

Д. И. Махмутова, О. Т. Шипина, А. В. Косточко,
А. П. Кирпичников, Д. И. Басырва

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТАДИИ ВЫМАЧИВАНИЯ

Ключевые слова: оптимизация технологического процесса, экстракция.

На основе описания механизма экстракции растворителей из полимерных элементов разработана математическая модель оптимизации технологического процесса удаления растворителей на фазе вымачивания с использованием математической модели процесса вымачивания.

Keywords: optimization of technological process, extraction.

On the basis of the description of the mechanism of solvent extraction of polymer elements developed a mathematical model of optimization of the process of removing solvents on the phase of soaking, using a mathematical model of the process of soaking.

Проблема повышения эффективности технологического оборудования в значительной степени связана с процедурой оптимизации протекающих тепло-массообменных процессов. Постановка задачи оптимизации требует выработки выражения критерия оптимальности данного процесса и представляющего собой технико-экономический показатель производства. В случае изучения многоэтапного процесса, протекающего в многофазной системе в качестве критерия оптимальности необходимо выработать некоторый обобщенный показатель эффективности процесса, который имел бы экстремум при определенном значении параметра управления.

Математическое описание тепло-массообменного процесса задается системой конечных или дифференциальных уравнений, отражающих взаимное влияние параметров. Нами ставится задача нахождения параметров технологического процесса, при которых наблюдается наиболее интенсивный режим отгонки растворителя из системы.

Интенсификация процессов извлечения растворителя имеет важное значение при производстве изделий на основе эфиров целлюлозы по двум основным причинам: во-первых, процессы экстракции являются длительными; во-вторых, от результатов процесса вымачивания в существенной степени зависят характеристики готовых изделий.

Математическая модель процесса извлечения растворителя из семиканального изделия цилиндрической формы позволяет рассчитать и проанализировать кинетику процесса. Одновременно с этим, модель может

быть использована для расчета оптимальных технологических условий его проведения.

Водная экстракция спирто-эфирного растворителя из природных полимеров, как правило, ограничена скоростью диффузии в твердой фазе. Одним из способов интенсификации диффузионных процессов в твердой фазе является увеличение температуры процесса. Из разработанной авторами модели видно, что рост температуры процесса ведет к увеличению коэффициента диффузии спирта внутри полимерного элемента [1]. Процесс вытеснения спирта водой описывается дифференциальными уравнениями в частных производных второго порядка:

$$\frac{\partial u_c(r, \varphi, z, \tau)}{\partial \tau} = a_m \left(\frac{\partial^2 u_c(r, \varphi, z, \tau)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_c(r, \varphi, z, \tau)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_c(r, \varphi, z, \tau)}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 u_c(r, \varphi, z, \tau)}{\partial z^2} \right)$$

$$\frac{\partial u_b(r, \varphi, z, \tau)}{\partial \tau} = a_m \left(\frac{\partial^2 u_b(r, \varphi, z, \tau)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_b(r, \varphi, z, \tau)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_b(r, \varphi, z, \tau)}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 u_b(r, \varphi, z, \tau)}{\partial z^2} \right)$$

Для коэффициентов диффузии мы используем следующие зависимости:

$$a_c^r = a_c^{\varphi} = k_1 \cdot a_{m_{c0}} \cdot u_c^{n_1} \cdot T^{m_1},$$

$$a_b^r = a_b^{\varphi} = k_3 \cdot a_{m_{e0}} \cdot u_b^{n_3} \cdot T^{m_3},$$

$$a_c^z = k_2 \cdot a_{m_{c0}} \cdot u_c^{n_2} \cdot T^{m_2},$$

$$a_6^z = k_4 \cdot a_{m_{e_0}} \cdot u_6^{n_4} \cdot T^{m_4},$$

где T – температура, $a_{m_{c_0}}$, $a_{m_{e_0}}$ – коэффициенты самодиффузии спирта и воды, k_i , n_i , m_i , $i = \overline{1,4}$ – некоторые константы, которые вычисляются по экспериментальным данным.

За показатель, который мог бы быть критерием оптимальности исследуемого процесса, может быть принято значение времени полного извлечения растворителя из частиц τ_n , за которое будет достигнута требуемая концентрация.

Мы должны заметить, что в явном виде в рассматриваемом нами процессе разрешить систему дифференциальных уравнений относительно времени невозможно. Однако у нас есть алгоритм численного решения системы уравнений математического описания и разработан реализованный в среде Delphi комплекс программ, применяя который, для любой совокупности значений входных и управляющих параметров можно рассчитать на ЭВМ выбранный параметр состояния – время процесса τ_n . В качестве управляющего параметра наиболее удобно принять температуру воды в бассейне. Значение температуры воды заливки должно выбираться для каждого определенного периода процесса из условия максимизации выбранного показателя интенсивности процесса – критерия оптимальности. Другими словами, задача состоит в нахождении температурного профиля заливаемых вод, изменяющегося по времени проведения процесса, позволяющего максимизировать его интенсивность.

На основании проведенного анализа делаем вывод, что при проведении оптимального расчета процесса извлечения растворителя из частиц при получении полимерного продукта в качестве обобщенного критерия оптимальности на каждом элементарном этапе может быть принято выражение времени как функция от температуры заливки. При расчете оптимального температурного профиля критерий оптимальности необходимо дополнить некоторыми ограничениями, характеризующими необходимые условия протекания технологического процесса.

Оптимизация предполагает определение значений регулируемых параметров (при заданных ограничениях), приводящих к экстремальному значению оптимизируемого параметра. Функция, выражающая

оптимизируемый параметр, называется целевой функцией. Таким образом, элементами задачи оптимизации являются целевая функция, ограничения, входные и регулируемые параметры. В качестве входных параметров выступают физико-химические свойства полимерного материала, геометрические размеры его частиц, технические характеристики бассейна для вымачивания и т.п. Эти величины нельзя изменить в ходе решения инженерной задачи, как говорят, ими нельзя управлять, но они влияют на исход решения задачи. Математические методы оптимизации описывают пути нахождения параметров, которые максимизируют (или минимизируют) целевую функцию при различных ограничениях [2].

Задача оптимизации процесса удаления растворителя из семиканального цилиндрического изделия на фазе вымачивания является задачей многопараметрической, т.е. процесс характеризуется несколькими выходными параметрами $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$, значения которых должны учитываться при отыскании оптимальных условий. Каждый из этих параметров (время процесса, стоимость) определенным образом зависит от условий процесса, и их экстремальные величины достигаются в общем случае при разных значениях вектора управляющих параметров $y = (y_1, y_2, \dots, y_r)$. Но мы сведем ее к однопараметрической задаче, выбрав один критерий оптимальности, и добавив к системе ограничений некоторые допустимые пределы изменений других выходных параметров.

В технологии большинства полимерных продуктов к ним предъявляются достаточно строгие требования по качеству. Например, по плотности, однородности, содержанию остаточного растворителя. Естественно, что наличие пластификаторов при формировании полимерной массы и последующее их удаление, оказывает новое вполне определенное воздействие на микро- и макроструктуру соответствующих элементов ПП [3]. Причем своеобразие появления этих свойств в обеспечении конечных, весьма специфичных характеристик, предопределяет совершенно особый подход к решению таких чисто технологических вопросов, как интенсификация отдельных стадий. Достижение нужного качества готовой продукции возможно только при соблюдении определенных условий протекания процесса, что и накладывает определенные ограничения на управляющие параметры.

Совокупность условий, при которых проводится извлечение растворителя, называется режимом технологического процесса. Это, прежде всего изменение температуры спиртовых вод заливок и их концентрации. Чтобы процесс экстракции был качественным и экономичным, необходимо проводить его в оптимальном режиме, или в режиме близкому к нему. Оптимальный режим экстракции – это наиболее короткий режим вымачивания, проводимый при наименьшей затрате тепла, при котором продукция получает наилучшие свойства.

Сначала рассмотрим технологические факторы: концентрацию спиртовой воды, температуру и количество заливок. Для записи ограничений рассмотрим протекание периодического процесса вымачивания [4].

Из полимерной композиции при помощи воды извлекается растворитель – спирт и отчасти эфир. Содержание летучих веществ после предыдущей стадии удаления растворителя проявлявания в изделиях не должно превышать некоторого значения u_1 , но быть не ниже значения u_2 . Это объясняется тем, что вымачиванию подвергаются изделия из эфиров целлюлозы после предварительного удаления из них значительной части растворителя. Скорость вымачивания зависит от структуры полимерных элементов: чем она плотнее, тем скорость меньше. При значительном содержании растворителя в полимерных элементах после проявлявания вымачивание будет происходить с большей скоростью, что может привести к нарушению структуры полимерных изделий. Межпачечные и межмакромолекулярные связи не восстанавливаются, полимер делается непрочным и пористым (не усаживается), его удельный вес понижается, скорость горения увеличивается, химическая стойкость снижается. Если растворителя в полимерном продукте перед вымачиванием очень мало, то процесс его удаления замедляется, так как при глубоком проявлявании возможно образование корочки на поверхности полимерных элементов. Отсюда значение начального массосодержания u_0 должно лежать в пределах:

$$u_2 \leq u_0 \leq u_1. \quad (1)$$

Вода является экстрагентом для извлекаемого из полимерного изделия спирта и частично эфира, поэтому в процессе вымачивания из полимерных элементов удаляется, главным образом, спирт. Экстрагирование имеет место только в том случае, когда объемная доля экстрагируемого

вещества в растворяющей среде ниже, чем объемная доля его в веществе, из которого оно извлекается. Процесс экстрагирования прекращается при достижении равновесия между раствором спирта в твердой фазе и раствором его в воде. Значит, заливка должна проходить спиртовым раствором меньшей концентрации, чем текущее массосодержание растворителя в твердой фазе:

$$u(r, \varphi, \tau) \geq c_j(\tau), \quad (2)$$

где $c_j(\tau)$ – концентрация спирта в бассейне i -ой заливки, которая вычисляется по формуле:

$$c_j(\tau) = \frac{m_{\text{спирта_в_басс}}}{m_{\text{спирта_в_басс}} + m_{\text{воды}} - \Delta m_{\text{воды}}}.$$

Массу спирта в бассейне, как и $\Delta m_{\text{воды}}$ – массу воды, продифундировавшей внутрь полимерного продукта, мы находим, зная на основе решения задачи микрокинетики изменение среднеинтегральных концентраций спирта и воды.

Для более полного извлечения спирта из полимерной композиции нужно вести экстрагирование его при постоянном смещении равновесия объемной доли путем промывания изделий на основе эфиров целлюлозы водой с более низким содержанием спирта при каждой следующей заливке.

Увеличение объемной доли спирта в воде способствует удалению эфира в процессе вымачивания, вместе с тем чрезмерное увеличение его объемной доли приводит к извлечению стабилизатора. Объемная доля спиртовых вод на вымачивании не должна быть более 12%, с повышением ее разрушается структура зерна, и имеет место вымачивание из полимерного продукта стабилизатора. При вымачивании экстрагируется в основном спирт: взаимная растворимость эфира и воды незначительна.

$$c_j(\tau) \leq 0,12. \quad (3)$$

Вместе с тем, в процессе вымачивания полимерного продукта происходит повышение объемной доли спирта в воде, в связи с чем возникает задача его утилизации ректификацией спиртовых вод. Для этого желательно получить при вымачивании полимерного продукта максимально высокую объемную долю спирта в отработанных спиртовых водах. Вода обогащается спиртом в результате извлечения его из полимерных изделий и при достижении предельной объемной доли (12%) в верхнем слое насосом перекачивается на ректификацию, а полимерные изделия заливаются свежей водой.

Окончание процесса вымачивания устанавливается заданным содержанием

концентрации спирта в полимерном элементе U_k (входной параметр задачи оптимизации). При достижении требуемого содержания неудаляемых веществ в полимерном продукте вода из бассейна перекачивается на ректификацию или для повторного ее использования в зависимости от содержания в ней спирта.

Имеется возможность оценить интенсивность процесса по принятым условиям ограничения на температурные параметры в системе. Как было показано в предыдущем пункте отчета увеличение температуры ведет к увеличению скорости диффузии. Однако, повышение температуры выше определенной температуры t_1 при значительном содержании растворителя, что наблюдается при первых заливках, приводит к слишком быстрому извлечению спирта, большим потерям стабилизатора и, как следствию, нарушению структуры полимера и снижению качества продукта. Условие ограничения записывается в виде:

$$T_j \leq t_1 \quad (i = 1, 2). \quad (4)$$

Температуру последующих заливок можно повышать, но не выше некоторой температуры t_2 .

$$T_j \leq t_2 \quad (i = 3, \dots, n). \quad (5)$$

Таким образом, записанное условие ограничения является важной оценкой технологических условий и может служить оценкой интенсивности. Расчеты процесса принятыми ограничениями показали, что проведение его при существующих технологических условиях не приводит к переходу за допустимую границу.

При проведении процесса вымачивания могут быть использованы различные режимы. Каждую следующую заливку можно осуществлять свежей водой, а отработанную спиртовую воду отправлять на ректификацию.

На практике также применяется технологический процесс вымачивания, построенный по принципу противотока. Сущность его заключается в следующем. Первую заливку пороха осуществляют спиртовой оборотной водой, полученной после заливки в предыдущем бассейне, вторую – спиртовой водой, взятой из бассейна с двукратной заливкой и т. д. Таким образом происходит ступенчатое последовательное заполнение бассейнов водой из предыдущих резервуаров. Для каждой заливки используются записанные выше ограничения.

Плотность полимерных элементов в процессе вымочки может быть определена как:

$$\rho = \frac{1}{\sum_{i=1}^3 \frac{U_i}{\rho_i} + \sum_{j=1}^k \frac{U_j}{\rho_j}}$$

где ρ_j – плотность компонентов, g/cm^3 , U_j – текущее значение содержания воды, спирта и эфира в полимере, U_j – содержание твердых компонентов в полимерной массе, $\sum_{i=1}^3 U_i + \sum_{j=1}^k U_j = 1$.

Плотность продукта на выходе должна лежать в определенных пределах:

$$|\rho - \rho_0| \leq \Delta\rho, \quad (6)$$

где $\Delta\rho$ – допустимое отклонение плотности полимерного продукта от заданной.

В качестве ограничения, характеризующего качество продукции на выходе управляемого объекта, выбираем следующее условие:

$$\frac{1}{V} \iint_V (r(u(r, \varphi) - \Theta(r, \varphi))^2 dr d\varphi \leq \Delta u, \quad (7)$$

($\Theta(r, \varphi)$ – заданный состав выходного продукта).

Наиболее общим и полным представляется технико-экономический критерий эффективности в виде суммы приведенных затрат, т.е. показателей удельных капитальных и эксплуатационных затрат:

$$F = \frac{S_{кап}}{T_{НО}} + S_э,$$

где $S_{кап}$ – капитальные затраты; $T_{НО}$ – нормативный срок окупаемости капитальных затрат; $S_э$ – эксплуатационные затраты.

К капитальным затратам прежде всего относят стоимость оборудования, необходимого для обеспечения заданной производительности, учитывают также количество требуемых ступеней экстракции.

Эксплуатационные затраты: подготовка растворов перед экстракцией, предварительная обработка экстрагента, затраты на реэкстракцию, потери растворителя, стоимость рабочей силы, стоимость энергии.

Выбранное нами ограничение гласит, что приведенные затраты не должны превышать некоторой величины F_0 :

$$F \leq F_0. \quad (8)$$

Тогда постановку задачи оптимизации можно было бы записать как следующую задачу нелинейного программирования: в области $\{u_j \leq 0,12, i = 1, \dots, n; T_j \leq t_1, i = 1, 2, T_j \leq t_2, i = 3, \dots, n; n \in Z\}$ найти значения управляющих параметров, удовлетворяющих ограничениям (1) – (8), и

минимизирующих целевую функцию τ_n – суммарное время процесса вымачивания.

Входными для расчета процесса вымачивания на модели являются: исходный состав полимера и его геометрические размеры, конечные характеристики продукта.

В качестве управляющих параметров выбраны следующие факторы: концентрация спиртовых вод каждой из заливок; температура воды при заливках; количество заливок.

Исходя из анализа литературных данных был выбран модуль – соотношение массы полимера к массе воды, позволяющий обеспечить высокую скорость процесса экстракции и одновременно его экономическую целесообразность.

При математическом моделировании процессов массопередачи широко используется блочный принцип. Оптимизация рассматриваемого нами процесса экстракции – это многофакторный процесс, математическое описание и оптимизация которого требуют сведения воедино отдельных составляющих блоков, таких как информация о равновесных данных, материальный и тепловой балансы процесса, его кинетика и гидродинамика. Математическая модель каждого блока может иметь различную степень детализации. Однако входные и выходные переменные всех блоков модели должны находиться во взаимном соответствии, что обеспечит получение замкнутой системы математической модели процесса в целом. Использование блочной принципа построения математической модели позволяет решить такую важную проблему, как масштабирование.

В полученной нами задаче оптимизации мы воспользовались разработанной ранее

математической моделью удаления растворителя из семиканального цилиндрического изделия на фазе вымачивания, а также реализованным на ЭВМ алгоритмом численного расчета, основанном на методе конечных разностей. Значение выбранного критерия оптимальности $\tau(T_j, u_j, n)$ рассчитывается при помощи комплекса программ, основанного на математической модели процесса и реализованного в программной среде Delphi, и зависит от тех же управляющих параметров, что и в задаче оптимизации, т.е. нет необходимости проводить дополнительные эксперименты для построения уравнения регрессии.

Литература

1. *Шипина, О. Т.* Моделирование тепломассообменных процессов в изделиях на основе нитратов целлюлозы / О. Т. Шипина и др. // Электромеханические и внутрикамерные процессы в энергетических установках, струйная акустика и диагностика, приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий: сб. материалов докладов XIX Всероссийской межвузовской НТК. – Казань, 2007. – С. 126–128.
2. *Бояринов, А. И.* Методы оптимизации в химической технологии / А. И. Бояринов, В. В. Кафаров. – М.: Химия, 1975. – 576 с.
3. *Коновалов, В. И.* Неоднородности конденсационных структур, возникающие в процессе водной экстракции растворителя из нитратцеллюлозных пороховых элементов / Н. М. Ляпин и др. // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. - №8. – С.209–215.
4. *Аксельруд, Г. А.* Экстрагирование (система твердое тело – жидкость) / Г. А. Аксельруд, В. М. Лысянский. – Л.: Химия, 1974. – 256 с.

© **Д. И. Махмутова** – асс. каф. математики и экономической информатики КГФЭИ; **О. Т. Шипина** – д-р техн. наук, проф. каф. химии и технологии высокомолекулярных соединений КНИТУ; **А. В. Косточко** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. химии и технологии высокомолекулярных соединений КНИТУ; **А. П. Кирпичников** – д-р физ.-мат. наук, зав. каф. интеллектуальных систем и управления информационными ресурсами КНИТУ, kirpichnikov@kstu.ru; **Д. И. Басырва** – асп. той же кафедры.