

Моделирование степени восстановления сульфата натрия в плаве для процесса сжигания черного щелока в топке содорегенерационного котлоагрегата

Д. А. Ковалёв¹, В. В. Куркина², Л. А. Русинов²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
E-mail: d.a.kovalyov@yandex.ru

Аннотация. Одним из направлений повышения эффективности процесса регенерации черных сульфатных щелоков на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности является обеспечение оптимальных режимов работы содорегенерационных котлов. Одним из ключевых технологических и теплотехнических параметров, не поддающихся непосредственному измерению, является степень восстановления сульфата натрия в плаве. Для указанного параметра разработана модель степени восстановления сульфата натрия в плаве.

Ключевые слова: содорегенерационный котлоагрегат; черный щелок; восстановления сульфата натрия в плаве

I. ВВЕДЕНИЕ

Целлюлозно-бумажная промышленность является одной из стратегических и социально значимых отраслей экономики и должна стабильно и регулярно обеспечивать потребителей продукцией. Поэтому большое внимание необходимо уделять надежности и безопасности производственных процессов [1–3].

Организация цикла регенерации отработанных щелоков является необходимым шагом для предприятия целлюлозно-бумажной промышленности, имеющего дело с сульфатной варкой, так как технологически верно организованный процесс регенерации крепкого черного щелока, отработанного при варке целлюлозной массы, позволяет повысить экономическую выгоду от производства в целом, учитывая, что при сжигании черного щелока происходит выделение тепла, доступного для использования в нуждах целлюлозно-бумажного комбината, применяющего сульфатную варку.

Основополагающим реагентом при сульфатной варке целлюлозы является белый щелок, именно он после использования приобретает название «черный щелок». После варки, образующийся черный щелок отправляют на цикл регенерации, где происходит восстановление использованных минеральных веществ, необходимых для повторного использования в процессе варки целлюлозы.

Активной частью белого щелока является сульфид натрия Na_2S и едкий натр $NaOH$, успешное восстановление этих минеральных веществ позволяет получить «белый щелок» [4].

Процесс регенерации включает в себя следующие стадии:

- упаривание щелока до 50–65 % абсолютно сухого вещества (а. с. в.);
- сжигание упаренного щелока в СРК, при котором минеральная часть, выделенная из черного щелока, переходит в плав, основными компонентами которого, являются карбонат натрия Na_2CO_3 и сульфид натрия Na_2S ;
- каустизацию раствора плава (зеленого щелока), или перевод карбоната натрия в активный едкий натр (белый щелок).

II. МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Содорегенерационный котлоагрегат (СРК) является ключевым элементом цикла регенерации, поэтому при работе с ним первостепенной задачей должно быть обеспечение его надежности и экологической чистой работы [5].

СРК является химическим реактором горячего действия, предназначенным для регенерации химикатов, отработанных в процессе сульфатной варки черных щелоков, и утилизации газов с получением пара, используемого для обеспечения электропитанием производственных объектов.

Технологический процесс СРК одновременно обеспечивает протекание нескольких важных процессов: химических и тепловых. Такая совокупность позволяет рассматривать СРК как сложный объект управления (рис. 1).

СРК представляет собой объект управления повышенной взрывоопасности, при работе с которым необходимо проводить регулярную диагностику для прогнозирования контроля параметров и состояния технологического оборудования и средств автоматического управления от регламентированной нормы или раннего обнаружения уже существующих проблем, что позволит предотвратить развитие нештатных ситуаций [5].

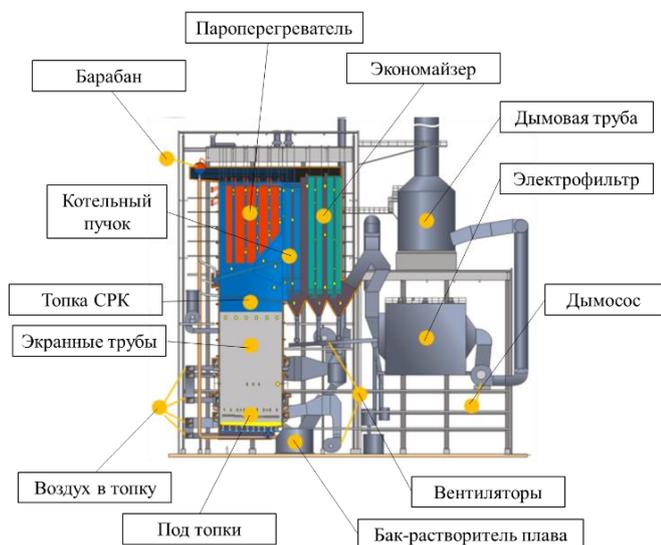


Рис. 1. Основные элементы СРК

Следует отметить, что существующие математические описания большинства подсистем СРК либо отсутствуют, либо сложны и неудобны для реализации в режиме реального времени, к тому же, как правило, разработаны для нормального течения процесса. СРК представляет собой сложный объект управления (ОУ) [4, 6–7], для которого выполнена декомпозиция на несколько взаимосвязанных подсистем [6]: подачи мазута; подачи щелока и улавливания золы; питательной воды и парообразования; подачи воздуха; дымовых газов; зеленого и белого щелока; обдувки; дренажей и опорожнения.

Механизм сжигания чёрного щёлока в топке содорегенерационного котла (СРК) весьма сложен, т.к. сопровождается множеством протекающих одновременно взаимовлияющих процессов: сушка щёлока в топочном объёме, газификация органической части, горение газофазных и конденсированных продуктов, химические превращения минеральной части огарка во взвешенном состоянии и на поду топки, теплообмен между продуктами сгорания и экранными поверхностями, суммарный эффект которых трудно предсказать. В реальных условиях эксплуатации это еще более усложняется при наличии возмущений по тепловой и технологической нагрузкам на СРК и изменении параметров черного щелока, подаваемого на сжигание.

В этой связи оптимизация работы СРК при получении целевых продуктов сжигания – карбоната и сульфида натрия, а также водяного пара, выработка которого характеризует теплотехническую эффективность сжигания (тепловой КПД), является актуальной задачей.

Организация режима горения в топке является сложной многофакторной задачей со множеством противоречивых условий [7–9], при этом зависимости реализуются через вспомогательные параметры: состав, температура газов и огарка в зонах топки, соотношение сульфат/углерод в щёлоке, высота слоя огарка, дисперсность распыла чёрного щёлока и так далее.

Подготовленный к сжиганию крепкий черный щелок подается в топку котла при температуре 126–130 °С. В топочном пространстве СРК выделяют три зоны в соответствии с уровнями подачи воздуха: восстановления (первичного воздуха); пиролиза (вторичного воздуха); окисления (третичного воздуха).

Черный щелок подается в топочное пространство СРК над уровнем подачи вторичного воздуха. Из частиц щелока при попадании в топку котла, имеющую высокую температуру, испаряется вода и выделяются летучие органические вещества в виде газа, который сгорает в зоне пиролиза (вторичного воздуха).

Частицы щелока, лишенные воды, попадают в «огарок» на поду топки (зону восстановления). За счет сжигания оставшегося в частицах щелока углерода происходит восстановление серы с образованием сульфида натрия, карбонизация натрия и под воздействием выделенного тепла образование расплава минеральных веществ щелока – плава.

Из зон пиролиза и восстановления в верхнюю часть топки попадает большое количество образовавшихся при сжигании черного щелока частиц, которые содержат часть несгоревшей горючей массы. Для их дожига (окисления) используют третичное дутье воздуха. Это позволяет снизить вредность дымовых газов, выделяемых СРК, и получить дополнительное количество тепла от сжигания щелока.

Для успешного протекания процесса регенерации щелока в топке СРК следует создать максимальную температуру в области пода, обеспечивая этим благоприятные условия для химических преобразований минеральной части черного щелока. Требуемая максимальная температура достигается путем управления расходами первичного и вторичного воздуха.

Плава, то есть расплавленные химикаты, вытекает из топки через летки плава при температуре в диапазоне 800–900 °С, и смешивается со слабым белым щелоком в баке-растворителе плава. Растворение плава в слабом белом щелоке – это бурный процесс, сопровождающийся шумом, вибрацией и выделением тепла в результате которого получают зеленый щелок. В крайних случаях может произойти взрыв, который может повлечь за собой серьезные разрушения и даже человеческие жертвы, поэтому перед попаданием в бак плава распыляется с помощью пара среднего давления в целях уменьшения громкого шума, создаваемого при контакте потока плава и зеленого щелока.

Для исследований технологических процессов СРК применялась математическая модель процесса сжигания черного щелока, представляющая собой систему алгебраических уравнений на основе балансовых соотношений для окислительной зоны и зоны пиролиза [8–9]. Решение системы зависит от исходных данных, получаемых с датчиков или в результате лабораторных анализов, и позволяет выбрать величины управляющих параметров для обеспечения заданных выходных значений.

Математическая модель процессов в зоне пиролиза представляет собой систему уравнений, учитывающих баланс веществ в конденсированной и газовой фазе, баланс тепла, равновесие реакции конверсии окиси углерода водяным паром и равенство атмосферному полному давлению газов.

Математическая модель окислительной зоны аналогична модели зоны пиролиза, аналогичны и основные принятые допущения при её составлении. Ход процессов, протекающих здесь, обусловлен наличием избытка кислорода в газах, за счёт чего обеспечивается полное сгорание горючих остатков из зоны пиролиза.

Воспользуемся имитационным моделированием [10–13] процесса сжигания черного щелока в СРК для поэтапного расчета режимов работы всего котла (с целью выбора оптимального режима работы), который включает в себя четыре этапа:

- расчет температуры и состава газа в зоне пиролиза;
- расчет температуры и состава газа в зоне окисления;
- расчет степени восстановления сульфата натрия в слое огарка;
- расчет теплотехнической части котла.

Реакция восстановления сульфата натрия при сжигании черного щелока является важнейшим технологическим параметром [4, 7–9] за счет которого осуществляется восполнение производственных потерь химикатов.

Огарок на поде состоит из углерода, карбоната и сульфата натрия, который восстанавливается в слое до сульфида. Реакция осуществляется за счет контакта расплавленного сульфата натрия, находящегося в плаве, при его движении по поровым каналам углеродного остова слоя. Степень восстановления сульфата натрия зависит от скорости процесса и времени пребывания плава в слое (зависит от высоты подушки огарка, скорости фильтрации жидких солей и скорости движения углерода относительно стен топки). В результате исследований была получена система дифференциальных уравнений для расчета степени восстановления сульфата натрия в слое огарка:

$$\begin{cases} \frac{d\xi}{dx} = \frac{1}{U^n} x^{n-1} (1 - \xi) (x \frac{dK}{dx} + 1.24K) \\ \lambda_n F_m \frac{d^2 T_c}{dx^2} + ((34.625 + 17.624\xi) G_{nc}^{Na_2SO_4} + \\ + 48.859 G_{nc}^{Na_2CO_3}) \frac{dT_c}{dx} - G_{nc}^{Na_2SO_4} \\ (-58338 + 17.624\xi) \frac{d\xi}{dx} = 0 \end{cases} \quad (1)$$

Параметры, используемые в модели, приведены в таблице.

ТАБЛИЦА I. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ РАСЧЕТА СТЕПЕНИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СУЛЬФАТА НАТРИЯ В СЛОЕ ОГАРКА

Обозначение	Наименование параметра	Размерность
x	Пространственная координата по высоте огарка	м
$G_{nc}^{Na_2SO_4}$	Расход сульфата натрия из зоны пиролиза в слое огарка	кмоль/час
$G_{nc}^{Na_2CO_3}$	Расход сульфата натрия из зоны пиролиза в слое огарка	кмоль/час
n	Концентрация общей щелочи в слабом белом щелоке	гNa ₂ O/л
T_c	Температура огарка в слое	К
ξ	Степень восстановления сульфата натрия в слое огарка	
λ_n	Коэффициент теплопроводности огарка	ккал/м*ч*град
K	Константа скорости реакции	
U	Средняя скорость фильтрации жидких солей	м/час
F_T	Поверхность нагрева подушки огарка, принимаемая равной площади горизонтального сечения топки	м ²

Из-за отсутствия доступа к слою огарка в топке СРК измерение концентрации веществ в подушке представляет собой сложную задачу и выполняется путем отбора проб для лабораторного анализа (выполняется один-два раза в сутки), проверка соответствия математической модели степени восстановления сульфата натрия в плаве осуществлялась путем сравнения, расчетного и измеренного значений степени восстановления.

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Имитационная модель процесса восстановления черного щелока позволила обосновать структуру диагностической модели СРК. Наличие такой модели дает возможность в автоматическом режиме контролировать состояние СРК, выявлять возникающие нештатные ситуации на ранних стадиях их развития и, таким образом, увеличить надежность процесса регенерации.

Диагностическая модель котла была реализована как экспертная система с фреймово-продукционной структурой [2, 5, 6]. Корневые фреймы объединяют продукционные правила, контролирующие состояния конкретных подсистем СРК. Для упрощения работы с моделью корневые фреймы включают дочерние фреймы, которые и объединяют продукционные правила, характеризующие конкретные нештатные ситуации, которые могут возникнуть в каких-то частях сложных подсистем СРК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Venkatasubramanian Venkat & Rengaswamy Raghunathan & Yin Kewen & Kavuri, Surya. (2003). A review of process fault detection and diagnosis. Computers & Chemical Engineering. 27. 293-311. 10.1016/S0098-1354(02)00160-6.
- [2] Osipenko U. Development of a Fuzzy Production Model for a Diagnostic System of a Catalyst State in the Process of Olefins Production / U. Osipenko, V. Kurkina, L. Rusinov // Proceedings - 2019 21st International Conference "Complex Systems: Control and Modeling Problems", CSCMP 2019, Samara, 03–06 september 2019 года. Samara: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2019. P. 680-683. DOI 10.1109/CSCMP45713.2019.8976818. – EDN MNTLXX.
- [3] Diagnostics of sintering processes on the basis of PCA and two-level neural network model / E.G. Egorova, I.V. Rudakova, L.A. Rusinov, N.V. Vorobjev // Journal of Chemometrics. 2018. Vol. 32, No. 2. P. e2959. DOI 10.1002/cem.2959. – EDN UXXNIX.
- [4] Содорегенерационные котлы: учеб. пособие. Приоритет 2030. Изд. Видеокурс ВШТЭ СПбГУПТД, 2022.
- [5] Kovalev D.A. Increase in environmental safety of recovery boiler / D.A. Kovalev, L.A. Rusinov // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science : 4, Virtual, Online, 24–26 ноября 2021 года. Virtual, Online, 2022. P. 012068. DOI 10.1088/1755-1315/990/1/012068. – EDN AOGERP.
- [6] Ковалев Д.А. Анализ возможных нарушений технологических процессов в содорегенерационном котле // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2021. № 56(82). С. 108-111. DOI 10.36807/1998-9849-2020-56-82-108-111. – EDN WYMCWM.
- [7] Доронин В.А. Автоматизация содорегенерационных агрегатов. М.: Лесная промышленность, 1988. 320 с.
- [8] Житков В.В. Исследование процесса сжигания черного щелока в топках содорегенерационных агрегатов впрыскивающего типа [Текст] : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. (05.21.03) / Ленингр. технол. ин-т целлюлозно-бум. пром-сти. Ленинград : [б. и.], 1973. 21 с.
- [9] Смородин С.Н. Исследование топочных процессов при сжигании сульфатного щелока в вихревой топке содорегенерационного котлоагрегата с целью повышения ее эффективности : специальность 05.14.04 "Промышленная теплоэнергетика" : дисс. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 2000. 112 с. – EDN QDIMMN.

- [10] Kukharova T.V., Ilyushin Y.V., Asadulagi M.-A.M. Investigation of the OA-300M Electrolysis Cell Temperature Field of Metallurgical Production. *Energies* 2022, 15, 9001. DOI: 10.3390/en15239001.
- [11] Olga Afanaseva, Oleg Bezyukov, Dmitry Pervukhin, Dmitry Tukeyev. Experimental Study Results Processing Method for the Marine Diesel Engines Vibration Activity Caused by the Cylinder-Piston Group Operations. *Inventions* 2023, 8(3), 71; <https://doi.org/10.3390/inventions8030071>
- [12] Pershin I.M., Papush E.G., Kukharova T.V., Utkin V.A. Modeling of Distributed Control System for Network of Mineral Water Wells. *Water* 2023, 15, 2289. <https://doi.org/10.3390/w15122289>.
- [13] Martirosyan Alexander & Ilyushin Yury V. (2023). The Development of the Soderberg Electrolyzer Electromagnetic Field's State Monitoring System. 10.21203/rs.3.rs-3176736/v1.