

По существующей парадигме:

- Корректная постановка задачи служит ключом к успеху оптимизационного исследования и ассоциируется в большей степени с искусством, нежели с точной наукой (Г. Реклейтис, А. Рейвиндран, К. Рэгсел. Оптимизация в технике. – М.: Мир, 1986, т. 2).
- Не существует твердых и эффективных правил относительно того, как надо формулировать задачу в самом начале процесса моделирования, т.е. сразу после первого знакомства с ней (Р. Шенон. Имитационное моделирование систем - искусство и наука. – М.: "Мир", 1987, с. 418).

Решение проблемы многокритериальности позволило вплотную приблизиться к решению главной проблемы, которая возникает при идентификации и оптимизации действующих производств. Появилась возможность формализовать постановку задачи и сформулировать ее следующим образом:

- Найти условия проведения технологического режима, которые обеспечивают получение продукта с заданным качеством и максимальным выходом. При увеличении выхода продукта однозначно решаются задачи увеличения производительности, снижения себестоимости, сокращения отходов производства.

Возможна и другая, столь же эффективная постановка задачи:

- Найти условия проведения технологического режима, которые обеспечивают получение продукта с заданным качеством и максимальной прибылью.

1. *Грушко И.М., Сиденко В.М.* Основы научных исследований. Харьков. Вища школа. 1983. – 224 с.
2. *Расстригин Л.А.* Современные принципы управления сложными объектами. -М.: Советское Радио, 1980. – 232 с.
3. *Глотов В.А., Павельев В.В.* Векторная стратификация. - М.: "Наука", 1984. – 94 с.
4. *Давиденко А.М.* Экспериментальная проверка эффективности метода восстановления одномерных зависимостей для решения многокритериальных задач с помощью имитационного моделирования. Восточно – Европейский журнал передовых технологий. № 3/1 (27) 2007. - с. 9–14.
5. *Давиденко А.М., Кац М.Д.* Разработка и экспериментальная проверка эффективности нового метода свертки частных показателей оценки эффективности работы технологических процессов в обобщенный критерий, измеряемый в континуальных шкалах. Восточно-европейский журнал передовых технологий, №5/4 (29), 2007. - с. 50–54.
6. *Кац М.Д., Давиденко А.М.* Метод компромиссной субоптимизации - методологическая основа повышения эффективности технологических процессов одновременно по энергетическим, экономическим, экологическим и другим показателям. Экология и промышленность. №4, 2008. - с. 61–67.
7. *Грачев Ю.М., Кац М.Д., Давиденко А.М.* Новый подход к решению задачи повышения эффективности доменной плавки одновременно по удельному расходу кокса и производительности. Металлургическая и горнорудная промышленность, №5, 2008. – с. 142–145.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА РАСТВОРОВ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Шмельков В.В., Цейтлин М.А., Райко В.Ф.

Национальный технический университет «ХПИ», mzeit@mail.ru

В растворах, используемых в технологии производства кальцинированной соды и сопутствующих химических продуктов, содержится большое число частиц и молекул. Сложность изучения массообменных процессов между газами и этими растворами заключатся в том, что методами аналитической химии сравнительно легко могут быть определены только общие концентрации некоторых компонентов. Таких, как, например,

аммиак, карбонатные соединения в пересчете на диоксид углерода, хлорид ион и некоторые другие. При определении параметров межфазного равновесия, например, равновесных давлений аммиака, диоксида углерода и сероводорода, а также концентрации иона OH^- практический интерес представляют методы [1, 2], позволяющие рассчитывать ионный состав раствора, основываясь на данных о равновесии протекающих в растворе реакций и балансовых уравнениях. В докладе рассматривается применение таких методов к определению ионного состава растворов, характерных для содового и смежных производств.

В качестве примера рассмотрим расчет состава карбонизованного раствора сульфида бария. Полагая, что при равновесии весь диоксид углерода связан в карбонат бария, будем в первом приближении считать, что равновесный карбонизованный раствор содержит следующие ионы и молекулы: H^+ , OH^- , H_2O , Ba^{2+} , HS^- , S^{2-} , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, H_2S , причем раствор близок по свойствам к идеальному. Допущение о наличии в растворе только перечисленных выше частиц эквивалентно представлению о том, что сульфид бария полностью диссоциирован и его недиссоциированные молекулы в растворе отсутствуют.

Для расчета концентраций компонентов раствора по результатам определения общей концентрации бария – $[\text{Ba}_{\text{общ}}]$ и серы $[\text{S}_{\text{общ}}]$ необходимо иметь систему из семи уравнений.

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = k_u \quad (1)$$

$$[\text{H}^+][\text{HS}^-] = k_{s1}[\text{H}_2\text{S}], \quad (2)$$

$$[\text{H}^+][\text{S}^{2-}] = k_{s2}[\text{HS}^-], \quad (3)$$

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = k_{b2}[\text{Ba}(\text{OH})_2], \quad (4)$$

$$[\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaS}] = [\text{Ba}_{\text{общ}}], \quad (5)$$

$$[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}_{\text{общ}}] \quad (6)$$

$$2[\text{Ba}^{2+}] + [\text{H}^+] = 2[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{OH}^-] \quad (7)$$

где: k_u , k_{s1} , k_{s2} , k_{b2} – ионное произведение воды, константы диссоциации сероводорода по первой и второй ступени и гидроксида бария, соответственно.

Из всех перечисленных компонентов карбонизованного раствора сульфида бария практический интерес представляют только концентрации иона гидроксила, как определяющего скорость абсорбции диоксида углерода, и недиссоциированного сероводорода – от концентрации последнего зависит равновесное давление H_2S над раствором. Для того чтобы найти решение системы уравнений (1) – (7) введем обозначения, упрощающие запись:

$$\text{H}^+ = \kappa, \text{OH}^- = u, \text{Ba}^{2+} = b_2, \text{HS}^- = c_1, \text{S}^{2-} = c_2, \text{Ba}(\text{OH})_2 = b, \text{H}_2\text{S} = c, [\text{Ba}_{\text{общ}}] = b_0, [\text{S}_{\text{общ}}] = c_0. \quad (8)$$

Решение системы уравнений относительно концентрации иона водорода (κ) после исключение малых величин дает уравнение пятой степени:

$$\kappa^5 k_{b2} + 2\kappa^4 k_{b2} b_0 + \kappa^3 k_{b2} [k_{s1}(2b_0 - c_0) - k_u] - \kappa^2 k_{s1} k_u k_{b2} - \kappa k_u 2(k_u + c_0 k_{s1}) - k_u 3k_{s1} = 0. \quad (9)$$

Аналитическое решение уравнения пятой степени невозможно, поэтому для нахождения зависимости $\kappa = f(b_0, c_0)$ уравнение (9) решали численными методами на ЭВМ с использованием стандартного программного обеспечения. Физико-химические константы заимствованы из [3] и при 25 °C были приняты следующими: $k_{b2} = 0,23$, $k_{s1} = 6 \cdot 10^{-8}$, $k_u = 10^{-14}$.

Результаты решения в графической форме представлены на рис. 1. Из него видно, что расчетное значение рН раствора сульфида бария зависит от его концентрации и составляет

12,9 – 13,4. Экспериментально найденное рН раствора ниже. Расхождение вызвано, во-первых, принятыми при составлении системы уравнений (1)-(7) допущениями о полной диссоциации сульфида бария в растворе и идеальности последнего; во-вторых, неточностью использованных в расчете констант. Для приведения расчета в соответствие с экспериментом

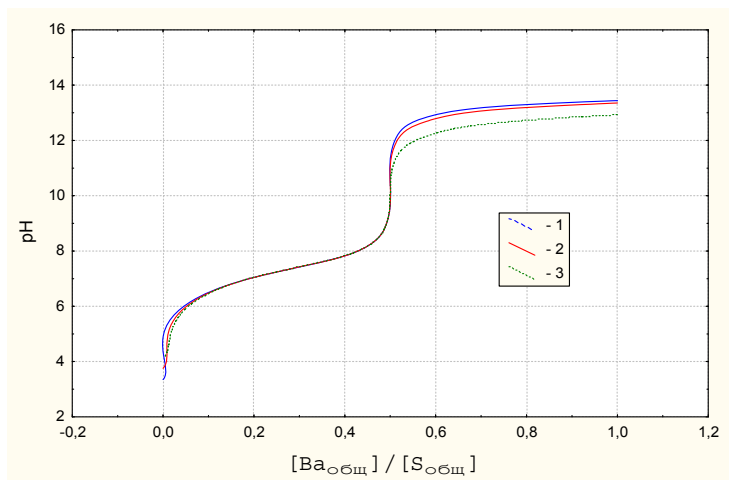


Рис. 1 – Расчетная зависимость рН карбонизованного раствора сульфида бария от отношения $[Ba_{общ}]/[S_{общ}]$ при $[Ba_{общ}]$ равно: 1 – 1 моль/л, 2 – 0,5 моль/л, 3 – 0,1 моль/л.

был подобран коэффициент k_{b2} таким образом, чтобы максимально приблизить расчетные значения рН к наблюдаемым. Таким значением оказалось $k_{b2} = 2,18 \cdot 10^{-3}$

Задачи, аналогичные изложенным выше, возникают при изучении равновесия в карбонизованных аммиачных растворах. Так химико-аналитическое определение карбамата аммония в этом растворе достаточно сложная процедура, результат которой не всегда точен. В то же время знание концентрации $NH_4CO_2NH_2$ важно в расчетах газожидкостного равновесия и кинетики кристаллизации гидрокарбоната натрия. Поэтому представляет интерес ее расчетное нахождение с использо-

ванием общих концентраций аммиака и карбонатов, которые определяются весьма просто. Равновесие в карбонизованных аммиачных растворах определяется уравнениями



Аналогично тому, как это было сделано для карбонизованных растворов сульфида бария, комбинируя уравнения баланса аммиака и карбонатов с выражениями для констант равновесия реакций (10), (11) после исключения незначительных величин можно получить следующие уравнения для расчета искомой величины

$$[NH_2CO_2^-] = [CO_2] / \{1 + K_1 / K_2 [NH_4^+] + 2K_1 / [NH_3]\}, \quad (12)$$

где $[CO_2]$ – общая концентрация карбонатов в пересчете на диоксид углерода, K_1 и K_2 – константы равновесия реакций (10) и (11), соответственно, концентрации иона аммония $[NH_4^+]$ и $[NH_3]$ недиссоциированного аммиака рассчитаны по формулам $[NH_4^+] = a_1 [CO_2]$ и $[NH_3] = a_2 [NH_4^+_{общ}] - a_3 [CO_2]$, a_1 , a_2 и a_3 – эмпирические коэффициенты.

Аналогичные приемы могут использоваться и для расчетов концентраций в иных системах, все компоненты которых связаны между собой обратимыми химическими реакциями.

1. Шокин И.Н., Соловьева А.С. Статика процесса карбонизации аммонизированного рассола // Журн. прикл. хим. – 1953. – Т. 26, №6. – С. 584–595.
2. Цейтлин М.А., Цейтлин Л.М. Математическое моделирование реактора смесителя для утилизации твердых отходов // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 1995. – С. 95–99.
3. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий справочник химика. – Л.: Химия, 1977. – 376 с.