

研究简报

制碱工业生产过程的建模与仿真

李 笪 列, 荣 冈

(浙江大学工业控制技术国家重点实验室先进控制研究所, 浙江 杭州 310027)

关键词: 制碱过程; 流程仿真; MINLP; 物料平衡; 能量平衡

中图分类号: TQ 015.9

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 03-0692-06

Flowsheet modeling and simulation for an industrial soda plant

LI Jianlie, RONG Gang

(National Laboratory of Industrial Control Technology, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: The industrial ammonia soda process models based on mass balance and energy balance were developed, and the objective functions for data reconciliation and mixed integer nonlinear programming (MINLP) were established. By training the parameters with process data obtained from a plant producing 600000 t · a⁻¹ of 99.5% soda, the models could be used to simulate different operating situations. Simulation data would be the data source of process optimization and data reconciliation.

Key words: soda production; flowsheet simulation; MINLP; mass balance; energy balance

引 言

化工生产全过程的数据校正和优化已经成为化工行业的研究热点。这一命题常由一些标准的商业流程优化软件或自行开发的仿真和优化工具来解决^[1]。

利用一些连续的过程变量(如温度、压力、流量、成分、收率等),结合整数变量(如对生产方案的选择等)可以对整个化工过程建模来对某个生产过程进行描述, Grossmann 等^[2]进行了大量的研究,提出了 MINLP 建模和优化方法。

这些方法经过多年的检验和实施,已经在许多领域进行应用并获得了较好的效果,如在乙烯工厂过程优化^[1]、过程热联合上的应用^[3]、乙烷萃取工厂的薄弱环节问题的解决^[4]、合成氨厂的过程建模

和优化^[5]以及对炼油过程的仿真^[6]等。

由上述这些应用可以看出,石化和一些基础化工行业对流程仿真和过程优化已经很重视。而纯碱行业作为老牌化工行业,自 Leblanc 开创大规模制碱法以来,已经形成索尔维法等 5 种制碱方法^[7]。对制碱主体生产单元设备的研究也有了一定基础,如流化床的建模^[8]等,这些研究为制碱过程的系统集成奠定了基础。因此,进行过程优化和生产管理已经成为纯碱行业所要迫切解决的问题。本文针对制碱过程的具体需求建立物料平衡和能量平衡模型,并将利用这些模型对制碱过程进行优化和数据校正的研究。

氨碱法即索尔维法,是制碱的主要方法^[7]。而能量平衡的对象有企业、产品和设备等,以平衡基础分,则有全入式、供入式和净入式等^[9]。产品结

2006-03-20 收到初稿, 2006-07-21 收到修改稿。

联系人: 荣冈。第一作者: 李笪列 (1981—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (60421002)。

Received date: 2006-03-20.

Corresponding author: RONG Gang. E-mail: grong@iipc.zju.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (60421002).

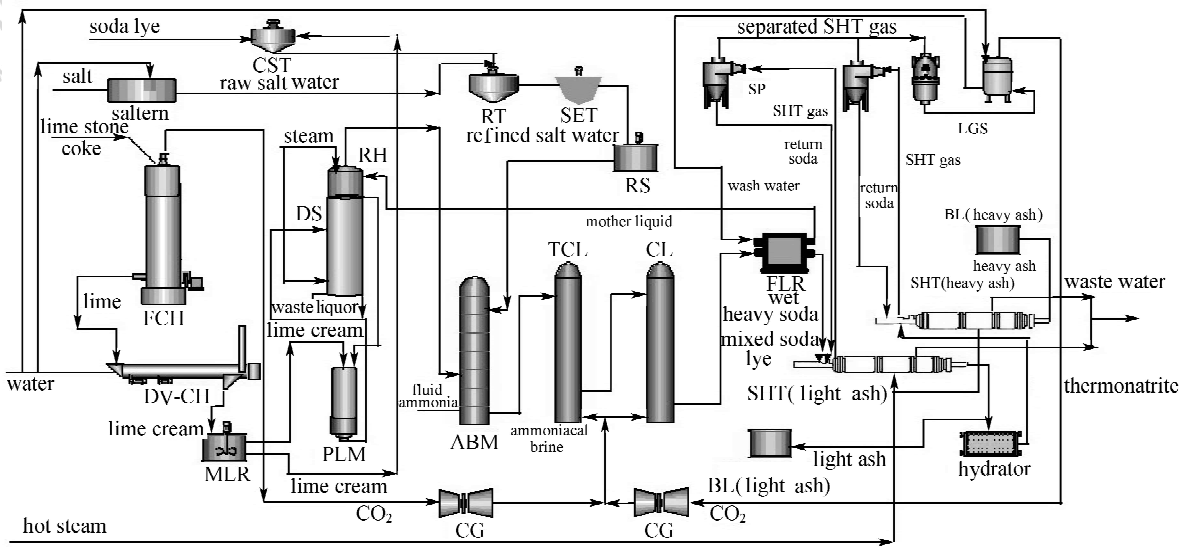


图 1 索尔维制碱法流程图 (缩写为国际标准, 全称可查阅文献 [7])

Fig. 1 Standard flowsheet of Slovay's process (abbreviations are international standards)

合设备、全入式能量平衡为氨碱法模型的基础。

1 工艺简介

作为模型的基础的生产流程如图 1 所示, 分为石灰石煅烧、盐水制备、盐水氨化和碳化、重碱煅烧及蒸氨单位过程。分别完成煅烧石灰石、精制盐水、氨盐水制备、NaHCO₃ 析出、轻重灰制取和氨回收的过程。表 1 给出了各单位流程的主要设备及建模方式。

表 1 主要装置与平衡类型

Table 1 Main installations and balance types

Section	Main installation	Balance type
limestone kilning	FCH	mass+energy
saltwater production	CST, RT, SET	mass
saltwater aminate	ABM	mass+energy
saltwater carbonatation	TCL, CL	mass+energy
heavy-soda calcination	SHT, hydrator, LGS	mass+energy
ammonia distillation	PLM, DS, RH	mass+energy
others	CG, BL	mass

2 数学模型描述

MINLP 建模也有许多实现途径, Diwekar^[10] 和 Harsh^[11] 等分别用 ASPEN 和 FLOWTRAN 等流程仿真软件进行过程建模。这一过程中, 模型的复杂度和严密性都是不能忽视的问题, 对模型严格性的追求将导致复杂度增加, 而简单的模型无法与

工业应用相结合。

Santosh^[5] 提出了通过计算每个装置的出流股的配比系数获得简化静态模型的方法

$$m_{ij}^k = \alpha_{ij}^k m_i \quad (1)$$

$$\sum_{k=1}^n \alpha_{ij}^k = 1 \quad (2)$$

式中 m_{ij}^k 为从设备 i 到设备 j 的流股 k 的流量; m_i 为设备 i 出流股流量总和。

本文利用该方法采用两步法对装置投入产出建模: 首先建立物料平衡模型, 然后利用热焓平衡建立“物料-能耗流”平衡模型。在图 1 所示制碱工艺流程中, 选择石灰石煅烧过程进行说明。

2.1 石灰石煅烧的化学反应

石灰石煅烧主要的化学反应有焦炭燃烧和石灰石分解两部分, 煅烧效率与配焦率、风量, 石灰石杂质含量等有关, 而这些又决定了原料的价格。这些都是建模时要考虑的因素。

2.2 物料平衡

石灰石煅烧环节涉及的投入物有: 石灰石、焦炭和空气, 产出有窑气和石灰。根据物料平衡守则满足

$$M_{ls}^{ce} + M_{ck}^{ce} + M_{ar}^{ce} = M_{cao}^{ce} + M_{kar}^{ce} \quad (3)$$

将式 (3) 写成式 (1) 的形式如下

$$M_{out_j}^{ce} = \alpha_{out_j, ma}^{ce} \sum_{i=1}^3 M_{in_i}^{ce} \quad (4)$$

$$\sum_{j=1}^2 \alpha_{out_j, ma}^{ce} = 1 \quad (5)$$

在此将 $\alpha_{out_j, ma}^{ce}$ 称为石灰窑装置的物产率。

2.3 能量平衡

装置的能量以进出热焓及反应过程的放热和吸热进行平衡。热焓计算的公式为

$$\text{热焓} = \text{质量} \times \text{比热容} \times \text{温度} \quad (6)$$

在计算热焓时，温度以 0 °C 作为基准。

反应的能量交换基本形式如下

$$\text{反应热} = \text{质量} \times \text{参与反应比} \times \text{单位质量反应热} \quad (7)$$

石灰窑中参与反应的有焦炭和石灰石中的 CaCO_3 ，其中焦炭燃烧为放热反应， CaCO_3 分解为吸热反应，根据能量交换列出能量平衡式

$$\begin{aligned} & (M_{ck}^{ce} \eta_{ck}^{ce} Q_{ck}^{ce} + M_{ck}^{ce} T_{ck}^{ce} c_{p,ck}^{ce} + M_{ls}^{ce} T_{ls}^{ce} c_{p,ls}^{ce} + \\ & M_{ar}^{ce} T_{ar}^{ce} c_{p,ar}^{ce}) \eta_e^{ce} = M_{cao}^{ce} T_{cao}^{ce} c_{p,cao}^{ce} + \\ & M_{kar}^{ce} T_{kar}^{ce} c_{p,kar}^{ce} + M_{ls}^{ce} \Delta t_{ls} \eta_{ls}^{ce} Q_{ls}^{ce} \end{aligned} \quad (8)$$

将其用能量配比系数（能产率）来描述则可写为

$$E_{out_j, e}^{ce} = \alpha_{out_j, e}^{ce} \sum_{i=1}^4 E_{in_i}^{ce} \quad (9)$$

$$\sum_{j=1}^4 \alpha_{out_j, e}^{ce} = 1 \quad (10)$$

根据能产率获得能量的具体分布，然后得出能量的外在表现（这里主要是温度）。物产率、能产率的确定方法将在第 3 节中进行具体介绍。

2.4 目标函数

针对该模型的特性，尝试提出了两类目标函数，通过对这两类目标函数的求解，可以减少测量误差对数据的影响，同时对制碱过程的优化生产做出指导。

$$P1: \text{Min}(\hat{\mathbf{F}} - \mathbf{F})^T \mathbf{Q}_F^{-1} (\hat{\mathbf{F}} - \mathbf{F}) + (\hat{\mathbf{T}}\mathbf{F} - \mathbf{T}\mathbf{F})^T \mathbf{Q}_{TF}^{-1} (\hat{\mathbf{T}}\mathbf{F} - \mathbf{T}\mathbf{F})$$

$$\text{s. t. } \text{Mass}(\hat{\mathbf{F}}) = 0$$

$$\text{Energy}(\mathbf{F}, \hat{\mathbf{T}}\mathbf{F}) = 0$$

式中 $\hat{\mathbf{F}}$ 为流量校正值； \mathbf{F} 为流量测量值； $\hat{\mathbf{T}}\mathbf{F}$ 为温度校正值； $\mathbf{T}\mathbf{F}$ 为温度测量值； \mathbf{Q}_F 、 \mathbf{Q}_{TF} 为测量仪表协方差矩阵； Mass 为物料平衡约束； Energy 为能量平衡约束。

$$P2: \text{Max } P_{zh} M_{zh} + P_{qh} M_{qh} - \sum_i^n P_{yl}^i M_{yl}^i - C(Eq)$$

$$\text{s. t. } \text{Mass}(M_{zh}, M_{qh}, M_{yl}) = 0$$

$$\text{Bound}(P_{yl}, M_{yl})$$

$$\text{Power}(Eq, M_{yl}^i) = \text{PowReq}(M_{zh}, M_{qh})$$

式中 P_{zh} 、 P_{qh} 、 P_{yl}^i 为重灰、轻灰、原料 i 价格； M_{zh} 、 M_{qh} 、 M_{yl}^i 为轻灰、重灰产量及原料 i 投入量；

$C(Eq)$ 为设备运行成本； $\text{Bound}(P_{yl}, M_{yl})$ 为原料价格，储量约束； $\text{Power}(Eq, M_{yl}^i)$ 为设备原料提供的能量； $\text{PowReq}(M_{zh}, M_{qh})$ 为生产所需能量。

在上述两个目标函数中，约束中都存在非线性环。P2 问题中，价格和能量由于供应商及设备选择的存在，使该问题成为一个 MINLP 问题。模型将会为这两个问题的解提供数据。

3 模型参数的确定

由于一个石灰窑模型被抽象为产率模型，如何确定物、能产率和物料及装置特性参数将成为模型能否成功与工业实际相匹配的重要因素。本文采用线性回归的方法对参数加以确定，下面以产率及部分物性参数作为实例加以说明。

利用工厂实际，能得到如图 2 所示的参数 (p) 与产率系数 (α) 的关系。在拟合得出的产率上微调，能获得较符合实际的参数。

$$\alpha = ap + b \quad (11)$$

a 、 b 为拟合参数，部分物性参数（如单位焦炭发热量等）与经济数据有关，可由线性回归得出。

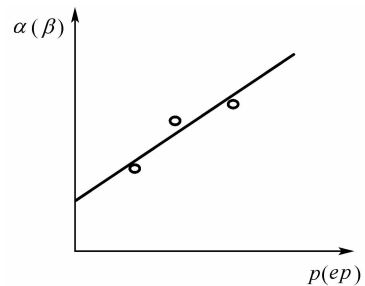


图 2 最小二乘数据回归（线性）

Fig. 2 Least-squares data regression (linear case)

β 与经济数据 (ep) 的关系如下

$$\beta = c \times ep + d \quad (12)$$

表 2 给出一组模型参数以供参考。

4 模型仿真及验证

得到比较符合工业实际的参数后，利用石灰窑的典型工况，对模型进行仿真和验证。表 3 是石灰窑相关的测量点和仪表误差统计。

选取工况条件：室温 15 °C 上下，煅烧温度 1000 °C，石灰石粒度 120 mm，进窑风压 5 kPa，配焦比 8%，进行仿真得出数据如表 4 所示。

表 2 某一工况下具体参数

Table 2 Parameter sample for specific work condition

Parameter	Value
Q_{ck}	27346.2 kJ · kg ⁻¹
$C_{p,ck}$	0.782 kJ · kg ⁻¹ · K ⁻¹
$C_{p,ls}$	0.861 kJ · kg ⁻¹ · K ⁻¹
$C_{p,ar}$	1.004 kJ · kg ⁻¹ · K ⁻¹
$C_{p,cao}$	0.993 kJ · kg ⁻¹ · K ⁻¹
$C_{p,kar}$	1.003 kJ · kg ⁻¹ · K ⁻¹
$C_{t,ls}$	94.5%
Q_{ls}	1950.5 kJ · kg ⁻¹
rate of lime production	35.815%
rate of furnace gas production	64.185%
energy consumption rate of decomposition	80.842%
energy consumption rate of limestone	2.345%
energy consumption rate of furnace gas	6.372%
energy consumption rate of equipment	10.441%

表 3 测量仪表精度

Table 3 Measuring accuracies

Measuring point	Parameter	Precision/%
F_1	M_{ls}^{ce}	0.5
F_2	M_{ck}^{ce}	0.5
F_3	M_{ar}^{ce}	0.2
F_4	M_{cao}^{ce}	0.5
F_5	M_{kar}^{ce}	0.2
TF_1	T_{ck}^{ce}	1
TF_2	T_{ls}^{ce}	1
TF_3	T_{ar}^{ce}	1
TF_4	T_{cao}^{ce}	0.5
TF_5	T_{kar}^{ce}	0.5
X_1	η_{ck}^{ce}	0.2
X_2	η_{ls}^{ce}	0.3

表 4 石灰窑仿真数据均值与真实数据值比较

Table 4 Comparison of simulation data and plant data

Measuring point	Simulation	Plant
$F_1/\text{kg} \cdot (8 \text{ h})^{-1}$	1089956	1091966
$F_2/\text{kg} \cdot (8 \text{ h})^{-1}$	85836	84301
$F_3/\text{kg} \cdot (8 \text{ h})^{-1}$	763285	762259
$F_4/\text{kg} \cdot (8 \text{ h})^{-1}$	695714	693287
$F_5/\text{kg} \cdot (8 \text{ h})^{-1}$	1245355	1243862
$TF_1/^\circ\text{C}$	14.5875	15.7740
$TF_2/^\circ\text{C}$	14.5875	15.7740
$TF_3/^\circ\text{C}$	14.5875	15.7740
$TF_4/^\circ\text{C}$	76.2860	77.1661
$TF_5/^\circ\text{C}$	114.1893	115.666
$X_1/\%$	94.5191	93.4715
$X_2/\%$	90.2143	91.2318

以上的实际值为同工况 20 个班次 (8 h 一班) 采样数据的平均值。同样仿真值也是 20 次仿真所

得到的样本数据的平均值。

为了检验仿真模型的可信性,一般综合考虑系统的性质和输出数据以及仿真目的等因素选用一种或几种合适方法^[12-13],如区间估计法、零假设检验、区间假设检验等进行模型校验。

本研究能得到多组样本数据,而仿真的目的是在有测量误差的条件下获得逼近工业现实生产数据,因此,选取区间假设检验法对模型进行验证。

图 3 给出了 20 个班次中石灰窑出口石灰流量的系统和仿真输出的对比,并在表 5 进行了统计。

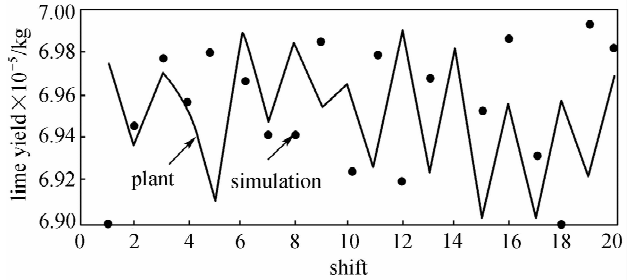


图 3 石灰流量仿真数据与真实数据比较

Fig. 3 Comparison of simulation and plant data

表 5 统计指标

Table 5 Statistical data

Index	Plant	Contradistinction	Simulation
sample mean	695714		693287
sample variance	8224971		8905006
average error		3845.40	
maximal absolute error		7474.86	
maximal relative error		1.8%	
minimal absolute error		913.59	
minimal relative error		0.13%	

区间假设模型验证的方法需要确定相对误差的允许值 $\lambda_\mu = \left| \frac{\mu_{F_4Y} - \mu_{F_4X}}{\mu_{F_4X}} \right|$, 其中 F_4X 和 F_4Y 为石灰窑出口石灰流量 (测量点为 F_4) 的实际与仿真输出, μ_{F_4X} 和 μ_{F_4Y} 分别代表它的均值。

可以证明^[12]当 $q = \frac{\mu_{F_4Y}}{\mu_{F_4X}}$ 一定时,由随机性所产生的误差 $V = \overline{F_4Y} - q \overline{F_4X}$ 以 $1-2\alpha$ (其中 α 为根据需求所选定的显著水平) 的置信概率落在区间 $\left[-\sqrt{\frac{S_V^2}{n}} u_{\alpha/2}, \sqrt{\frac{S_V^2}{n}} u_{\alpha/2} \right]$, S_V^2 由 F_4X 和 F_4Y 的样本方差 $S_{F_4X}^2$ 和 $S_{F_4Y}^2$ 根据式 (13) 计算近似

$$S_V^2 = S_{F_4Y}^2 + q^2 S_{F_4X}^2 \quad (13)$$

根据这一方法,利用 20 个班次的实际和仿真数据对模型进行验证。其中它们样本均值为 $\mu_{F_4X} = 693287$ 和 $\mu_{F_4Y} = 695714$, 样本方差为 $S_{F_4X}^2 = 8905006$ 和 $S_{F_4Y}^2 = 8224971$ 。

根据仪表误差确定 $\lambda_\mu = 0.005$, 则选取

$$q = \frac{\mu_{F_4Y}}{\mu_{F_4X}} = 1.005 \in [0.995, 1.005]$$

取显著水平 $\alpha = 0.05$, 查标准正态分布表^[14]得 $u_{\alpha/2} = 1.96$ 。

根据式 (13) 计算得出

$$S_V = \sqrt{8224971 + 1.005^2 \times 8905006} = 4149.61$$

因而得出

$$\left[-\sqrt{\frac{S_V^2}{n}} u_{\alpha/2}, \sqrt{\frac{S_V^2}{n}} u_{\alpha/2} \right] = [-1818.65, 1818.65]$$

而且可知 $V = 1039.435$ 落在

$\left[-\sqrt{\frac{S_V^2}{n}} u_{\alpha/2}, \sqrt{\frac{S_V^2}{n}} u_{\alpha/2} \right]$ 内, 因此, 可以接受假设

$$\frac{\mu_{F_4Y}}{\mu_{F_4X}} \in [0.995, 1.005]$$

此验证的置信概率为 $1 - 2\alpha = 0.9$ 。

模型验证的过程能有助于对模型进行完善, 从而使模型行为特性与系统行为特性对比精度能达到应用要求。

5 结 论

流程仿真对纯碱工业过程优化和数据校正具有重要作用。本文利用纯碱厂的实际运行数据完成了模型的搭建, 以典型装置、典型工况进行了建模方法的讨论, 并对仿真产生的数据进行了验证, 得到了令人满意的结果。

同时利用物产率和能产率对模型进行描述, 能对企业的物耗和能耗进行客观的评价, 在保留仿真产生的理论数据的基础上利用叠加仪表误差等方式对数据进行处理产生输出数据的方法, 不仅能使数据更贴近现实, 更对利用理论数据进行过程优化和利用输出数据进行误差检测和数据校正提供了数据支持。

下一步将要开展的工作就是充分利用这些数据, 用成熟的 MILP、MINLP 优化方法, 如 OA^[2]、SQP 等和数据校正方法, 如 MT-NT^[15]、投影矩阵法^[16] 等对纯碱过程进行过程优化的研究, 或为新算法的研究提供数据支持。

符 号 说 明

a, b, c, d ——拟合参数

Bound——生产条件约束

C——设备运行成本

C_t——原料有效利用物含量, %

c_p——装置投入产出物比热容, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

E——装置投入产出物能量, kJ

ep——原料经济参数

Eq——全厂装置统称

F——流量测量值向量

\hat{F} ——流量校正值向量

M——投入产出物质量, kg

n——进行验证样本个数

P——原料价格

p——装置参数

Power——原料提供能量约束

PowReq——生产需求能量约束

Q——单位反应交换热量, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

Q_F, Q_{TF} ——测量仪表协方差矩阵

S——样本方差

T——装置投入产出物温度, $^{\circ}\text{C}$

TF——温度测量值向量

\hat{TF} ——温度校正值向量

V——随机性所产生的误差

X——利用率测量值

α ——产率系数 (包括物产率与能产率), %

β ——原料物性系数

η ——装置本身及其对能量源的利用率, %

λ ——相对误差的允许值

μ ——平均值

上角标

ce——煅烧炉 (装置)

下角标

ar——空气 (装置原料)

cao——石灰 (装置产物)

ck——焦炭 (装置原料)

e——能产率

F_iX, F_iY ——分别为测量点 F_i 的实际值和仿真值

in_i ——装置输入流股 i

kar—— CO_2 气 (装置产物)

ls——石灰石 (装置原料)

ma——物产率

out_j ——装置输出流股 j

qh——轻灰 (全厂产物)

yl——原料 (全厂投入代称)

zh——重灰（全厂产物）

α ——根据实际情况选定的显著水平

References

- [1] Diaz M S, Bandonit J A. A mixed integer optimization strategy for a large scale chemical plant in operation. *Computers and Chemical Engineering*, 1996, **20**: 531-545
- [2] Duran M A, Grossmann I E. A mixed integer nonlinear programming algorithm for process system synthesis. *AIChE J.*, 1986, **32**: 592-606
- [3] Anita Kovac Kralj, Peter Glavic, Zdravko Kravanja. Heat integration between processes: integrated structure and MINLP model. *Computers and Chemical Engineering*, 2005, **29**: 1699-1711
- [4] Diaz M S, Serrani A, Beistegui R de, Brignole E A. A MINLP strategy for the debottlenecking problem in an ethane extraction plant. *Computers and Chemical Engineering*, 1995, **19**: S175-S180
- [5] Santosh Noronha, Gunter Gruhn. Generation of reduced statistical models for NLP and MINLP optimization. *Computers and Chemical Engineering*, 1997, **21**: S505-S510
- [6] Pei Ruiling (裴瑞凌), Rong Gang (荣冈). Flowsheet simulation platform of intelligent plant in oil refinery. *Control and Instruments in Chemical Industry (China)* (化工自动化及仪表), 2005, **32**: 43-46
- [7] Dalian Research and Design Institute of Chemical (大连化工研究设计院). Technology of Soda Production (纯碱工学). Beijing: Chemical Industry Press, 2004
- [8] Neuzil L, Prochaska F, Bejcek V, Mocek M. Modeling a two-stage countercurrent fluidized bed reactor for removing SO₂ from gases by active soda. *Computers and Chemical Engineering*, 1988, **12**: 205-208
- [9] Zhang Guantong (张观桐). Ultimate principles for energy balance in chemical industry explanation for standards. *Chemical Standardization and Quality Supervision (China)* (化工标准化与质量监督), 1990, **12**: 12-17
- [10] Diwekar U M, Grossmann I E, Rubin E S. An MINLP process synthesizer for a sequential modular simulator. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, **31**: 313-322
- [11] Harsh M, Saderne P, Biegler L. A mixed integer flowsheet optimization strategy for process retrofits—the debottlenecking problem. *Computers and Chemical Engineering*, 1989, **13**: 947-957
- [12] Song Chengling (宋承龄). On the validation of simulation models. *Computer Simulation (China)* (计算机仿真), 2000, **17**: 8-11
- [13] Havala N, Strmcnik S, Sel D, Milanic S, Banko B. Influence of model validation on proper selection of process models—an industrial case study. *Computers and Chemical Engineering*, 2005, **29**: 1507-1522
- [14] Fan Dayin (范大茵), Chen Yonghua (陈永华). Probability Theory and Mathematical Statistic (概率论与数理统计). Hangzhou: Zhejiang University Press, 1996
- [15] Yang Youqi (杨友麒), Teng Rongbo (滕荣波). Gross error detection and data reconciliation in process industries. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 1996, **47**: 248-253
- [16] Crowe C M. Reconciliation of process flow rates by matrix projection (II): The nonlinear case. *AIChE J.*, 1986, **32**: 616-623