

# ХИМИЧЕСКИЕ, НЕФТЕХИМИЧЕСКИЕ И ПИЩЕВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

---

УДК 541.128:66.047

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИННОВАЦИОННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Д.С. Дворецкий<sup>1</sup>, С.И. Дворецкий<sup>1</sup>, Н.Ф. Гладышев<sup>2</sup>

*Тамбовский государственный технический университет (1);  
ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов (2)*

*Рецензент В.П. Таров*

**Ключевые слова и фразы:** инновационная химическая технология; интегрированный синтез; регенеративные продукты; системы жизнеобеспечения и защиты органов дыхания человека; управление процессами; химико-технологическая система; энерго-, ресурсо- и природосбережение.

**Аннотация:** Разработаны теоретические основы энерго- и ресурсосберегающих процессов, оборудования и новые принципы управления в химической технологии; многоэтапная стратегия (методология) интегрированного (совместного) проектирования инновационных химических технологий и управления при наличии неопределенности физико-химических, технологических и экономических исходных данных. Рассмотрены аспекты практической реализации разработанных теоретических основ, методологии и принципов применительно к созданию инновационных химических технологий на примере производства регенеративных продуктов с повышенным ресурсом для нового поколения средств изолирующей защиты органов дыхания человека в чрезвычайных ситуациях.

### Введение

По определению инновационная химическая технология включает генерацию нового знания; совокупность технологических процессов, оборудования и систем управления, осуществляющих переработку сырья в готовый продукт; коммерциализацию готового продукта и его преобразова-

---

Дворецкий Д.С. – кандидат технических наук, доцент, докторант кафедры «Машины и аппараты химических производств» ТГТУ; Дворецкий С.И. – доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе ТГТУ; Гладышев Н.Ф. – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, начальник отдела химии и перспективных химических технологий ОАО «Корпорация «Росхимзащита».

ние в товар рыночной экономики, обладающий потребительским спросом и высокой конкурентоспособностью.

Важным атрибутом инновационной химической технологии является наличие высокого уровня автоматизации технологических процессов, а также энерго-, ресурс- и природосбережения. При создании такой технологии необходимо разработать комплекс «технология – система управления» (химико-технологическая система (ХТС)), который обеспечивает выполнение проектных ограничений по качеству продукции, безопасности осуществления технологических процессов, природосбережению, технико-экономическим показателям. Постановка задачи интегрированного синтеза инновационных химических технологий включает определение целесообразного набора химико-технологических стадий, их аппаратурно-технологического оформления и оптимального управления режимами их функционирования. Аппаратурно-технологическое оформление химико-технологических стадий предусматривает определение векторов конструктивных и режимных параметров ХТС: для химико-технологических процессов и аппаратов – структуры ХТС, типов аппаратурного оформления и собственно вектора конструктивных параметров технологического оборудования; для системы автоматического управления – класса, структуры, управляющих воздействий и/или настроечных параметров. В процессе синтеза необходимо определить конструктивные и режимные параметры ХТС такие, что ХТС будет работоспособной независимо от случайного изменения (или нашего незнания) значений неопределенных факторов и внешних возмущающих воздействий, а усредненные показатели энерго-, ресурс- и природосбережения (компоненты векторной целевой функции) достигают Парето-оптимальных значений и в то же время не уступают мировым достижениям в этой области. Это означает, что система автоматического управления на этапе эксплуатации ХТС способна обеспечивать выполнение всех требований (ограничений) технического задания на проектирование ХТС, несмотря на использование неточных математических моделей, возможного изменения ассортимента выпускаемой продукции, производительности ХТС и других неопределенных внешних и внутренних факторов.

Выполнение технологических и регламентных ограничений существенно осложняется тем фактом, что, как правило, приходится использовать неопределенные данные в исходной физической, химической, технологической и экономической информации, а также неточные математические модели, в которых некоторые параметры могут принимать любые значения из некоторой области неопределенности. Отсюда возникает важная задача определения оптимальных коэффициентов запаса технического ресурса ХТС, которые могут компенсировать эти неопределенности и обеспечить выполнение технологических и регламентных ограничений, т.е. задача создания гибкой ХТС. Детальный анализ показывает, что при наличии неопределенностей нужно различать «жесткие» и «мягкие» ограничения, причем на практике чаще всего встречаются случаи, когда часть ограничений может быть отнесена к разряду жестких, а часть – к разряду мягких. В то же время существующие постановки задачи проектирования ХТС при наличии неопределенностей не ориентированы на совместный учет жестких и мягких ограничений, а в случае наличия только мягких

ограничений обычно используют одноэтапную задачу, которая не отражает специфики постановки задачи на этапе проектирования ХТС. В настоящей работе введены новые постановки, которые позволяют правильно оценить коэффициенты запаса в случае смешанных ограничений.

## 1 Новые постановки задачи синтеза инновационных химических технологий и модифицированный алгоритм их решения

Методология интегрированного синтеза инновационных химических технологий итерационно решаются следующие основные задачи [1, 2]: 1) определение оптимального ассортимента выпускаемой продукции; 2) выбор структуры и альтернативных вариантов аппаратно-технологического оформления химико-технологического процесса и управления его режимами, обеспечивающих выполнение условия гибкости (работоспособности) комплекса «технология – система управления»; 3) определение конструктивных, управляющих и настроечных параметров ХТС из решения одно- и/или двухэтапной задач стохастической оптимизации с различными наборами и комбинациями «жестких» и «мягких» (вероятностных) ограничений.

В наших работах [1, 2] описана методология создания инновационных химических технологий гибких автоматизированных производств, обеспечивающих выпуск качественной конкурентоспособной продукции и высокий уровень энерго-, ресурсо- и природосбережения. При интегрированном синтезе инновационных химических технологий и управления осуществляется выбор конструктивных параметров  $\hat{d}^*$  (включает структуру  $\mathfrak{R}$ , типы  $a \in A$  аппаратного оформления и собственно вектор конструктивных параметров  $d \in D$  технологического оборудования) и  $\hat{z}^*$  системы автоматического управления (включает класс  $b \in B$ , структуру  $h_b \in H$ , векторы управляющих воздействий  $z \in Z$  и настроечных параметров  $s \in S^V$ ) таких, что ХТС была бы работоспособной (гибкой). Это означает, что система автоматического управления на стадии эксплуатации ХТС способна гарантировать выполнение всех требований (ограничений) технического задания несмотря на использование при проектировании неточных математических моделей, возможного изменения ассортимента выпускаемой продукции, производительности ХТС и других неопределенных внешних и внутренних факторов  $\xi \in \Xi$ .

Рассмотрим вначале задачу определения оптимального ассортимента  $\Omega^*$  выпускаемой продукции из множества  $\Omega_0$  всех возможных ассортиментов, которая может быть сформулирована как задача минимизации суммы единовременных затрат  $f(\Omega)$  на создание гибкого комплекса «технология – система управления» и потерь  $\Psi$  из-за невозможности выпуска в проектируемой многоассортиментной ХТС ассортимента  $\omega$ , т.е.

$$\Omega^* = \text{Arg} \min_{\Omega \in \Omega_0} \left( f(\Omega) + \frac{1}{T} \int_0^T \left[ \int_B \Psi(\omega, t) \mu(\omega, t) P(d\omega, t) / \int_B \mu(\omega, t) P(d\omega, t) \right] dt \right)$$

при ограничениях  $\Omega_{\text{зад}} \in \Omega$  и  $f(\Omega) \leq f_{\text{доп}}$ , где  $\Omega_0$  – исходное множество всех возможных ассортиментов продукции;  $\Omega_{\text{зад}}$  – множество обязательных ассортиментов для выпуска в проектируемой МХТС;  $f, f_{\text{доп}}$  – текущие и допустимые затраты на создание технологии;  $P(d, \omega, t)$  – вероятностная мера, определенная на размытом множестве  $B \cong \Omega_0 \setminus \Omega$ ;  $\mu(\omega, t)$  – функция принадлежности  $\omega$  к множеству  $B$ , зависящая от времени;  $T$  – рассматриваемый период времени функционирования ХТС.

В основе определения формы целевой функции  $f(\Omega)$  и проектных ограничений в задаче интегрированного проектирования в условиях неопределенности лежит концепция двух этапов «жизни» многоассортиментной ХТС: этапа проектирования и этапа эксплуатации.

Будем называть комплекс «технология – система управления» гибким, если на этапе эксплуатации ограничения могут быть выполнены за счет соответствующей подстройки управляющих переменных  $z$ . Требуется определить такие конструктивные переменные  $d^*$ , при которых гарантируется гибкость ХТС для любого ассортимента  $\omega \in \Omega^*$  независимо от изменения внешних и внутренних неопределенных факторов  $\xi$  в заданных пределах  $\xi \in \Xi$ .

Получим условие гибкости и дадим формулировки задач стохастической оптимизации в условиях неопределенности для практически важных случаев.

Для формулировки задачи оптимизации с учетом неопределенностей необходимо задать форму целевой функции и определить ограничения. При этом на этапе эксплуатации ХТС возможны следующие случаи.

**Задача А.** На этапе эксплуатации все параметры могут быть определены точно в каждый момент времени (либо прямым измерением, либо в результате решения обратной задачи на основе информации, полученной в результате измерений) и управляющие переменные  $z$  могут быть использованы для обеспечения выполнения проектных ограничений. Для этого случая можно записать условие гибкости

$$F^{(1)}(\Omega^*, d) = \max_{\xi \in \Xi} \min_z \max_{j \in J} g_j(\Omega^*, d, z, \xi) \leq 0 \quad (1)$$

и формулировку задачи оптимизации

$$f_1^*(\Omega^*) = \min_d \left( M \left\{ f^*(\Omega^*, d, z, \xi) \mid F^{(1)}(\Omega^*, d) \leq 0 \right\} \right), \quad (2)$$

$$\text{где } f^*(\Omega^*, d, \xi) = \min_z (f(\Omega^*, d, z, \xi) \mid g_j(\Omega^*, d, z, \xi) \leq 0, j = 1, \dots, m). \quad (3)$$

**Задача Б.** Вектор неопределенных параметров  $\xi$  состоит из двух подвекторов  $\xi^1$  и  $\xi^2$ . Для фиксированного момента времени на этапе эксплуатации значения  $\xi^1 \in \Xi^1$  известны, а  $\xi^2$  может принимать любые значения из области  $\Xi^2$ . Для этого случая условие гибкости может быть приведено к следующему виду

$$F^{(2)}(\Omega^*, d) = \max_{\xi^1 \in \Xi^1} \min_z \max_{\xi^2 \in \Xi^2} \max_{j \in J} g_j(\Omega^*, d, z, \xi) \leq 0. \quad (4)$$

Разберем вопрос, связанный с представлением критерия оптимизации. Для фиксированного момента времени будем иметь следующую постановку задачи стохастической оптимизации

$$f^*(\Omega^*, d, \xi^1) = \min_z M_{\xi^2} \left\{ f(\Omega^*, d, z, \xi) \mid \max_{\xi^2 \in \Xi^2} g_j(\Omega^*, d, z, \xi^1, \xi^2) \leq 0, j = 1, \dots, m \right\}.$$

В качестве критерия оптимизации задачи в целом должно быть взято математическое ожидание по  $\xi^1$  от величины  $f^*(\Omega^*, d, \xi^1)$ . В результате придем к следующей задаче

$$f_2^*(\Omega^*) = \min_d \left( M_{\xi^1} \left\{ f^*(\Omega^*, d, \xi^1) \right\} \mid F^{(2)}(\Omega^*, d) \leq 0 \right). \quad (5)$$

Используя дискретную аппроксимацию выражения (5), с помощью квадратурной формулы [3] после несложных преобразований получим

$$f_2^*(\Omega^*) \cong \min_{d, z^i} \sum_{i \in I_1, l \in I_2} \gamma_{il} f(\Omega^*, d, z^i, \xi^{1i}, \xi^{2l}) \quad (6)$$

при условиях

$$\max_{\xi^2 \in \Xi^2} g_j(\Omega^*, d, z^i, \xi^{1i}, \xi^2) \leq 0, j = 1, \dots, m, i \in I_1; \quad F^{(2)}(\Omega^*, d) \leq 0, \quad (7)$$

где  $\gamma_{il} = \gamma_i \cdot \nu_l$ ;  $\nu_l, \gamma_i$  – весовые коэффициенты;  $I_1, I_2$  – множества индексов аппроксимационных точек в областях  $\Xi^1$  и  $\Xi^2$ , соответственно.

Если функция плотности распределения не известна, весовые коэффициенты и множества аппроксимационных точек должен назначать пользователь на основе интуиции и знания процесса.

Остановимся на вычислении функции гибкости и решении задачи оптимизации. Представим  $F^{(2)}(\Omega^*, d)$  в виде

$$F^{(2)}(\Omega^*, d) = \max_{\xi^1 \in \Xi^1} h(\Omega^*, d, \xi^1), \quad (8)$$

$$\text{где } h(\Omega^*, d, \xi^1) = \min_z \max_{\xi^2 \in \Xi^2} \max_{j \in J} g_j(d, z, \xi^1, \xi^2).$$

Следовательно, вычисление функции гибкости  $F^{(2)}(\Omega^*, d)$  сводится к максимизации функции  $h(\Omega^*, d, \xi^1)$  в области  $\Xi^1$ . Для максимизации будем использовать метод ветвей и границ, в соответствии с которым максимум функции  $h(\Omega^*, d, \xi^1)$  ищется с помощью деления области  $\Xi^1$  на подобласти. Для реализации метода ветвей и границ необходимо построить алгоритм для вычисления верхней оценки функции  $F^{(2)}(\Omega^*, d)$ . Получим этот алгоритм.

Изменим порядок выполнения двух операций при вычислении  $F^{(2)}(\Omega^*, d)$  и обозначим полученное выражение через  $F_{\text{мод}}^{(2)}(\Omega^*, d)$ . В результате получим

$$F_{\text{мод}}^{(2)}(\Omega^*, d) = \min_z \max_{j \in J} \max_{\xi \in \Xi} g_j(d, z, \xi), \quad (9)$$

где  $\Xi = \Xi^1 \times \Xi^2$ .

Таким образом, выражение для верхней оценки функции гибкости  $F^{(2)}(\Omega^*, d)$  имеет тот же вид, что и выражение для верхней оценки функции гибкости  $F^{(1)}(\Omega^*, d)$  в случае А [4]. В этой же статье описана процедура использования метода ветвей и границ для вычисления функции гибкости  $F^{(1)}(\Omega^*, d)$ . Процедура вычисления функции  $F^{(2)}(\Omega^*, d)$  будет близка к этой процедуре. Различие будет лишь в том, что в случае задачи А поиск ведется во всей области  $\Xi$ , а в случае задачи Б – в области  $\Xi^1$ .

Рассмотрим теперь задачу

$$f_i^U = \min_d M_\xi \left\{ f^*(\Omega^*, d, \theta) \right\}, \quad (10)$$

$$F_{\text{мод}}^{(i)}(\Omega^*, d) \leq 0,$$

где  $i=1$  или  $i=2$ ;  $\theta = \xi$ , если  $i=1$ ;  $\theta = \xi^1$ , если  $i=2$ .

Легко показать, что  $f_i^* \leq f_i^U$ . Следовательно, решение задачи (10) дает верхнюю оценку оптимального значения критерия оптимизации задачи (2) или (5).

Аналогично функции  $F_{\text{мод}}^{(i)}(\Omega^*, d)$ , введенной для всей области  $\Xi$  или  $\Xi^1$ , можно ввести функцию  $F_{\text{мод},s}^{(i)}(\Omega^*, d)$  для любой подобласти  $\Xi_s \subseteq \Xi$  или  $\Xi_s \subseteq \Xi^1$ . Пусть  $\Xi$  или  $\Xi^1$  разбиты на подобласти  $\Xi_s$ :

$$\Xi_1 \cup \Xi_2 \cup \dots \cup \Xi_N = \begin{cases} \Xi, & i=1; \\ \Xi^1, & i=2. \end{cases}$$

Рассмотрим задачу

$$f_i^{U,N} = \min_d M_\xi \left\{ f^*(\Omega^*, d, \theta) \right\}, \quad (11)$$

$$F_{\text{мод},1}^{(i)}(\Omega^*, d) \leq 0, \dots, F_{\text{мод},N}^{(i)}(\Omega^*, d) \leq 0. \quad (12)$$

В работе [3] было показано, что для  $i=1$  выполняется следующее неравенство

$$f_1^* \leq f_1^{U,N} \leq f_1^U.$$

Это означает, что дробление  $\Xi$  на подобласти улучшает верхнюю оценку. Легко убедиться, что то же самое имеет место и в случае задачи Б.

Модифицированный метод решения оптимизационных задач (2), (5) в полной мере использует данное свойство. На каждой итерации верхняя оценка  $f_i^{U,N}$ ,  $i=1,2$  подсчитывается в результате решения задачи (11), (12), и проводится дробление некоторых из подобластей  $\Xi_s$ . При этом используется следующее правило: на данной итерации только те подобласти  $\Xi_s$  подвергаются делению, для которых ограничения (12) активны.

**Модифицированный алгоритм.**

Будем обозначать через  $\Xi_s^{(v)}$  ( $s=1, N^{(v)}$ ) подобласти, на которые разбивается область  $\Xi$  на  $v$ -ой итерации.

**Шаг 1.** Положить  $v=0$ . Выбрать начальное разбиение области  $\Xi$  на подобласти  $\Xi_s^{(0)}$  ( $s=1, N^{(0)}$ ) и начальное значение вектора  $d^{(0)}$  вектора  $d$ .

**Шаг 2.** Решить задачу (11), (12). Пусть  $f^{(v)}$  и  $d^{(v)}$  – оптимальные значения целевой функции и вектора  $d$  конструктивных параметров.

**Шаг 3.** Определить множество  $S^{(v)}$  номеров активных ограничений  $F_{\text{мод},s}(\Omega^*, d^{(v)})=0$ ,  $s \in S^{(v)}$ . Очевидны соотношения

$$F_{\text{мод},s}(\Omega^*, d^{(v)}) > F_{\text{мод},i}(\Omega^*, d^{(v)}), \quad \forall s \in S^{(v)}, \quad i \neq s.$$

**Шаг 4.** Если множество  $S^{(v)}$  – пустое, то решение задачи (11), (12) найдено, в противном случае перейти к шагу 5.

**Шаг 5.** Проверить выполнение условия

$$r(\Xi_s^{(v)}) \leq \varepsilon_1 \quad \forall s \in S^{(v)},$$

где  $r(\Xi_s)$  – размер подобласти  $\Xi_s$ ;  $\varepsilon_1$  – заранее заданное малое число.

Если это условие выполняется, то итерационную процедуру можно закончить. В противном случае перейти к шагу 6.

**Шаг 6.** Разбить каждую подобласть  $\Xi_s^{(v)}$  ( $s \in S^{(v)}$ ) на две подобласти  $\Xi_{s_1}^{(v+1)}, \Xi_{s_2}^{(v+1)}$  ( $s \in S^{(v)}$ ).

**Шаг 7.** Положить  $v:=v+1$  и перейти к шагу 2. Поскольку  $\Xi_{s_1}^{(v+1)} \subset \Xi_s^{(v)}$ ,  $\Xi_{s_2}^{(v+1)} \subset \Xi_s^{(v)}$ , то  $F_{\text{мод},s}^{(v)} \geq F_{\text{мод},s_1}^{(v+1)}$ ,  $F_{\text{мод},s}^{(v)} \geq F_{\text{мод},s_2}^{(v+1)}$  и  $f^{(v)} \geq f^{(v+1)}$ .

Приведенный выше алгоритм позволяет определить локальный минимум задачи (11), (12). Заметим, что в основе алгоритма лежит идея метода ветвей и границ. Действительно, на каждой итерации разбиению подвергается та подобласть  $\Xi_s$ , в которой верхняя оценка величины  $F$  является наибольшей. Условие  $r(\Xi_s^{(v)}) \leq \varepsilon_1 \quad \forall s \in S^{(v)}$ , гарантирует прекраще-

ние итерационной процедуры, только если области  $\Xi_s^{(v)}$  ( $s \in S^{(v)}$ ) будут достаточно малы. Фактически поиск можно прекратить при выполнении условия  $|f^{(v)} - f^{(v+1)}| \leq \varepsilon_2$ , где  $\varepsilon_2$  – достаточно малое число.

**Задача В.** Будем предполагать, что в задаче интегрированного проектирования многоассортиментных ХТС имеется две группы ограничений. В первую группу с индексами  $j \in J_1 = (1, 2, \dots, m_1)$  входят жесткие и во вторую группу с индексами  $j \in J_2 = (m+1, \dots, m)$  – «мягкие» (вероятностные) ограничения. Последние должны выполняться с вероятностью  $\rho_{\text{зад}}$ . Кроме того, вектор  $\xi$  состоит из подвекторов  $\xi^1$  и  $\xi^2$ , причем  $\xi^1 \in \Xi^1$  и  $\xi^2 \in \Xi^2$ . Для фиксированного момента времени на этапе эксплуатации значение  $\xi^1$  известно, а  $\xi^2$  может принимать любое значение из области  $\Xi^2$ .

Пусть на стадии эксплуатации МХТС задача оптимизации может быть записана в виде

$$f^*(\Omega^*, d, \xi^1) = \min_z M_{\xi^2} \left\{ f(\Omega^*, d, \xi) \right\} \quad (13)$$

при ограничениях

$$\max_{\xi^2 \in \Xi^2} g_j(\Omega^*, d, \xi) \leq 0, \quad j = 1, 2, \dots, m_1, \quad (14)$$

$$\text{Pr ob}_{\xi^2} \left[ g_j(\Omega^*, d, z, \xi) \leq 0 \right] \geq \rho_{\text{зад}}, \quad j = m_1, \dots, m. \quad (15)$$

Тогда задача интегрированного проектирования МХТС может быть сформулирована в следующем виде

$$f_3^*(\Omega^*) = \min_d \int_{\Xi^1} f^*(\Omega^*, d, \xi^1) P(\xi^1) d\xi^1 \quad (16)$$

при условиях (13) – (15).

Постановка (13) – (16) хорошо отвечает той, часто распространенной на практике, ситуации, когда вектор  $\xi^1$  изменяется медленно и может быть идентифицирован на стадии эксплуатации ХТС достаточно точно, а вектор  $\xi^2$  изменяется быстро и его надежная идентификация затруднена или даже невозможна.

В дискретном варианте постановки задачи интегрированного проектирования (13) – (16) должно быть добавлено условие гибкости ХТС [5]

$$F^{(3)}(\Omega^*, d) = \max_{\xi^1 \in \Xi^1} \min_z \max_{\xi^2 \in \Xi^2} \max_{j \in J} g_j(\Omega^*, d, z, \xi) \leq 0. \quad (17)$$

Заметим, что число допустимых вариантов альтернативных комплексов «технология – система управления», подвергаемых оптимизации, как



правило, не превышает 5...10, поскольку множество вариантов было отсеяно в соответствии со стратегией интегрированного проектирования. После решения задачи оптимизации допустимых комплексов при наличии неопределенности осуществляется их попарное сравнение по векторному критерию методом имитационного моделирования. В ходе имитационных исследований помимо вычисления оценок показателей энерго- и ресурсосбережения, экономической целесообразности также определяется техническое задание на точность и быстродействие информационно-измерительной подсистемы, алгоритмов оптимального управления, исполнительных механизмов и устройств управления, на разработку подсистемы адаптации модели и алгоритмов управления.

По результатам имитационных исследований проверяется достижимость поставленных целей функционирования ХТС и осуществимость требований технического задания. В том случае, если эти требования не достижимы, осуществляется переход к новым обликам аппаратурного оформления или выбору новой структуры ХТС.

## **2 Интегрированный синтез инновационных химических технологий в производстве регенеративных продуктов с повышенным ресурсом**

При интегрированном проектировании энергосберегающих комплексов «технология – система управления» решение двухэтапных задач стохастической оптимизации А, Б, В осуществлялось модифицированными методами с использованием процедуры ветвей и границ.

Решение проблемы экологической безопасности при разработке и внедрении инновационной химической технологии, как правило, сопровождается значительным усложнением ХТС, введением стадий, связанных с очисткой выходящих потоков, что приводит к значительным затратам дополнительных материальных и энергетических ресурсов и, как следствие, к увеличению себестоимости конечного продукта.

В ХТС производства надпероксида калия из пероксида водорода и гидроксида калия, представленной на рис. 1, приготовление раствора пероксосолювата пероксида калия осуществляется периодическим способом, а синтез надпероксида калия, подготовка сушильного агента, улавливание и выгрузка готового продукта – по непрерывной технологии.

### ***Приготовление раствора пероксосолювата пероксида калия.***

Пероксид водорода с концентрацией 50 %, хранящийся в алюминиевой емкости 1, подается центробежным насосом 2 в мерник 3, откуда дозируется в реактор 5, снабженный охлаждающей рубашкой и турбинной мешалкой. В реакторе последовательно осуществляют растворение частиц семиводного сульфата магния в мольном соотношении  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MgSO}_4 = 750$  и охлаждение полученного стабилизированного раствора пероксида водорода до 10 °С. Затем в реактор 5 питателем 4 непрерывно подается чешуируванный гидроксид калия с содержанием основно-

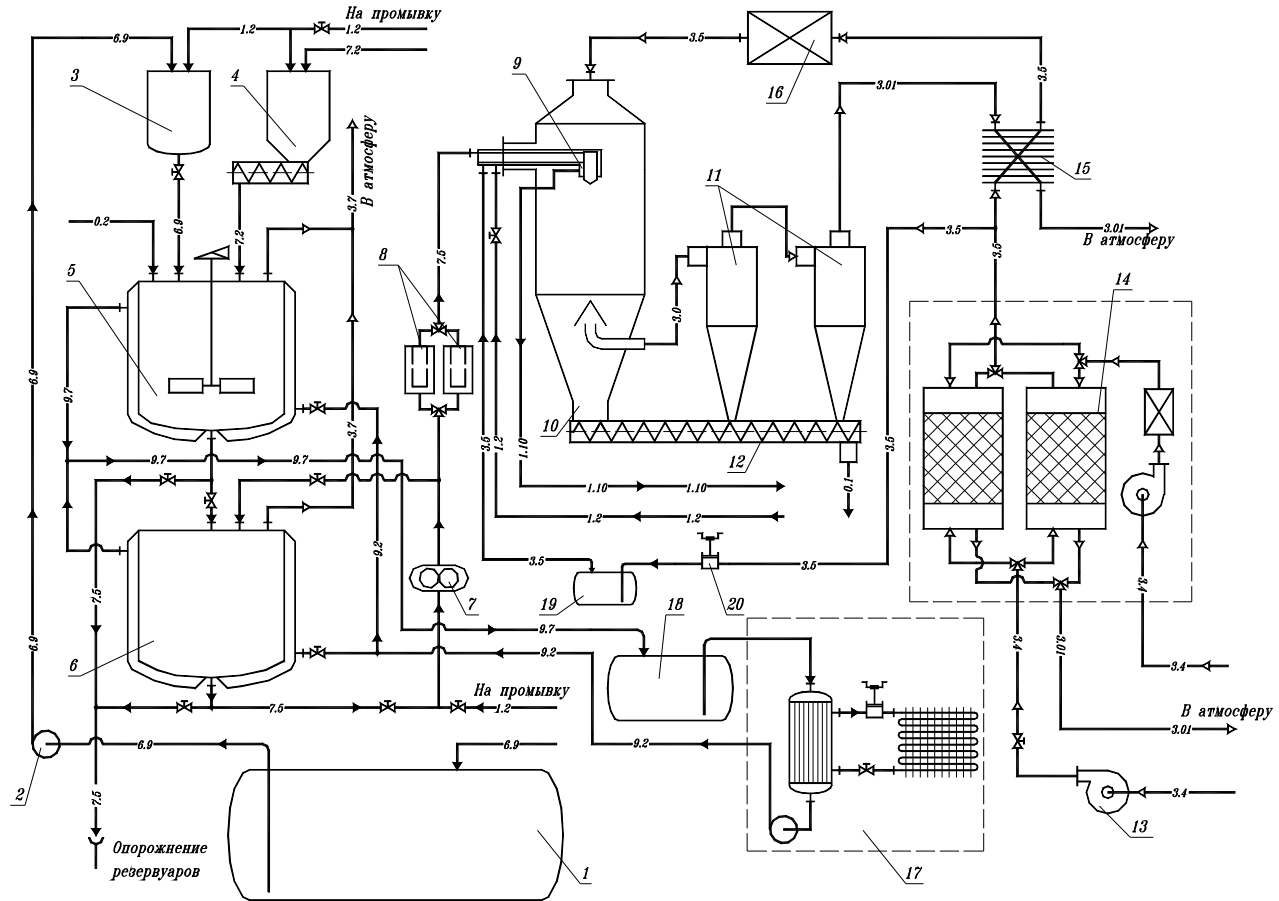


Рис. 1 Технологическая схема производства надпероксида калия из пероксида водорода и гидроксида калия

го вещества 85 % до тех пор, пока не будет достигнуто заданное мольное соотношение  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOH} = 1,75$  (не допуская при этом нагрева реакционной смеси в реакторе выше  $10^\circ\text{C}$  во избежание разложения пероксидных продуктов). Полученный раствор пероксосолявата пероксида калия далее хранится в расходной емкости 6.

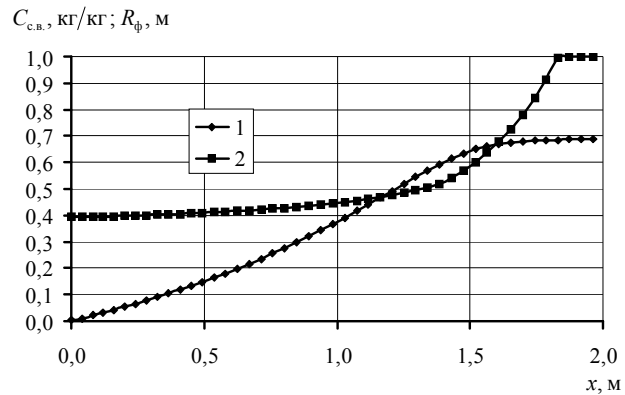
В ходе всех технологических операций по хранению и транспортировке раствора пероксосолявата пероксида калия его температура не должна превышать  $25^\circ\text{C}$ . Для охлаждения раствора в аппаратах 5, 6 используется холодильная установка 17. Охлаждающий агент – раствор хлорида кальция хранится в ресивере 18.

**Синтез надпероксида калия, подготовка сушильного агента, улавливание и выгрузка готового продукта.**

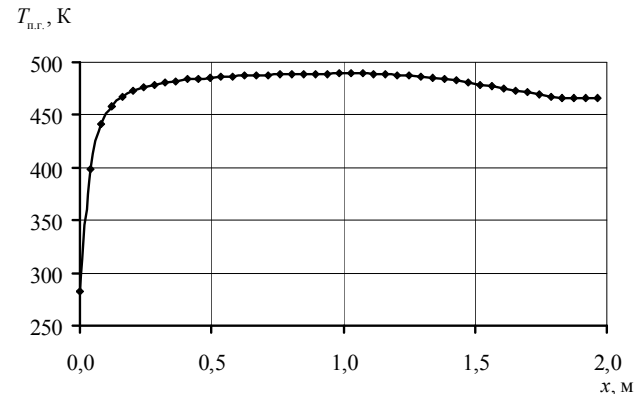
Раствор пероксосолявата пероксида калия насосом 7 через фильтр 8 очистки от механических примесей подается на распыление в охлаждаемую форсунку 9 и взаимодействует с прямотоком сушильного агента в аппарате 10. Газ на распыление подается из ресивера 19. При этом синтез надпероксида калия в распылительном аппарате 10 протекает поэтапно. Вначале осуществляется обезвоживание раствора пероксосолявата пероксида калия, затем его кристаллизация до дипероксосолявата пероксида калия, который диспропорционирует до надпероксида калия.

Атмосферный воздух газодувкой 13 подается в адсорбционную установку 14, где происходит очистка его от паров воды и диоксида углерода. Предварительный нагрев воздуха осуществляется в рекуперативном теплообменнике 15, используя тепло отработанного сушильного агента. Затем он нагревается в электрокалорифере 16 до температуры  $250^\circ\text{C}$  и подается в распылительный аппарат 10. Готовый продукт улавливается в последовательно включенных батарейных циклонах 11 и выгружается шнековым транспортером 12 в герметичную тару.

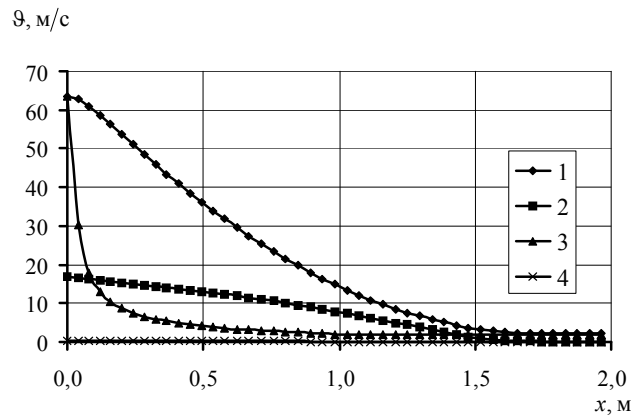
Результаты расчета распылительного аппарата с использованием разработанной математической модели процесса получения надпероксида калия по ранее описанному алгоритму для технологической линии производительностью 50 т надпероксида калия в год представлены на рис. 2 [6]. Как можно видеть из рис. 2, а, максимальный радиус факела составил 0,69 м, а образование надпероксида калия заканчивается в поперечном сечении распылительной камеры на расстоянии 1,85 м от среза сопла. Таким образом, с учетом принятых коэффициентов запаса, размеры распылительной камеры составили  $D = 1,5$  м и  $H = 2,15$  м; проекции скорости капли  $\vartheta_{kxi}$  и  $\vartheta_{kyi}$ ,  $i = 1, N$  (см. рис. 2, в); радиус  $R_i$  и площадь  $f_i$  факела распыла, ограниченные  $i$ -ой струйкой капель, а также радиус  $R_\phi$  (см. рис. 2, а) и площадь  $f_\phi$  факела; массу  $m_{ki}$  и диаметр  $d_{ki}$  капель  $i$ -ой струйки; расход раствора  $G_{pi}$  в  $i$ -ой струйке, общий расход раствора  $G_p$ ; усредненную концентрацию сухих веществ  $C_{с.в.}$  (см. рис. 2, а); плотности водяного пара  $\rho_p$ , газа (сухого воздуха)  $\rho_r$  и парогазовой смеси  $\rho_{п.г.}$  в полости факела; расход  $G_{п.г.}$ , скорость движения  $\vartheta_{п.г.}$  (см. рис. 2, в) и температура  $T_{п.г.}$  (см. рис. 2, б) парогазовой смеси.



a)



б)



е)

**Рис. 2** Кинетические кривые промышленного процесса получения надпероксида калия в аппарате распылительного типа мощностью 50 т/год:

a)  $I - R_{\phi}$ ; 2 -  $C_{c.в.}$ ; б)  $T_{п.г.}$ ; e) 1 -  $I - \vartheta_{к.х.N}$ ; 2 -  $\vartheta_{к.у.N}$ ; 3 -  $\vartheta_{п.г.}$ ; 4 -  $\vartheta_{с.г.}$

Входные конструктивные и режимные параметры процесса:  $D = 15$  м,

$$\psi = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}, f_p = 7,065 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2, f_{п.г.} = 4,522 \cdot 10^{-6}, N = 20,$$

$$G_{p0} = 9,343 \cdot 10^{-3} \text{ кг/с}, G_{с.г0} = 4,756 \cdot 10^{-1} \text{ кг/с},$$

$$p_{п.г.} = 2,943 \cdot 10^5 \text{ Па}, T_{с.г.} = 498 \text{ К}, T_{п.г.} = 283 \text{ К}, T_p = 283 \text{ К}$$

Результаты компьютерного моделирования позволили более детально исследовать процессы, протекающие в полидисперсном двухфазном потоке распылительных прямоточных аппаратов.

Удельные расходы сырья и электроэнергии приведены в таблице, а плановая себестоимость надпероксида калия составляет 106,0 рублей, что на 43 % ниже себестоимости надпероксида калия, получаемого путем сжигания металлического калия.

Таблица

**Удельные расходы сырья и электроэнергии на производство надпероксида калия**

Наименование	Удельный расход
Электроэнергия	9470 кВт·ч/т
Гидроксид калия	1,3029 т/т
Пероксид водорода	2,3492 т/т
Гептагидрат сульфата магния	0,01562 т/т

В целях улучшения основных эксплуатационных характеристик регенеративного продукта (активность к диоксиду углерода, равномерность выделения кислорода, снижение плавкости продукта и др.) был принят новый подход в получении регенеративного продукта, а именно получение кристаллического надпероксида калия не в виде порошка, а армированный, например, стекловолокном. Содержание активного кислорода в пересчете на чистый надпероксид калия в таком продукте составляет до 32 %. Нетканый стекловолокнистый материал, содержащий в своих порах кристаллы надпероксида калия, не пылит, легко поддается обработке для придания ему формы зерна, блоков, пластин и т.д.

Продукт состоит из пористого монослоя частиц активного компонента – надпероксида калия, что обеспечивает его высокую газопроницаемость, оптимальные условия диффузии, высокую реакционную способность и исключает его оплывание, так как матрица хорошо структурирована.

Сорбционная активность полученного продукта по диоксиду углерода составляет 120...140 л/кг, что на 60...80 % выше, чем у серийно выпускаемого гранулированного регенеративного продукта.

Регенеративный продукт, полученный таким способом, имеет максимально развернутую поверхность, легко доступную к взаимодействию с парами воды и диоксидом углерода, наиболее полно выделяет активный кислород, в результате чего обеспечиваются условия для поддержания значения коэффициента регенерации  $\leq 1,5$ , то есть близкое к оптимальному, снижение сопротивления дыханию до 10...40 мм вод. ст., а также исключается оплывание продукта при работе регенеративного патрона. Содержание надпероксида калия в регенеративном продукте, а, следовательно,

но, и содержание активного кислорода, можно регулировать в широких пределах массовых долей щелочного раствора пероксида водорода по отношению к подложке, что дает возможность получать регенеративный материал с заданными характеристиками по сорбционной емкости регенеративного продукта и времени защитного действия в изделии.

Кроме того, регенеративный продукт на пористой подложке из гибкого материала подходит для придания ему любых форм, что открывает новые возможности при создании изделий для регенерации воздуха. Появляется возможность изготовления средств изолирующей защиты органов дыхания в виде легких изделий, с использованием в качестве конструкционных материалов термоустойчивых пленок вместо традиционного металла, придавая изделию при этом форму не только патрона, но и верхней одежды: жилета, куртки и т.д.

При разработке конфигурации пластин перспективной была признана пластина, эскиз которой приведен на рис. 3.

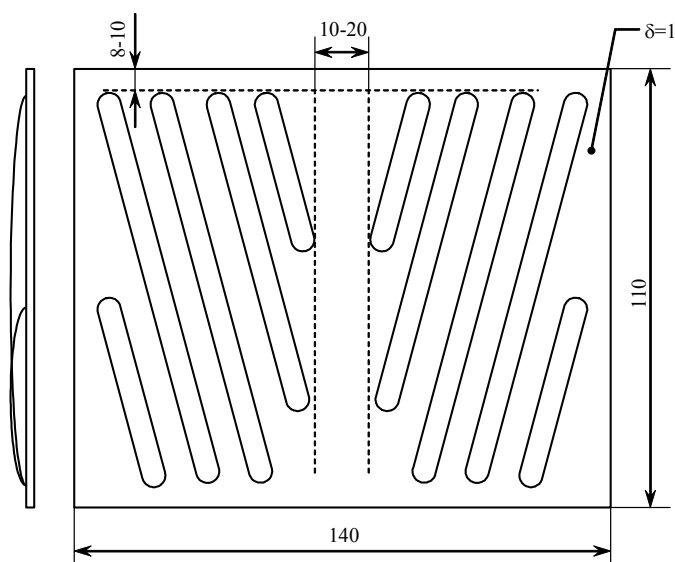


Рис. 3 Конструкция регенеративной пластины

Эти пластины имеют массу 12...15 г и предназначены для патронов самоспасателей со временем защитного действия 10...15 мин (масса загрузки продукта 165...230 г).

Испытания продукта в составе самоспасателя из полимерных материалов показали: 1) при сборке удается добиться требуемой толщины патрона путем сжатия пакета пластин; 2) упрощаются изготовление и сборка пластин ввиду их унификации, а для турбулизации потока достаточно развернуть четные пластины относительно нечетных на 180°; 3) использование нерифленого промежутка в средней части обеспечивает снижение сопротивления дыханию до величины 5 мм вод. ст. на вдохе и 25...30 мм вод. ст. на выдохе; 4) температура вдыхаемого воздуха не превышает 55 °С, а при применении холодильника массой 40...50 г –

48 °С даже при температуре окружающей среды до 60 °С. При этом достигается необходимая равномерность отработки продукта и лучшая комфортность дыхания, так как температура поверхности патрона не превысила допустимых значений.

По результатам динамических испытаний самоспасателя лучшие данные были получены с патроном, оболочка которого была изготовлена из вспененного полипропилена. Эластичная оболочка патрона плотно облегла пакет пластин регенеративного продукта, в результате чего проскок диоксида углерода вдоль стенок патрона был значительно снижен по сравнению с опытами, где применяли оболочку патрона из полиимидной пленки. К тому же вспененный полипропилен выполнял функцию теплоизоляционного материала, защищающего пользователя от тепловыделения продукта во время работы аппарата.

Разработанная конструкция пластин регенеративного продукта и патрона самоспасателя обеспечивает повышение эффективности работы регенеративного продукта, а именно:

- равномерную отработку регенеративного продукта и по толщине, и по всей поверхности за счет достижения равномерной толщины пластин, в том числе во впадинах и на выступах, и достижения равномерного распределения скоростей потока по всей поверхности пластин;

- турбулизацию потока на поверхности регенеративного продукта за счет взаимодействия потока с выступами рифлений;

- уменьшение гидравлического сопротивления регенеративного продукта за счет образования зазоров между пластинами;

- снижение температуры вдыхаемого воздуха до оптимальной величины за счет уменьшения потребного количества продукта отсутствия специальных средств для уменьшения температуры вдыхаемого воздуха.

Выполнение оболочки патрона из полимерного материала обеспечивает снижение массы патрона и уменьшение его габаритов, упрощение конструкции и повышение удобства его снаряжения.

### **Заключение**

С использованием рекомендуемых в работе модифицированных (быстрых) алгоритмов решения двухэтапных задач стохастической оптимизации разработано программное обеспечение интегрированного синтеза инновационных химических технологий энерго-, ресурсо- и природосберегающих ХТС, имеющих решающее значение при создании новейших или перевооружения действующих производств регенеративных продуктов с повышенным ресурсом для нового поколения средств изолирующей защиты органов дыхания человека в чрезвычайных ситуациях.

В ходе работы проведены экспериментальные исследования процесса синтеза надпероксида калия в аппарате распылительного типа по непрерывной технологии. Определены оптимальные условия процесса синтеза надпероксида калия в аппарате распылительного типа (мольное соотношение исходных компонентов, стабилизатор процесса взаимодействия пероксида водорода и гидроксида калия, температура синтеза, влагосодержание сушильного агента и др.) по непрерывной технологии.

Разработана гибкая экологически безопасная и ресурсосберегающая технология получения надпероксида калия из гидроксида калия и пероксида водорода, включающая в себя синтез промежуточного аддукта дипероксигидрата пероксида калия и его последующее диспропорционирование в аппарате распылительного типа.

Показано, что использование опытных образцов надпероксида калия для создания регенеративных продуктов нового поколения позволяет улучшить эксплуатационные характеристики индивидуальных дыхательных аппаратов, а именно: снизить аэродинамическое сопротивление дыханию пользователя на 17 %; концентрацию щелочных аэрозолей в регенерируемом воздухе на  $\approx 65$  %; температуру вдыхаемого воздуха до 30...35 °С; массу и габаритные характеристики индивидуальных дыхательных аппаратов за счет более полной отработки продукта в ходе эксплуатации изделий на 15...20 %.

Созданы модели новых средств защиты органов дыхания человека на основе производимых регенеративных продуктов, которые по своим основным потребительским характеристикам превосходят все известные на сегодня индивидуальные дыхательные аппараты, выпускаемые как в России, так и за рубежом.

Проблемные вопросы настоящего исследования обсуждались на VII Мировом конгрессе по химической инженерии (г. Глазго, Шотландия, 2005), XVIII Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» (г. Казань, Россия, 2005) и Международной научно-практической конференции «Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и тепловые процессы), СЭТТ-2005» (г. Москва, Россия, 2005).

*Работа выполнена в рамках ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002-2006 гг., шифр РИ-16.0/008/223.*

#### *Список литературы*

1 Dvoretzky D., Dvoretzky S. and Kalinin V. New problem statements, algorithms and problems of integrated design of flexible chemical processes and automatic control systems, European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE'14): Proceedings (2004) 397-402.

2 Dvoretzky D., Dvoretzky S. and Kalinin V. Integrated design of flexible automated chemical process systems: strategy, methods, implementation, 7<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering, Glasgow, Scotland: Congress Manuscripts on CD-ROM (2005).

3 Островский, Г.М. Новые подходы к исследованию гибкости и оптимизации химико-технологических процессов в условиях неопределенности / Г.М. Островский, Ю.М. Волин, Д.В. Головашкин // ТОХТ. – 1997. – Т.31, №2. – С. 202-207.

4 Островский Г.М., Волин Ю.М., Сенявин М.М., Бережинский Т.А. // Теорет. Основы хим. технологии. 1994. Т.28. №7. – С. 54-61.



5 Островский, Г.М. Оптимизация ХТП в условиях неопределенности при наличии жестких и мягких ограничений / Г.М. Островский, Ю.М. Волин // ДАН, 2001. Т. 376. №2. – С. 215-218.

6 Дворецкий, С.И. Разработка непрерывного ресурсосберегающего процесса синтеза супероксида калия / С.И. Дворецкий, Н.Ф. Гладышев и др. // Вестник ТГТУ. 2005. – Т.11., №3. – С. 658-672.

---

## Theoretical Foundations of Innovative Chemical Technologies

D.S. Dvoretzky<sup>1</sup>, S.I. Dvoretzky<sup>1</sup>, N.F. Gladyshev<sup>2</sup>

*Tambov State Technical University (1);*

*“Corporation “Roskhimzashchita” PLC, Tambov (2)*

**Key words and phrases:** innovative chemical technology; integrated synthesis; regenerative products; life-support and survival system; human respiratory system protection; control over processes; chemical technological system; energy- and resources-saving; preservation of the environment.

**Abstract:** Theoretical foundations of energy- and resource-saving processes, equipment and new control principles for chemical engineering have been developed. Multiple-stage strategy (methodology) of integrated design of innovative chemical technologies and control under the uncertainty of physical, chemical, technological and economic initial data has been proposed. Aspects of practical implementation of the developed foundations, methodology and principles in the development of innovative chemical technologies have been considered, with industrial production of high capacity regenerative products for the new generation of human respiratory productive devices in emergencies as an example.

---

© Д.С. Дворецкий, С.И. Дворецкий, Н.Ф. Гладышев, 2006