

**О.В. ПОРКУЯН**, д-р техн. наук, доц., ТІ СНУ ім. В. Даля,  
**Й.І. СТЕНЦЕЛЬ**, д-р техн. наук, проф., ТІ СНУ ім. В. Даля,  
**О.І. ПРОКАЗА**, ас., ТІ СНУ ім. В. Даля

### РЕОЛОГІЧНІ МОДЕЛІ ТЕХНОЛОГІЧНОГО КОНТРОЛЮ ПАРАМЕТРІВ З ВНУТРІШНІМИ ЗВ'ЯЗКАМИ У ВИРОБНИЦТВІ АМІАЧНОЇ СЕЛІТРИ

У роботі наведені результати досліджень контролю взаємопов'язаних технологічних параметрів на прикладі апарату нейтралізації у виробництві аміачної селітри. Показано, що такий технологічний процес характеризується реологічними перетвореннями, які впливають на перехідні процеси й точність контролю.

The results of researches of control of interrelated technological parameters control are given on the example of neutralization apparatus applied in the ammoniac nitre production. It is shown that such process is characterized by rheological transformations that affect on transitional processes and control exactness.

**Вступ.** Контроль хіміко-технологічних процесів, як правило, здійснюється без його руйнування за допомогою засобів контролю, які вимірюють значення того чи іншого технологічного параметра контактним методом. У хімічній технології є необхідність контролювати такі технологічні параметри як температуру  $T$ , рівень  $L$ , тиск  $P$ , концентрації  $Q$ , витрати  $F$  тощо, котрі залежать від тепло- і масообмінних процесів. Як правило, більшість технологічних параметрів є взаємопов'язаними. Наприклад, температура  $T = f(F, P, L, Q)$ , тиск  $P = f(F, T, L)$ , рівень  $L = f(F, P, T)$ , концентрація рідинних середовищ  $Q = f(F, T, L)$ . Так як зміни технологічних параметрів проходять в часі  $t$ , то їх залежності  $T = f(t)$ ,  $L = f(t)$ ,  $P = f(t)$ ,  $F = f(t)$  і  $Q = f(t)$  є перехідними процесами, які характеризуються тими чи іншими динамічними законами і впливають один на інший. У зв'язку з цим виникають похибки контролю, які чинять відповідну дію на продуктивність технологічного об'єкту і якісні показники готової продукції.

**Постановка задачі.** Задачею досліджень є виявлення закономірностей між перехідними функціями технологічного апарату нейтралізації у виробництві аміачної селітри, виходячи з теорії реологічних перетворень. Зміна того чи іншого технологічного параметра проходить внаслідок реологічних перетворень, які відбуваються в технологічному апараті. Температура в апараті нейтралізації є наслідком хімічної реакції, яка протікає між азотною кислотою  $HNO_3$  та газоподібним аміаком  $NH_4$ , внаслідок чого виділяється велика кількість теплової енергії. Таким чином, перенесення

кількості маси  $HNO_3$  і  $NH_4$  до зони реологічного перетворення створює аміачну селітру з контролюючою концентрацією  $Q$  і температурне поле з контролюючою температурою  $T_p$ , які є відповідними стоками. Фізична модель такого хімічного перетворення показана на рис. 1.

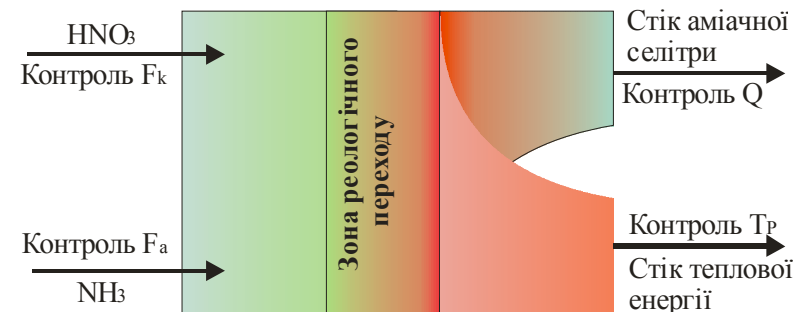


Рис. 1. Фізична модель реологічного перетворення азотної кислоти та аміаку в аміачну селітру

Одночасно перенесення кількості маси цих речовин призводить до створення відповідної кількості теплової енергії, яка в свою чергу є причиною реологічного перетворення кількості маси води в кількість пари (сокової пари), витрата  $F_{II}$  якої є контролюючим параметром. Стоком такого реологічного перетворення є кількість створеної сокової пари з витратою  $F_{II}$  та її температура  $T_{II}$ . Фізична модель такого реологічного перетворення приведена на рис. 2.

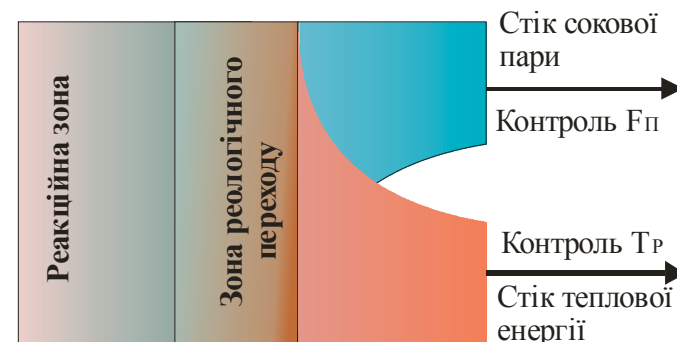


Рис. 2. Фізична модель реологічного перетворення сокової пари в конденсат і теплову енергію

Контролюючими параметрами при такому реологічному перетворенні є витрата сокової пари  $F_{II}$  і її температура  $T_{II}$ . Якщо хімічне перетворення в апараті нейтралізації проходить при деякому розрідженні, то контролюючим параметром стає вакуумний тиск. Як правило, джерелом реологічного перетворення сокової пари у вакуумний тиск є конденсатор, який охолоджується холодоагентом. Стоком такого перетворення є кількість маси конденсату і кількість теплової енергії. Фізична модель реологічного перетворення приведена на рис. 3. Контролюючими параметрами є витрата конденсату  $F_{СК}$  і тиск  $P$  сокової пари.

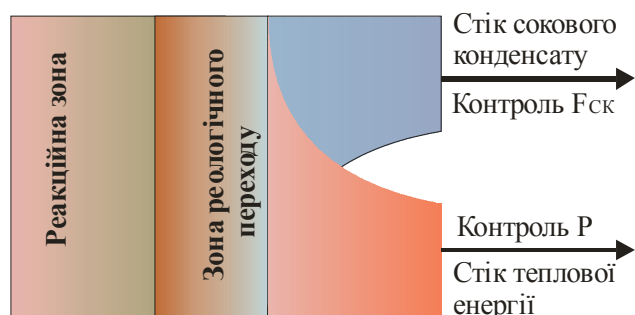


Рис. 3. Фізична модель реологічного перетворення сокової пари в конденсат і механічну енергію

При такому технологічному процесі рівень плаву аміачної селітри теж відноситься до контролюючого параметру, так як він забезпечує загальний матеріальний баланс у технологічному апараті.

**Основна частина.** Реологічні перетворення, які мають місце в апараті нейтралізації, характеризуються стоками кількості маси та енергії. Як правило, стоки описуються нелінійними диференціальними рівняннями [1–3]. Суть проблеми полягає в тому, що реакції супроводжуються не тільки хімічними перетвореннями, але й дифузійними, тепловими та механічними процесами. Як показано в [2], процес перенесення кількості маси речовини (наприклад, концентрації аміачної селітри в її плаві) можна описати наступним рівнянням

$$\frac{\partial Q}{\partial \theta} + \text{div}(Q, v) = \text{div}(D_m, \nabla Q) + \gamma_Q, \quad (1)$$

де  $\theta$  - час перенесення кількості маси реагуючих компонентів (азотної кислоти й аміаку);  $v$  - швидкість цього перенесення;  $D_m$  - коефіцієнт дифузії реагуючих компонентів;  $\nabla$  - оператор Лапласа (набла);  $\gamma_Q$  - функція стоку реагуючих компонентів (стік концентрації аміачної селітри в плаві).

Виходячи з рівняння матеріального балансу, зміну концентрації аміачної селітри в плаві можна описати наступним нелінійним диференціальним рівнянням [1]

$$V \frac{dQ}{dt} + [F_C + V\Omega]Q = F_k Q_k + F_A Q_A + V\Omega, \quad (2)$$

де  $V$  - об'єм реагуючої маси;  $t$  - час стоку концентрації;  $F_C$  - витрата стоку плаву аміачної селітри з концентрацією  $Q$ ;  $\Omega = K_0 \exp(-E / RT_P)$ ;  $K_0$  - коефіцієнт швидкості хімічного перетворення;  $E$  - енергія активації;  $R$  - універсальна газова стала;  $T_P$  - температура реакції, К;  $F_k, Q_k$  - витрата і концентрація азотної кислоти відповідно;  $F_A, Q_A$  - витрата і концентрація аміаку відповідно.

Так як стік концентрації плаву аміачної селітри  $\gamma_Q = dQ/dt$ , то з врахуванням (2) отримуємо

$$\gamma_Q = V \frac{d^2 Q}{dt^2} + [F_C + V\Omega] \frac{dQ}{dt}. \quad (3)$$

Підставивши рівняння (3) в (1) маємо

$$\frac{\partial Q}{\partial \theta} + \text{div}(Q, v) - \text{div}(D_m, \nabla Q) = V \frac{d^2 Q}{dt^2} + (F_C + V\Omega) \frac{dQ}{dt}. \quad (4)$$

Якщо прийняти, що коефіцієнт дифузії мало залежить від масопереносу реагуючих компонентів, то для реакційної зони процес переносу описується наступним рівнянням

$$\frac{\partial Q}{\partial \theta} + v \nabla Q - D_m \nabla^2 Q = V \frac{d^2 Q}{dt^2} + (F_C + V\Omega) \frac{dQ}{dt}. \quad (5)$$

Швидкість  $v$  процесу хімічного (реологічного) перетворення визначається об'ємними витратами реагуючих компонентів – азотної кислоти та аміаку. Тому можна записати наступні рівності:  $v_k = F_k / S_k$  - для лінійної швидкості азотної кислоти і  $v_A = F_A / S_A$  - для лінійної швидкості газоподібного аміаку. Так як між об'ємними витратами  $F_k$  і  $F_A$  повинно зберігатися відповідне стехіометричне співвідношення, то швидкість реологічного перетворення  $v = F_C / S$ , де  $F_C$  - витрата стоку;  $S$  - поверхня стоку. Враховуючи сказане, рівняння (5) приводиться до наступної форми

$$\frac{\partial Q}{\partial \theta} + \frac{F_C}{S} \nabla Q - D_m \nabla^2 Q = V \frac{d^2 Q}{dt^2} + \left( F_C + VK_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_P}\right) \right) \frac{dQ}{dt}. \quad (6)$$

Рівняння (6) запишемо таким чином

$$\frac{\partial Q}{\partial \theta} + \frac{F_C}{S} \nabla Q - D_m \nabla^2 Q = \left( F_C + VK_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_P}\right) \right) \frac{d}{dt} \left[ \tau_P \frac{dQ}{dt} + Q \right], \quad (7)$$

де  $\tau_p = V / [F_C + VK_0 \exp(-E / RT_p)]$  - стала часу реологічного перетворення хімічних речовин.

Так як рівняння (7) описує матеріальний баланс для концентрації аміачної селітри в плаві, то для його забезпечення необхідно вести контроль за наступними технологічними параметрами:  $F_k, F_A, F_C, T_p$ .

Позначивши в рівнянні (7)

$$K(Q) = \frac{\partial Q}{\partial \theta} + \frac{F_C}{S} \nabla Q - D_m \nabla^2 Q, \quad (8)$$

маємо

$$\tau_p \frac{dQ}{dt} + Q = \int_0^{Q_0} \frac{K(Q)}{F_{CM} + \rho_{II}VK_0 \exp(-E / RT_p)} dQ, \quad (9)$$

де  $Q_0$  - максимальне значення концентрації аміачної селітри в плаві при стехіометричному співвідношенні азотної кислоти й аміаку та оптимальній температурі реакції;  $F_{CM} = F_{kM} + F_{AM}$  - масова витрата плаву аміачної селітри;  $F_{kM}, F_{AM}$  - масові витрати азотної кислоти й аміаку відповідно;  $\rho_{II}$  - густина плаву аміачної селітри.

З рівняння (9) видно, що реологічне перетворення при хімічній реакції проходить за аперіодичним законом. Швидкість перехідного процесу, в основному, визначається температурою  $T_p$  реакції, масовими витратами  $F_{kM}, F_{AM}$  і густиною плаву  $\rho_{II}$ . При граничному режимі роботи права частина рівняння (9) повинна дорівнювати  $Q_0$ . Таким чином критичний перехідний процес цього реологічного перетворення описуватиметься наступним рівнянням

$$\tau_p \frac{dQ}{dt} + Q = Q_0. \quad (10)$$

Рішенням рівняння (10) при граничних умовах  $t=0 \quad Q(0)=0$ , а при  $t=\infty \quad Q(\infty)=Q_0$  буде  $Q(t) = Q_0 [1 - \exp(-t / \tau_p)]$  або

$$Q(t) = Q_0 \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{t}{M_{II}} \left[ (F_{kM} + F_{AM}) + M_{II}K_0 \exp \left( - \frac{E}{RT_p} \right) \right] \right] \right\}, \quad (11)$$

де  $M_{II} = V\rho_{II}$ .

Рівняння для швидкості перехідного процесу реологічного перетворення матиме вигляд

$$v_p = \frac{dQ(t)}{dt} = \frac{Q_0}{M_{II}} \left[ (F_{kM} + F_{AM}) + M_{II}K_0 \exp \left( - \frac{E}{RT_p} \right) \right] * \exp \left[ - \frac{t}{M_{II}} \left[ (F_{kM} + F_{AM}) + M_{II}K_0 \exp \left( - \frac{E}{RT_p} \right) \right] \right]. \quad (12)$$

Так як перехідний процес являє собою експоненціальну функцію першого порядку, то характерною для нього є максимальна швидкість  $v_p$  при  $t=0$ . Тоді з (12) маємо

$$v_p^0 = k_1 [(F_{kM} + F_{AM}) + k_2 \exp(-E / RT_p)]. \quad (13)$$

Аналізуючи рівняння (12) і (13) бачимо, що при  $M_{II} = const$  швидкість перехідного процесу визначається такими технологічними параметрами, як масові витрати азотної кислоти  $F_{kM}$ , аміаку  $F_{AM}$  і температура реакції  $T_p$ .

Виконаємо аналіз правої частини рівняння (9). Так як процес створення аміачної селітри проходить шляхом барботування газоподібним аміаком шару азотної кислоти висотою  $L$  то прийемо з деяким наближенням, що реакційний процес виконується за координатою  $x$ . Тоді рівняння (8) спрощується до такого вигляду

$$K(Q) = \frac{\partial Q}{\partial \theta} + \frac{F_C}{S} \frac{dQ}{dx} - D_m \frac{d^2 Q}{dx^2}. \quad (14)$$

Припустимо, що дифузійні процеси незначні, якими можна знехтувати, а розподілення концентрації аміачної селітри за висотою барботування аміаку є лінійним. Тоді рівняння (14) приймає наступну форму

$$K(Q) = \frac{\partial Q}{\partial \theta} + \frac{F_C}{S} \frac{\Delta Q}{L}, \quad (15)$$

де  $\Delta Q = Q_0 - Q$ ;  $Q_0$  - теоретичне значення максимальної концентрації аміачної селітри в плаві;  $Q$  - поточне значення концентрації аміачної селітри;  $L$  - висота реакційної маси в апараті.

Підставивши (15) у (9) і позначивши  $K_C = \tau_p \frac{dQ}{dt} + Q$ , маємо

$$K_C = \int_0^{Q_0} \frac{1}{F_{CM} + \rho_{II}VK_0 \exp(-E / RT_p)} \left[ \frac{\partial Q}{\partial \theta} + \frac{F_C}{V} \Delta Q \right] dQ. \quad (16)$$

У рівнянні (16) позначимо  $\tau_M = V / F_C$ . Тоді отримуємо

$$K_C = \int_0^{Q_0} \frac{F_C \rho_A}{[F_{CM} + \rho_{II}VK_0 \exp(-E / RT_p)]} \left[ \tau_M \frac{\partial Q}{\partial \theta} + \Delta Q \right] dQ. \quad (17)$$

Продиференціювавши рівняння (17) по  $dQ$ , маємо

$$dK_C = \frac{F_C \rho_A}{[F_{CM} + \rho_{II} SLK_0 \exp(-E/RT)]} \left[ \tau_M \frac{\partial Q}{\partial \theta} + \Delta Q \right]. \quad (18)$$

Нехай похідна  $dK_C/dQ$  є лінійною функцією в деякій робочій області. Тоді з (18) отримуємо

$$\tau_M \frac{\partial Q}{\partial \theta} + \Delta Q = \frac{dK_C [F_{CM} + \rho_{II} VK_0 \exp(-E/RT)]}{F_C \rho_A}. \quad (19)$$

Враховуючи, що  $[F_C + VK_0 \exp(-E/RT)] = V/\tau_P$ , а

$dK_C = \tau_P \frac{d^2 Q}{dt^2} + \frac{dQ}{dt}$ , рівняння (19) приймає наступну форму

$$\tau_M \frac{\partial Q}{\partial \theta} + (Q_0 - Q) = \frac{V}{\tau_P F_C \rho_A} \left( \tau_P \frac{d^2 Q}{dt^2} + \frac{dQ}{dt} \right). \quad (20)$$

Якщо прийняти до уваги, що час перенесення маси реагуючих речовин співпадає з часом реологічного перетворення, то можна вважати, що  $\frac{\partial Q}{\partial \theta} \approx \frac{dQ}{dt}$ . Позначимо  $\tau = \frac{V}{F_C}$  - деяка стала часу. Тоді рівняння (20) приймає таку форму

$$\tau_P \tau \frac{d^2 Q}{dt^2} + \left[ 1 + \frac{\tau_P \tau_M}{\tau} \right] \frac{dQ}{dt} + Q = Q_0. \quad (21)$$

Позначимо:

$$\tau_2^2 = \tau_P \tau = \frac{V^2}{F_C [F_C + VK_0 \exp(-E/RT)]}; \quad (22)$$

$$\tau_1 = 1 + \frac{\tau_P \tau_M}{\tau} = 1 + \frac{V}{[F_C + VK_0 \exp(-E/RT)]}. \quad (23)$$

З врахуванням рівнянь (22) і (23) отримуємо диференціальне рівняння другого порядку, яке описує процес масопереносу речовин і хімічного перетворення в наступному вигляді

$$\tau_2^2 \frac{d^2 Q}{dt^2} + \tau_1 \frac{dQ}{dt} + Q = Q_0. \quad (24)$$

Стали часу  $\tau_1$  і  $\tau_2$  визначають характер процесу нейтралізації азотної кислоти аміаком і є функціями таких контролюючих технологічних параметрів як об'ємна витрата стоку  $F_C$ , об'єм реагуючої маси в апараті  $V$  і температури реакції  $T_P$ . Для того, щоби технологічний процес нейтралізації проходив в оптимальному режимі, при якому вихід плаву аміачної селітри був би максимальним з концентрацією близькою до  $Q_0$ , достатньо стабілізувати й вести контроль за сталими часу  $\tau_1$  і  $\tau_2$ , які є

взаємопов'язаними. Якщо ведеться контроль за об'ємними витратами, то рівняння сумарного стоку аміачної селітри запишеться в наступній формі  $F_C = \rho_C (F_{km}/\rho_k + F_{Am}/\rho_A)$ , де  $\rho_C, \rho_k, \rho_{Am}$  - густина плаву аміачної селітри, азотної кислоти і аміаку відповідно;  $F_{km}, F_{Am}$  - об'ємні витрати азотної кислоти й аміаку відповідно. Тоді стали часу дорівнюватимуть:

$$\tau_1 = 1 + \frac{LS_P}{[\rho_C (F_{km}/\rho_k + F_{Am}/\rho_A) + LS_P K_0 \exp(-E/RT)]}; \quad (25)$$

$$\tau_2^2 = \frac{L^2 S_P^2}{[\rho_C (F_{km}/\rho_k + F_{Am}/\rho_A)]^2 \left[ 1 + \frac{LS_P K_0 \exp(-E/RT)}{\rho_C (F_{km}/\rho_k + F_{Am}/\rho_A)} \right]}. \quad (26)$$

де  $S_P$  - реакційна поверхня.

Рівняння (25) і (26) дозволяють визначити вплив того чи іншого контролюючого технологічного параметра на динамічний процес отримання аміачної селітри, а також вибрати такі значення цих параметрів, котрі б забезпечували його оптимальний режим роботи.

**Висновки.** Теоретичні дослідження показали, що процеси, які проходять при нейтралізації азотної кислоти аміаком, терплять реологічні перетворення. Вперше показано вплив масопереносу реагуючих речовин на їх хімічне перетворення. Розроблені фізичні моделі технологічного контролю і приведено їх аналітичне описання. Показано, що процес нейтралізації повністю визначається сталими часу, які є функціями контролюючих технологічних параметрів.

**Список літератури:** 1. Стенцель Й.І. Математичне моделювання технологічних об'єктів керування: Навч. Посібник. - К.: ІСДО, 1993. - 328 с. 2. 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. 3. Таганов И.Н. Моделирование процессов массо- и энергопереноса. - Л.: Химия, 1979. - 203 с.