МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ

БЕККЕР В. Ф.

Березниковский филиал Пермского национального исследовательского политехнического университета, 618404, Пермский край, г. Березники, ул. Тельмана, 7

АННОТАЦИЯ. Построена математическая модель динамики системы управления производством хлорида кальция. Описан технологический процесс. Построена схема связей материальных потоков. С ее использованием определены регулируемые параметры и управляемые факторы модели. Показано, что для определения кислотности на выходе системы достаточно знать соотношение концентраций расходов на входе. Модель реализована в среде MatLAB. Проверка достоверности модели показала ее способность адекватно отображать переходные процессы в системе продолжительностью 12-15 часов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: хлорид кальция, производство, моделирование, управление, переходный процесс, MatLAB.

ВВЕДЕНИЕ

Задачей данного исследования является изучение динамики системы управления технологическим процессом получения хлорида кальция. В качестве основного метода исследования выбран метод математического моделирования, предполагающий изучение объекта путем построения и исследования его модели. Формализованная на том или ином языке модель отражает определенные свойства реальных процессов.

Объектом управления является последовательный каскад реакторов-нейтрализаторов в технологической схеме процесса нейтрализации хлорида кальция жидкого (рис. 1).

ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Хлорид кальция кислый через сливные штуцера растворителя известняка самотеком поступает в реактор-нейтрализатор 1.

Рис. 1. Схема процесса нейтрализации хлорида кальция

Известковое молоко из емкости известняка центробежным насосом подается в реактор-нейтрализатор 1 для нейтрализации в нем хлорида кальция кислого и доведения водородного показателя раствора до $pH = 7 \dots 9$. При нейтрализации хлорида кальция кислого известковым молоком происходит реакция нейтрализации избыточной соляной кислоты по реакции:

Нейтрализованный хлорид кальция с кислотностью $pH = 7,5 \dots 8$ из реактора-нейтрализатора 1 откачивается насосом в емкости-хранилища для отстаивания.

Составлена схема связей параметров материальных потоков на входе и выходе производства (рис. 2).

$pH_{Ca(OH)_2}$ – водородный показатель pH известкового молока, ед.; pH_{HCl} – водородный показатель pH хлорида кальция кислого, ед.; pH_{CaCl_2} – водородный показатель pH хлорида кальция жидкого, ед.;
 $Q_{Ca(OH)_2}$ – расход известкового молока, м³/с; Q_{CaCl_2} – расход хлорида кальция кислого, м³/с

Рис. 2. Схема связей параметров материальных потоков

Регулируемым параметром, как следует из рис. 2, является pH хлорида кальция – продукта, отгружаемого потребителям. В таблице приведены исходные данные по основному технологическому потоку.

Таблица

Исходные данные

Значение водородного показателя pH	Описание
$pH_{Ca(OH)_2} = 12$	pH известкового молока
$pH_{HCl} = 3,3$	pH хлорида кальция кислого
$Q_{CaCl_2} = 0,0041 \text{ м}^3/\text{с} = 14,76 \text{ м}^3/\text{ч}$	расход хлорида кальция кислого

Значение pH раствора определяется соотношением свободных ионов H^+ и OH^- . Ионы Ca^{2+} и Cl^- считаем полностью диссоциированными, поэтому накопление их в реакторе будет протекать независимо друг от друга и определяться только потоками втекающих кислоты и основания, и их концентрациями.

$$\begin{aligned} \frac{dn_{Cl}}{dt} &= n_{Cl}^+ - n_{Cl}^-; \\ \frac{d(V \cdot C_{Cl})}{dt} &= Q_{Cl}^+ \cdot C_{Cl}^+ - Q_{Cl}^- \cdot C_{Cl}^-, \end{aligned} \quad (1)$$

где n_{Cl} – число ионов хлора в реакторе; n^+ – число втекающих ионов хлора; n^- – число вытекающих ионов хлора; Q^+ – объем входящего потока; Q^- – объем исходящего потока;

$$Q^+ = Q^- = Q.$$

Получаем уравнение реактора в дифференциальной форме:

$$\frac{dC_{Cl}}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (C_{Cl}^+ - C_{Cl}), \quad (2)$$

где $Q_{Cl}^+ \cdot C_{Cl}^+ - Q_{Cl}^- \cdot C_{Cl}^-$ $C_{Cl}^+ C_{Cl}^+ C_{Cl}^+$ – концентрация входящего потока; C_{Cl} – концентрация в реакторе.

Проинтегрировав полученное уравнение, получим уравнение реактора в интегральной форме:

$$C_{Cl} = \int_0^t \frac{Q \cdot (C_{Cl}^+ - C_{Cl})}{V} \cdot dt. \quad (3)$$

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ

Моделирование процесса нейтрализации хлорида кальция кислого выполнено в интегрированном пакете «MatLAB», с использованием положительного опыта моделирования сложных технологических объектов, например, изотермического реактора с обратимой экзотермической реакцией [1].

По полученным уравнениям составим схему реактора (рис. 3).

Рис. 3. Схема реактора

Аналогично получаем уравнение в дифференциальной форме для Ca^{2+} :

$$\frac{dC_{Ca}}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (C_{Ca}^{2+} - C_{Ca}), \quad (4)$$

Проинтегрировав полученное уравнение, получим уравнение реактора в интегральной форме:

$$C_{Ca} = \int_0^t \frac{Q \cdot (C_{Ca}^{2+} - C_{Ca})}{V} \cdot dt. \quad (5)$$

По полученным уравнениям составим блок подпрограммы реактора (рис. 4).

Рис. 4. Блок реактора

Составим уравнения для преобразования значения pH кислоты в значение концентрации:

$$\begin{cases} pH_{HCl} = -\lg C_{\Sigma H^+} = -\lg(C_{H_{HCl}^+} + C_{H_{H_2O}^+}) \\ pOH_{HCl} = -\lg C_{OH^-} \\ pH_{HCl} + pOH_{HCl} = 14 = K_w \\ C_{H_{H_2O}^+} = C_{OH_{H_2O}^-} \end{cases} \quad (6)$$

$$C_{\text{Cl}^-} = C_{\text{HCl}} = (C_{\text{HCl}}^+ + C_{\text{H}_2\text{O}}^+) - C_{\text{OH}_{\text{H}_2\text{O}}}^- = 10^{-pH_{\text{HCl}}} - 10^{-(K_w - pH_{\text{HCl}})}. \quad (7)$$

По полученным уравнениям составим блок подпрограммы преобразования значения pH (HCl) в концентрацию HCl (рис. 5).

Рис. 5. Блок преобразования pH (HCl) в концентрацию (HCl)

Аналогично составляем уравнение для определения концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

$$2 \cdot C_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{OH}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^-} = (C_{\text{OH}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^-} + C_{\text{OH}_{\text{H}_2\text{O}}}^-) - C_{\text{H}_2\text{O}}^+.$$

Подставляя выражения для концентраций, полученные по аналогии с (7)

$$2 \cdot C_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-(K_w - pH_{\text{Ca}(\text{OH})_2})} - 10^{-pH_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}. \quad (8)$$

По полученным уравнениям составим блок подпрограммы преобразования значения pH в концентрации (рис. 6) [2].

Рис. 6. Блок преобразования значения pH в значение концентрации

Подача известкового молока для процесса нейтрализации производится с помощью регулирующего клапана в трубопровод подачи хлорида кальция кислого. Составим уравнения описывающие процесс смешения, происходящий в трубопроводе до нейтрализатора:

$$C_{\text{Cl}_{\text{mix}}} = \frac{n_{\text{Cl}}}{V} = \frac{n_{\text{Cl}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} = C_{\text{Cl}} \cdot \frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}, \quad (9)$$

$$2 \cdot C_{\text{Ca}^{2+}_{\text{mix}}} = 2 \cdot C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \frac{V_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}. \quad (10)$$

По полученным уравнениям составим блок подпрограммы процесса смешения растворов в трубопроводе (рис. 7) [3].

Определение значения pH раствора по известным концентрациям в смешанном растворе.

Так как значение pH определяется концентрацией только свободных ионов [4], то принимая $K_w = \text{const}$, можно составить уравнение:

$$pH_{\text{mix}} + pOH_{\text{mix}} = K_w. \quad (11)$$

Количество свободных ионов H^+ (OH^-), обусловленное разностью числа ионов Ca^{2+} и Cl^- , обозначено через n_d , а число диссоциированных молекул воды через x .

Рис. 7. Блок смешения растворов в трубопроводе

При условии $n_{Cl^-} > 2 \cdot n_{Ca^{2+}}$, получено уравнение:

$$-\lg \frac{n_d + x}{V} - \lg \frac{x}{V} = K_w. \quad (12)$$

Выполнено его преобразование

$$\begin{aligned} \lg \frac{(n_d + x) \cdot x}{V^2} &= -K_w, \\ x^2 + n_d \cdot x - V^2 \cdot 10^{-K_w} &, \\ D = n_d^2 + 4 \cdot V^2 \cdot 10^{-K_w} &> 0, \end{aligned} \quad (13)$$

$$x = \frac{-n_d \pm \sqrt{n_d^2 + 4 \cdot V^2 \cdot 10^{-K_w}}}{2} = \frac{1}{2} \left(-n_d + \sqrt{n_d^2 + 4 \cdot V^2 \cdot 10^{-K_w}} \right).$$

Учитывая условие $n_{Cl^-} > 2 \cdot n_{Ca^{2+}}$,

$$n_d = n_{Cl^-} - 2 \cdot n_{Ca^{2+}} = V \cdot C_{Cl^-} - V \cdot C_{Ca^{2+}} = V \cdot (C_{Cl^-} - 2 \cdot C_{Ca^{2+}}) = V \cdot \Delta C, \quad (14)$$

получим уравнение

$$\begin{aligned} pH_{\text{mix}} &= -\lg \frac{n_d + x}{V} = -\lg \frac{1}{V} \cdot \left[V \cdot \Delta C + \frac{1}{2} \cdot \left(-V \cdot \Delta C + \sqrt{V^2 \cdot \Delta C^2 + 4 \cdot V^2 \cdot 10^{-K_w}} \right) \right] = \\ &= -\lg \frac{1}{2} \cdot \left(\Delta C + \sqrt{\Delta C^2 + 4 \cdot 10^{-K_w}} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

При условии $n_{Cl^-} < 2 \cdot n_{Ca^{2+}}$, $n_d = -V \cdot \Delta C$ получено уравнение:

$$\begin{aligned} pH_{\text{mix}} &= -\lg \frac{x}{V} = -\lg \left[\frac{1}{V} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(-(V \cdot \Delta C) + \sqrt{(-V \cdot \Delta C)^2 + 4 \cdot V^2 \cdot 10^{-K_w}} \right) \right] = \\ &= -\lg \frac{1}{2} \cdot \left(\Delta C + \sqrt{\Delta C^2 + 4 \cdot 10^{-K_w}} \right). \end{aligned} \quad (16)$$

С помощью полученной формулы для определения pH достаточно иметь только разность концентраций, не учитывая знак этой разницы, следовательно, возможно использование этой формулы во всём диапазоне изменения pH : как для кислой зоны кривой титрования, так и для щелочной, а также для нейтрального раствора.

На основании полученных уравнений составлен блок подпрограммы для определения значения pH по известным концентрациям (рис. 8) [2].

Рис. 8. Блок определения значения pH по известным концентрациям

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные блоки объединены в общую модель в программе *Simulink* (рис. 9) по аналогии с [5].

Рис. 9. Модель процесса нейтрализации

На рис. 10 приведена полученная на модели динамика стабилизации регулируемой величины во времени на выходе каждого из трех последовательно включенных реакторо-нейтрализаторов.

Рис. 10. Графики выходной величины

На рис. 11 приведены результаты двухпозиционного регулирования уровня в основном – первом реакторе-нейтрализаторе.

Рис. 11. График уровня

ВЫВОДЫ

Полученные результаты показывают, что модель репрезентативна и вполне адекватно представляет достаточно сложный технологический процесс в достаточно широком временном диапазоне порядка 12... 15 часов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беккер В. Ф., Камаев Д. С. Управление стационарными режимами изотермического реактора с обратимой экзотермической реакцией // Промышленные АСУ и контроллеры. 2013. № 1. С. 19-25.
2. Беккер В.Ф., Камаев Д.С. Измерение и регулирование кислотности среды в процессе промышленной нейтрализации // Промышленные АСУ и контроллеры. 2013. №6. С. 27-34.
3. Затонский А. В. Программные средства глобальной оптимизации систем автоматического регулирования. М.: РИОР : ИНФРА-М, 2013. 136 с.

4. Кири́н Ю. П., Затонский А. В., Беккер В. Ф. Построение моделей динамики сложных технологических объектов в позиционных системах управления // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2009. № 3(27). С. 25-28.

5. Затонский А. В. Моделирование технологического участка обогатительной фабрики в пакете MatLAB // Обогащение руд. 2014. № 4(352). С. 49-54.

MODELING TECHNOLOGY FOR CALCIUM CHLORIDE PRODUCTION

Bekker V. F.

Berezniki Branch of Perm National Research Polytechnic University, Berezniki, Perm region, Russia

SUMMARY. The dynamics of a control system for technology processes of calcium chloride production is studied. A method of mathematical modeling was chosen as a basic method of the research. The technological process is described. A scheme of relations of parameters of material flows is built. The neutralization process is carried out in three successive neutralizing reactors. The indicator of acidity of milk of lime at the entrance and the cost of milk of lime and calcium chloride are the parameters of the model. The acidity index of hydrochloric acid is a disturbing effect. The adjustable parameters and controlled factors of the model are determined basing on the scheme. Ions Ca^{2+} and Cl^- are considered fully dissociated. The reactor equation is obtained under these conditions in integral form. The model is implemented in MatLAB software. Schemes of the reactor, its subroutine blocks for converting the values of acidity to concentration and vice versa, are made separately with the points of connection with the leader model. Blocks of subroutines of the processes of mixing and determination of acidity for individual concentrations allow obtaining the result at the output of the system in the whole range of possible changes of the parameters. It is shown that to determine the acidity at the output of the system, it is enough to know the ratio of the concentrations of input flows. The resulting blocks are combined into a common model in Simulink environment. The dynamics of stabilization of the controlled variable over time at the output of each of the three successively included neutralizing reactors shows that the model is representative and quite adequately represents a complex technological process in a fairly wide time range of about 12 ... 15 hours. Transients in the system of two-position control are also adequate to the original object. Thus, it is proved that the model can be used to study the properties of the control object and the synthesis of control systems.

KEYWORDS: calcium chloride, production, modeling, control, transient processes, MatLAB.

REFERENCES

1. Bekker V. F., Kamaev D. S. Upravlenie statsionarnymi rezhimami izotermicheskogo reaktora s obratimoy ekzotermicheskoy reaktsiei [Management Stationary Mode Isothermal Reactor with Reversible Exothermic Reaction]. *Promyshlennyye ASU i kontrolyery* [Industrial Automatic Control Systems and Controllers], 2013, no. 1, pp. 19-25.

2. Bekker V. F., Kamaev D. S. Izmerenie i regulirovanie kislotnosti sredy v protsesse promyshlennoy neytralizatsii [Measurement and Control of the Medium Acidity in Industrial Neutralization]. *Promyshlennyye ASU i kontrolyery* [Industrial Automatic Control Systems and Controllers], 2013, no. 6, pp. 27-34.

3. Zatonskiy A. V. *Programmnye sredstva global'noy optimizatsii sistem avtomaticheskogo regulirovaniya*. [Software of global optimization of systems of automatic control: monograph]. Moscow: RIOR : INFRA-M Publ., 2013. 136 p.

4. Kirin Yu. P., Zatonskiy A. V., Bekker V. F. Postroenie modeley dinamiki slozhnykh tekhnologicheskikh ob"ektov v pozitsionnykh sistemakh upravleniya [The dynamic model of complex technology objects building to the position control system]. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University], 2009, no. 3(27), pp. 25-28.

5. Zatonskiy A. V. Modelirovanie tekhnologicheskogo uchastka obogatitel'noy fabрики v pakete MatLAB [Concentrating plant processing section modeling in MatLAB package]. *Obogashchenie rud* [Ore dressing], 2014, no. 4(352), pp. 49-54.

Беккер Вячеслав Филиппович, кандидат технических наук, профессор, профессор кафедры автоматизации технологических процессов, Березниковский филиал ПНИТУ, тел 8(3424)269090, e-mail: bekker@bf.pstu.ru