + 0,027 \cdot C_{NH_3}^2 + C_{NH_3} + 0,04(T_{\text{конв}} - 910) - 1,7P + 0,06P^2 - 0,02(T_{ABC} - 200)$$

Содержание оксида азота  $C_{NO}$  после реактора составит:

$$C_{NO} = C_{NH_3} x$$

Высокая температура процесса приводит к термической потере платины. Величина безвозвратных потерь  $g$ , измеряемая в количестве Pt(r), теряемой при производстве 1 тонне азотной кислоты, зависит от температуры  $T_{конв}$  и давления  $P$  в зоне реакции:

$$g = -0,285 + 0,017P + 0,0004T_{конв}$$

Из приведённых формул следует, что снижение температуры уменьшает выход оксида азота, а её повышение увеличивает безвозвратные потери платины. Поэтому температуру конверсии аммиака поддерживают в интервале 890-920 °С. Очевидно, что показатели процесса окисления аммиака зависят от подготовки аммиачно-воздушной смеси.

Горячие нитрозные газы реактора поступают в котёл-утилизатор 8, где основная часть тепла химических реакций идёт на получение пара высоких параметров ( $P_{пар} = 1,4 - 1,6$  МПа и  $T_{пар} = 250-260$  °С). Производительность по пару котла-утилизатора, или давление  $P_{пар}$  вырабатываемого пара, пропорционально количеству подаваемой воды:

$$P_{пар} = 0,7 + 0,8K_4$$

В окислителе протекает реакция (3) – газофазное окисление NO в NO<sub>2</sub>. Эта же реакция протекает во всех последующих аппаратах и газоходах.

Дальнейшее охлаждение нитрозных газов происходит в теплообменнике-подогревателе воздуха 5 и холодильнике-конденсаторе 10. В холодильнике вследствие частичной конденсации водяного пара, образовавшегося при окислении аммиака, и взаимодействии H<sub>2</sub>O с оксидами азота образуется кислый конденсат с концентрацией 30-40% азотной кислоты, который подаётся на соответствующую тарелку абсорбера 11 (на рис. 9.2 эта линия не показана).

Охлаждение нитрозного газа регулируется подачей теплоносителей в соответствующие теплообменные аппараты так, что температура нитрозных газов  $T_{нг}$  перед абсорбцией:

$$T_{нг} = T_{конв} - 800 - 45K_4K_6$$

В нормальном режиме температура нитрозных газов не ниже 70 °С.

Подсистема абсорбции оксидов азота. Окисленный и охлаждённый нитрозный газ поступает в низ абсорбера 11, другой реагент – H<sub>2</sub>O – подаётся сверху. В жидкой фазе протекает образование HNO<sub>3</sub> – реакция (4). Выделяющийся NO окисляется в тарельчатом пространстве. Этому же способствует и дополнительная подача воздуха перед абсорбером  $V_{доп}$ . Доокисление оксида азота и противоток реагирующих компонентов способствует более полному взаимодействию реагентов. Остаточное содержание оксидов азота в отходящем газе не превышает 0,15%. Продукционная азотная кислота содержит 58-60% HNO<sub>3</sub>. Концентрации образующейся кислоты  $C_{HNO_3}$  и оксидов азота в отходящем газе

$C_{NO_x}$  зависят от концентрации нитрозного газа  $C_{NO}$ , величины орошения (количества подаваемой воды)  $L$ , давления  $P$  и средней температуры  $T_c$ :

$$T_c = \frac{T_{нг} + T_{ов}}{2}$$

$$C_{HNO_3} = 64,6 + C_{NO} - \alpha L + 10P - 0,2T_c$$

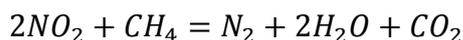
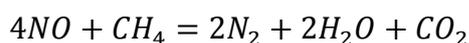
$$C_{NO_x} = 0,24 - bL - 0,2P + 0,001T_{ов}$$

Производительность системы  $G$  (тыс.т  $HNO_3$ /сут) определяется материальным балансом и зависит от расхода аммиака  $V_{NH_3}$ , степени его окисления в оксид азота  $x$  и потери оксидов с отходящим газом.

$$G = \frac{(V_{NH_3}x - (V_B - 1,93V_{NH_3})C_{NO_x})63,24}{22,4}$$

Коэффициент 1,93 – стехиометрический расход кислорода с учётом средней избирательности реакции окисления аммиака. Поскольку в программе использованы объёмные часовые расходы компонентов ( $m^3/ч$ ), то коэффициенты после квадратных скобок – переход к указанной размерности для  $G$ .

Подсистема очистки нитрозных газов. Из абсорбционной колонны отходящий газ направляется в одну из горелок 12, где за счёт сжигания природного газа температура повышается до 370-420 °С. Концентрация кислорода поддерживается в пределах 3-3,5%, чтобы обеспечить температурный режим каталитической очистки. Здесь же добавляется природный газ в количестве, необходимом для восстановления оксидов азота по реакциям:



Восстановление оксидов азота происходит в реакторе очистки 13 на платиновом катализаторе АПК-2. Остаточная концентрация оксидов азота составляет 0,004-0,01 % об. В результате протекания реакций каталитического горения и восстановления температура газовой смеси после реактора повышается, после чего газ направляется в газовую турбину 14. Температура перед ней стабилизируется в пределах 690-710 °С другим потоком, нагреваемым во второй горелке 12. Температуры отходящего газа перед реактором очистки  $T_{ог}$  и перед турбиной  $T_{ког}$  регулируют расходами природного газа в горелки и  $V'_{CH_4}$  и  $V''_{CH_4}$ .

$$V_{CH_4}' = \alpha K_8$$

$$V_{CH_4}'' = b K_9$$

$$T_{ог} = T_c + 350 K_8$$

$$T_{ког} = T_{ог} + 300 K_9$$

После газовой турбины очищенные газы при 400 °С и давлении 0,106 МПа направляются в котёл-утилизатор с экономайзером 15 и выбрасываются в атмосферу через выхлопную трубу 16. Как и для котла-утилизатора 4 давление получаемого в экономайзере 15 пара  $P_{эк}$  зависит от его питания

$$P_{эк} = 3 + 10K_{10}$$

Представленные выше уравнение использованы для расчёта технологического режима химико-технологической системы производства азотной кислоты. Расчёт производится последовательно по подсистемам.

### 3 Постановка задачи управления

На рис. 2 показана технологическая схема производства азотной кислоты и обозначены все технологические аппараты. Режимы аппаратов заранее определены как «нормальные». Запуск программы есть пуск производства. При нормальной работе агрегата азотной кислоты на экране монитора появляется бегущая строка «режим нормальный». Через некоторое время вносятся изменения в режим, и появляется сигнализация «нарушение режима» с информацией: в каком узле произошло нарушение, параметры процесса в этом узле и «нормальные» значения параметров. В реальных условиях производства управление процессом осуществляется (автоматически или вручную) поворотом штурвала задвижки, вентиля и т.д. по принципу «открывать-закрывать», или «больше-меньше». Производственный принцип управления процессом положен в основу управления моделью-тренажёром.

На схеме указаны регуляторы некоторых потоков, с помощью которых можно изменять режим отдельных аппаратов и технологических узлов. В нормальном состоянии значение регулирующего воздействия равно 1, при ином значении происходит нарушение режима. Интервал изменения регулирующего параметра 0+2.

После сигнала о нарушении режима требуется определить регулятор (указать его номер) и провести корректировку его (ввести коэффициент его изменения). Возможно, потребуется корректировать режим не одним регулятором. После ввода воздействий устанавливается новый режим. Если он совпадает с нормальным с определённой точностью, то корректировка заканчивается. Иначе предлагается продолжить восстановление режима.

После завершения работы определяется число попыток и производится оценка действий. Допускается не более 10 попыток. На выполнение работы отводится до 10-ти мин.

#### Рекомендуемая литература

1. Бесков В.С. Общая химическая технология. М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 452