

На правах рукописи

ХРИСТОДУЛО АНТОНИЙ НИКОЛАЕВИЧ

**ОПТИМАЛЬНОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ И УПРАВЛЕНИЕ
ПРОИЗВОДСТВОМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ
С РЕЦИРКУЛЯЦИЕЙ ОТРАБОТАННОГО ГАЗА**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

05.13.06 – Автоматизация и управление технологическими
процессами и производствами

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

УФА 2001

Работа выполнена на кафедре автоматизации химико-технологических процессов Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Научные руководители: доктор технических наук, профессор
Т.Г. Умергалин
кандидат технических наук, доцент
В.Ф. Попков

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Р.Р. Хабибуллин
кандидат технических наук, доцент
В.И. Иванов

Ведущая организация: Институт нефтехимии и катализа (ИНХК)
АН РБ и УНЦ РАН

Защита состоится _____ 2001 года в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете (УГНТУ) по адресу:
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УГНТУ.

Автореферат разослан «___» _____ 2001 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, доктор технических наук

К.Г. Абдульминев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Промышленные сернокислотные установки принадлежат к классу открытых экологически неблагоприятных ХТС. Современный уровень технологии получения серной кислоты и автоматизации процессов позволяет в стационарных режимах поддерживать степень превращения диоксида серы на уровне 99.2-99.6 %. Однако даже при такой глубине переработки выбросы в атмосферу диоксида серы с отработанным газом велики. Еще более опасны в экологическом отношении пусковые режимы.

Между тем, в связи с доминирующей в мировой практике тенденцией к увеличению мощности предприятий, вопросы, связанные с предотвращением загрязнения воздушного бассейна промышленных зон, в последнее время приобретают все большее значение. Поэтому совершенствование сернокислотных производств в направлении снижения выбросов диоксида серы является важнейшим фактором их дальнейшего перспективного развития. Для такого совершенствования необходимо вносить коренные изменения в традиционно сложившуюся технологию получения серной кислоты контактным методом.

Одним из наиболее перспективных направлений развития контактного сернокислотного производства является получение серной кислоты в системах с замкнутым газооборотом. В таких системах за счет рециркуляции отработанных газов обратно на переработку обеспечивается полная экологическая безопасность и, в то же время, появляется возможность значительно интенсифицировать процессы сернокислотного производства и уменьшить размеры технологического оборудования путем использования в качестве окислителя чистого кислорода или воздуха, обогащенного кислородом.

На сегодняшний день проведены лишь начальные исследования замкнутой технологии получения серной кислоты. Имеются отдельные публикации, в которых подчеркивается высокая эффективность этой технологии. Однако, полученных в них результатов недостаточно для ответа на вопросы, которые ставит перед нами практика разработки и проектирования новых технологических систем. В настоящей работе сделана попытка ответить на эти вопросы.

Целью работы является разработка оптимально организованной замкнутой сернокислотной системы (СКС).

В соответствии с поставленной целью в задачи работы входили:

- поиск эффективных схем и режимов функционирования сернокислотной системы с замкнутым газооборотом;
- оптимальное оформление отдельных стадий замкнутого сернокислотного процесса;
- исследование возможностей управления замкнутой системой.

Научная новизна.

1. Предложена двухконтурная схема организации циклической сернокислотной системы, в которой за счет рециркуляции охлажденного сернистого газа, состоящего подавляющим образом из SO_2 , на стадию сжигания серы обеспечивается минимизация объема печного газа; и, в то же время, за счет рециркуляции отработанного газа, состоящего в основном из O_2 , на стадию контактного окисления, обеспечивается высокая интенсивность процесса окисления диоксида серы и высокая степень выделения триоксида серы из контактного газа.

2. Предложен конденсационно-абсорбционный метод выделения триоксида серы из контактных газовых смесей замкнутой сернокислотной системы, предусматривающий получение одной части готовой продукции в виде жидкого триоксида серы (путем конденсации), а другой части в виде серной кислоты или олеума (путем абсорбции).

3. Получены необходимые условия оптимальности для многослойных контактных аппаратов окисления диоксида серы в схеме с рециркуляцией отработанного газа. Разработан метод определения оптимальной, в смысле объема катализатора, проектной компоновки таких аппаратов с учетом технологических ограничений.

4. Предложен принцип управления режимами многослойного контактного аппарата, обеспечивающий близость этих режимов к проектному варианту.

Практическая ценность. Использование полученных в работе результатов делает возможным создание высоко эффективных экологически безопасных

сернокислотных установок модульного типа, из оборудования с меньшими размерами по сравнению с используемым в действующих системах. За счет применения конденсационно-абсорбционного способа выделения SO_3 в рамках таких установок реализуемо многоассортиментное производство, выпускающее в качестве готовой продукции серную кислоту, жидкий триоксид серы и олеум высокой концентрации.

На основе результатов диссертационной работы составлено техническое задание на проектирование «Автоматизированной сернокислотной установки с замкнутым газооборотом», которое принято в базу данных ОАО «Уфхимпром» и включено в план перспективного развития предприятия.

Разработанные алгоритмы и программный комплекс моделирования и оптимизации замкнутой СКС могут быть использованы научно-исследовательскими и проектными организациями, занимающимися проектированием новых сернокислотных систем и созданием АСУ ТП для них.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на 13-й Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» (Санкт-Петербург, 2000), II Международном симпозиуме «Наука и технология углеводородных дисперсных систем» (Уфа, 2000), XIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Тула, 2000), Всероссийской научной конференции «Тепло- и массообмен в химической технологии» (Казань, 2000), Международном научно-практическом семинаре «Передовые концепции экономики нефтехимических предприятий» (Уфа, 2001), а также научно-технических конференциях в УГНТУ.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 2 статьи в центральной печати, и получено решение о выдаче патента РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов, перечня используемой литературы и приложений. Работа изложена на 121 странице машинописного текста, содержит 15 рисунков, 34 таблицы, 4 приложения. Список литературы включает 131 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, перечислены методы решения поставленных задач.

В первой главе приведен обзор перспективных тенденций развития производства серной кислоты, к числу которых относятся: осуществление сернокислотного процесса под давлением и разработка замкнутой кислородной технологии получения серной кислоты. Показано, что наиболее перспективно получение серной кислоты в системах с замкнутым газооборотом, в которых, за счет рециркуляции отработанных газов обратно на переработку обеспечивается полная экологическая безопасность сернокислотного производства по диоксиду серы, как в режимах нормальной эксплуатации, так и в период пуска. Применение чистого кислорода либо воздуха, обогащенного кислородом, в рамках таких систем позволяет увеличить концентрацию перерабатываемого газа и одновременно освободиться от балластного азота, содержание которого в газах существующих систем составляет около 80%. Это ведет к значительному уменьшению размеров технологического оборудования сернокислотного производства.

Экспериментальные исследования по контактному окислению диоксида серы кислородом на ванадиевом катализаторе показали увеличение объемной скорости окисления при полной или частичной замене воздуха кислородом. Так, в случае окисления газовой смеси, содержащей 89.5% об. O_2 и 10.5% об. SO_2 (т.е. при полной замене в традиционной реакционной смеси азота кислородом), скорость процесса увеличивается почти в 4 раза. Соответственно возрастает удельная производительность катализатора и появляется возможность значительно сократить его объем.

Рассмотрены принципы организации СКС с рециркуляцией при использовании в качестве окислителя кислорода (технического - 99.5% или технологического - 95% O_2) либо кислородно-воздушной смеси; а также свойства замкнутой системы. Глава завершается постановкой конкретных задач исследований.

Во второй главе проводится анализ схем и режимов функционирования сернокислотной системы с замкнутым по диоксиду серы газооборотом. Иссле-

аппарате и блоке выделения SO_3 – с другой. При этом появляется возможность одновременно реализовать оптимальные режимы работы всех стадий сернокислотного процесса, а также создать простую и, в то же время, весьма эффективную систему автоматического регулирования замкнутой СКС.

В результате анализа стехиометрических закономерностей сернокислотного процесса сформулированы необходимые условия существования установившихся режимов в замкнутой системе, согласно которым:

а) Вся исходная сера, поступающая в систему, должна быть полностью переработана в конечный продукт – H_2SO_4 (жидкий SO_3), т.е. в установившемся состоянии количество моль исходной S равно количеству моль SO_2 в потоке F – сернистого газа и равно количеству моль SO_3 , выделяемого в БВ.

б) Исходный кислород необходимо подавать в систему в избытке (сверх его стехиометрического количества), причем избыточное количество O_2 должно быть выведено (после осуществления технологического процесса) из системы вместе со всем, поступающим в нее азотом; остальная часть отработанного газа должна полностью рециркулироваться на переработку.

С помощью этих условий построена математическая модель замкнутой системы, в основе которой лежат уравнения материального и теплового балансов стадий процесса в статике, составленные с учетом следующих допущений:

1. Печь, в которой получают SO_2 , работает с полным исчерпанием исходной серы (для чего на входе П поддерживается 5%-й избыток кислорода) в заданном температурном режиме.

2. Реакция окисления диоксида серы в многослойном КА протекает с заданной степенью конверсии.

3. В блоке БВ (абсорбцией и/или конденсацией) осуществляется полное выделение SO_3 из контактного газа (в общем случае степень выделения может быть принята любой заданной величиной).

4. Блок очистки отходящего газа, работающий на основе известных¹ сепарационного либо абсорбционного способов, обеспечивает полное извлечение

¹ Кобяков А.И., Кобяков А.А. Экологически безопасная технология получения серной кислоты / Теор. основы хим. технол. 1998. т.32. №2. С.208.

SO₂ из отходящего газа. Причем извлеченный SO₂ возвращается в систему в чистом виде (без примеси SO₃).

В соответствии с обозначениями на рис. 1 система балансовых уравнений имеет вид:

для печи

$$\left. \begin{aligned} K_1 y_k + E y_d &= 1.05 C, & D &= E + K_1, \\ D x_d &= C + E x_d, & n_d &= n_k, \\ T_c c_s C + T_k K_1 (y_k c_{O_2}^k + n_k c_{N_2}^k) + Q_1 C + T_e E (x_d c_{SO_2}^e + y_d c_{O_2}^e + n_d c_{N_2}^e) &= \\ &= T_d D (x_d c_{SO_2}^d + y_d c_{O_2}^d + n_d c_{N_2}^d); \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

для многослойного контактного аппарата

$$\left. \begin{aligned} G x_g - L x_l &= L z_l, & G y_g - L y_l &= L z_l / 2, \\ G n_g &= L n_l, & \frac{z_l}{x_l + z_l} &= b; \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

для блока выделения (в случае применения процесса конденсации)

$$\left. \begin{aligned} L &= V + R, & L(x_l + y_l + n_l) &= R, \\ L x_l &= R x_r, & L y_l &= R y_r; \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

для блока очистки отходящего газа

$$\left. \begin{aligned} P &= W + U, & P y_r &= W y_w, \\ P(y_r + n_r) &= W; \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

уравнения связей

$$\left. \begin{aligned} K &= K_1 + K_2, & y_k / n_k &= a, & y_k + n_k &= 1, \\ E &= D - F, & x_d + y_d + n_d &= 1, & x_g + y_g + n_g &= 1, \\ G &= F + K_2 + Q + U, & G x_g &= F x_d + Q x_r + U, \\ G y_g &= F y_d + K_2 y_k + Q y_r, & x_l + y_l + n_l + z_l &= 1, \\ R &= P + Q, & x_r + y_r + n_r &= 1, & y_w + n_w &= 1, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

где $K, K_1, K_2, C, D, E, F, G, L, V, R, P, Q, W, U$ – потоки технологической схемы (рис.1), моль/с; x, y, z, n – концентрации соответственно SO₂, O₂, SO₃, N₂, мол.д.; T – температура, К; $Q_1 = 297028$ Дж/моль – теплота сгорания серы; $c_s, c_{O_2}, c_{N_2}, c_{SO_2}$ – теплоемкости соответствующих веществ, Дж/моль·К; a – отношение концентраций O₂:N₂ в потоке окислителя; b – степень превращения SO₂ в КА; k, c, d, e, g, l, r, w – индексы соответствующих потоков.

То есть, модель представляет систему из 29 линейно независимых уравнений с 32 переменными состояния, в качестве которых выступают величины и составы потоков (предполагается, что значения температур потоков C, K_1, E, D ; а также коэффициентов a и b заданы). Составленная математическая модель позволяет проводить анализ замкнутой СКС в пространстве 3-х переменных.

С помощью вычислительного эксперимента исследовались режимы функционирования замкнутой системы в зависимости от состава рециркулируемых потоков. Рассмотрены следующие составы рецикла (мол. д.): 1) $SO_2 - 0.78, O_2 - 0.17, N_2 - 0.05$; 2) $SO_2 - 0.50, O_2 - 0.45, N_2 - 0.05$; 3) $SO_2 - 0.24, O_2 - 0.71, N_2 - 0.05$.

Показано, что оптимальным режимам работы печного отделения (минимальный объем печного газа при заданном температурном режиме работы печи) соответствует преобладание диоксида серы в рецикле. Это связано с тем, что SO_2 имеет значительно большую (в 1.5 раза) теплоемкость нежели O_2 (и тем более N_2). В то же время для эффективного функционирования БВ и КА необходимо чтобы рецикл состоял предпочтительно из O_2 . Таким образом, оптимальное функционирование предлагаемой СКС достигается, когда контур печного отделения содержит подавляющее количество SO_2 , а в контуре КА-БВ-БО преобладает O_2 . Результаты расчета одного из таких режимов для системы с

Таблица 1. Параметры состояния замкнутой системы

Поток	Расход, моль/с	Состав, мол. д.			
		x	y	z	n
K	36.3	–	0.9950	–	0.0050
$K1$	20.4	–	0.9950	–	0.0050
$K2$	15.9	–	0.9950	–	0.0050
C	20.0 (S)	–	–	–	–
D	69.3	0.9806	0.0144	–	0.0050
E	48.9	0.9806	0.0144	–	0.0050
F	20.4	0.9806	0.0144	–	0.0050
G	99.1	0.2375	0.7125	–	0.0500
L	89.1	0.0396	0.6802	0.2245	0.0556
V	20.0	–	–	1	–
R	69.1	0.0511	0.8772	–	0.0717
Q	62.4	0.0511	0.8772	–	0.0717
P	6.6	0.0511	0.8772	–	0.0717
W	6.3	–	0.9244	–	0.0756
U	0.3	1	–	–	–

производительностью по SO_3 $V = 20$ моль/с приведены в табл. 1. При расчете приняты следующие значения исходных параметров: $a = 199$ (окислитель – технический кислород), $T_c = 413$ К, $T_k = 300$ К, $T_e = 300$ К, $T_d = 1700$ К, $b = 0.85$.

Далее в работе исследуются особенности работы циркуляционного контура КА-БВ-БО. Важным аспектом обеспечения устойчивой работы этого контура является отдувка инертного компонента – азота из рециркулируемого потока. В рассматриваемой системе для отдувки азота предусмотрено деление рецикла R на два потока, один из которых (P), предварительно подвергаясь очистке от SO_2 , выводится в атмосферу. При этом актуален вопрос о влиянии величины P на режимы работы системы, и, в частности, на состояние процесса контактного окисления диоксида серы.

Исследовалась зависимость концентрации азота на входе КА n_g , от величины потока P в области существования стационарных состояний. При этом соотношение реагентов (SO_2 и O_2) в реакционной смеси на входе КА и расход реакционной смеси G принимались фиксированными. Математическое описание СКС было дополнено уравнением теплового баланса слоя катализатора:

$$G(x_g c_{SO_2}^g + y_g c_{O_2}^g + n_g c_{N_2}^g)T_g + Lz_1 Q_2 = L(x_l c_{SO_2}^l + y_l c_{O_2}^l + n_l c_{N_2}^l + z_l c_{SO_3}^l)T_l, \quad (6)$$

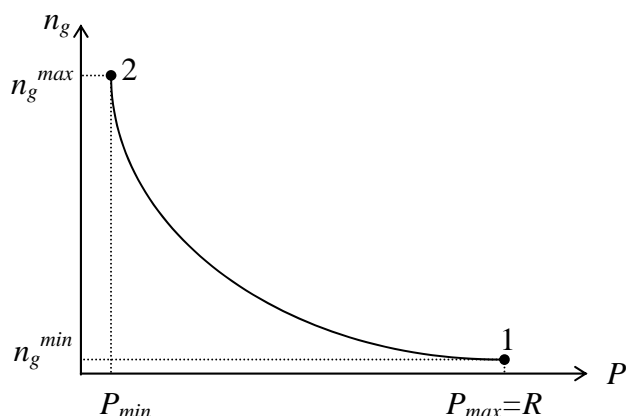
То есть предполагалось, что реакция окисления SO_2 в КА с одним слоем ванадиевого катализатора протекает в пределах заданных температур ($T_g = 723$ К, $T_l = 873$ К, теплота окисления $Q_2 = 94035$ Дж/моль) без достижения равновесия.

На рис. 2 показан характер установленной зависимости. Найдены интервалы $[n_g^{min}, n_g^{max}]$ и $[P_{min}, P_{max}]$ для системы, газовая нагрузка КА в которой равна 200 моль/с, при различных соотношениях концентраций x_g / y_g .

В заключении приведены рекомендации к оформлению стадии очистки отходящего газа в зависимости от величины и состава отдуваемого потока. Выбор величины P должен осуществляться по результатам решения задач оптимальной организации процессов в КА и БВ.

Рис. 2. Взаимосвязь величин n_g и P :

$\frac{x_g}{y_g}$	n_g , МОЛ. Д.		P , МОЛЬ/С	
	min·10 ²	max	max	min
0.15	0.472	0.471	177.9	0.20
0.75	0.329	0.845	174.1	0.11
2	0.216	0.9	171.2	0.10
4	0.151	0.825	169.5	0.11



Третья глава посвящена получению условий оптимального проектирования многослойного КА, работающего в схеме с рециркуляцией отработанного газа, в котором потоки F – сернистого газа, C – окислителя и R – рецикла распределяются между слоями катализатора, а контактный газ с выхода каждого слоя (кроме последнего) охлаждается и подается на вход следующего (рис. 3). В общем случае потоки F , C и R состоят из следующих компонентов: F – SO_2 , O_2 , N_2 ; C – O_2 , N_2 ; R – SO_2 , SO_3 , O_2 , N_2 .

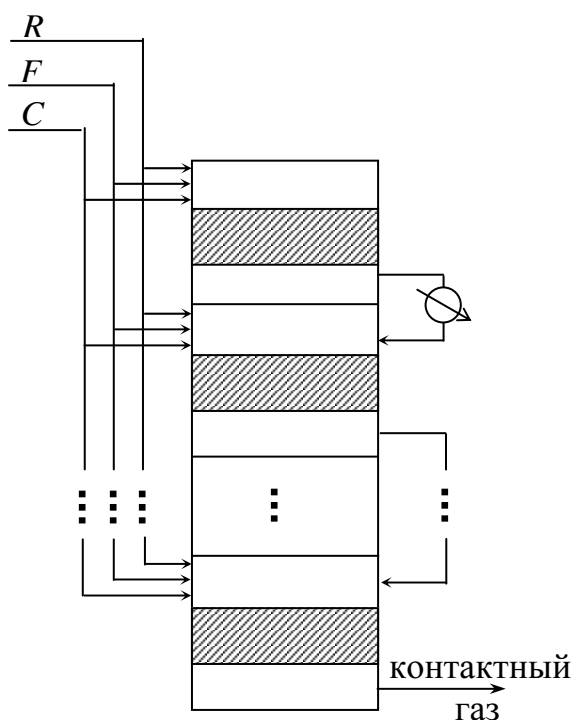


Рис. 3. Многослойный КА с распределением газовых потоков между слоями катализатора

Учитывая то, что результаты оптимизации во многом зависят от величины и состава входных потоков контактного узла (F , C , R), процедура оптимального проектирования разбита на два этапа:

I. Оптимизация КА при заданных параметрах входных потоков (задача решалась на основе принципа максимума Понтрягина для дискретных процессов).

II. Выбор параметров входных потоков, в частности параметров рецикла.

Задача оптимизации многослойного КА в схеме с рециклом была сформулирована следующим образом: найти коэффициенты распределения потоков F , C и R заданного состава и расхода между слоями контактной массы, обеспечивающие требуемую производительность аппарата (полное превращение SO_2 , содержащегося в потоке F) при минимальном объеме катализатора.

Для решения поставленной задачи весь контактный аппарат условно представлен состоящим из однотипных стадий, общее количество которых равно n ; $(i+1)$ -я стадия показана на рис. 4. На каждой $(i+1)$ -й стадии происходит изменение вектора переменных состояния $\bar{X}_i (X_i^1, \dots, X_i^8)$, элементами которого являются: X_i^1 , X_i^2 , X_i^3 – мольные доли компонентов (соответственно SO_2 , O_2 , SO_3) в

контактном газе; X_i^4 – расход контактного газа, моль/с; X_i^5 – расход части потока R , поступающей на стадию, моль/с; X_i^6 , X_i^7 – то же для потоков F и C ;
 $X_i^8 = \sum_{j=1}^i \frac{V_j^{kam}}{F + R + C}$ – количество катализатора, м³, на стадиях от первой до i -й, отнесенное к общему расходу газа на входе КА.

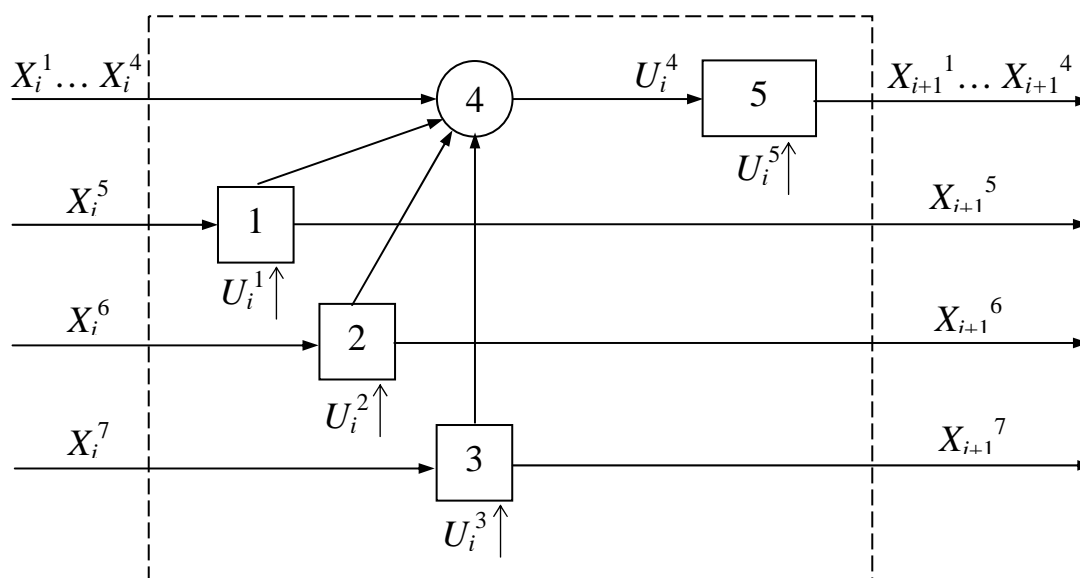


Рис. 4. Схема одной стадии процесса: 1 – распределение потока рецикла; 2 – распределение потока сернистого газа; 3 – распределение потока окислителя; 4 – смешение газовых потоков; 5 – окисление SO₂.

На каждой $(i+1)$ -й стадии возможны управляющие воздействия, реализующие вектор $\bar{U}_i (U_i^1, \dots, U_i^5)$: U_i^1 , U_i^2 , U_i^3 – доли потоков R , F и C , направляемые на окисление; U_i^4 – температура газа на входе в слой катализатора, К; U_i^5 – количество катализатора в слое отнесенное к общему расходу газа на входе контактного аппарата.

Изменение первых трех переменных состояния описывается уравнениями, полученными на основе известной кинетической зависимости Борескова-Иванова:

$$\Phi_i^k(\bar{X}_{i+1}, \bar{X}_i, \bar{U}_i) = \int_{z_{ki}}^{z_{ni}} E(A_i, B_i, U_i^4, z) dz - \frac{(R+F+C)U_i^5}{N_i} = 0, \quad (7)$$

где $k=1,2,3$; $i=0, \dots, n-1$; E – обратная скорость реакции окисления диоксида серы, м³·с/моль; A_i , B_i – начальные концентрации SO₂ и O₂ (при отсутствии SO₃) на входе в $(i+1)$ -й слой катализатора; z – мольная концентрация SO₃ (индексы “н” и “к” соответствуют значениям параметра на входе и выходе из слоя);

$N_i = X_i^4 + RU_i^1 + FU_i^2 + CU_i^3$ - общий расход газа на входе в $(i+1)$ -й слой, моль/с.

Для остальных переменных справедливы соотношения

$$X_{i+1}^k = f_i^k(\bar{X}_i, \bar{U}_i) \quad (k=4, \dots, 8; i=0, \dots, n-1), \quad (8)$$

функции f_i^k имеют вид

$$f_i^4 = X_{i+1}^4 = \frac{N_i + 0.5(X_i^3 X_i^4 + Rz_r U_i^1)}{1 + 0.5z_{ki}}; \quad (9)$$

$$f_i^5 = X_{i+1}^5 = X_i^5 - RU_i^1; \quad (10)$$

$$f_i^6 = X_{i+1}^6 = X_i^6 - FU_i^2; \quad (11)$$

$$f_i^7 = X_{i+1}^7 = X_i^7 - CU_i^3; \quad (12)$$

$$f_i^8 = X_{i+1}^8 = X_i^8 + U_i^5. \quad (13)$$

Математическая постановка задачи оптимизации выглядит следующим образом. Пусть процесс описывается уравнениями (7), (8) с начальными условиями: $X_0^4 = 0$, $X_0^5 = R$, $X_0^6 = F$, $X_0^7 = C$, $X_0^8 = 0$; кроме того, заданы значения концентраций O_2 , SO_2 и SO_3 в потоках рецикла, сернистого газа и окислителя (соответственно y_r , x_r , z_r ; y_f , x_f ; y_c). Требуется найти такие значения \bar{U}_i ($i=0, \dots, n-1$), которые доставляют оптимум критерию

$$Q = X_n^8 \rightarrow \min \quad (14)$$

при ограничениях

$$X_n^4 = R + F + C - 0.5Fx_f; \quad (15)$$

$$X_n^k = 0 \quad (k=5, 6, 7). \quad (16)$$

На основе принципа максимума Понтрягина были получены необходимые условия оптимальности в рассматриваемой задаче:

$$D_i[V_7(1 - 0.5x_r) - V_5] + \frac{1}{M_i} \int_{z_{ni}}^{z_{ki}} \left\{ \frac{\partial E}{\partial A_i} (x_r + H_i z_r) + \frac{\partial E}{\partial B_i} [y_r - y_c + 0.5z_r(1 - B_i)] \right\} dz + \\ + \frac{G_i(x_r + H_i z_r)}{M_i H_i^2} E(z_{ki}) - \frac{z_r}{N_i} E(z_{ni}) + 0.5x_r W_i = 0; \quad (17)$$

$$D_i[V_7(1 - 0.5x_f) - V_6] + \frac{1}{M_i} \left\{ \int_{z_{ni}}^{z_{ki}} \left[\frac{\partial E}{\partial A_i} x_f + \frac{\partial E}{\partial B_i} (y_f - y_c) \right] dz + \frac{G_i x_f}{H_i^2} E(z_{ki}) \right\} + 0.5x_f W_i = 0; \quad (18)$$

$$\int_{z_{ni}}^{z_{ki}} \frac{\partial E}{\partial U_i^4} dz = 0; \quad (19)$$

$$G_{i-1}N_{i-1}(V_7D_{i-1} - W_{i-1}) = N_i \left\{ V_7D_i(1 - 0.5X_i^1) + \frac{G_i(X_i^1 + X_i^3H_i)}{M_iH_i^2} E(z_{ki}) + 0.5X_i^1W_i + \right. \\ \left. + \frac{1}{M_i} \int_{z_{hi}}^{z_{ki}} \left[\frac{\partial E}{\partial A_i} (X_i^1 + X_i^3H_i) + \frac{\partial E}{\partial B_i} (X_i^2 - y_c + 0.5X_i^3(1 - B_i)) \right] dz \right\} - X_i^3E(z_{hi}); \quad (20)$$

$$N_{i-1}E(z_{k(i-1)}) = 0.5X_i^4N_i \left\{ \frac{1}{M_i} \left[\int_{z_{hi}}^{z_{ki}} \left(\frac{\partial E}{\partial A_i} (A_i - A_{i-1}) + \frac{\partial E}{\partial B_i} (B_i - B_{i-1}) \right) dz + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{G_i(A_i - A_{i-1})}{H_i^2} E(z_{ki}) \right] + H_{i-1}(W_i - V_7D_i) \right\} + X_i^4E(z_{hi}). \quad (21)$$

где V_5, V_6, V_7 – множители Лагранжа;

$$W_i = \frac{1}{M_i} \left\{ \int_{z_{hi}}^{z_{ki}} \left[\frac{\partial E}{\partial B_i} (y_c - B_i) - \frac{\partial E}{\partial A_i} A_i \right] dz - \frac{A_iG_i}{H_i^2} E(z_{ki}) \right\} + \frac{1}{N_i} \left[\int_{z_{hi}}^{z_{ki}} E dz + z_{hi}E(z_{hi}) \right]; \\ G_i = 1 - 0.5X_{i+1}^1; \quad H_i = 1 - 0.5A_i; \quad M_i = N_i + 0.5(X_i^3X_i^4 + Rz_rU_i^1); \quad D_i = \frac{F + R + C}{N_i}.$$

Эти соотношения совместно с уравнениями (7), (9)-(13) образуют систему $13n$ уравнений для определения $13n$ неизвестных: \bar{X}_{i+1}, \bar{U}_i ($i=0, \dots, n-1$), V_5, V_6, V_7 . Для решения указанной системы уравнений был разработан эффективный алгоритм, который позволяет свести процедуру оптимизации к последовательному решению n систем уравнений отдельно для каждой стадии (на первой из 3, а на остальных из 5 уравнений).

Составлена (в среде Delphi 3.0) программа оптимального проектирования КА. Программа позволяет выполнять однократный расчет оптимального КА, многовариантный расчет, а также расчет параметрической чувствительности.

Проведен расчет оптимального 2-х, 3-х и 4-слойного КА для различного сочетания параметров входных потоков (F, C, R). Показано, что при проектировании аппаратов с заданными параметрами входных потоков следует задаваться минимально необходимым, для достижения требуемой производительности, количеством слоев контактной массы.

Далее в работе рассматриваются вопросы рационального выбора параметров рецикла (потока R). В качестве условия такого выбора предложено использовать условие максимальной производительности адиабатического слоя контактной массы². Согласно этому условию максимальную производительность

² Kobjakov A.I., Arpishkin I.M. Contact oxidation of concentrated sulfide mixtures / Chem. Ind. 54 (2000) 546.

слоя катализатора обеспечивает такой температурный режим, при котором температура реакционного газа на входе в слой равна температуре зажигания реакционной смеси T_3 , а температура газа на выходе слоя равна температуре начала термического разложения катализатора T_p (с учетом некоторого запаса):

$$T_H = T_3; \quad T_K = T_p. \quad (22)$$

Процедура выбора параметров рецикла, при условии, что диапазоны изменения величины потока R и его состава (в частности соотношения в нем концентраций $\text{SO}_2:\text{O}_2 - m$) ограничены какими-то фиксированными рамками $[R_{min}, R_{max}]$ и $[m_{min}, m_{max}]$, представлена в виде следующей последовательности.

1. Из диапазонов изменения параметров рецикла произвольно выбираем рабочую точку с координатами $\{R_p, m_p\}$.

2. Для выбранных параметров рецикла $\{R_p, m_p\}$ на основе приближенного балансового расчета определяем минимально необходимое (для обеспечения заданной производительности) количество слоев контактной массы – n .

3. Варьируя параметры рециркулируемого потока в пределах указанных интервалов решаем задачу оптимального проектирования n -слойного КА (7)-(16) с целью нахождения решения, в наибольшей степени удовлетворяющего выполнению условия максимальной производительности (22) в каждом слое катализатора. Параметры рецикла $\{R_o, m_o\}$, при которых достигается выполнение этих условий, или максимальная близость к ним являются оптимальными.

В табл. 2 приведен пример расчета оптимального 3-слойного КА.

Таблица 2. Параметры КА при $R = 57, F = 20.4, C = 12.4$ моль/с (состав потоков по SO_2, O_2 и N_2 , мол. д.: $R - 0.16, 0.79, 0.05$; $F - 0.981, 0.014, 0.005$; $C - 0, 0.995, 0.005$)

Параметры	Номер слоя ($i+1$)			Параметры	Номер слоя ($i+1$)		
	1	2	3		1	2	3
U_i^1	1	0	0	X_{i+1}^1	0.138	0.122	0.114
U_i^2	0.279	0.324	0.397	X_{i+1}^2	0.736	0.673	0.598
U_i^3	0.540	0.303	0.157	X_{i+1}^3	0.083	0.166	0.251
N_i	69.41	77.03	83.70	X_{i+1}^4	66.65	73.68	79.78
z_{Hi}	0	0.071	0.146	X_{i+1}^5	0	0	0
U_i^4	723.0	723.0	723.4	X_{i+1}^6	14.69	8.08	0
T_{Ki}	873.0	873.0	873.0	X_{i+1}^7	5.70	1.94	0
τ_i	0.075	0.114	0.169	$\Sigma \tau_i = 0.358$			

* T_{Ki} – температура газа на выходе слоя.

В четвертой главе исследуются вопросы организации и поддержания оптимальных режимов в СКС с газооборотом. Разрабатываются алгоритмы управления замкнутой системой. Поскольку оптимальное функционирование замкнутой системы во многом зависит от организации процессов на стадии выделения триоксида серы (которая является лимитирующей), первая часть главы посвящена исследованию процессов выделения SO_3 из контактного газа.

В традиционной схеме получения серной кислоты выделение триоксида серы из контактного газа (содержащего 9-12% об. SO_3) проводят путем абсорбции разбавленной серной кислотой. Применение рециркуляции отработанных газов позволяет ослабить требования к степени извлечения триоксида серы и повысить его концентрацию в контактном газе. При этом использование абсорбционного способа выделения становится не столь эффективным ввиду увеличения удельного (на единицу объема контактного газа) расхода абсорбента. Зато появляется возможность использовать для выделения SO_3 из контактного газа более экономичный процесс конденсации, который позволяет получать в качестве готовой продукции наряду с H_2SO_4 и олеумом жидкий триоксид серы.

Поскольку полностью выделить триоксид серы в чистом виде из контактного газа путем конденсации невозможно, для оформления БВ предложено использовать конденсационно-абсорбционный способ, предусматривающий частичную конденсацию SO_3 с дальнейшим направлением не сконденсировавшегося газа на абсорбцию (рис. 5). Данный способ позволяет добиться высокой степени извлечения чистого SO_3 , не перегружая стадию абсорбции, т.е. решить задачу выделения триоксида серы и качественно, и количественно.

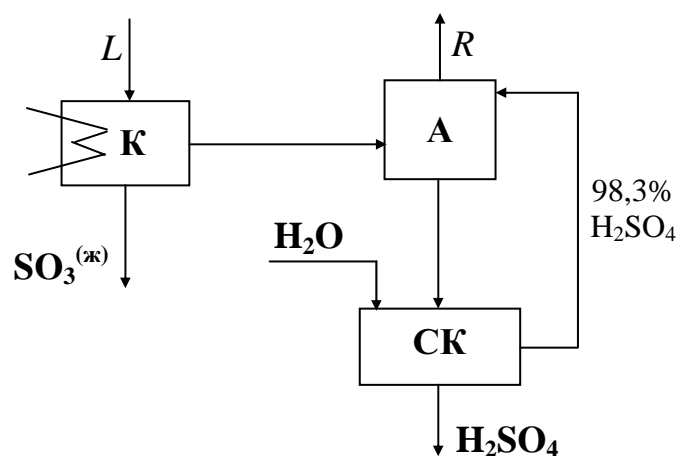


Рис. 5. Конденсационно-абсорбционная схема выделения SO_3 : $К$ – конденсатор, $А$ – абсорбер, $СК$ – сборник кислоты; L – контактный газ, R – отработанный газ.

Проводится исследование процесса конденсации триоксида серы из контактных газовых смесей, содержащих: SO_3 , SO_2 , O_2 и N_2 . Характер рассматриваемого процесса зависит, главным образом, от соотношения концентраций $\text{SO}_3:\text{SO}_2$ (степени превращения SO_2) в контактном газе, поэтому исследуется влияние именно этого показателя на условия осуществления процесса.

Для проведения расчетов составлена математическая модель процесса конденсации. При ее построении использовалась стандартная методика расчета процессов испарения и конденсации идеальных многокомпонентных смесей. Математическое описание процесса включает уравнения фазового равновесия, уравнения материального и теплового балансов. Содержание O_2 и N_2 в жидкой фазе определялось на основе данных об их растворимости в SO_3 и SO_2 .

Исследовалась возможность частичной конденсации SO_3 из контактного газа в чистом виде (с примесью SO_2 не более 1% об.). В результате расчетов было установлено, что в случае проведения процесса при атмосферном давлении возможно выделить (в зависимости от соотношения $\text{SO}_3:\text{SO}_2$ в контактном газе - z_l/x_l) 20-55 % чистого SO_3 . В то же время установлено, что с понижением давления разделительная способность процесса значительно повышается. На рис. 6 показана зависимость степени конденсации SO_3 (V_{SO_3}) требуемой чистоты от давления процесса (P) при различных соотношениях z_l/x_l .

Наиболее целесообразно конденсировать 50% SO_3 , что не требует создания глубокого вакуума и, в то же время, позволяет получать половину готовой про-

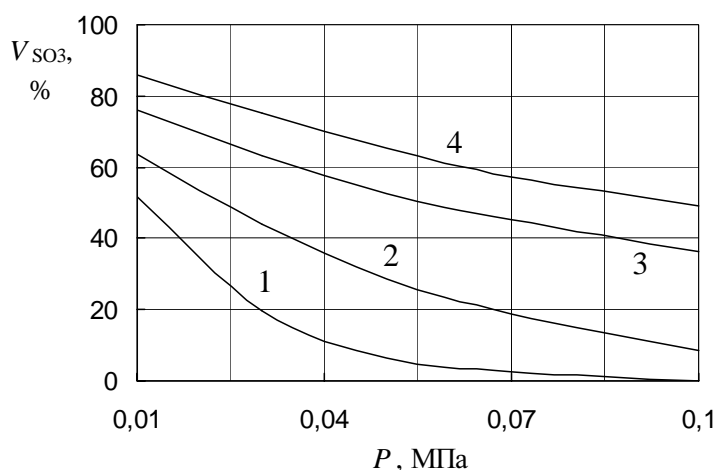


Рис. 6. Зависимость $V_{\text{SO}_3}(P)$: 1 - $z_l/x_l = 2$; 2 - $z_l/x_l = 4$; 3 - $z_l/x_l = 6$; 4 - $z_l/x_l = 8$.

дукции в виде жидкого триоксида серы, и половину в виде серной кислоты (олеума). В табл. 3 приведена зависимость соотношения концентраций SO_3 и SO_2 в контактном газе, при котором из газа конденсируется 50 % триоксида серы с примесью SO_2 не более

1% об., от давления процесса.

Таблица 3. Зависимость соотношения z_l/x_l от давления

P , МПа	0.1	0.07	0.05	0.03	0.01
T , К	313.6	306.3	299.8	290.3	271.8
z_l/x_l	8	6.5	5.5	4	2

Проведенные расчеты, позволяют сделать вывод, что для эффективного применения процесса конденсации (а, следовательно, и предложенной схемы выделения триоксида серы) необходимо добиваться в ходе контактного окисления степени превращения SO_2 в SO_3 равной 0.66-0.9. На основе этого ограничения сформулированы общие требования к параметрам рециркулируемого газового потока. Показано, что для сернокислотной системы с производительностью 20 моль/с величина рецикла должна находиться в пределах 30-80 моль/с, т.е. кратность рециркуляции (отношение количества рецикла к количеству получаемого продукта – SO_3) может изменяться от 1.5 до 4. При этом допустимые концентрации SO_2 в потоке рецикла x_r ограничены следующими интервалами:

R , моль/с	x_r , мол. д.	R , моль/с	x_r , мол. д.
30	0.074...0.299	60	0.037...0.167
40	0.055...0.25	70	0.032...0.143
50	0.044...0.2	80	0.028...0.125

Остальную часть рецикла составляет главным образом O_2 , а также незначительное количество N_2 и SO_3 (в случае неполного его извлечения в БВ).

Таким образом, в замкнутой СКС поток, рециркулируемый на стадию контактного окисления, должен состоять предпочтительно из кислорода и содержать не более 30% об. диоксида серы.

На основе анализа результатов оптимизации КА при параметрах рецикла, удовлетворяющих вышеупомянутым требованиям, было установлено, что в оптимально спроектированном аппарате:

1. Поток рецикла R полностью подается на вход 1-го слоя контактной массы.
2. Потоки сернистого газа F и окислителя C распределяются между всеми слоями катализатора.
3. В каждом слое происходит полное превращение части распределяемого в него сырья (диоксида серы, поступающего вместе с потоком F), но не более того – то есть оставшая часть SO_2 , поступающего в слой, конверсии не подвергается.

Это позволило выдвинуть общий принцип оптимальности для контактного отделения замкнутой СКС: оптимальное функционирование многослойного КА обеспечивается при подаче всего потока R на вход 1-го слоя катализатора и распределении потоков исходного сырья (F и C) между слоями КА в таком отношении, при котором все количество SO_2 распределяемое в конкретный $(i+1)$ -й слой вместе с потоком F (и только это количество) будет в нем же превращено. Данный принцип является инвариантным по отношению к любым возмущениям, действующим на систему, а, следовательно, он может использоваться для решения задач как оптимального проектирования КА, так и оптимального управления ими. Причем, в контексте этого принципа задачи оптимального проектирования и управления являются последовательными и непротиворечивыми этапами общей задачи – оптимизации контактного отделения.

Рассматривается задача оптимального управления контактным аппаратом при условии, что аппарат спроектирован оптимальным образом. Основным неконтролируемым возмущением для КА, способным нарушить выполнение принципа оптимальности, является снижение активности катализатора (которое особенно проявляется в первых слоях). При этом из четырех управляющих воздействий, выбранных на этапе проектирования для каждой $(i+1)$ -й стадии процесса (см. рис.4), для целей управления применимо только воздействие U_i^3 – степень распределения потока окислителя между слоями катализатора.

Процедура оптимального управления контактным отделением сводится к решению n (для каждой стадии процесса) подзадач следующего вида:

$$F(U_i^3) = X_i^4 + RU_i^1 + F(1 - 0.5x_f)U_i^2 + CU_i^3 - X_{i+1}^4 = 0 \quad (i=0, \dots, n-1), \quad (23)$$

$$\text{где } U_i^1 = \begin{cases} 1, & i = 0 \\ 0, & i = 1, \dots, n-1 \end{cases} \quad U_i^2 = \text{fix} \text{ – по результатам проектирования,}$$

$$\text{при ограничении } 0 \leq U_i^3 \leq 1 - \sum_{k=0}^{i-1} U_k^3.$$

В отдельных случаях, когда возмущающие воздействия значительны и не могут быть компенсированы предложенным способом, необходимо корректировать управление на уровне системы, изменяя содержание O_2 в потоке рецикла.

Далее рассматриваются принципы управления замкнутой системой (рециркуляционным контуром КА-БВ-БО). Управление в этом контуре сводится к поддержанию требуемых параметров рециркулируемого потока. В качестве управляющих воздействий при этом выбраны: величина

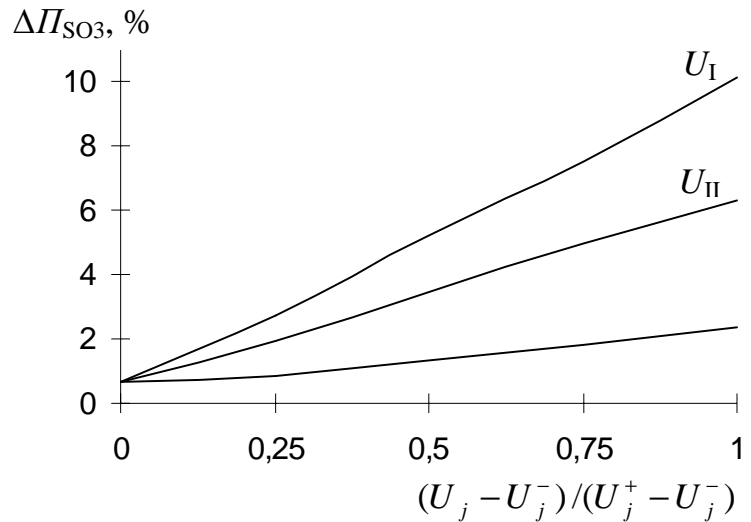


Рис.7. Зависимость производительности системы от управляющих воздействий

потока окислителя U_I ; степень извлечения SO_3 в БВ U_{II} ; коэффициент отдувки отработанного газа U_{III} . Проведен анализ чувствительности системы (ее производительности) к управляющим воздействиям (рис. 7).

Для регулирования соотношения концентраций $SO_2:O_2$ в рециркулируемом потоке предложено управлять подачей окислителя исходя из материального баланса системы и количества кислорода в рецикле. Расчетная формула такова

$$U_I = C = \frac{F(0.5x_f - y_f) + N_{от} - R(y_r - y_r^3)}{y_c} \quad (24)$$

где $N_{от}$ – количество кислорода, отдуваемого в атмосферу, моль/с;

y_r^3 – заданная концентрация кислорода в рецикле, мол. д.

С помощью двух других управляющих воздействий предлагается поддерживать заданные концентрации SO_3 и N_2 в рецикле. Использование предложенных воздействий (U_I , U_{II} , U_{III}) достаточно для поддержания требуемого состава рециркулируемого потока и обеспечения устойчивой работы системы с газооборотом. Показано, что от колебаний величины рецикла при заданном его составе система защищена свойством саморегулирования.

Автоматизированная система управления замкнутым сернокислотным процессом, основанная на предложенных алгоритмах, будет, как минимум, двухуровневой. Нижний уровень ее составляют локальные системы регулирования, которые выполняют следующие задачи:

1) обеспечение требуемой производительности слоев КА, исходя из условий оптимальности (23) [текущей информацией о состоянии процесса окисления в каждом $(i+1)$ -м слое является разность расходов реакционного газа на входе и выходе из слоя];

2) программное регулирование соотношения концентраций $\text{SO}_2:\text{O}_2$ в потоке рецикла, изменением расхода окислителя согласно формуле (24);

3) поддержание заданных концентраций SO_3 и N_2 в рецикле путем изменения, соответственно, степени извлечения триоксида серы в БВ и коэффициента отдувки отработанного газа.

Также на нижнем уровне решается задача управления рециркуляционным контуром печного отделения. Управление в этом контуре сводится к стабилизации температуры сернистого газа на выходе печи. В качестве управляющих воздействий при этом могут использоваться: коэффициент рециркуляции сернистого газа либо температура газа рецикла.

На верхнем уровне предлагаемой АСУ с помощью соответствующей алгоритмической (программной) поддержки осуществляется координация работы систем регулирования нижнего уровня и в случае необходимости производится корректировка задания этим системам.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Предложена эффективная схема оформления замкнутой СКС, в которой за счет организации двух несвязанных между собой контуров рециркуляции:

- охлажденного сернистого газа, состоящего подавляющим образом из SO_2 , на стадию сжигания серы;
- отработанного газа, состоящего в основном из O_2 , на стадию контактного окисления;

обеспечивается минимизация объема печного газа, и, в то же время, высокая интенсивность процесса окисления диоксида серы и высокая степень выделения триоксида серы из контактного газа.

2. Сформулированы необходимые условия существования стационарных состояний в замкнутой системе. Показано, что в зависимости от величины на-

грузки блока, обеспечивающего отдувку инертного газа, в СКС может существовать множество стационарных состояний, главным отличием которых является различное содержание азота в рециркулируемом газе.

3. На основе принципа максимума Понтрягина для дискретных процессов получены необходимые условия оптимального проектирования многослойных КА в схеме с рециркуляцией отработанного газа. В качестве критерия оптимальности принят минимум объема контактной массы в аппарате. Предложен алгоритм решения оптимизационной задачи, обладающий большей простотой по сравнению с прямыми алгоритмами нелинейного программирования.

4. Составлена математическая модель процессов конденсации серной кислоты и триоксида серы из контактных газовых смесей замкнутой СКС. Проведено исследование конденсационно-абсорбционного способа выделения SO_3 из контактного газа, который предусматривает получение одной части готовой продукции в виде жидкого триоксида серы (путем конденсации), а другой части в виде серной кислоты или олеума (путем абсорбции). Показано, что для эффективного выделения SO_3 , необходимо, чтобы поток, рециркулируемый на стадию контактного окисления, состоял главным образом из кислорода.

5. С учетом требований к параметрам рецикла получен общий принцип оптимальности для контактного отделения. Сформулирована задача управления многослойным контактным аппаратом в схеме с рециклом, заключающаяся в поддержании режимов его работы близких к проектному варианту.

6. Проведен и обоснован выбор информативных параметров и управляющих воздействий, достаточных для достижения целей управления замкнутой СКС.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Кобяков А.И., Христовуло А.Н. Анализ режимов функционирования серноокислотной системы с газооборотом // Сб. трудов Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях ММТТ-2000». – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГТИ, 2000. Т. 3. Секция 3. С.35-37.

2. Умергалин Т.Г., Исакова З.М., Христовуло А. Н. Расчет сложной ХТС // Научные труды II Международного симпозиума «Наука и технология углеводородных дисперсных систем» – Уфа: ГИИТЛ «Реактив», 2000. Т.1. С.35.

3. А.с. №2000610568 об официальной регистрации программы для ЭВМ. // Попков В.Ф., Умергалин Т.Г., Христовуло А.Н. и др. Программа «Оптимизация ХТС. Версия 1.3» // ФИПС. – М.: Бюл. № 4, 2000. С.4.

4. Христовуло А.Н., Попков В.Ф. Анализ возможных стационарных состояний в серноокислотной системе с замкнутым газооборотом // Нефть и газ, 2000. №6. С.100-105.

5. Попков В.Ф., Исакова З.М., Христовуло А.Н. Информационное обеспечение химико-технологических систем // Материалы XIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». – Тула: Изд-во ТГПУ, 2000. Вып.3. С.233-238.

6. Христовуло А. Н. Управление рециркуляционной схемой печного отделения серноокислотного производства // Материалы 51-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Уфа: УГНТУ, 2000. С.87.

7. Христовуло А. Н. Выделение триоксида серы из контактного газа замкнутой серноокислотной системы // Всероссийская научная конференция «Тепло- и массообмен в химической технологии» (ТМОХТ-2000). Тезисы докладов. – Казань: Изд-во КГТУ, 2000. С.100-101.

8. Попков В.Ф., Христовуло А.Н. Повышение эффективности контактного отделения в замкнутом производстве серной кислоты // Материалы Международного науч.-практич. семинара «Передовые концепции экономики нефтехимических предприятий и совершенствование экономического образования в технологических и технических университетах России». – Уфа: УГНТУ, 2001. С.171.

9. Христовуло А.Н., Попков В.Ф. Необходимые условия оптимальности в задачах проектирования контактных аппаратов замкнутого серноокислотного процесса // Наука и технология углеводородов, 2001. №5. С.57-62.

10. Христовуло А.Н., Умергалин Т.Г., Попков В.Ф. Проектирование контактных аппаратов замкнутого серноокислотного процесса // II Международная науч. конф. «Теория и практика массообменных процессов химической технологии» (Марушкинские чтения). Тезисы докладов. – Уфа: УГНТУ, 2001. С.133-134.

Соискатель

А.Н. Христовуло