

Й.І. СТЕНЦЕЛЬ, докт. техн. наук, проф. СНУ ім. В. Даля, Северодонецьк;

О.І. ПРОКАЗА, аспірант, СНУ ім. В. Даля, Северодонецьк;

О.В. ПОРКУЯН, докт. техн. наук, проф. СНУ ім. В. Даля, Северодонецьк;

К.А. ЛІТВИНОВ, студент СНУ ім. В. Даля, Северодонецьк

МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ АПАРАТУ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ЗА ВИТРАТОЮ АМІАЧНОЇ СЕЛІТРИ

У роботі наведено результати теоретичних досліджень технологічних параметрів апарату нейтралізації з врахуванням реологічних перетворень. Показано, що реологічні перетворення викликають нелінійні явища, які впливають на роботу системи контролю та управління процесом нейтралізації кислоти у виробництві аміачної селітри.

В работе приведены результаты теоретических исследований технологических параметров аппарата нейтрализации с учетом реологических преобразований. Показано, что реологические преобразования вызывают нелинейные явления, которые влияют на работу системы контроля и управления процессом нейтрализации кислоты в производстве аммиачной селитры.

The results of theoretical researches of technological parameters of neutralization apparatus taking into account rheological conversions are given in the work. It is shown that the rheological conversions cause nonlinear phenomena that affect to work of control system of neutralization process in production of ammoniac nitre.

Вступ. Технологічні процеси при нейтралізації кислоти у виробництві аміачної селітри супроводжуються реологічними перетвореннями, в основі яких є перенесення кількості маси, руху перетворюваних речовин та теплової енергії, яка створюється внаслідок екзотермічної реакції між неконцентрованою азотною кислотою та газоподібним аміаком [1-3]. Як показано в [3,4] наявність того чи іншого реологічного переходу призводить до зміни технологічних параметрів процесу, а відповідно до появи похибок управління процесом нейтралізації. Особливо це стосується хімічних процесів з одночасним перенесенням маси, тепла й руху матеріальних потоків, для котрих від точності вимірювального контролю залежить збереження оптимального режиму роботи [5]. Тому забезпечення точності вимірювального контролю при управлінні процесом нейтралізації кислоти у виробництві аміачної селітри є важливою науковою задачею.

Постановка задачі. Технічною задачею є оптимізація процесу управління багатопараметричним об'єктом, до якого відноситься апарат нейтралізації кислоти, за рахунок стабілізації температурного поля в склянці нейтралізатора кислоти. Задача вирішується стабілізацією температурного поля, яке визначається за різницею температури в реакційній зоні склянки апарату нейтралізації та температурою розчину аміачної селітри на виході з неї, за рахунок зміни витрати сокової пари, котра рециркулює в

реакційну зону апарату нейтралізації. Для оптимізації управління технологічним процесом стадії нейтралізації азотної кислоти використовують, як правило, температурний режим, який є достатньо інерційним, а при наявності сильних збурюючих впливів призводить до появи процесів, що викликають відхилення від оптимального режиму роботи апарату нейтралізації. Як показали експериментальні дослідження, управління процесом нейтралізації за різницею між температурою в реакційній зоні і розчину аміачної селітри на виході зі склянки апарату нейтралізації на ефективність технологічного процесу є сильнішим, ніж, наприклад, управління за зміною потенціалу платинового електроду відносно стандартного хлорсрібного, за рахунок того, що термодари встановлюються безпосередньо в реакційну зону (зону максимальної температури реакції) і в розчин аміачної селітри на виході зі склянки апарату нейтралізації [6].

Основна частина. В апаратах використання тепла нейтралізації (далі ВТН) виробництва аміачної селітри протікають масообмінні процеси, які супроводжуються хімічними перетвореннями. Нехай у деякій області апарату ВТН існує неоднорідне розподілення матеріальних речовин - неконцентрованої азотної кислоти й газоподібного аміаку. Позначимо неоднорідність розподілу потенціалу перенесення маси через $\varphi(\vec{r}, \theta)$, де \vec{r} - вектор направленості руху перенесення; θ - час перенесення. Це призводить до відхилення від стану рівноваги і є причиною виникнення потоків перенесення за рахунок хімічного перетворення. У цій області має місце макроскопічний рух речовини, який характеризується полем швидкостей $v(\vec{r}, \theta)$. Стоком потенціалу перенесення маси є розчин аміачної селітри об'ємною густиною ρ . В інтегральній формі умовою зберігання потенціалу перенесення маси для деякого реакційного об'єму V буде наступне рівняння [3]

$$\int_V \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} dV = \int_S q_\Sigma d\vec{f} + \int_V \gamma dV, \quad (1)$$

де S - реакційна поверхня об'єму; $d\vec{f} = \vec{n} d\sigma$ - елемент поверхні; \vec{n} - одиничний вектор елемента $d\sigma$; q_Σ - сумарний потік перенесення; γ - швидкість стоку.

Для довільного об'єму рівняння (1) матиме таку форму

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \theta} + \text{div} q_\Sigma - \gamma = 0. \quad (2)$$

Враховуючи, що в результаті хімічної реакції створюються потоки перенесення розчину аміачної селітри, рівняння (2) можна записати в наступному вигляді

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \theta} + \operatorname{div}(\rho \bar{v}) = -\operatorname{div} \bar{q} + \gamma, \quad (3)$$

де \bar{q} - потік перенесення розчину аміачної селітри.

Якщо в деякому об'ємі апарату ВТН має місце хімічне перетворення, котре є наслідком взаємодії двох речовин, то, позначивши $\rho(\bar{r}, \theta)$ - поле густин, $v(\bar{r}, \theta)$ - поле швидкостей і $\gamma(\bar{r}, \theta)$ - інтенсивність стоку результату хімічного перетворення речовин в одиниці об'єму за одиницю часу t , рівняння перенесення приймає наступну форму

$$\frac{\partial \rho}{\partial \theta} + \operatorname{div}(\rho \bar{v}) = \operatorname{div}(D \nabla \rho_i) + \gamma(t), \quad (4)$$

де D - ефективний коефіцієнт дифузії аміачної селітри.

Якщо має місце макроскопічний рух розчину аміачної селітри, а швидкість перенесення $\bar{v}(\bar{r}, \theta) > 0$, то, приймаючи до уваги односторонній характер перенесення руху розчину аміачної селітри, рівняння перенесення матиме вигляд

$$\frac{\partial \rho}{\partial \theta} + v \frac{\partial \rho}{\partial x} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \gamma(t). \quad (5)$$

Інтенсивність стоку результату хімічного перетворення $\gamma(t)$ являє собою зміну маси розчину аміачної селітри, яка виводиться з реакційної зони за одиницю часу t і є його швидкістю. При $t \rightarrow \infty$ цей процес стоку розчину аміачної селітри закінчується. Процес зменшення реагуючих речовин (неконцентрованої азотної кислоти й газоподібного аміаку) за рахунок хімічної реакції описується диференціальним рівнянням Фіка. Так як хімічне перетворення цих речовин є одностадійним, то для стоку можна записати наступну рівність

$$\gamma(t) = \tau_c \frac{d^2 \rho}{dt^2} + \frac{d\rho}{dt}, \quad (6)$$

де τ_c - стала часу стоку розчину аміачної селітри, яка залежить від концентрації реагуючих речовин, коефіцієнта хімічної активності, температурного режиму тощо.

Підставивши рівняння (6) в (5), одержуємо

$$\frac{\partial \rho}{\partial \theta} + D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + v \frac{\partial \rho}{\partial x} = - \left(\tau_c \frac{d^2 \rho}{dt^2} + \frac{d\rho}{dt} \right). \quad (7)$$

При нейтралізації кислоти в апаратах ВТН мають місце хемосорбційні процеси, які є незворотними й зазнають деформацію в області фазового переходу. Внутрішні хімічні кінетики приводять до утворення розчину аміачної селітри, кількість котрої позначимо символом α . Фізична модель хемосорбційного процесу створення розчину аміачної селітри показана на рис. 1.

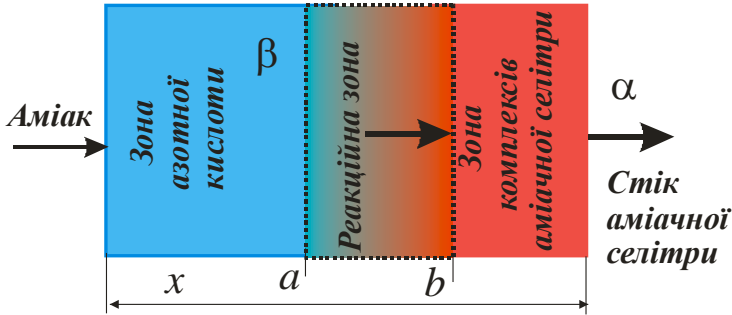


Рис. 1. Фізична модель хемосорбційного процесу нейтралізації кислоти

Фізичну модель умовно можна розділити на три частини: зона азотної кислоти, реакційна зона і зона розчину аміачної селітри. Якщо позначити β - масу неконцентрованої азотної кислоти в одиниці об'єму реакційної зони, то можемо отримати структурно-реологічні моделі цього процесу, які показані на рис. 2. Розглядаючи процес $\beta(\theta, x) = f(x)$ як деяку ступінчасту функцію від «а» до «б» (див. рис. 2, а), можна записати наступне рівняння

$$\beta(x) = \begin{cases} 1 & x \leq a; a < b; \\ 0 & x \geq b; a < x < b \end{cases}$$

Швидкість перенесення маси азотної кислоти β можна визначити за формулою $v_\beta = dx/d\theta$. Якщо процес масоперенесення здійснюється конвективно-кондуктивним дифузійним шляхом, то таке масоперенесення описуватиметься наступним рівнянням

$$\frac{\partial \beta}{\partial \theta} = D_{ef} \frac{\partial^2 \beta}{\partial x^2} + v_r \frac{\partial \beta}{\partial x}, \quad (8)$$

де D_{ef} - ефективний коефіцієнт конвективно-кондуктивного дифузійного процесу; v_r - лінійна швидкість подачі газоподібного аміаку.

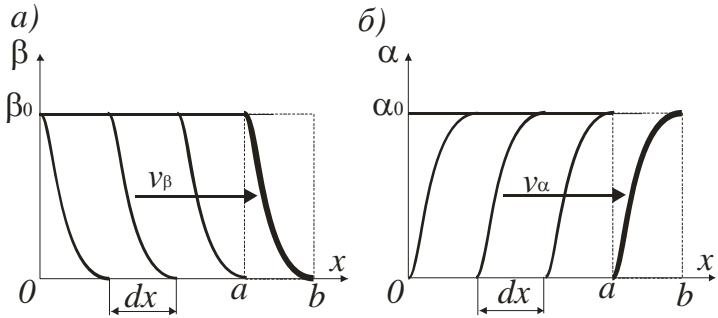


Рис. 2. Графіки функцій незворотних фазових переходів:
 а) маси азотної кислоти;
 б) аміачної селітри

Стоком буде процес накопичення комплексів α аміачної селітри (див. рис. 2, б). Цей процес теж проходить за координатою x , але за деякий час t . Швидкість накопичення комплексів аміачної селітри: $v_\alpha = dx/dt$ і практично визначається швидкістю хімічної реакції. На рис. 3 показані криві зміни маси азотної кислоти $\beta(x, \theta)$ і аміачної селітри $\alpha(x, t)$ у реакційній зоні апарату ВТН, які створюють умовну реакційну зону, котру назовемо інтегральною імпульсною δ -функцією Дірака. Процес створення комплексів аміачної селітри є незворотним і описується наступною розривною функцією

$$\alpha(x) = \begin{cases} 1 & x \geq b \\ 0 & x < a \end{cases}$$

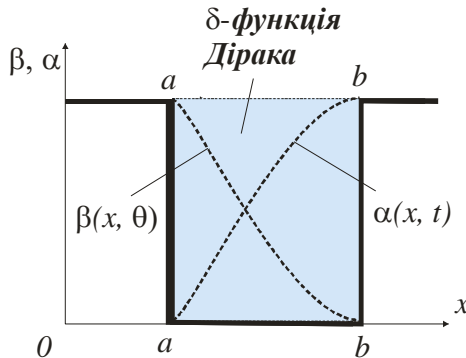


Рис. 3. Графіки функцій незворотних фазових переходів

Зону, в якій проходить хімічне перетворення азотної кислоти й аміаку, можна описати інтегральною імпульсною δ -функцією Дірака. Довжина фазового переходу залежить від концентрації реагуючих компонентів в

реакційній зоні та швидкості хімічної реакції. Згідно з теорією узагальнених функцій похідна ступінчастої функції приводить до символічної рівності

$$\delta(x) = \frac{d}{dx} f(x), \quad (9)$$

де $\delta(x)$ - інтегральна імпульсна дельта-функція Дірака; $f(x)$ - довільна функція, неперервна в околі $x = x_0$.

Якщо функція $f(x)$ у рівнянні (10) описує процес утворення сполук аміачної селітри, то інтегральна імпульсна δ -функція Дірака є асиметричною та описується таким інтегральним рівнянням

$$\int_{a+0}^b f(\xi) \delta(\xi - x_0) d\xi = \begin{cases} 0 & x_0 < a, x_0 \geq b \\ f(x_0 + 0) & a < x_0 < b \end{cases}. \quad (10)$$

Із визначення рівняння (10) випливає наступна несумісна умова δ -функції Дірака

$$\delta(x) = 0, \quad x \neq 0, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\xi) d\xi = 1. \quad (11)$$

Рівняння (7) запишемо через масу β азотної кислоти, яка вступає в хімічну реакцію, і масу α аміачної селітри, яка створилася в результаті цієї реакції. Тоді отримуємо

$$\frac{\partial \beta}{\partial \theta} + D \frac{\partial^2 \beta}{\partial x^2} + v \frac{\partial \beta}{\partial x} = - \left(\tau_c \frac{d^2 \alpha}{dt^2} + \frac{d\alpha}{dt} \right). \quad (12)$$

Позначимо $\varphi(t) = \tau_c \frac{d^2 \alpha}{dt^2} + \frac{d\alpha}{dt}$. Нехай функція $\varphi(t)$ є ступінчастою

функцією згідно з рис. 3. Тоді похідна цієї функції $\frac{\partial}{\partial t} \varphi(t) = \delta(t)$ є теж інтегральною імпульсною δ -функцією Дірака. Згідно з теорією узагальнених функцій, $\delta(t)$ є символічною функцією, що дозволяє формально представити функціональне перетворення $\varphi(\xi) \rightarrow \varphi(x)$ як інтегральне, де ξ - умовна відстань масоперенесення. Виходячи з несумісності умови узагальненої дельта-функції Дірака при $t = 0$ остання дорівнює нулю. Так як на границях « $a - a$ » і « $b - b$ » інтегральної імпульсної дельта-функції Дірака $d\beta/d\theta_a = 0$, $d\beta/d\theta_b = 0$, $d\alpha/dt_a = 0$ і $d\alpha/dt_b = 0$ (див. рис. 3), то рівняння (12) розділяється на систему з наступних двох диференціальних рівнянь:

$$\frac{\partial \beta(x, \theta)}{\partial \theta} + D \frac{\partial^2 \beta(x, \theta)}{\partial x^2} - v \frac{\partial \beta(x, \theta)}{\partial x} = 0; \quad (13)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\tau \frac{d\alpha}{dt} + \alpha \right) = 0. \quad (14)$$

Через те, що область фазового переходу являє собою інерційну ланку, на вхід якої діє одинична ступінчаста функція $1(\theta)$, то з (14) отримуємо:

$$\tau \frac{d\alpha}{dt} + \alpha = K_\alpha \beta(x, \theta). \quad (15)$$

де K_α - стехіометричний коефіцієнт.

При розв'язанні рівняння (13) можна прийняти, що складова $v\partial\beta/\partial x$ являє собою деяке умовне джерело маси азотної кислоти, яке постійно вводиться в реакційну зону та забезпечує додаткове її масоперенесення. Позначивши $\xi = F\theta/S$, де F - об'ємна витрата азотної кислоти; S - поперечний перетин конвективного потоку азотної кислоти, отримуємо

$$\left(v \frac{S}{F} + 1 \right) \frac{\partial \beta(x, \theta)}{\partial \theta} = -D \frac{\partial^2 \beta(x, \theta)}{\partial x^2}, \quad (\theta > 0, \quad 0 < x \leq x_0)$$

або

$$\frac{\partial \beta(x, \theta)}{\partial \theta} = -D_{ek} \frac{\partial^2 \beta(x, \theta)}{\partial x^2}, \quad (\theta > 0, \quad 0 < x \leq x_0), \quad (16)$$

де $D_{ek} = D/(1 + vS/F)$ - еквівалентний коефіцієнт дифузії азотної кислоти масою β .

Розв'язком рівняння (16) за граничних умов $\beta(0, \xi) = 0$, $\beta(\infty, \xi) = \beta_0$, $\frac{\partial \beta(\theta, x = x_0)}{\partial x} = 0$ буде

$$\beta(x, \theta) = \beta_0 \operatorname{erf} \left(x / 2\sqrt{D_{ek}\theta} \right). \quad (17)$$

Розклавши функцію $\operatorname{erf}(x/2\sqrt{D_{ek}\theta})$ рівняння (17) у ряд, виключивши члени п'ятого і вищих порядків, одержуємо вираз для кількості речовини $\beta(x, \theta)$, яка надходить в область фазового переходу

$$\beta(x, \theta) = k_0 \beta_0 \left(x / 2\sqrt{D_{ek}\theta} \right)^{1/3}. \quad (18)$$

Так як стік результату фазового хімічного перетворення є дійсною величиною, то диференціальне рівняння (15) має наступний розв'язок

$$\alpha(t) = \beta(x, \theta) [1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (19)$$

Кількість речовини $\beta(\theta, x)$, яка вступає в реакцію, пропорційна кількості $\alpha(t)$ утворених сполук аміачної селітри. Тому, прирівнявши (18) і (19), знаходимо довжину реакційної зони

$$x = 5,31k_0 \sqrt{D_{ek} \theta} [1 - \exp(-t/\tau)]^{1/3}. \quad (20)$$

Сталу часу стоку розчину аміачної селітри можна визначити з рівняння матеріального балансу, яке для області фазового переходу має вигляд

$$\frac{1}{F_M} \frac{d\alpha}{dt} = -k_a \beta(x, \theta) / \beta_0, \quad (21)$$

де F_M - масова витрата розчину аміачної селітри; k_a - коефіцієнт; $\beta(x, \theta)$, β_0 - кількість азотної кислоти, яка вступила в реакцію за час t і повна кількість азотної кислоти, яка поступає в апарат ВТН.

Виходячи зі сказаного і враховуючи, що $d\alpha = k_\beta d\beta$, отримуємо

$$\tau = \frac{k_\tau Q_k F_k}{k_a Q_a F_A}, \quad (22)$$

де k_τ - узагальнений коефіцієнт сталої часу; Q_k , Q_a - масова концентрація азотної кислоти та аміаку відповідно; F_k , F_a - об'ємна витрата неконцентрованої азотної кислоти та аміаку відповідно.

Так як $k_a = k_0 \exp(-E/RT)$, де k_0 - стала (передекспоненційний множник); E - енергія активації; R - універсальна газова стала; T - абсолютна температура реакції, то помноживши ліву та праву частини рівняння (20) на швидкість v_c стоку аміачної селітри, а також прийнявши до уваги, що $D_{ek} = D/(1 + v_c S / F_k)$, $H = \sqrt{D\theta}$, маємо $F_c = v_c S = \pi v_c x^2$, або з врахуванням рівняння (20) маємо

$$F_c(t) = 28,2 \frac{H^2 v F_k k_0^2}{(F_k + vS)} \left\{ 1 - \exp \left[-t \frac{Q_k}{k_\tau Q_a} \frac{k_a F_k}{(F_k + vS)} \left(\frac{F_k}{F_a} \right) \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \right] \right\}^{2/3}.$$

Якщо прийняти, що $F_k \equiv v_c S$ і позначивши $v_c S = k_v F_k$ то рівняння спрощується і приймає вигляд

$$F_c(t) = N_0 \left(H^2 v_c \right) \left\{ 1 - \exp \left[-t N_1 k_a \left(\frac{F_k}{F_a} \right) \left(\frac{Q_k}{Q_a} \right) \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \right] \right\}^{2/3}, \quad (23)$$

де $N_0 = 28,2k_0^2 / (1 + k_v)$; $N_1 = 1 / k_r (1 + k_v)$.

З рівняння (23) випливає, що до основних технологічних параметрів, за якими потрібно вести вимірювальний контроль, відносяться: об'ємні витрати F_k азотної кислоти та газоподібного аміаку F_a , співвідношення F_k / F_a , масові концентрації азотної кислоти Q_k та аміаку Q_a , їх співвідношення, а також температура T в реакційній зоні. Концентрація азотної кислоти згідно з регламентом може змінюватися практично від 40 до 60 відсотків, у той час, як концентрація аміаку є сталою. Так як масова витрата азотної кислоти $F_{km} = F_k Q_k$, а аміаку $F_{am} = F_a Q_a$, то, приймаючи до уваги, що процес нейтралізації забезпечується об'ємною витратою $F_k = k_k H^2 v_c$, де k_k коефіцієнт пропорційності, маємо

$$F_c(t) = N'_0 F_k \left\{ 1 - \exp \left[-t N_1 k_a \left(\frac{F_{km}}{F_{am}} \right) \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \right] \right\}^{2/3}, \quad (24)$$

де $N'_0 = N_0 (H^2 v_c)$.

Таким чином, з рівняння (24) видно, що ефективність роботи апарату ВТН визначається витратою F_a азотної кислоти і залежить від співвідношення масових витрат азотної кислоти й аміаку, а також температури T в реакційній зоні. Залежність витрати розчину аміачної селітри від співвідношення витрат F_k / F_a є нелінійною. Для оптимального режиму роботи апарату нейтралізації, приймаючи до уваги, що час t є часом перебування кислоти в апараті ВТН, тобто $t = V_k / F_k$, рівняння (24) приймає наступну форму

$$F_c(t) = N'_0 F_k \left\{ 1 - \exp \left[-N_1 k_a \frac{V}{F_a} \left(\frac{Q_k}{Q_a} \right) \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \right] \right\}^{2/3}. \quad (25)$$

Якщо врахувати, що $Q_k = \delta_k \rho_k$, $Q_a = \delta_a \rho_a$, $\delta_a \approx 1$, а відношення $n_\rho = \rho_k / \rho_a = const$, то рівняння (25) приймає вигляд

$$F_c(t) = N'_0 F_k \left\{ 1 - \exp \left[-N_1 k_a \delta_k n_\rho \frac{V}{F_a} \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \right] \right\}^{2/3}. \quad (26)$$

Позначивши $N'_1 = N_1 k_a n_p V \left[M^3 / z \right]$, маємо

$$F_c(t) = N'_0 F_k \left\{ 1 - \exp \left[- N'_1 \left(\frac{\delta_k}{F_a} \right) \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \right] \right\}^{2/3}. \quad (27)$$

З рівняння (27) випливає, що процес нейтралізації кислоти можна вести за відносною концентрацією азотної кислоти, об'ємними витратами аміаку та азотної кислоти та температурою в реакційній зоні. Якщо температуру в реакційній зоні стабілізувати за рахунок зміни об'ємної витрати азотної кислоти, то процес нейтралізації можна вести за відношенням відносної концентрації азотної кислоти до об'ємної витрати аміаку.

Висновок. На основі теорії реологічних перетворень вперше показано, що масперенесення реагуючих речовин суттєво впливає на характер процесу нейтралізації кислоти у виробництві аміачної селітри. Ефективність технологічного процесу повністю визначається об'ємною витратою неконцентрованої азотної кислоти й залежить від відношення масових концентрацій реагуючих речовин. До основних контролюючих технологічних параметрів, котрі визначають ефективність роботи апаратів ВТН, відносяться: масова витрата F_k азотної кислоти, масова витрата газоподібного аміаку, їх співвідношення, а також температура в реакційній зоні. Суттєвий вплив на процес нейтралізації, а також на ефективність роботи апаратів ВТН чинить концентрація азотної кислоти в її розчині.

Список літератури: 1. *Таганов І.Н.* Моделирование процессов массо- и энергопереноса. – Л.: Химия, 1979. – 203 с. 2. *Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е.* Явления переноса. – М.: Химия, 1974. – 688 с. 3. *Стенцель Й.І.* Математичне моделювання хімічних процесів на основі теорії реологічних переходів. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля: Науковий журнал. – Луганськ, 2007. - №5 (111), Ч.2. – С. 91 – 96. 4. *Поркуян О.В., Стенцель Й.І., Проказа О.І.* Реологічні моделі технологічного контролю параметрів з внутрішніми зв'язками у виробництві аміачної селітри. Вісник національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Збірник наукових праць. «Електроенергетика и преобразовательная техника». – Харків: НТУ «ХПІ» - № 12. – 2010. – с. 21 – 28. 5. *Стенцель Й.І.* Математичне моделювання технологічних об'єктів керування. – К.: ІСДО, 1993. – 328 с. 6. Патент України 43404, С2, С01N27/48, 17.12.2001 «Спосіб автоматичного управління зв'язками процесом нейтралізації кислоти у виробництві аміачної селітри в апараті використання тепла нейтралізації». Авт. *Анохін А.О., Бслік С.В., Довгалов Л.Ю., Паталаха В.В., Циглевський П.М., Чистоклостов М.В.* 7. *Миниович М.А.* Производство аммиачной селитры. – М.: Химия, 1974. – 276 с.

Надійшла до редакції 12.04.12