

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАДИИ КАРБОНИЗАЦИИ И АБСОРБЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

MATHEMATICAL MODELING OF THE CARBONATION AND ABSORPTION STAGE IN THE PRODUCTION OF SODA ASH

V. Ermolaeva
E. Kireeva

Summary. The mechanism of the carbonization stage in the production of soda ash by the ammonia method is given. A mathematical model was constructed based on the overall kinetic reaction of the carbonization stage, and the temperature dependence of the content of bound NH_4Cl in the suspension was considered. Mathematical models of the effect of carbon dioxide supply on the size of the absorption and refrigeration zones are presented. Calculation and graphs of the presented mathematical models are made. A practical calculation of the material and heat balance of the absorption stage was made.

Keywords: mathematical models, soda ash, carbonization stage, the absorption stage.

Ермолаева Вера Анатольевна

Доцент, Муромский институт (филиал)
Владимирского государственного университета имени
А.Г. и Н.Г. Столетовых
ErmolaevaVA2013@mail.ru

Киреева Екатерина Дмитриевна

Муромский институт (филиал) Владимирского
государственного университета имени А.Г.
и Н.Г. Столетовых
kireeva.ekaterina.08@mail.ru

Аннотация. Приведен механизм стадии карбонизации в производстве кальцинированной соды аммиачным способом. Выполнено построение математической модели по суммарной кинетической реакции стадии карбонизации, рассмотрены зависимость от температуры содержания связанного NH_4Cl в суспензии. Представлены математические модели влияния подачи углекислого газа на величину абсорбционной и холодильной зон. Произведен расчет и построены графики представленных математических моделей. Произведен практический расчет материального и теплового баланса стадии абсорбции.

Ключевые слова: математические модели, кальцинированная сода, стадия карбонизации, стадия абсорбции.

Введение

Кальцинированная сода, производимая в больших масштабах, является одним из важнейших химических продуктов, а также исходным материалом для других производств. Единственным промышленным способом производства соды является аммиачный способ. Технологический процесс производства кальцинированной соды представляет собой ряд взаимосвязанных типовых технологических стадий, протекающих в аппаратуре определенного класса.

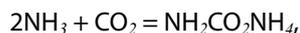
Характеристика технического процесса стадии карбонизации

В процессе карбонизации аммонизированного рассола в процессе обработки его двуокисью углерода образуется бикарбонат натрия, выделяющийся в твердую фазу.

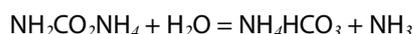
Процесс карбонизации ведут ступенчато: аммонизированный рассол из сборника направляют в карбонизационную колонну, а затем распределяют по рабочим колоннам. Двуокись углерода и аммиак, оставшихся

в колоннах, улавливают в промыватель газа колонн. Кристаллический осадок бикарбоната отделяют от маточного раствора фильтрацией. Получив на выходе из аппарата суспензию, нельзя однозначно определить её качество. Оно определяется качеством содержащегося в ней гидрокарбоната натрия. Процесс, протекающий в карбонизационных колоннах, сложный. В действительности процесс карбонизации ведут ступенчато.

На первой ступени карбонизации большая часть диоксида углерода связывается в карбамат аммония:



который затем гидролизуеться:



с образованием пересыщенного по HCO_3^- раствора.

Затем из пересыщенного раствора кристаллизуется гидрокарбонат натрия:

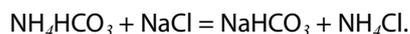


Таблица 1. Зависимость выхода продукта (NaHCO₃) от значений температуры.

Показатели		
№	Температура в зоне кристаллизации, °С.	Производительность колонны, т/сутки
1	59	400
2	60	420
3	62	520
4	63	540
5	65	560

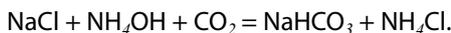
Таблица 2. Содержания связанного NH₄Cl в суспензии в зависимости от значений температуры

Показатели		
№	Температура в зоне кристаллизации, °С.	Содержание связанного NH ₄ Cl, кг/м ³ .
1	59	187
2	60	188
3	62	191
4	63	192
5	65	193

Кристаллизация гидрокарбоната зависит от температуры и скорости пересыщения раствора.

Математические модели процесса карбонизации аммонизированного рассола

В качестве математической модели процесса карбонизации рассматриваем кинетическую модель реакции. Технологический расчет ведем по суммарной реакции химического процесса карбонизации:

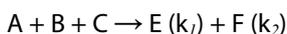


Введем следующие обозначения:

A — NaCl — хлорид натрия; B — NH₄OH — аммония гидроокись;

C — CO₂ — двуокись углерода; E — NaHCO₃ — натрий двууглекислый; F — NH₄Cl — аммоний хлористый.

С учетом обозначений химические реакции примут вид:



Сложные реакции математически описываются системами дифференциальных уравнений, количество которых определяется числом реагирующих веществ [1]. Математическое уравнение кинетики химической реакции следующие:

$$D(t,c) = \begin{cases} \frac{\partial C_A}{\partial t} = -(k_1 + k_2) \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C \\ \frac{\partial C_B}{\partial t} = -(k_1 + k_2) \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C \\ \frac{\partial C_C}{\partial t} = -(k_1 + k_2) \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C \\ \frac{\partial C_E}{\partial t} = k_1 \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C \\ \frac{\partial C_F}{\partial t} = k_2 \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C \end{cases}$$

где C_A — концентрация вещества A, моль/л; C_B — концентрация вещества B, моль/л; C_C — концентрация вещества C, моль/л; k₁ и k₂ — константы скорости реакции;

Математическая модель зависимости выхода продукта (NaHCO₃) от температуры.

Качество суспензии определяется качеством содержащегося в ней гидрокарбоната натрия. Оценку работы карбонизационной колонны дают по безразмерному техническому критерию оптимальности, учитывающему расход гидрокарбонатной суспензии из колонны.

Исходные данные представлены в таблице 1.

Математическая модель зависимости значения выхода продукта от значения температуры выглядит следующим образом:

Таблица 3. Влияние значения CO₂ на величину абсорбционной зоны.

Показатели		
№	Кол-во углекислого газа (CO ₂) в абсорбционной зоне, м ³ /ч.	Величина абсорбционной зоны, %
1	3500	57,90
2	5000	55,00
3	7000	55,19
4	8000	55,35
5	9000	55,30

Таблица 4. Влияние подачи углекислого газа на величину холодильной зоны

Показатели		
№	Кол-во CO ₂ в холодильную зону, м ³ /ч.	Величина холодильной зоны, %
1	2500	42,10
2	4500	44,65
3	5000	44,70
4	6500	44,80
5	7500	45,00

$$N(t) = N_0 \cdot \frac{p \cdot K}{1 + e^{a-r(t-25)}}$$

где N_0 — минимальное значение выхода NaHCO₃, т/сутки; K — максимальное значение выхода NaHCO₃, т/сутки; a — константа интегрирования, рассчитанная в ходе модельного эксперимента; r , p — коэффициенты, требующие подбора в ходе модельного эксперимента.

Математическая модель зависимости содержания связанного NH₄Cl от температуры.

Согласно суммарной реакции, взаимодействующие и реагирующие вещества находятся в эквивалентных количествах, поэтому количество осажденного NaHCO₃ можно определить по содержанию хлорида аммония в осветленной части бикарбонатной суспензии, выходящей из колонны.

Для величины отклонения теоретического значения от фактического необходимо найти эмпирическую зависимость выхода связанного хлорида аммония от значения температуры в пределах от 59 до 65 °С. Математическая модель зависимости значения выхода связанного хлорида аммония от значения температуры выглядит следующим образом:

$$N(t) = N_0 \cdot \frac{p \cdot K}{1 + e^{a-r(t-32,25)}}$$

где N_0 — минимальное значение выхода связанного хлорида аммония, кг/м³; K — максимальное значение вы-

хода связанного хлорида аммония, кг/м³; a — константа интегрирования, рассчитанная в ходе модельного эксперимента; r , p — коэффициенты, требующие подбора в ходе модельного эксперимента.

Влияние подачи углекислого газа на величину абсорбционной зоны

Для повышения производительности колонны и получения крупных кристаллов бикарбоната натрия правильной формы необходимо определить оптимальную величину абсорбционной зоны.

Исходные данные для проведения эксперимента представлены в таблице 3.

Для величины отклонения теоретического значения от фактического необходимо найти эмпирическую зависимость подачи углекислого газа на величину абсорбционной зоны в пределах от 3500 до 9000. Математическая модель зависимости влияния подачи углекислого газа на величину абсорбционной зоны выглядит следующим образом:

$$N(q) = N_0 \cdot \frac{p \cdot K}{1 + e^{a-r(q-36,5)}}$$

где N_0 — минимальная величина абсорбционной зоны, %; K — максимальная величина абсорбционной зоны, %; a — константа интегрирования, рассчитанная в ходе модельного эксперимента; r , p — коэффициенты, требующие подбора в ходе модельного эксперимента.

$$D(t, c) := \begin{bmatrix} -(k_1 + k_2) \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3 \\ -(k_1 + k_2) \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3 \\ -(k_1 + k_2) \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3 \\ k_1 \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3 \\ k_2 \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3 \end{bmatrix}$$

Рис. 1. Компьютерная модель кинетики химической реакции.

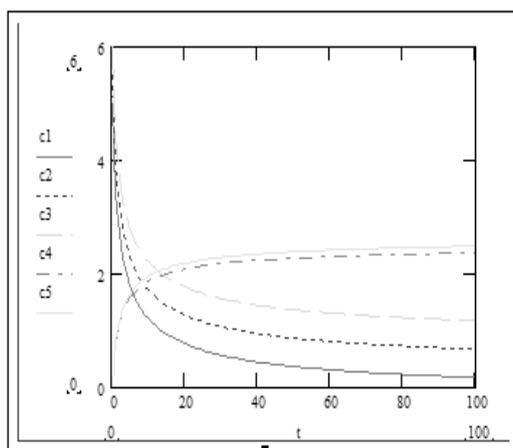


Рис. 2. Зависимость модели кинетики химической реакции стадии карбонизации.

Влияние подачи углекислого газа на величину холодильной зоны

С целью повышения степени утилизации натрия суспензию в процессе карбонизации охлаждают в холодильной зоне. Для максимального значения степени утилизации натрия необходимо учитывать не только температуру охлаждения, но и оптимальную величину холодильной зоны. Исходные данные для проведения эксперимента представлены в таблице 4.

Для величины отклонения теоретического значения от фактического необходимо найти эмпирическую зависимость подачи углекислого газа на величину холодильной зоны в пределах от 2500 до 7500. Путем подбора математическая модель зависимости влияния подачи углекислого газа на величину абсорбционной зоны выглядит следующим образом:

$$N(q1) = N_0 \cdot \frac{p \cdot K}{1 + e^{a-r(q1-36,5)}}$$

где N_0 — минимальная величина холодильной зоны,%; K — минимальная величина холодильной зоны,%; a — константа интегрирования, рассчитанная в ходе мо-

дельного эксперимента; r, p — коэффициенты, требующие подбора в ходе модельного эксперимента.

Значения параметров, предложенных математической моделью найдены в ходе модельного эксперимента.

Модельный эксперимент

Для построения модели задаем следующие исходные данные:

$$C_1=1; C_2=1.1; C_3=1.2; C_4=0; C_5=0; k_1=1; k_2= k_1+0,02.$$

Для численного решения полученных систем дифференциальных уравнений в среде пакета Mathcad используется встроенная функция `rkfixed(c,0,100,100, D)`. Данная функция реализует численный алгоритм метода Рунге — Кутты четвертого порядка с фиксированным шагом разбиения отрезка интегрирования.

При построении модели кинетики химических реакций ввели соответствующий коэффициент равный 5, также в модели задали другие начальные значения концентраций и затем с помощью заданного коэффициента перевели в реальные объемы.

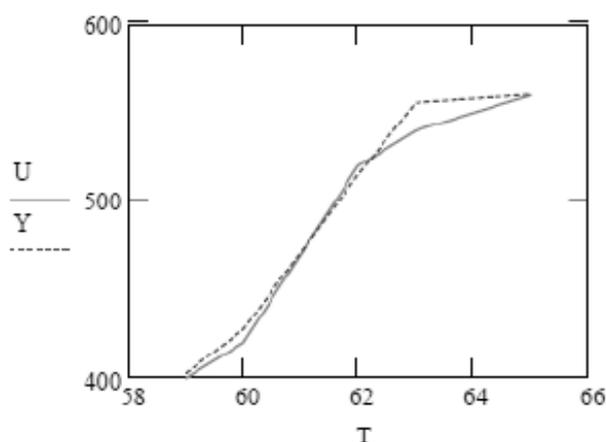


Рис. 3. Зависимость выхода продукта (NaHCO_3) от температуры.

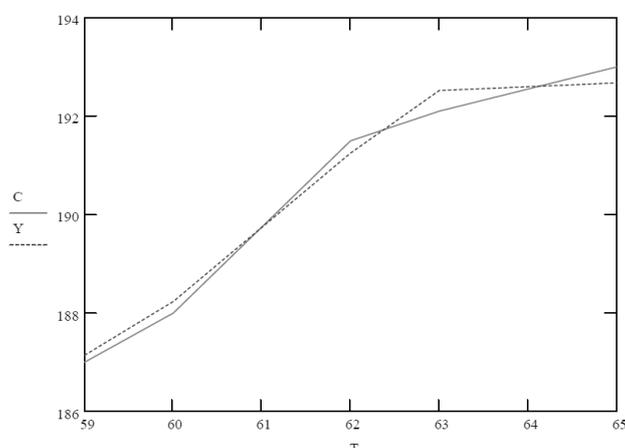


Рис. 4. Зависимость содержания связанного NH_4Cl в суспензии от температуры.

На рис. 1. представлен график модели кинетики химической реакции стадии карбонизации.

Результат моделирования кинетики химической реакции стадии карбонизации. На 100-й секунде стадии происходит практически полный расход исходного реагента А. Целевой продукт реакции Е и побочный продукт F образуются максимально на 100-й секунде процесса и составляют 0,472 моль/л и 0,495 моль/л соответственно. Разница между концентрациями целевого и побочного продукта невелика, так как количество осажденного натрия (Е) определяют по содержанию хлорида аммония (F) в осветленной части бикарбонатной суспензии, выходящей из колонны.

Компьютерная модель зависимости выхода продукта (NaHCO_3) от температуры. При разработке компьютерной модели возникает задача аппроксимации результатов, полученных экспериментальным путем.

На рис. 2 представлена компьютерная модель зависимости выхода продукта (NaHCO_3) от температуры. Параметры модели имеют следующие значения:

где $N_0 = 400$ т/сутки; $K = 560$ т/сутки; $a = (-0,916)$; $r, p = 0,2; 0,287$.

Формула для расчета ошибки аппроксимации:

$$\text{MRE} = \sum(Y-U)^2$$

Ошибка аппроксимации составляет $1,059 \cdot 10^{-3}$. Допустимая погрешность измерения.

Компьютерная модель зависимости содержания связанного NH_4Cl в суспензии от температуры. На рис. 3 представлена компьютерная модель зависимости содержания связанного NH_4Cl в суспензии от температуры.

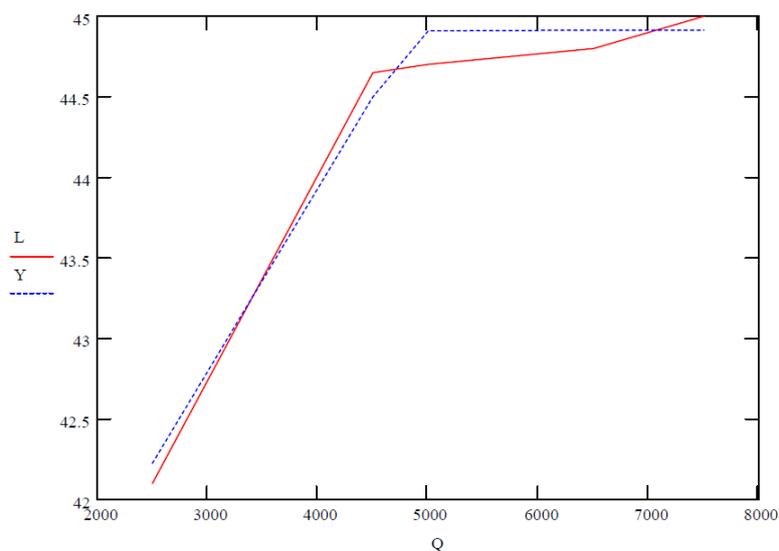


Рис. 5. Зависимость влияния подачи углекислого газа на величину абсорбционной зоны.

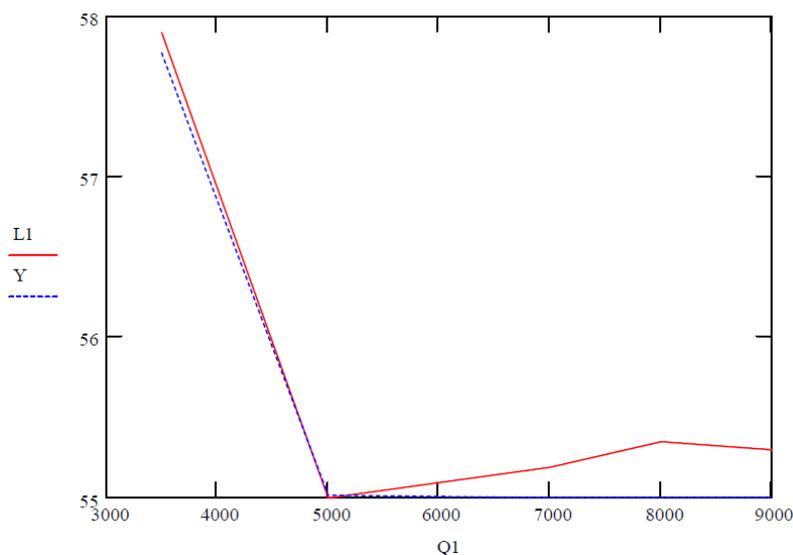


Рис. 6. Зависимость влияния подачи углекислого газа на величину холодильной зоны.

Параметры модели имеют следующие значения:

где $N_0 = 187 \text{ кг/м}^3$; $K = 193 \text{ кг/м}^3$; $a = (-3,439)$; $r, p = 0,275; 0,0625$.

Формула для расчета ошибки аппроксимации выглядит следующим образом:

$$SOR = \sum (Y-U)^2$$

Ошибка аппроксимации составляет 0,416. Погрешность является допустимой.

Компьютерная модель влияния подачи углекислого газа на величину абсорбционной зоны.

На рис. 4 представлена компьютерная модель зависимости влияния подачи углекислого газа на величину абсорбционной зоны.

Параметры модели имеют следующие значения:

где $N_0 = 42,10 \text{ кг/м}^3$; $K = 45,00 \text{ кг/м}^3$; $a = (-2,675)$; $r, p = 0,2255; 0,0295$.

Таблица 5. Материальный баланс абсорбера первой ступени АБ — 1 (в кг на 1000 кг соды)

Приход	кг	Расход	кг
Жидкость из промывателя газа колонн 2 и промывателя газов абсорбции		Жидкость в АБ - 2	
NaCl	1557	NaCl	1557
(NH ₄) ₂ CO ₃	92,3	(NH ₄) ₂ CO ₃	356,5
NH ₄ OH	108	NH ₄ OH	339,2
Na ₂ SO ₄	36,2	Na ₂ SO ₄	36,2
H ₂ O	4414,23	H ₂ O	4285,22
Примеси	4,7	Примеси	4,7
Всего	6212,43	Всего	6578,54
Газ из АБ — 2		Газ в промыватель газов абсорбции	
CO ₂	122,3	CO ₂	1,3
NH ₃	206,9	NH ₃	0,9
Воздух	10	Воздух	10
H ₂ O	41,98	H ₂ O	2,49
Всего	381,18	Всего	14,69
Итого	6593,61	Итого	6593,23

Таблица 6. Тепловой баланс абсорбера АБ-2

Приход	кДж/1000 кг соды	Расход	кДж/1000 кг соды
С жидкостью из АБ–2	215 118,25	С газами в АБ–2	221 470,44
С газами	608 061	Теплопотери	7001
За счёт химических реакций	569 756,19	С раствором в холодильнике	1 164 464
Всего	1 392 935,4	Всего	1 392 935,4

Формула для расчета ошибки аппроксимации выглядит следующим образом:

$$SOR = \sum (Y-L)^2$$

Ошибка аппроксимации составляет 0,103. Допустимая погрешность измерения.

Компьютерная модель влияния подачи углекислого газа на величину холодильной зоны.

На рис. 5 представлена компьютерная модель зависимости влияния подачи углекислого газа на величину холодильной зоны.

Параметры модели имеют следующие значения:

где $N_0 = 55,00 \text{ кг/м}^3$; $K = 57,90 \text{ кг/м}^3$; $a = (-2,943)$; $r, p = 0,35; 0,0655$.

Формула для расчета ошибки аппроксимации выглядит следующим образом:

$$SOR = \sum (Y-L)^2$$

Ошибка аппроксимации составляет 0,265. Погрешность является допустимой.

Характеристика стадии абсорбции

Назначение отделения абсорбции состоит в получении определенного количества аммонизированного рассола. Очищенный рассол распределяется на два потока. Часть рассола поступает через промыватель воздуха фильтров и второй промыватель газа колонн в первый абсорбер. Из первого абсорбера рассол поступает в оросительный холодильник и затем во второй абсорбер, далее в оросительный холодильник для охлаждения и в сборники аммонизированного рассола.

Расчет материального и теплового баланса

Произвели практический расчет материального баланса абсорбера первой степени и второй. Исходные данные для АБ — 1:

1. Состав поступающей жидкости: Cl^- — 102,7 н.д.; NH_3 — 19,3 н.д.; CO_2 — 7,4 н.д.; плотность рассола 1197 кг/м^3 .

2. Количество жидкости, орошающее АБ–1: 5,19 м³ на 1000 кг соды, содержащее 36,2 кг Na₂SO₄ и 4,7 кг примесей.
3. Состав выходящей жидкости: Cl⁻ — 95,6 н.д.; NH₃– 61,3 н.д.; CO₂–26,6 н.д.; плотность рассола 1179 кг/м³.
4. Количество и состав газовой смеси: NH₃– 206,9 кг; CO₂–122,3 кг; H₂O — 41,98 кг; воздуха — 10 кг (на 1000 кг соды).

В таблице 5 приведён сводный материальный баланс абсорбера.

Приход веществ в абсорбере первой ступени соответствует расходу веществ.

Рассчитали тепловой баланс по АБ-2. Исходные данные:

1. Температура газа, поступающего в АБ–2, 50 °С.
2. Температура стенки аппарата 55 °С.
3. Температура наружного воздуха 15 °С.
4. Теплоёмкость жидкости, вытекающей из АБ–2, 3,27 кДж/(кг·К).
5. Диаметр абсорбера АБ–2 равен 2,8 м, высота — 7,4 м.
6. Производительность абсорбера по соде 16 т в 1 час.

В таблице 6 приведён тепловой баланс абсорбера.

В процессе аммонизации рассола количество теплоты поступающего в аппарат равно теплоте на выходе из аппарата.

Заключение

Были разработаны математическая модель кинетики химической реакции на стадии карбонизации и математические модели следующих зависимостей:

- ♦ влияние температуры на содержание связанного NH₄Cl в суспензии;
- ♦ влияние подачи углекислого газа на величину абсорбционной зоны;
- ♦ влияние подачи углекислого газа на величину холодильной зоны;

В результате модельного эксперимента были получены компьютерные модели, соответствующие математическим моделям. Был рассмотрен технологический процесс стадии абсорбции. Произведен практический расчет материального и теплового баланса стадии абсорбции. Из расчёта балансов были получены следующие данные:

- ♦ в материальном балансе приход веществ в абсорберах первой и второй степени соответствует расходу веществ;
- ♦ количество теплоты поступающего в абсорбер второй ступени равно теплоте на выходе из аппарата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гумеров А.М. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учеб. пособие — 2-е изд. — СПб.: Лань, 2014. — 176с.
2. Закгейм А.Ю. Общая химическая технология: введение в моделирование химико-технологических процессов. — 3-е изд. М.: Логос, 2014. — 304 с.
3. Ермолаева В.А., Лаврова Е.В. Расчетные характеристики кислотного способа получения криолита, *Естественные и технические науки*, № 11 (125), 2018. — с. 458–461.
4. Николаева Д.М. Ермолаева В.А. Математическое моделирование ректификации многокомпонентной смеси, *Международный журнал гуманитарных и естественных наук*, № 2, том 2, 2019. — с. 35–39.

© Ермолаева Вера Анатольевна (ErmolaevaVA2013@mail.ru), Киреева Екатерина Дмитриевна (kireeva.ekaterina.08@mail.ru).

Журнал «Современная наука: актуальные проблемы теории и практики»