

Таким чином, авторами було доведена ефективність використання системної динаміки для моделювання сталого розвитку областей України.

Проведення таких досліджень надасть можливість прийняти ефективні рішення на рівні регіонів, що мають забезпечити прийнятний рівень їх сталого розвитку.

Література

1. AGENDA 21. United Nations Conference on Environment & Development.

2. Rio de Janeiro, Brazil, 3 to 14 June 1992. - 351p.
3. Форрестер Дж. Мировая динамика // М., Наука. - 1978. - 342 с.
4. Лычкина Н.Н. Компьютерное моделирование социально-экономического развития регионов в системах поддержки принятия решений/ III Международная конференция «Идентификация систем и задачи управления» SICPRO'04. - М., 2004.
5. Путилов В.А., Горохов А.В. Системная динамика регионального развития. //Мурманск, НИЦ «Пазори» - 2002. - 306 с.

УДК 661.321

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АБСОРБЦИИ АММИАКА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

В. Ф. Райко

Кандидат технических наук, доцент, профессор
Кафедра охраны труда и окружающей среды*
Контактный тел.: (0572) 62-00-16
E-mail raiko@bk.ru

М. А. Цейтлин

Доктор технических наук, профессор
Кафедра химической техники и промышленной
экологии*
Контактный тел.: (057) 706-17-00, 067-706-71-82
E-mail mzeit@mail.ru

*Национальный технический университет «Харьковский
политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

Отримано математичний опис процесів абсорбції аміаку й діоксиду вуглецю водним розчином. Його аналіз, а також врахування асоціації CO₂, NH₃ і H₂O у газовій фазі дозволили що пояснити протиріччя у відомих експериментальних даних

Ключові слова: багатоконпонентна абсорбція, математичне моделювання

Получено математическое описание процессов абсорбции аммиака и диоксида углерода водным раствором. Его анализ, а также учет ассоциации CO₂, NH₃ и H₂O в газовой фазе позволили объяснить противоречия в известных экспериментальных данных

Ключевые слова: многокомпонентная абсорбция, математическое моделирование

Mathematical description of ammonia and carbon dioxide absorption by water solution has been obtained. The analysis of this description and taking into account the association of CO₂, NH₃ and H₂O in the gas phase makes it possible to explain contradictions in the known experimental data

Keywords: multicomponent absorption, mathematical modeling

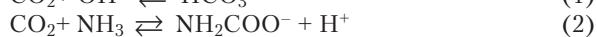
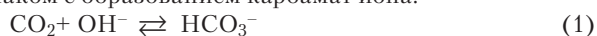
1. Введение

Абсорбция аммиака и диоксида углерода – процесс широко распространенный в химической промышленности. Однако наибольший интерес его изучение представляет для производства соды, где он является основным и протекает на всех стадиях тех-

нологического процесса. Характерной особенностью рассматриваемого процесса, создающей сложность его теоретического анализа, является то, что и оба абсорбируемых компонента и абсорбент – вода – летучи, присутствуют, как в газовой, так и в жидкой фазе и вступают в химическое взаимодействие в обеих фазах.

2. Химизм и кинетика процесса

Наиболее изучен химизм взаимодействия аммиака и диоксида углерода в жидкости. Взгляды на него, которые сейчас можно считать общепринятыми, сформулированы в начале XX века в работах С. Фаурхольта [1] и применительно к производству соды развиты Орловым [2]. Согласно этим взглядам, диоксид углерода, растворяясь в водном растворе аммиака, реагирует с ионом гидроксила, а также с негидратированным аммиаком с образованием карбамат иона:



Карбамат ион в соответствующих условиях (при относительно низких рН) гидролизует по реакции:



Считают [1, 2], что реакция (2) протекает быстрее, чем (1), поэтому реакция (2) определяет скорость абсорбции диоксида углерода. Исследованиями И.Р. Шокина [3] показано также, что при отношении мольных концентраций эквивалентов диоксида углерода и аммиака не превышающей 40 %, равновесие реакции полностью смещено влево и весь диоксид углерода находится в растворе в виде карбамата аммония.

Основываясь на описанном выше химизме абсорбции диоксида углерода и различных моделях массопередачи теоретическим и экспериментальным путем, были получены кинетические уравнения расматриваемого процесса. Исследователи сходятся в том, что присутствие аммиака в растворе ускоряет карбонизацию, однако, есть различия во взглядах на степень влияния концентрации аммиака на скорость абсорбции CO_2 . Например, в работах [4, 6] показано, что коэффициент абсорбции диоксида углерода пропорционален квадратному корню из величины концентрации аммиака. В то же время в [3] отмечается, что этот коэффициент пропорционален концентрации аммиака в первой степени.

Анализируя кинетику абсорбции диоксида углерода аммонизированным рассолом, следует отметить работу [5]. Это единственная из найденных нами, где механизм процесса представлен иначе, чем в описанных выше исследованиях. Автором сделано предположение, что реакция диоксида углерода с аммиаком протекает не в жидкой, а в газовой фазе и жидкостью улавливается уже готовая углеаммонийная соль. Ассоциация аммиака, диоксида углерода и паров воды в газе известна и служит причиной образования отложений в газоходах. Если этот механизм правилен, то скорость абсорбции диоксида углерода должна зависеть от концентрации продукта ассоциации, а последняя – от концентраций свободного аммиака и CO_2 в газе, и для условий стадии абсорбции не зависеть от концентрации аммиака в жидкости. Таким образом, вопрос о механизме и степени влияния аммиака на скорость карбонизации нельзя считать окончательно выясненным.

Что касается влияния движущей силы на коэффициент массопередачи, то относительно абсорбции аммиака общепризнанным считается отсутствие такового. В отношении абсорбции диоксида углерода мнения расходятся. Большинство исследователей считают, что существует прямая пропорциональность между скоростью абсорбции и движущей силой. Исключение

составляют уже цитированная книга [5] и работа [7], в которых найдено, что скорость абсорбции пропорциональна корню квадратному из движущей силы. Теоретические положения книги [5] неоднократно справедливо критиковались (см., например, [6]), а вот отнести экспериментальный результат работы [7] на счет ошибки трудно, так как опыты выполнялись достаточно тщательно и результат воспроизводился.

Таким образом, несмотря на значительное количество публикаций, посвященных абсорбции аммиака и диоксида углерода, можно сказать, что механизм этого процесса до конца не выяснен, а результаты исследований противоречивы. Настоящая работа была выполнена с целью обобщить имеющиеся данные и, по возможности, объяснить найденные противоречия в известных экспериментальных результатах.

3. Теоретический анализ одновременной абсорбции аммиака и диоксида углерода

Указанный в подзаголовке анализ можно выполнить на основе решения дифференциальных уравнений переноса NH_3 и CO_2 из газа в жидкость:

$$\begin{aligned} D_k \frac{d^2 C_k}{dy^2} &= K_{\text{нк}} \cdot C_a \left[C_k - \left(\frac{C_{a,\text{ж}}}{C_a} \right)^2 \cdot C_{k,\text{ж}} \right] \\ D_a \frac{d^2 C_a}{dy^2} &= 2K_{\text{нк}} \cdot C_a \left[C_k - \left(\frac{C_{a,\text{ж}}}{C_a} \right)^2 \cdot C_{k,\text{ж}} \right] + K_{\text{па}} (C_a - C_{a,\text{ж}}) \end{aligned} \quad (4)$$

Граничные условия:

$$\begin{aligned} y=0 \quad C_k &= C_{k,\text{п}} \quad C_a = C_{a,\text{п}} \\ y=\delta \quad C_k &= C_{k,\text{ж}} \quad C_a = C_{a,\text{ж}} \end{aligned}, \quad (5)$$

где D_k , D_a – коэффициенты диффузии диоксида углерода и аммиака в жидкости соответственно; C_k , C_a – концентрации негидратированных диоксида углерода и аммиака, соответственно; $K_{\text{нк}}$, $K_{\text{па}}$ – константы скоростей прямой реакции (2) и реакции образования недиссоциированного NH_4OH из ионов, соответственно; y – расстояние, направленное от поверхности раздела фаз в глубь жидкости; индексы п, ж – на поверхности раздела фаз и в основной массе жидкости соответственно; индексы а, к – аммиак и диоксид углерода, соответственно.

Коэффициенты диффузии аммиака и диоксида углерода мало отличаются (при 25°C $D_a = 1,84 \cdot 10^{-9}$, а $D_k = 1,62 \cdot 10^{-9}$ м²/с), поэтому будем считать их одинаковыми и обозначать D . Дальнейший анализ системы уравнений удобно выполнять, заменив переменные на безразмерные:

$$A = C_k / C_{k,\text{п}}; \quad B = C_a / C_{a,\text{п}}; \quad Y = y \sqrt{K_{\text{нк}} C_{a,\text{п}} / D} \quad (6)$$

а коэффициенты – объединив в комплексы:

$$\begin{aligned} d &= 2C_{k,\text{п}} / C_{a,\text{п}}; \quad f = K_{\text{па}} / K_{\text{нк}} C_{a,\text{п}}; \\ A_{\text{ж}} &= C_{k,\text{ж}} / C_{k,\text{п}}; \quad B_{\text{ж}} = C_{a,\text{ж}} / C_{a,\text{п}} \end{aligned}; \quad (7)$$

При этом система уравнений преобразуется к виду:

$$\frac{d^2A}{dY^2} = B \left[A - \left(\frac{B_{ж}}{B} \right)^2 A_{ж} \right] \quad (8)$$

$$\frac{d^2B}{dY^2} = d \frac{d^2A}{dY^2} + f(B - B_{ж})$$

с граничными условиями:

$$A = 1 \quad B = 1 \quad Y = 0$$

$$A = A_{ж} \quad B = B_{ж} \quad Y = \sqrt{DC_{a,n} K_{nk} / k_{ж,o}} = \Delta \quad (9)$$

где в соответствии с пленочной теорией $k_{ж,o} = D / \delta$.

Система уравнений (8) нелинейна и не имеет общего аналитического решения. Для упрощения задачи ограничимся условиями в аппаратах содового производства. Можно показать, что в этих условиях

$$d \ll f \quad (10)$$

Это позволяет пренебречь членом $d(d^2A / dY^2)$ во втором уравнении системы (8), и тогда последнее можно решать независимо от первого. Возможность такого упрощения означает, что расход аммиака на реакцию (2) значительно меньше, чем на реакцию образования NH_4OH и профиль концентраций аммиака в диффузионной пленке пренебрежимо мало зависит от профиля концентраций диоксида углерода.

В условиях, существующих в аппаратах содового производства также $\Delta \sqrt{f} \gg 1$. Принимая это во внимание, решение второго уравнения системы (8) будет иметь вид:

$$B = B_{ж} + (1 - B_{ж}) e^{-Y \sqrt{f}} \quad (11)$$

а скорость массоотдачи аммиака в жидкости

$$r_a - D_a \left(\frac{dC_a}{dy} \right)_{y=0} = C_{a,n} k_{ж,o} \Delta \sqrt{f} (1 - B_{ж}) = C_{a,n} \sqrt{DK_{na}} (1 - B_{ж}) \quad (12)$$

Из уравнения (12) видно, что коэффициент массоотдачи аммиака в жидкости $k_{a,ж} = \sqrt{D_a K_{na}}$, а коэффициент ускорения абсорбции $E = \frac{k_{a,ж}}{k_{ж,o}} = \Delta \sqrt{f}$. Как уже отмечалось, в аппаратах абсорбции $\Delta \sqrt{f} \gg 1$ и, следовательно, $k_{a,ж} \gg k_{ж,o}$. То есть, скорость химического связывания аммиака в пленке значительно превосходит скорость его диффузии сквозь пленку в основную массу жидкости. Реакция растворенного газа проходит в пленке, а в массу жидкости он попадает уже в равновесии с последней.

Перейдем к решению первого уравнения системы (8). Это уравнение является неоднородным дифференциальным уравнением второго порядка с переменными коэффициентами и не решается в квадратурах. Приближенное решение можно получить, если профиль концентраций аммиака в диффузионной пленке, описываемый уравнением (11), аппроксимировать следующей ступенчатой функцией:

$$\text{при } u \text{ в интервале от } 0 \text{ до } S - B = 0,$$

$$\text{а при } S < u < \Delta \quad B = B_{ж} \quad (13)$$

Такая аппроксимация незначительно искажает результат, так как при абсорбции аммиака сопротивление сосредоточено в газовой фазе и, вследствие этого, концентрации аммиака на поверхности раздела фаз и в основной массе жидкости мало отличаются.

Для расчета значений S методом наименьших квадратов получена следующая формула:

$$S = \frac{\ln 2}{\sqrt{f}} \quad (14)$$

Интерес представляет решение первого уравнения системы (8) для двух предельных случаев: первый, когда S стремится к Δ , и второй, когда S стремится к нулю.

Первый случай соответствует настолько высокой интенсивности абсорбции аммиака, что скорость его гидратации в пленке оказывается сопоставимой со скоростью диффузии в основную массу жидкости и концентрация аммиака в диффузионной пленке на значительной глубине близка концентрации этого компонента на поверхности раздела фаз. В этом случае для скорости абсорбции диоксида углерода получено следующее решение:

$$r_k = k_{ж,o} C_{k,n} \Delta (1 - A_{ж} B_{ж}^2) = C_{k,n} \sqrt{DC_{a,n} K_{nk}} (1 - A_{ж} B_{ж}^2) \quad (15)$$

Как видно из уравнения (15), абсорбция аммиака, протекающая параллельно с абсорбцией диоксида углерода, должна ускорять последний процесс, так как при этом движущая сила абсорбции CO_2 (сомножитель $1 - A_{ж} B_{ж}^2$ в уравнении (15)) тем больше, чем меньше $B_{ж}$. Интересно, что, как показывает анализ уравнения (15), десорбция аммиака может приводить к десорбции диоксида углерода даже тогда, когда его концентрация в основной массе жидкости ниже, чем на поверхности раздела фаз. При десорбции аммиака $B_{ж} > 1$, причем при $B_{ж} > 1 / \sqrt{A_{ж}}$ движущая сила абсорбции CO_2 становится отрицательной величиной, что соответствует десорбции этого газа. Описанная ситуация практически может возникнуть тогда, когда в результате десорбции аммиака пленка вблизи поверхности раздела фаз обдняется аммиаком настолько, что в результате смещения равновесия реакции (2) влево диоксид углерода начинает выделяться в газовую фазу.

Второй предельный случай (S стремится к нулю) соответствует ситуации, когда скорость гидратации аммиака значительно превышает скорость его диффузии в неизменном виде сквозь пленку в основную массу жидкости. Для скорости абсорбции диоксида углерода при этом можно получить следующее решение:

$$r_k = k_{ж,o} \Delta C_{k,n} \sqrt{B_{ж}} (1 - A_{ж}) = C_{k,n} \sqrt{DC_{a,ж} K_{nk}} (1 - A_{ж}) \quad (16)$$

Как видно из формулы (16), рост концентрации аммиака в основной массе жидкости $C_{a,ж}$ при прочих равных условиях приводит к росту скорости абсорбции диоксида углерода.

В аппаратах содового производства ситуация очень близка ко второму случаю, когда S стремится к нулю. Поэтому следует ожидать, что уравнение (16) будет удовлетворительно описывать экспериментальные данные по кинетике абсорбции диоксида углерода.

В качестве примера использования выполненного выше анализа для теоретического исследования процесса одновременной абсорбции аммиака и диоксида углерода рассмотрим графики (рис. 1) зависимости отношения скоростей абсорбции аммиака и диоксида углерода от равновесного давления аммиака над абсорбентом. Графики построены для случая абсорбции NH_3 и CO_2 из газа дистилляции содового производства при постоянном парциальном давлении аммиака в газе 62 кПа.

Как видно из рис. 1, селективность абсорбции аммиака (отношение r_a/r_k) растет с уменьшением температуры. На зависимости селективности от равновесного давления аммиака имеется максимум вблизи

равновесия (на графике увеличение p_a^* характеризует приближение к равновесию, которое наступает при $p_a^* = 62$ кПа). График позволяет объяснить найденное экспериментально увеличение селективности по аммиаку при интенсификации охлаждения рассола в абсорбере. Процесс при этом протекает правее максимума. Интенсификация охлаждения приводит к снижению p_a^* , а это, как видно из графика, ведет к росту селективности по аммиаку.

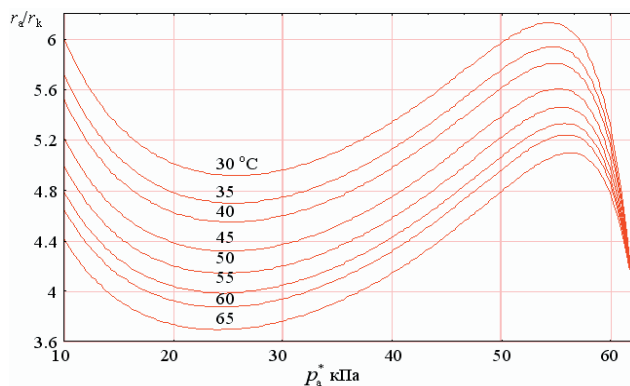


Рис. 1. Зависимость отношения скоростей абсорбции аммиака и диоксида углерода от равновесного давления аммиака при различных температурах

Следует отметить, что приведенный выше анализ процесса одновременной абсорбции аммиака и диоксида углерода не устраняет и не объясняет противоречия между результатами теоретических исследований и некоторыми экспериментальными данными как по влиянию концентрации аммиака в жидкости, так и по влиянию движущей силы процесса на скорость абсорбции диоксида углерода. Напомним, что ряд исследователей полагают, что скорость абсорбции CO_2 пропорциональна концентрации аммиака в жидкости в степени 0,5. Это же вытекает и из нашего анализа. Имеются, однако, экспериментальные исследования, где найдено, что этот показатель равен 1. Есть работы, где экспериментально и теоретически показано, что скорость рассматриваемого процесса пропорциональна разности фактической и равновесной концентраций CO_2 над абсорбентом, в других же исследованиях, как, например, в работе Ю.П. Котелевского [7] в результате достаточно надежных опытов показано, что такая пропорциональность отсутствует.

Расхождение результатов разных исследователей, по нашему мнению, связано с тем, что в известных описаниях механизма абсорбции CO_2 игнорируется отмеченный в книге [5] факт ассоциации диоксида углерода, аммиака и водяного пара в газовой фазе. На такую ассоциацию указывают, в частности, экспериментальные данные [8], из которых следует, что абсорбция CO_2 аммонизированным рассолом сопровождается повышением температуры газа по сравнению с температурой абсорбента. Перечисленные явления имеют место при температуре менее 55°C . Следовательно, при таких температурах необходимо учитывать химическое взаимодействие между NH_3 и CO_2 не только в жидкости, как это сделано выше, но и в газе. Причем за таким взаимодействием следует абсорбция продукта реакции аммиачным раствором.

Не вдаваясь в обсуждение химического состава этого продукта, назовем его А и положим, что скорость диффузии аммиака в газовую фазу и вещества А из газовой фазы к межфазной поверхности значительно выше скорости образования А. В этом случае концентрация NH_3 в газе соответствует равновесной с жидкостью, скорость абсорбции диоксида углерода равна скорости образования А и определяется уравнением кинетики реакции между аммиаком и диоксидом углерода:

$$r_k = K_{k,r} p_a^* p_k, \quad (17)$$

где $K_{k,r}$ – константа скорости реакции между аммиаком и диоксидом углерода в газе.

Поскольку в соответствии с законом Генри p_a^* пропорционально концентрации аммиака в жидкости, то из уравнения (17) следует, что в согласии с опытными данными, например, И.Н. Шокина [3] скорость абсорбции диоксида углерода аммиачным раствором пропорциональна концентрации аммиака в жидкости в первой степени.

Учет в механизме абсорбции CO_2 реакции в газовой фазе позволяет объяснить цитированные выше результаты опытов Ю.П. Котелевского, нашедшего, что с ростом p_k скорость абсорбции CO_2 увеличивается не по линейному закону. Ю.П. Котелевский определял скорость абсорбции по скорости подъема уровня абсорбента (аммонизированного рассола) в тонкой стеклянной трубке, заполненной диоксидом углерода. В условиях этих опытов диффузия аммиака в основную массу газа, очевидно, была затруднена. Можно в этом случае предположить, что десорбция аммиака из абсорбента является лимитирующей стадией процесса, и следовательно, его скорость определяет скорость образования и абсорбции А. Или в математической форме:

$$r_k = k_r (p_a^* - p_a). \quad (18)$$

Решая уравнение (18) относительно p_a , и подставляя результат в (17) вместо p_a^* , с учетом закона Генри, после преобразований и объединения констант в комплексы a_7 и a_8 , получим:

$$r_k = \frac{a_7 C_a p_k}{1 + a_8 p_k}. \quad (19)$$

Как видно из уравнения (19), с ростом парциального давления CO_2 в газе (p_k) его влияние на скорость абсорбции снижается. Из этого же уравнения вытекает прямая пропорциональность между скоростью абсорбции CO_2 и концентрацией аммиака C_a в абсорбенте. Собственно, такие выводы и были сделаны Ю.П. Котелевским из его опытов.

4. Заключение

В заключение следует отметить, что в описанном в этой статье анализе приняты допущения сильно упрощающие реальный процесс. Видимо, нельзя игнорировать реакцию NH_3 и CO_2 в диффузионной плёнке в газе, диффузионные сопротивления пленок газа и жидкости и другие эффекты, однако, даже упрощенная схема абсорбции CO_2 аммиачным раствором, учитывающая взаимодействие NH_3 и CO_2 в газе и жидкости, позволяет объяснить противоречия между

експериментальними даними різних авторів. Полученные в работе уравнения можно использовать для корреляции экспериментальных данных по совместной абсорбции аммиака и диоксида углерода.

Литература

1. Faurholt C. Uber die Prozesse « $\text{NH}_2\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ » und « $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$ » // Zeitschrift Fur Anorganische and Allgemeine Chemi – 1922.– В. 1-20.– S. 85-92.
2. Орлов Е.И. К вопросу о карбамат-карбонатной теории аммиачно-содового процесса // Украинский химический журнал – 1928.– № 4 – С. 139-140.
3. Шокин И. Н. Исследование процесса карбонизации аммиачного рассола в производстве кальцинированной соды: Дис. д-р. техн. наук – М., 1955. – 228 с.

4. Andrew S. P. S. A rapid method of absorption rates measurement and its application to CO_2 absorption to partially carbonated ammonia liquor // Chemistry and industry London. – 1954.–V. 41. – P. 279-286.
5. Гольдштейн Я. Р. Производство кальцинированной соды. – М.: Госхимиздат, 1934. – 384 с.
6. Белопольский А.П. Критический обзор работ по карбонизации аммиачно-солевых растворов // Журнал прикладной химии – 1946. – № 12. – С. 1259-1264.
7. Котелевский Ю.П. О роли парциального давления CO_2 в процессе карбонизации // Журнал химической промышленности. – 1940. – Т. 17, № 8. – С. 38-39.
8. Гольдштейн Я.Р. Теория и практика аммиачно-содового процесса. К теории процесса карбонизации аммиачного рассола // Журнал прикладной химии. – 1948. – Т.21, № 1. – С. 82-100.

Представлений алгоритм процесу проектування нового конкурентоздатного продукту. Вирішується задача моделювання та оптимізації етапу життєвого циклу продукції на стадії розробки товару та підготовки його до виробництва

Ключові слова: життєвий цикл продукту, моделювання

Представлен алгоритм процесса проектирования нового конкурентоспособного продукта. Решается задача моделирования и оптимизации этапа жизненного цикла продукции на стадии разработки товара и подготовки его к производству

Ключевые слова: жизненный цикл продукта, моделирование

The algorithm of process of designing of a new competitive product is presented. The problem of modeling and optimization of a stage of life cycle of production dares at stages of working out of the goods and its preparation for manufacture

Keywords: product life cycle, modeling

УДК 001.891:33

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ПРОЕКТУВАННЯ НОВОГО ПРОМИСЛОВОГО ПРОДУКТУ

Г.О. Статюха

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри*

Контактний тел.: (044) 406-82-12

E-mail: gen.statyukha@mail.ru

Н.Є. Теліцина

Кандидат технічних наук, асистент*

Контактний тел.: (044) 406-82-12, 067-990-71-77

E-mail: natashakxtp@mail.ru

*Кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут» пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

1. Вступ

Економічне процвітання сучасних промислових підприємств залежить від їхньої здатності правильно оцінювати ринкове середовище при створенні конкурентоспроможних виробів з мінімально можливою низькою собівартістю. Цього можна досягнути забез-

печивши вірний вибір сировинних ресурсів, оптимальної технології виробництва з орієнтацією показників якості створеного продукту на вимоги споживача. Проте оцінка і подальша оптимізація цих факторів можлива лише при використанні якісних методів проектування життєвого циклу створюваної продукції, що включає в себе сукупність взаємозалежних про-