

УДК 669.536.22+004.942+001.891.573

ПРИМЕНЕНИЕ БЛОЧНО-МОДУЛЬНОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПИСАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ПРОТЕКАНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ЦИНКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

©2024 г. В.М. Зароченцев, А.Л. Рутковский

*Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Государственный
технологический университет) — СКГМИ (ГТУ), Владикавказ**E-mail: vlazarm@gmail.com; rutkowski@mail.ru**Поступила в редакцию 20 сентября 2023 г.**После доработки 17 ноября 2023 г. принята к публикации 11 декабря 2023 г.*

Рассмотрено гетерогенное взаимодействие водного раствора серной кислоты и твердого мелкодисперсного материала в условиях идеального смешения, возникающих при выщелачивании окисленных цинксодержащих материалов. Математическая модель включает в себя систему нелинейных уравнений материального баланса выщелачивания в непрерывном стационарном режиме. Разработана блочно-модульная схема в программном пакете Matlab Simulink, которая обеспечивает решение данной системы нелинейных уравнений. Разработанная блочно-модульная схема позволила выделить основные процессы и параметры в структурированной системе блоков, проводить имитационное моделирование, оценивать и предсказывать влияние разных условий на показатели процесса. В результате решения разработанной модели с применением итерационных численных методов получены графические зависимости, наглядно отражающие механизм выщелачивания цинкового огарка в растворе серной кислоты и изменение его показателей в зависимости от условий проведения процесса. Параметры модели могут быть настроены для получения наилучших показателей проведения процесса с высоким уровнем адекватности, а также позволяют применять информационные технологии и методы нейросетевой адаптации коэффициентов модели в условиях непрерывной обработки технологической информации. Методика блочно-модульного моделирования может быть расширена для других металлургических переделов и позволяет создавать библиотеки блоков для различных процессов.

Ключевые слова: математическая модель; выщелачивание; скорость потока на входе и выходе; реактор; скорость перемешивания; константа скорости реакции; мелкодисперсный оксид цинка; пульпа.

Металлургическое производство характеризуется многообразием протекающих физико-химических процессов. Для расчета показателей этих процессов требуется достаточно сложное математическое описание. В результате математическая модель металлургического аппарата часто представляет собой систему из большого числа нелинейных уравнений [1—3]. В литературных источниках (например, [4, 5]) можно найти аналитическое решение этих уравнений для наиболее простых случаев. Более сложные зависимости в виде регрессионной модели могут быть описаны на основе статистической обработки большого объема экспериментальных данных без учета физико-химического механизма протекающих процессов.

В большинстве случаев решение математической модели, включающей нелинейные уравнения, отражающие механизм протекающих процессов, возможно только с применением численных итерационных методов [1, 6, 7]. При этом число параметров и рассчитываемых показателей модели становится настолько велико, что затруднительно определить степень их влияния на протекающие в технологической системе процессы. Это в значительной степени осложняет создание компьютерных моделей таких систем.

Преодоление данной проблемы возможно, если решить ряд задач, а именно: 1) определить основной механизм моделируемых процессов как совокупность взаимодействия физических и химических закономерностей,

описывающих моделируемую систему; 2) выделить простые элементы из моделируемой системы и объединить их в блоки с заданным набором входных и выходных параметров; 3) объединить блоки в модули согласно физическим и химическим закономерностям, а также функциональным связям; 4) создать из модулей систематизированную иерархическую систему; 5) разработать программную компьютерную модель с применением специализированных пакетов программ (Simulink и др.)

Объединение отдельных процессов в вычислительные модули позволяет создать систематизированное иерархическое математическое описание в виде вычислительных блоков, наглядную и хорошо структурированную систему, в которой удобно выделить необходимые параметры и процессы для моделирования и изучения. Разрабатываемые компьютерные модели применяются для разнообразных процессов металлургического, химического и других производств [3, 8, 9]. Для создания таких моделей широко используются специализированные пакеты программ, такие как Matlab, Simulink, Anylogik [10–12]. Современные тенденции создания математических и компьютерных моделей процессов связаны с применением алгоритмов нейронных сетей и искусственного интеллекта [9, 13, 14]. В современных условиях цифровизации экономики и промышленности огромное значение придается развитию информационно-вычислительных систем в металлургическом производстве как одному из наиболее перспективных направлений для повышения эффективности производства, снижения затрат на энергоресурсы, повышения качества продукции и в целом возрождения промышленности России.

В данной работе для разработки математических и компьютерных моделей был выбран процесс выщелачивания оксидов цинка раствором серной кислоты. Во многих металлургических производствах применяются процессы выщелачивания, которые протекают между твердым мелкодисперсным материалом, обычно содержащим окисленные соединения металла, и раствором кислоты или щелочи. Эти процессы проводятся в разных условиях в аппаратах, которые по типу математического описания относят либо к идеальным реакторам смешения, вытеснения или к аппаратам, более сложно опи-

сываемых, с распределенными параметрами [15, 16]. Широко применяется методика создания моделей реальных процессов на основании идеальных, исходя из обобщения с применением специализированных программных пакетов, которое в дальнейшем преобразуется в компьютерные имитационные модели [17–20].

Данная работа направлена на создание блочно-модульного описания процесса выщелачивания на основе математического моделирования физико-химических закономерностей протекания процесса.

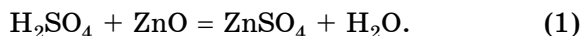
Методика разработки математической модели. Основной реакцией при гидрометаллургическом получении цинка является химическое гетерогенное взаимодействие между окисленным огарком, получаемым из печи кипящего слоя, и раствором серной кислоты в аппаратах смешения. Изучение закономерностей при выщелачивании проводилось во многих работах [21–24], но полученные результаты не отражают совокупное взаимодействие физических и химических процессов в аппарате выщелачивания и поэтому их нельзя в полном объеме рекомендовать для производственного использования [25].

Согласно литературным данным [4, 5] можно выделить следующие основные закономерности проведения этого процесса: 1) равномерное распределение реагентов по объему реактора в режиме, близком к идеальному смешению; 2) выщелачивание проводится в непрерывном стационарном или периодическом режиме; 3) контроль процесса преимущественно внешнедиффузионный; 4) скорость химического превращения при высокой интенсивности перемешивания ограничивается скоростью молекулярной диффузии; 5) площадь реакционной поверхности пропорциональна количеству ценного компонента в твердой фазе; 6) в твердой фазе присутствует невыщелачиваемый остаток, не вступающий в химическое взаимодействие. По совокупности эти закономерности отражают механизм процесса выщелачивания, при необходимости этот механизм можно усложнить, добавив другие закономерности.

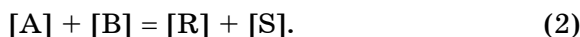
Так как до настоящего времени математическое и программное описание совокупности указанных закономерностей не разработано, в задачу данного исследования включена разработка математической модели и блочно-модульной схемы выщелачивания

окисленных цинковых материалов раствором серной кислоты, реализующей указанный механизм.

Рассмотрим бимолекулярное взаимодействие при выщелачивании цинкового огарка в растворе серной кислоты [5, 26], которое происходит по реакции:



В дальнейшем математическом описании данного процесса выщелачивания (1) реагенты системы для краткости обозначены латинскими символами: H_2SO_4 — серная кислота — [A]; ZnO — оксид цинка — [B]; ZnSO_4 — сульфат цинка — [R]; H_2O — вода — [S], т.е. уравнение (1) приводится к виду простой бимолекулярной реакции:



При выщелачивании вещество [B] находится в твердых мелкодисперсных частицах, равномерно распределенных по всему реакционному объему в результате перемешивания. Примем, что процесс выщелачивания протекает в стационарном непрерывном режиме, близком к идеальному смешению, что соответствует непрерывной гидрометаллургической технологии цинкового производства [5, 4]. При этом в твердых частицах присутствует инертное вещество [Z], которое не вступает в химические взаимодействия и удаляется из реакционного объема с такой же скоростью, как и при поступлении.

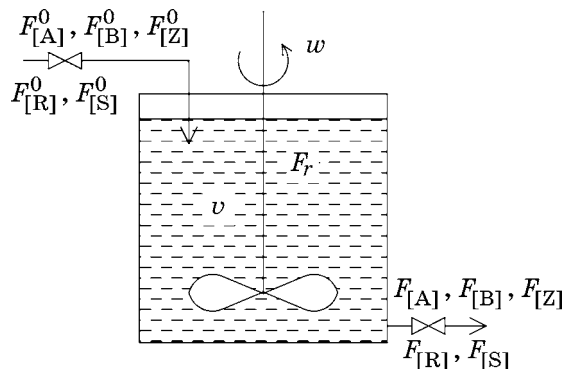
Для разработки модели примем условия непрерывного нейтрального выщелачивания в аппарате с механическим перемешиванием (агитаторе), приведенные в литературных источниках [4, 5]. На смысловой огарок поступает верхний слив кислых сгустителей, содержащий 20–40 г/л серной кислоты и 70–90 г/л цинка в виде растворенного сульфата; соотношение расходов Ж:Т составляет (10–14):1, содержание кислоторастворимого окисленного цинка в огарке 50–60%. Схематично моделируемый аппарат с указанием потоков веществ показан на фиг. 1.

Потоки веществ поступающих в реактор выражаются следующими уравнениями:

$$F_{[\text{A}]}^0 = F_{[\text{A}]} + F_r, \quad (3)$$

$$F_{[\text{B}]}^0 = F_{[\text{B}]} + F_r, \quad (4)$$

$$F_{[\text{R}]} = F_{[\text{R}]}^0 + F_r, \quad (5)$$



Фиг. 1. Схема реактора смешения с потоками веществ на входе и выходе

$$F_{[\text{Z}]} = F_{[\text{Z}]}^0, \quad (6)$$

где $F_{[\text{A}]}^0, F_{[\text{B}]}^0, F_{[\text{R}]}^0$ — входящие в ячейку потоки веществ [A], [B] и [R] соответственно, моль/с; $F_{[\text{A}]}, F_{[\text{B}]}, F_{[\text{R}]}$ — выходящие из ячейки потоки указанных веществ, моль/с; F_r — поток вещества, превращающегося в результате химической реакции; $F_{[\text{Z}]}^0, F_{[\text{Z}]}$ — поток инертного нерастворимого твердого вещества, кг/с. В силу большого избытка воды в растворе изменение ее количества по реакции (1) не оказывает существенного влияния на показатели процесса. Поэтому поток вещества [S] при моделировании не учитывался, но он может быть легко определен из стехиометрических соотношений реакции (2).

Для моделирования процесса выбран стационарный и непрерывный режим идеального смешения, а реакция (1) протекает без изменения объема. Следовательно, уравнения (3)–(6) можно выразить через концентрации веществ в потоках на входе ($C_{[\text{A}]}^0, C_{[\text{R}]}^0$) и выходе ($C_{[\text{A}]}, C_{[\text{R}]}$):

$$vC_{[\text{A}]}^0 = vC_{[\text{A}]} = r_{\text{LS}}V, \quad (7)$$

$$vG_h^0\gamma_{[\text{B}]}^0 = vG_h\gamma_{[\text{B}]} = r_{\text{LS}}VM_{[\text{B}]}, \quad (8)$$

$$vC_{[\text{R}]} = vC_{[\text{R}]}^0 + r_{\text{LS}}V, \quad (9)$$

$$vG_{[\text{Z}]}^0 = vG_{[\text{Z}]}, \quad (10)$$

где v — объемная скорость потока на входе и выходе, $\text{м}^3/\text{с}$; V — объем реактора, м^3 ; G_h^0, G_h — содержание твердого в пульпе во входящем и выходящем потоках, $\text{кг}/\text{м}^3$; $G_{[\text{Z}]}^0, G_{[\text{Z}]}$ — содержание нейтрального твердого компонента в пульпе на входе и выходе, $\text{кг}/\text{м}^3$; r_{LS} — скорость реакции, моль/м³; $\gamma_{[\text{B}]}^0, \gamma_{[\text{B}]}$ — содержание реагирующего компонента [B] в твердом на входе и выходе; $M_{[\text{B}]}$ — молекулярная масса вещества [B].

В общем случае скорость гетерогенной реакции (2) в водной среде описывается дифференциальным уравнением в частных производных, которое учитывает конвективную и молекулярную диффузию, а также скорость химической реакции [2]:

$$\frac{dC_{[A]}}{dt} = D \left[\frac{\partial^2 C_{[A]}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{[A]}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_{[A]}}{\partial z^2} \right] - \left(\frac{\partial C_{[A]}}{\partial x} w_x + \frac{\partial C_{[A]}}{\partial y} w_y + \frac{\partial C_{[A]}}{\partial z} w_z \right) + r_{[A]}, \quad (11)$$

где $dC_{[A]}/dt$ — скорость изменения концентрации вещества [A], моль/(с·м³); D — коэффициент молекулярной диффузии; $\partial^n C_{[A]}/\partial u^n$ — частная производная концентрации $C_{[A]}$ для порядка n по координате $u = x, y, z$ (w_u — проекция скорости вынужденного движения раствора относительно реакционной поверхности по координате u), м/с; $r_{[A]}$ — скорость реакции по веществу [A], моль/(с·м³); t — время.

В уравнении (11) первое слагаемое выражает зависимость изменения концентрации вещества в результате молекулярной диффузии и представляет собой второй закон Фика [27]. Следующие слагаемые в скобках позволяют учитывать влияние скорости вынужденного движения раствора и частиц твердого, вызванного перемешиванием и конвекцией [2]. Последнее слагаемое в уравнении (11) выражает скорость химической реакции, которая протекает на поверхности частиц.

В промышленных условиях данный процесс требует интенсивного перемешивания [4, 5], следовательно доставка реагентов к реакционной поверхности ограничивается преимущественно скоростью принудительного движения раствора, которая описывается вторым слагаемым в уравнении (11). В обычных производственных условиях имеет место диффузионный контроль процесса [28, 29]. Повышение скорости выщелачивания в результате перемешивания ограничено минимальной толщиной диффузионного слоя вокруг твердой частицы, обусловленной силами смачивания и вязкостью раствора [2, 30]. Ограничивающим фактором скорости реакции становится массопередача реагентов посредством молекулярной диффузии, описываемая первым слагаемым в уравнении (11).

Полное решение уравнения (11) возможно численными методами с преобразовани-

ем дифференциальных уравнений в конечно-разностные [7], при этом аппарат выщелачивания рассматривается как объект с распределенными параметрами. Большое количество итерационных вычислений и множество распределенных параметров делают решение данной задачи весьма громоздким. Поэтому для моделирования была выбрана упрощенная формула скорости r_{LS} реакции (2), которая содержит основные параметры, влияющие на процесс, и учитывает основные закономерности его протекания [28]. Аппарат выщелачивания при этом рассматривается как объект с сосредоточенными параметрами:

$$r_{LS} = k_{LS} C_{[A]}^{\lambda_{[A]}} s_{[B]}, \quad (12)$$

где k_{LS} — константа скорости реакции; $\lambda_{[A]}$ — эмпирический порядок реакции по веществу [A]; $s_{[B]}$ — удельная реакционная поверхность, м²/кг.

Исследования кинетики выщелачивания окисленных соединений цинка в растворах серной кислоты [28, 29, 31, 32] показали, что константа скорости реакции (12) зависит от температуры и скорости перемешивания. Влияние температуры на константу скорости химической реакции выражается уравнением Аррениуса [33]:

$$k_T = k_0 \exp(-E_a/RT), \quad (13)$$

где k_0 — эмпирический коэффициент; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — температура в реакторе, К; E_a — энергия активации, Дж/моль.

В связи с тем, что в работах [28, 31, 32, 34] получены разные функциональные зависимости константы скорости реакции от скорости перемешивания, в нашей работе исследовали два вида уравнений константы скорости:

$$k_{LS} = k_w \exp(-E_a/RT) w^{\lambda_w}, \quad (14)$$

$$k_{LS} = k_w \exp(-E_a/RT) \exp(\lambda_w/w), \quad (15)$$

где k_w , λ_w — эмпирические коэффициенты; w — скорость перемешивания, м/с.

Для определения неизвестных параметров уравнений (14) и (15) проведен регрессионный анализ [35] значений константы скорости реакции растворения оксида цинка, полученных методом вращающегося диска в работе [29]. Данные из этой статьи пос-

Таблица 1

Значения константы скорости реакции (1)
 k_{ZnO} , 1/(с·м²), в зависимости от температуры
 и скорости перемешивания

№ п.п.	T, К	w, м/с (мин ⁻¹)		
		0,266 (240)	0,555 (500)	1,111 (1000)
1	321	0,0732	0,1034	0,1452
2	305	0,0488	0,0741	0,0998
3	289	0,0305	0,0427	0,0589

ле приведения к единицам СИ указаны в табл. 1.

Значения скорости рассчитывались по средней скорости вращения диска диаметром 30 мм относительно жидкости, соприкасающейся с его поверхностью, на расстоянии радиуса момента инерции от центра вращения (равен 10,61 мм).

Для расчета параметров уравнения регрессии вида $y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2$ проведено логарифмирование уравнений (14) и (15):

$$\ln(k_{LS}) = \ln(k_w) - E_a/RT + \lambda_w \ln(w), \quad (16)$$

$$\ln(k_{LS}) = \ln(k_w) - E_a/RT + \lambda_w/w, \quad (17)$$

где $\ln(k_{LS}) = y$; $\ln(k_w) = a_0$; $E_a/R = a_1$; $1/T = x_1$; $\lambda_w = a_2$; $\ln(w) = x_2$ и $1/w = x_2$.

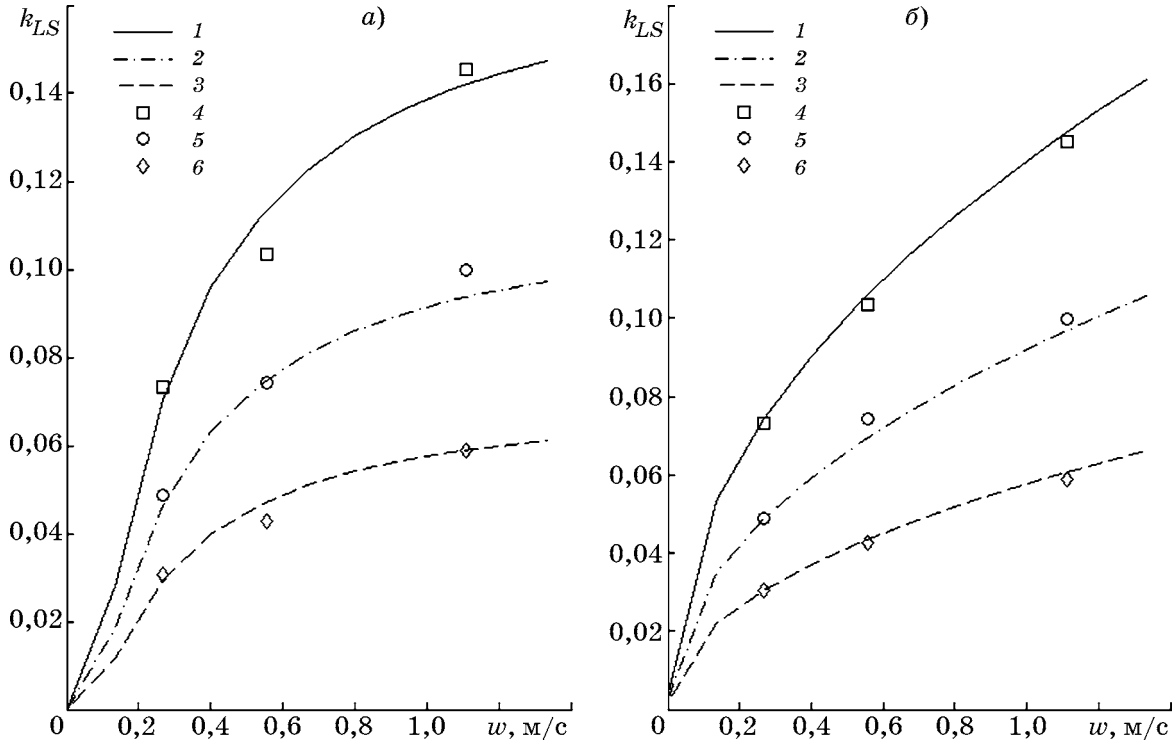
Таблица 2

Расчетные значения параметров
 уравнений (16) и (17)

Уравнение	k_w	E_a	λ_w	δ_k
(16)	429,1	21410	0,4807	0,0068
(17)	497,2	21173	-0,2471	0,0138

Методом наименьших квадратов [35] определены неизвестные коэффициенты уравнений (16) и (17), значения которых приведены в табл. 2. Расчеты проведены с учетом того, что при нулевой скорости вращения диска в реакторе скорость выщелачивания также стремится к нулю. После подстановки полученных значений коэффициентов в уравнения (16) и (17) получено, что оба уравнения адекватны с уровнем значимости 0,05 и средние квадратические отклонения δ_k не превышают допустимых интервалов.

На фиг. 2 приведены кривые зависимости константы скорости от температуры и скорости перемешивания. Видно, что расчетные кривые хорошо аппроксимируют экспериментальные данные, но экспоненциальная зависимость на фиг. 2, а лучше отражает процесс нарастания константы скорости реакции



Фиг. 2. Аппроксимация зависимости константы скорости реакции (1) от температуры и скорости перемешивания по уравнениям: а — (15); б — (14). Кривые 1, 2, 3 рассчитаны соответственно при температурах 321, 305, 289 К. Группы точек 4, 5, 6 — соответствуют выборкам данных в столбцах табл. 1 для скорости перемешивания $w = 0,266$; $0,555$; $1,111$ м/с.

при малой скорости перемешивания и замедление ее роста при высокой скорости перемешивания. Для дальнейших исследований в результате было выбрано уравнение (15).

Применение уравнения (15) для расчета константы скорости реакции в условиях выщелачивания с механическим или аэрационным перемешиванием (в агитаторе или пачуке [4]) возможно при рассмотрении скорости перемешивания как условного усредненного показателя разницы скоростей движения раствора и частиц твердого вещества. Такая скорость перемешивания является настроечным параметром и в производственных условиях непосредственно связана со скоростью вращения мешалки и другими гидродинамическими факторами.

Параметрическая идентификация уравнения (13) выполнена по экспериментальным данным из статьи [28], полученным при выщелачивании мелкодисперсного оксида цинка в растворе серной кислоты с механическим и вибрационным перемешиванием. Результаты приведены в табл. 3 (Эксп., Расч. — соответственно экспериментальные и расчетные данные).

Оценка поверхности частиц выщелачиваемого материала в работе [28] проводилась подсчетом их числа под микроскопом при допущении, что все частицы приобретают шарообразную форму при выщелачивании. Такой метод оценки позволяет выразить реакционную поверхность через количество частиц в пульпе обобщенным уравнением:

$$s_{\text{ZnO}} = k_s G_{\text{ZnO}}^{\lambda_s}, \quad (18)$$

где s_{ZnO} — удельная реакционная поверхность частиц, $\text{м}^2/\text{кг}$; k_s — эмпирический ко-

эффициент, учитывающий дисперсность частиц; λ_s — коэффициент, учитывающий форму частиц ($\lambda_s = 0,667$ для шарообразных частиц); G_{ZnO} — содержание реагента [В] (оксида цинка) в пульпе, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Реакционная поверхность $s_{[\text{В}]}$ зависит от количества твердого в пульпе, содержания ценного компонента [В] в твердом, среднего размера и формы частиц согласно следующему уравнению:

$$s_{[\text{В}]} = k_s (G_h \gamma_{[\text{В}]})^{\lambda_{[\text{В}]}} \quad (19)$$

где $\lambda_{[\text{В}]}$ — эмпирический коэффициент, учитывающий порядок реакции по веществу [В] и форму реакционной поверхности. Для простой бимолекулярной реакции (2) порядок реакции по обоим реагентам равен единице, следовательно с учетом формы реакционной поверхности $\lambda_{[\text{В}]} = \lambda_s$.

Подставив в уравнение (12) выражение для реакционной поверхности (19), получим уравнение для скорости реакции (2):

$$r_{LS} = k_{ws} C_{[\text{А}]}^{\lambda_{[\text{А}]}} (G_h \gamma_{[\text{В}]})^{\lambda_s}, \quad (20)$$

где $k_{ws} = k_{LS} k_s$.

В уравнении (20) неизвестными переменными являются выходные показатели процесса $C_{[\text{А}]}$, $\gamma_{[\text{В}]}$ и G_h . Остальные параметры задаются условиями проведения процесса в технологическом аппарате и определяются методами параметрической идентификации моделей [7, 36].

Для уменьшения числа неизвестных параметров выразим содержание твердого на выходе через содержание реагента [В] с помощью следующих соотношений:

$$G_h = F_h / v, \quad (21)$$

Таблица 3

Расчет параметров уравнения (13)
при выщелачивании мелкодисперсного материала

№ п.п.	Данные	k_{ZnO} при температуре T			k_0^*	E_a	δ_k
		289 К	305 К	321 К			
1	Эксп.	0,0817	0,2167	0,4116	982732	39058	0,025
	Расч.	0,0850	0,1995	0,430			
2		289 К	303 К	323 К	22751	30724	0,0054
	Эксп.	0,0621	0,1181	0,2396			
	Расч.	0,0632	0,1142	0,2431			

* $k_0 = k_w \exp(\lambda_w/w)$ с учетом уравнения (15).

$$F_h = F_{[Z]}/(1 - \gamma_{[B]}), \quad (22)$$

$$F_{[Z]} = \nu G_h^0 (1 - \gamma_{[B]}^0). \quad (23)$$

Из приведенных соотношений последовательной подстановкой (23) в (22) и (22) в (21) получим зависимость содержания твердого компонента на выходе от содержания вещества [B] в твердом:

$$G_h = G_h^0 \frac{1 - \gamma_{[B]}^0}{1 - \gamma_{[B]}}. \quad (24)$$

Подставив выражение (24) в (20), получим уравнение скорости реакции (2), зависящее от двух переменных: $C_{[A]}$ и $\gamma_{[B]}$. Для определения значений этих величин необходимо решить систему из двух нелинейных уравнений (7) и (8). Для удобства применения численного метода необходимо приравнять их нулю:

$$\nu C_{[A]}^0 - \nu C_{[A]} - r_{LS} V = 0, \quad (25)$$

$$\nu G_h^0 \gamma_{[B]}^0 - \nu G_h \gamma_{[B]} - r_{LS} V M_{[B]} = 0. \quad (26)$$

Скорость реакции в этих уравнениях вычисляется по развернутому выражению (20):

$$r_{LS} = k_{ws} \exp(-E_a/RT) \exp(\lambda_w/w) \times \\ \times C_{[A]}^{\lambda_A} (G_h \gamma_{[B]})^{\lambda_s}, \quad (27)$$

здесь $k_{ws} = k_w k_s$.

Уравнения (25)–(27) образуют математическую модель процесса выщелачивания. Основываясь на проведенных исследованиях для имитационного моделирования задали следующие параметры уравнения (27): $\lambda_{[A]} = 1$; $\lambda_s = 0,667$; $\lambda_w = -0,247$; $k_{ws} = 200$.

Коэффициенты в уравнении скорости реакции могут быть адаптированы для производственных условий: в зависимости от типа реактора, характеристик выщелачиваемого материала, температурных и гидродинамических условий в моделируемом аппарате. Методика определения этих коэффициентов на основе статистических критериев описана в работе [35]. В результате степень адекватности модели повышается до необходимого значения.

Создание блочно-модульной схемы. Для решения полученной системы уравнений (25), (26) создана блочно-модульная модель Simulink [37], приведенная на фиг. 3. Модель реализует механизм процесса взаимодействия жидкости и твердого диспергирован-

ного материала в пульпе, позволяет исследовать влияние температуры, скорости перемешивания и скорости подачи реагентов на этот процесс.

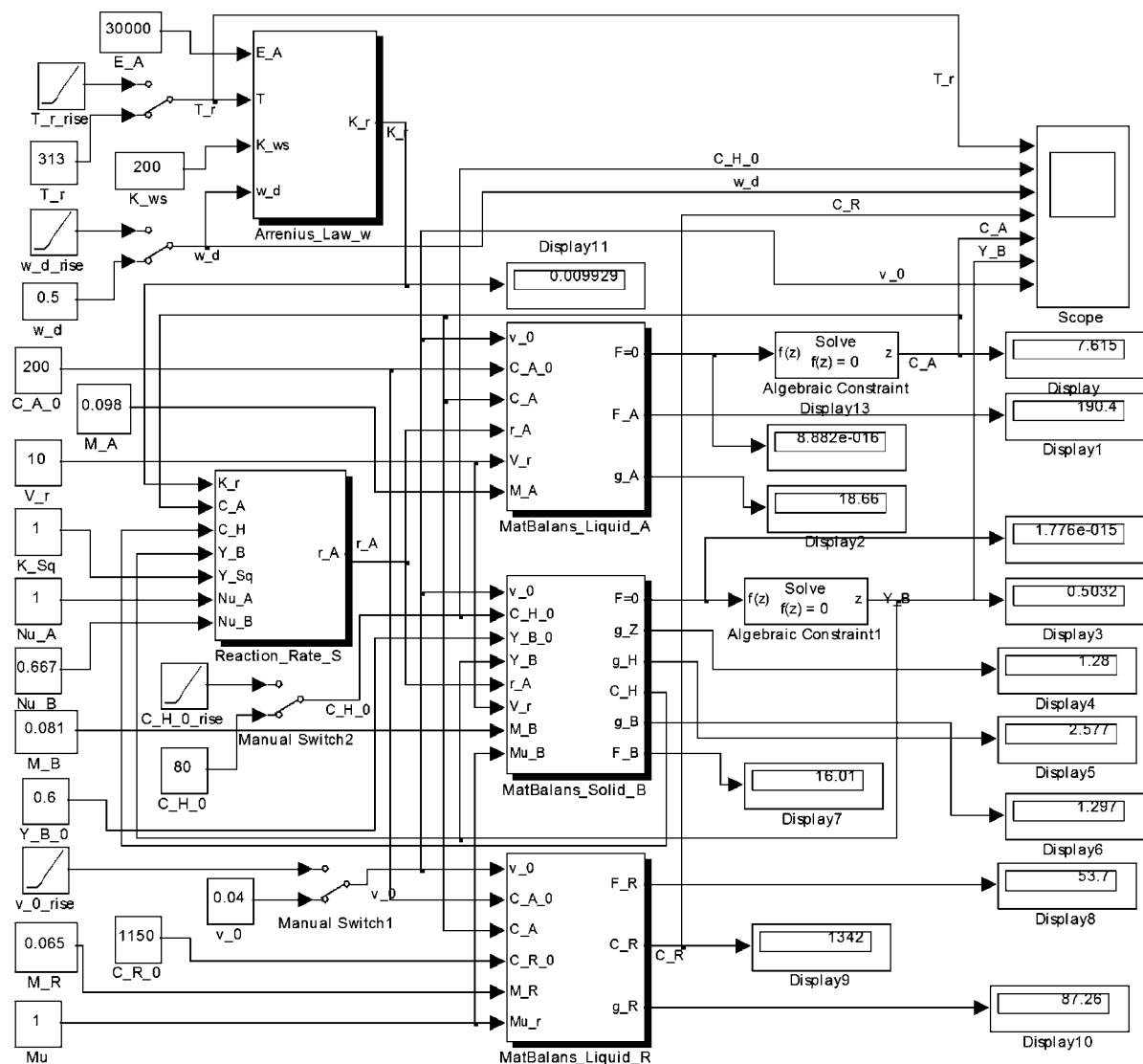
При разработке данной модели были использованы методы блочного моделирования процессов выщелачивания [36, 38, 39]. Модулями в данной схеме являются комбинации блоков, реализующие основные закономерности, представленные в виде уравнений математической модели. Средствами программной среды Simulink каждый модуль преобразуется в подсистему с набором входов и выходов, как это показано на фиг. 3 и в табл. 4.

Блоки, из которых формируются модули и другие элементы схемы, выбираются из библиотек Simulink. Они реализуют математические функции, операции ввода–вывода данных, итерационных вычислений и другие процедуры с данными и переменными модели.

Во входных блоках констант в левой части блочно-модульной схемы задаются значения параметров, которые обрабатываются в модулях, соответствующих уравнениям математической модели. В правой части схемы в блоках «Scope» и «Display» отображаются результаты моделирования и сохраняются данные в память для дальнейшей обработки и построения графиков.

Для изменения влияния факторов скорости потока раствора через реактор и перемешивания установлены блоки переключения «Manual Switch», которые позволяют вручную выбрать стационарный или линейно возрастающий режим изменения таких параметров, как температура реактора «T_r», скорость перемешивания «w_d», концентрация твердого на входе «C_H_0», скорость подачи раствора «v_0».

Модули «Reaction_Rate_S», «Arrhenius_Law_w», «MatBalans_Liquid_A», «MatBalans_Liquid_B» и «MatBalans_Liquid_R» созданы как подсистемы, реализующие соответствующие уравнения модели и вычисляющие ее параметры. Условием правильного решения является равенство нулю уравнений материального баланса, которому соответствуют выходы «F=0» соответствующих модулей. Решение достигается итерационным поиском значений переменных C_A и Y_B в блоках «Algebraic Constraint». В результате определяются искомые концентрации [A] в растворе и содержания [B] в твердом.



Фиг. 3. Блочнo-мoдульнaя cхeмa в мoдeли Simulink, oпиcывaющaя мeхaнизм взиaимoдeйствиa пo рeaкции (2) рaствoрa и твeрдoгo вeщeствa в рeaктoрe идeaльнoгo смeшeния

Таблица 4

Математическое представление элементов блочно-модульной схемы

№ п.п.	Наименование модуля/блока	Обозначение в тексте	Обозначение на схеме	Значение	Единицы измерения
1	Концентрация [A] на входе	$C_{[A]}^0$	C_A_0	200	моль/м ³
2	Объем реактора	V	V_r	10	м ³
3	Содержание твердого в пульпе на входе	G_h^0	C_H_0	80	кг/м ³
4	Содержание [B] в твердом на входе	$\gamma_{[B]}^0$	Y_B_0	0,6	доли единицы
5	Скорость подачи раствора	v	v_0	[0,01—0,06]*	м ³ /с
6	Скорость перемешивания	w	w_d	[0,1—1,2]*	м/с
7	Скорость реакции	уп. (27)	Reaction_Rate_S	[...]*	моль/(с·м ³)
8	Модуль уравнения константы скорости реакции	уп. (15)	Arrhenius_Law_w	[0,00993]*	1/(с·м ²)
9	Модуль уравнения материального баланса [A]	уп. (25)	MatBalans_Liquid_A	0	моль/с
10	Модуль уравнения материального баланса [B]	уп. (26)	MatBalans_Liquid_B	0	моль/с
11	Модуль уравнения материального баланса [R]	уп. (9)	MatBalans_Liquid_R	[53,7]	моль/с

*Величины с изменяющимися значениями.

В табл. 4 приведены основные параметры этой модели и входящие в нее модули. Основные уравнения математической модели представлены модулями, сформированными в виде подсистем, которые указаны в строках 7—11. Каждый модуль содержит определенное число входов и выходов, а также функционал, соответствующий выражаемому уравнению:

$$Y_i = \Phi_i(X_i, U_i), \quad (28)$$

где Y_i — вектор выходных показателей i -го модуля; Φ_i — функция (математическая модель) i -го модуля; X_i — вектор входных параметров i -го модуля; U_i — вектор внутренних параметров; i — порядковый номер модуля в блочно-модульной схеме ($i = 1, \dots, m$).

Результаты моделирования. Результаты моделирования приведены на фиг. 4. На графиках показано изменение концентрации кислоты и содержания оксида цинка в твердом веществе на выходе из реактора при возрастании входных параметров. На входе модели заданы следующие стационарные параметры: $T = 313$ К; $E_a = 30$ кДж/моль; $w = 0,5$ м/с; $C_{[A]}^0 = 200$ моль/м³; $V = 10$ м³; $G_h^0 = 80$ кг/м³; $\gamma_{[B]}^0 = 0,6$; $v_0 = 40$ л/с; $C_{[R]}^0 = 1150$ моль/м³.

Кривые на фиг. 4, а показывают рост концентрации реагентов с увеличением скорости

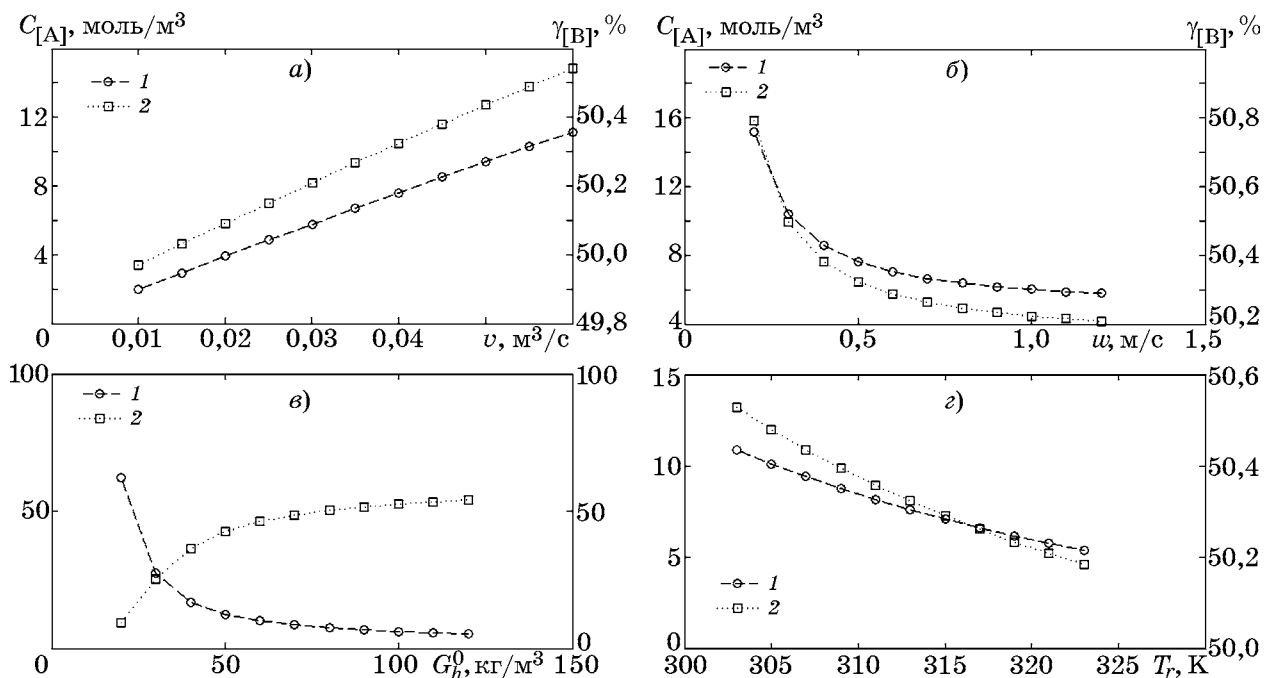
подачи раствора в диапазоне от 0,01 до 0,06 м³/с, что очевидно соответствует уменьшению времени пребывания и соответствует показателям моделируемого процесса в производственных условиях.

На фиг. 4, б кривые показывают уменьшение концентрации реагентов на выходе из аппарата при увеличении интенсивности перемешивания. Это происходит в результате более полного протекания реакции выщелачивания (2) при увеличении скорости реакции по уравнению (27).

Кривая на фиг. 4, в свидетельствует об уменьшении концентрации реагента [А] (серная кислота) и увеличении содержания реагента [В] (оксид цинка) в твердом веществе на выходе при увеличении концентрации твердого во входном растворе. Это объясняется избыточным количеством твердого в растворе для протекания химической реакции.

Показанное на фиг. 4, г уменьшение концентрации реагента [А] и содержания реагента [В] в твердом на выходе из реактора при повышении температуры вызвано увеличением скорости растворения согласно уравнению Аррениуса (13).

Анализ графиков на фиг. 4 показывает, что решение модели в изменяющихся условиях соответствует описанному в уравнении



Фиг. 4. Результаты моделирования остаточной концентрация вещества [А] в растворе (кривая 1) и содержание вещества [В] (кривая 2) в зависимости от скорости подачи раствора (а), скорости перемешивания (б), концентрации твердого раствора на входе в реактор (в), температуры реакционной смеси (г)

ях механизму протекания процесса химического взаимодействия раствора и диспергированного твердого материала в реакторе идеального смешения.

Выводы. 1. Создана математическая модель, описывающая механизм процесса выщелачивания окисленных материалов с учетом концентрации реагентов и интенсивности перемешивания пульпы.

2. Разработана блочно-модульная схема в модели Simulink, позволяющая выделить основные процессы и параметры в структурированной системе блоков, проводить имитационное моделирование, оценивать и предсказывать влияние разных условий на показатели процесса, проводить оптимизацию технологической системы.

3. Выполнено решение разработанной модели с применением итерационных методов, которое наглядно отражает механизм выщелачивания цинкового огарка в растворе серной кислоты и изменение его показателей в зависимости от условий проведения процесса.

4. Параметры модели могут быть настроены для разных условий проведения процесса с получением высокого уровня адекватности, а также позволяют применять методы нейросетевой адаптации коэффициентов модели в условиях непрерывного получения технологической информации.

5. Разработанная методика блочно-модульного моделирования может быть расширена для некоторых металлургических переделов и позволяет создавать библиотеки блоков для разных технологических процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химмельблау, Д.М. Прикладное нелинейное программирование / Д.М. Химмельблау. — М. : Мир, 1985. 536 с.
2. Дудников, Е.Г. Построение математических моделей химико-технологических объектов / Е.Г. Дудников, В.С. Балакирев, В.Н. Кривосунов, А.М. Цирлин. — Л. : Химия, 1970. 312 с.
3. Кафаров, В. Математические основы автоматизированного проектирования химических производств / В. Кафаров, В.П. Мешалкин, В.Л. Перов. — М. : Химия, 1979. 320 с.
4. Баймаков, Ю.В. Электролиз в гидрометаллургии / Ю.В. Баймаков, А.И. Журин ; 2 изд. — М. : Металлургия, 1977. 338 с.
5. Зайцев, В.Я. Металлургия свинца и цинка / В.Я. Зайцев, Е.В. Маргулис. — М. : Металлургия, 1985. 263 с.
6. Гартман, Т.Н. Моделирование химико-технологических процессов. Принципы применения пакетов компьютерной математики : учеб. пособие / Т.Н. Гартман, Д.В. Клущин. — СПб : Лань, 2020. 404 с.
7. Батунер, Л.М. Математические методы в химической технике / Л.М. Батунер, М.Е. Позин. — Л. : Химия, 1971. 824 с.
8. Бояринов, А.И. Методы оптимизации в химической технологии / А.И. Бояринов, В.В. Кафаров. — М. : Химия, 1975. 576 с.
9. Спиринов, Н.А. Математическое моделирование металлургических процессов в АСУТП / Н.А. Спиринов, В.В. Лавров, В.Ю. Рыболовлев, Л.Ю. Гилева, А.В. Краснобаев, В.С. Швыдкий, О.П. Онорин, К.А. Щипанов, К.А. Брыкин ; под ред. Н.А. Спирина. — Екатеринбург : Изд. ООО «УИПЦ», 2014. 558 с.
10. Середа, С.Н. Особенности моделирования химических реакторов в MATLAB / С.Н. Середа // Методы и устройства передачи и обработки информации. 2021. №23. С. 89—94.
11. Corina, M.D. Mathematical modeling and simulation in Matlab/Simulink of processes from iron ore sintering plants / M.D. Corina, G.N. Popa, A. Iagar // Wseas Trans. Systems. 2009. V.8. №1. P.34—43.
12. Khoshnam, F. Development of a dynamic population balance plant simulator for mineral processing circuits / F. Khoshnam, M.R. Khalesi, A.K. Darban, M.J. Zarei // Int. J. Min. & Geo-Eng. 2015. V.49. №1. June. P.143—153.
13. Saldaña, M. Mineral leaching modeling through machine learning algorithms : A review / M. Saldaña, P. Neira, S. Gallegos, E. Salinas-Rodriguez, I. Perez-Rey, N. Toro // Frontiers in Earth Sci. 2022. V.10. №4. P.6.
14. Дьяконов, В.П. MATLAB 6.5 SP1/7/7 SP1/7 SP2 + Simulink 5/6. Инструменты искусственного интеллекта и биоинформатики / В.П. Дьяконов, В.В. Круглов. — М. : Солон-пресс, 2006. 456 с.
15. Бигеев, В.А. Исследование двухстадийного способа переработки пылей и шламов с помощью математических моделей / В.А. Бигеев, А.А. Черняев, А.В. Пантелеев // Вест. МГТУ им. Г.И. Носова. 2014. №3. С.48—51.
16. Трусков, Б.Г. Моделирование кинетики химических превращений : термодинамический подход / Б.Г. Трусков // Вест. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2005. №3. С.26—38.
17. Coetzee, J.W. A dynamic CIP simulation using Matlab Simulink / J.W. Coetzee, H.E. Deist // Computational analysis in hydrometallurgy : 35th annual hydrometallurgy meeting (August 21—24, 2005). — Calgary : Alberta, 2005.
18. Кудасов, А.М. Компьютерное моделирование металлургических процессов в программе AnyLogic / А.М. Кудасов // Наука и современность. 2012. №19—2. P.60—67.
19. Куприяшкин, А.Г. Математические модели металлургических процессов в ANYLOGIC / А.Г. Куприяшкин, Л.И. Петухова // Науч. вест. Арктики. Техн. науки. 2019. №5. С.6—129.
20. Duenas Diez, M. Simulation of a hydrometallurgical leaching reactor modeled as a DAE system / M. Duenas Diez, G. Ausland, M. Fjeld, B. Lie // Modeling, Identification and Control (MIC). 2002. V.23. №04. P.2—28.
21. Козлов, П.А. Исследование поведения цинка и примесей при щелочном выщелачивании цинкодержащего продукта пирометаллургической переработки пылей черной металлургии и фазового состава остатка после выщелачивания / П.А. Козлов, А.М.

- Паньшин, С.А. Якорнов, Д.А. Ивакин // Цв. металлы. 2021. №3.
22. Саблин, А.В. Моделирование процессов седиментации полидисперсных смесей при помощи пакета прикладных программ MATLAB / А.В. Саблин // Наука и производство Урала. 2018. №14. С.63—67.
23. Якорнов, С.А. Современное состояние технологий выщелачивания пылей черной металлургии и продуктов их пирометаллургической переработки (кислотная, аммонийная и щелочная технологии) / С.А. Якорнов, А.М. Панышин, П.А. Козлов, Д.А. Ивакин // Цв. металлы. 2017. №5. С.37—43.
24. Медведев, А.С. Теория гидрометаллургических процессов / А.С. Медведев, Е.В. Богатырева. — М. : Изд. дом МИСиС, 2009. 346 с.
25. Вовнова, Т.М. О методе утилизации отходов заводов ОЦМ / Т.М. Вовнова, А.И. Орехова, С.А. Паюсов // Вест. Уральск. гос. мед. акад. 1999. №8. С.93—94.
26. Романтеев, Ю.П. Металлургия тяжелых цветных металлов : свинец, цинк, кадмий / Ю.П. Романтеев, В.П. Быстров. — М. : Изд. дом МИСиС, 2010. 574 с.
27. Баранов, Д.А. Массообмен / Д.А. Баранов // Большая российская энциклопедия. 2011. Т.19. С.311, 312. — (Электронная версия, 2017).
28. Вишняков, И.А. О скорости растворения оксида цинка в растворах серной кислоты / И.А. Вишняков, А.Д. Погорелый, В.Я. Царенко // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1972. №3. С.56—61.
29. Вишняков, И.А. Исследование кинетики растворения окиси цинка в серной кислоте методом вращающегося диска / И.А. Вишняков, А.Д. Погорелый, В.Я. Царенко // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1972. №4. С.22—27.
30. Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий ; 2-е изд. — М. : Наука, 1967. 492 с.
31. Крестовников, А.Н. Исследование кинетики растворения окиси цинка в серной кислоте / А.Н. Крестовников, Е.А. Давыдовская // Физическая химия. 1936. Т.8. №1. С.77—84.
32. Реутов, Д.С. Изучение кинетики растворения феррита цинка методом вращающегося диска / Д.С. Реутов, Б.Д. Халезов, Л.А. Овчинникова, А.С. Гаврилов // Цв. металлы. 2017. №11. С.12—15.
33. Закгейм, А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов / А.Ю. Закгейм. — М. : Химия, 1982. 288 с.
34. Ньюмен, Д. Электрохимические системы / Д. Ньюмен ; под ред. Ю.А. Чизмаджева. — М. : Мир, 1977. 464 с.
35. Зароченцев, В.М. Методика статистического анализа стационарной кинетической модели ячейки идеального смешения / В.М. Зароченцев, Т.В. Кондратенко, А.К. Макоева // Вест. Воронеж. гос. ун-та инж. технол. 2018. Т.80. №4. С.133—137.
36. Зароченцев, В.М. Динамика реакции в ячейке с идеальным смешением в растворе / В.М. Зароченцев, Т.В. Кондратенко, А.К. Макоева // Инж. вест. Дона. 2018. №2 (49). 66 с.
37. Черных, И.В. SIMULINK — среда создания инженерных приложений / И.В. Черных. — М. : “Диалог-МИФИ”, 2004. 491 с.
38. Зароченцев, В.М. Применение метода блочного моделирования каскада реакторов выщелачивания в среде Matlab / В.М. Зароченцев // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2006. №4. С.61—66.
39. Зароченцев, В.М. Математическое моделирование и оптимизация процесса очистки отработанной масляной смазочно-охлаждающей жидкости / В.М. Зароченцев, Л.А. Воропанова, А.С. Швыдко // Прикладная химия. 2005. Т.78. №11. Р.19.07—19.11.