

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Сафин Марат Абдулбариевич

**Разработка системы автоматического
управления реактором синтеза
суспензионной полимеризации стирола
с учетом кинетики процесса**

05.13.06 – Автоматизация и управление технологическими процессами и производствами (химическая технология; нефтехимия и нефтепереработка; биотехнология)

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель кандидат технических наук,
доцент Лопатин А. Г.

Москва 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Анализ процесса суспензионной полимеризации стирола и постановка задачи управления.....	8
1.1. Классификация процессов полимеризации.....	8
1.2. Суспензионная полимеризация стирола.....	11
1.3. Стадии процесса СПС.....	12
1.4. Характеристика готового продукта.....	13
1.5. Управление процессами полимеризации.....	14
1.6. Существующие математические модели.....	18
1.7. Оптимизация процессов полимеризации.....	21
1.8. Постановка задачи управления.....	24
Выводы по главе 1.....	26
Глава 2. Исследование процесса суспензионной полимеризации стирола на физической модели.....	27
2.1. Описание физической модели.....	27
2.2. Система автоматического управления физической моделью.....	31
2.3. Программная реализация системы автоматического управления процессом суспензионной полимеризации стирола.....	34
2.4. Методика проведения экспериментов.....	48
2.5. Получаемые данные.....	49
2.6. Результаты исследований динамики процесса суспензионной полимеризации стирола.....	52
2.7. Использование результатов исследования и построение математической модели процесса полимеризации в реакторе периодического действия с мешалкой.....	60

2.8. Результаты экспериментов по предотвращению сворачивания дисперсии в полимерный блок.....	61
Выводы по главе 2.....	65
Глава 3. Разработка математической модели реактора синтеза полистирола.....	67
3.1. Основные предпосылки построения математической модели.....	67
3.2. Кинетическая модель процесса полимеризации стирола.....	67
3.3. Тепловой баланс реактора.....	69
3.4. Математическая модель лабораторного реактора синтеза полистирола и проверка её на адекватность.....	75
Выводы по главе 3.....	76
Глава 4. Программная реализация системы управления реактором-полимеризатором стирола.....	78
4.1. Разработка системы автоматического управления реактором синтеза суспензионного полистирола с учетом кинетики процесса.....	78
4.2. Программа системы автоматического управления реактором синтеза суспензионной полимеризации стирола.....	80
4.3. Результаты работы программы системы автоматического управления реактором синтеза суспензионной полимеризации стирола.....	103
Выводы по главе 4.....	108
Основные результаты диссертационной работы.....	108
Литература.....	110
Приложения	122

Введение

Актуальность темы. Химические реакторы являются основным оборудованием в технологических схемах по производству полимеров. Особенностью экзотермических реакторов-полимеризаторов периодического действия является наличие неустойчивого состояния работы систем автоматического регулирования. Эта особенность является определяющей для процессов, протекающих с наибольшей эффективностью именно в неустойчивых режимах. Возможность нормального функционирования подобных систем в неустойчивом режиме обеспечивают системы автоматического регулирования.

Вопросами управления процессами полимеризации занимались ведущие ученые: Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Софиев А.Э. и другие [1-2,74-77].

Особенностью процесса суспензионной полимеризации стирола (СПС) является сложное сочетание химических и сопровождающих их физических явлений, находящихся во взаимной связи и зависимости друг от друга [78-88]. При суспензионной полимеризации стирола вязкость капель значительно возрастает, изменяется их физическое состояние от жидкости к твердому телу, существенно изменяется тепловая и гидродинамическая обстановка в реакторе. Более того, в этом процессе имеет место динамическая неустойчивость, что иногда приводит к образованию в реакторе одной большой капли твердого полимера. Отличительной особенностью кинетики этого процесса является наличие гель-эффекта влияющего на степень полимеризации стирола [3].

Одним из факторов, определяющих эффективность функционирования периодических производств, является длительность технологической стадии, которая, в свою очередь, складывается из времени элементарных технологических операций. Задача оптимизации элементарных технологических операций решается на нижнем уровне иерархии с применением систем управления. Для синтеза систем управления

необходимо наличие математической модели, включающей в себя кинетику процесса СПС и тепловой баланс периодического реактора, которые являются основой для расчета высокоэффективных процессов, масштабного перехода, выбора конструкций и режима работы реактора, поддержания оптимальных режимов функционирования реактора с помощью выбора соответствующих каналов управления и эффективного вмешательства в ход процесса.

Цель диссертационной работы: разработка системы автоматического управления реактором синтеза СПС с использованием кинетики процесса. Для достижения указанной цели необходимо решение следующих задач:

- 1) создание физической модели процесса СПС;
- 2) проведение исследований процесса СПС, при различных режимах работы реактора;
- 3) разработка математической модели реактора синтеза полистирола;
- 4) разработка алгоритмического и программного обеспечения автоматической системы управления реактором синтеза СПС.

Научная новизна. В диссертационной работе получены следующие основные результаты, характеризующиеся научной новизной:

- 1) определено, что на липкой стадии процесса СПС при вращении мешалки реактора величина диссипации энергии имеет существенное влияние на тепловой баланс реактора;
- 2) введен контур автоматического управления скоростью вращения мешалкой для предотвращения коагуляции процесса СПС в период липкой стадии;
- 3) разработана система автоматического управления реактором синтеза СПС с учетом кинетики процесса;
- 4) создана физическая модель для исследования тепловых режимов работы периодического реактора-полимеризатора;

5) получено описание динамики процессов синтеза СПС, отличительной особенностью которого является возможность оперативного определения сворачиваемости полимера в монолитный блок;

6) разработано алгоритмическое и программное обеспечение системы автоматического управления процессом СПС.

Практическая значимость работы. Разработана автоматическая система управления процессом СПС при помощи программного комплекса для исследования динамики процессов полимеризации, который позволяет проводить исследование процесса при различных рецептурах загрузки и различных тепловых режимах, а также может быть использован в промышленности, в научных исследованиях и в учебном процессе. Автоматическая система управления СПС позволяет наблюдать отклонения величин, характеризующих процесс полимеризации (температура внутри реактора, степень превращения мономера и т.д.), и заблаговременно корректировать управляющие переменные (скорость вращения мешалки реактора) для более качественного регулирования, а также для предотвращения сворачивания полимера.

Методология и методы исследования. При решении поставленных задач в работе использовались теория дифференциальных уравнений, теория устойчивости, теория автоматического управления, методы математического моделирования химико-технологических систем, теория химической кинетики. При синтезе законов управления и моделировании замкнутых систем использовались прикладные математические пакеты Matlab (линейная алгебра, численные методы, динамические системы и т. д.), а для реализации разработанных алгоритмов управления SCADA система CoDeSys, на базе языков программирования современных контроллеров стандарта МЭК 6-1131/3.

Достоверность полученных результатов подтверждается проверкой адекватности разработанной автоматической системы управления процессом СПС, практической применимостью созданного методического обеспечения,

включающего программы и алгоритмы для решения разнообразных задач компьютерного моделирования процесса СПС, а также многочисленными экспериментами на физической модели процесса СПС. Результаты позволяют сделать вывод о работоспособности разработанной системы автоматического управления.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных семинарах кафедры автоматизация производственных процессов Новомосковского института (филиала) Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева (2008 - 2012 г.г.); на XXIV международной научной конференции Математические методы в технике и технологиях – ММТТ 24 (Пенза, 2011), на XIII и XIV научно-технических конференциях молодых ученых, аспирантов, студентов (Новомосковск, 2011, 2012); на XXVIII научной конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников НИ РХТУ им. Д. И. Менделеева (Новомосковск, 2012).

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие во всех этапах реализации диссертационной работы:

- в разработке и создании физической модели процесса СПС;
- моделировании кинетики процесса полимеризации стирола;
- в проведении большого количества экспериментов с помощью физической модели СПС и их обработке;
- разработке программного обеспечения по управлению процессом полимеризации;
- в подготовке материалов для научных публикаций и докладов для выступлений на конференциях.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ в рецензируемых научных журналах и изданиях, в частности 4, рекомендованных ВАК, а также получен патент и свидетельство на электронный ресурс.

Структура и объём работы. Диссертационная работа изложена на 124 страницах, включает 47 рисунков; состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 105 наименований и 2 приложений.

Глава 1. Анализ процесса суспензионной полимеризации стирола и постановка задачи управления

1.1. Классификация процессов полимеризации

Полимеризация – процесс получения высокомолекулярных веществ, при котором молекула полимера (макромолекула) образуется путём последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) к активному центру на конце растущей цепи.

Технологические процессы полимеризации могут быть периодическими или непрерывными. Периодический процесс длится в течение некоторого периода времени и завершается с исчерпанием реагентов. При непрерывном процессе в реактор постоянно поступает поток новых реагентов, обеспечивая тем самым продолжение реакций.

При периодическом процессе концентрационные и температурные поля в реакторе неизменны в пространстве, но меняются во времени. Для непрерывного процесса понятие времени реакции теряет смысл; появляется другая характеристика: среднее время пребывания в реакторе. Температурные и концентрационные параметры при статическом непрерывном процессе, в противоположность периодическому, неизменны во времени, но меняются в пространстве (по длине реактора или реакторов, в случае их каскада). При динамических режимах непрерывных процессов изменения параметров происходят и во времени и в пространстве [2].

В лабораторных исследованиях кинетика реакций обычно изучается в периодических реакторах. При использовании полученных результатов для расчета непрерывных процессов не требуется применения новых кинетических принципов, так как характер молекулярных изменений остается таким же.

Реакторы, применяемые для синтеза полимеров, отличаются большим разнообразием форм и конструкций. Однако для анализа их удобно разделить на несколько основных моделей, что позволяет получить представления об

особенностях их работы. Принятая в математическом моделировании химических процессов классификация реакторов основана на различии движения потоков реагентов. В реакторах идеального смешения обеспечивается надежное перемешивание реагирующих веществ по всему объему аппарата. В реакторах вытеснения такое перемешивание различных элементов среды в направлении движения потоков не предусматривается. Реакторы смешения (прототипом которых является реактор с мешалкой в заводских условиях или колба с мешалкой в лабораторных) могут использоваться для проведения как периодического, так и непрерывного процессов.

При расчете реактора смешения в первом приближении допускают, что молекулы, подведенные к входу в реактор, в следующий момент с равной вероятностью могут оказаться в любой точке реакционного объема. В результате состав реакционной смеси должен быть одинаков во всем реакционном объеме. Это справедливо и для реактора периодического, и для реактора непрерывного действия. Далее в работе будут рассматриваться процессы полимеризации в реакторах идеального смешения и только периодического действия.

В общем, процессы полимеризации весьма разнообразны. Существуют различные способы их классификации [1], но наиболее общая представлена на рис. 1.1. В данной работе для исследования была выбрана суспензионная полимеризация стирола, которая по данной классификации имеет следующие признаки:

- по механизму образования полимерных молекул → полимеризация → радикальная → по механизму химически инициированная;
- по структуре полимера → линейная;
- по числу мономеров → гомополимеризация;
- по фазовому состоянию → гетерофазное → происходит на границе раздела фаз жидкость-твёрдое → суспензионное;
- по режиму организации процесса → периодический.

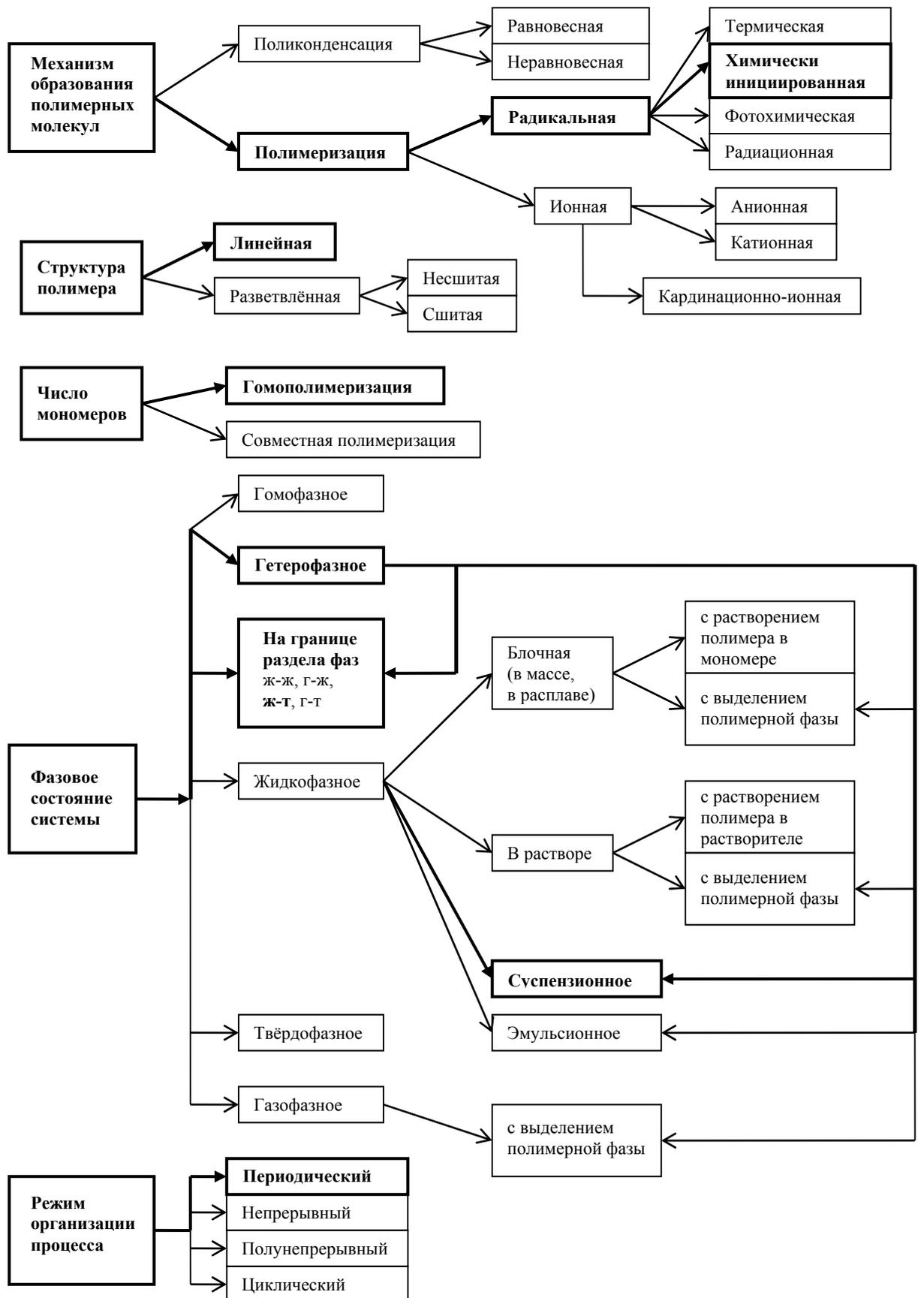


Рис. 1.1. – Общая классификация процессов получения полимеров

1.2. Суспензионная полимеризация стирола

Суспензионная полимеризация стирола (СПС) – это полимеризация в каплях мономера, диспергированного (рассеянного) в воде. Она осуществляется в присутствии маслорастворимого инициатора пероксида бензоила, в водной дисперсии, создаваемой интенсивным смешением жидкого мономера, также нерастворимого в воде, и воды в соотношении 1:(1-1.2). Эта дисперсия термодинамически нестабильна без перемешивания. Динамическая метастабильность дисперсии в ходе процесса полимеризации обеспечивается добавками стабилизатора. В качестве стабилизатора использовался растворимый в воде гидрофильный полимер, а именно 1% раствор поливинилового спирта (ПВС) [4].

Достоинствами процесса СПС являются:

- Регулируемая молекулярная масса и достаточно узкое молекулярно-массовое распределение суспензионного полистирола (ПС) по сравнению с блочным полимером обуславливают его большую ударную вязкость и теплостойкость.
- Суспензионный ПС имеет низкое остаточное содержание мономера в готовом продукте–0,1%, что позволяет его применять в производстве изделий соприкасающихся с пищевыми продуктами.
- Суспензионный ПС хотя и содержит примеси, но они легко отмываются от ПС и не влияют на эксплуатационные свойства.
- Полимеризация проводится в водной среде, что облегчает отвод тепла экзотермической реакции.

Недостатками процесса СПС являются:

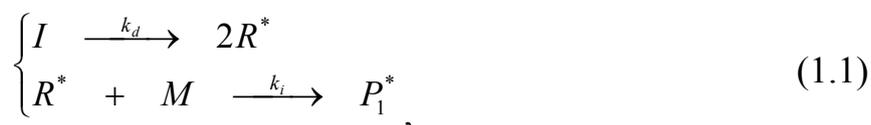
- Многостадийность процесса.
- Образуются сточные воды, требующие очистки.
- Трудно перевести процесс суспензионной полимеризации на непрерывную схему.

➤ Низкая устойчивость суспензии с возможностью налипания ПС на мешалку и стенки аппарата. Поэтому в промышленности данный процесс проводят по периодической схеме. [5].

1.3. Стадии процесса СПС

Процесс СПС представлен следующими основными элементарными стадиями [1].

1. Инициирование, т. е. процесс образования активных центров, на которых вырастает макромолекула. Эта стадия реакции представляет собой распад инициатора и образование макрорадикала с первым мономерным остатком. Она описывается следующей кинетической схемой:



где I – инициатор; R^* – первичный радикал; M – мономер; P_1^* – макрорадикал с первым мономерным остатком; k_d , k_i – константы скоростей разложения инициатора и начала полимеризации соответственно.

Так как лимитирующей является стадия распада инициатора, то в дальнейшем k_i не учитывается.

2. За инициированием следует стадия роста цепи. В ходе этой стадии молекулы мономера последовательно присоединяются к активным центрам, превращаясь в связанные друг с другом мономерные звенья полимера. Уравнение роста цепи имеет вид:

Уравнение роста цепи имеет вид:

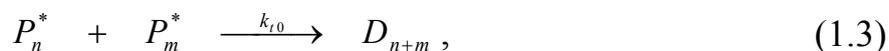


где P_n^* – макрорадикал с n мономерными остатками; P_{n+1}^* – макрорадикал с $(n+1)$ мономерными остатками; k_p – константа скорости роста цепи.

3. Растущий активный реакционный центр макромолекулы может утратить свою активность. Этот процесс называют обрывом цепи.

Образующийся при этом продукт, неспособный самопроизвольно продолжать свой рост, называют «мертвым» полимером.

Уравнение обрыва цепи имеет вид:



где P_m^* – макрорадикал с m мономерными остатками; D_{n+m} – полимер; k_{t0} – константа скорости обрыва цепи рекомбинацией.

1.4. Характеристика готового продукта

Полистирол (ПС) – термопластичный материал, обладающий высокой твёрдостью и хорошими диэлектрическими свойствами, химически стойкий по отношению к щелочам и кислотам, кроме азотной и уксусной [6]. Полистирол не растворяется в низших спиртах, алифатических углеводородах, фенолах, простых эфирах. Растворяется в собственном мономере, ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах, ацетоне. Устойчив к радиоактивному облучению, но стойкость к ультрафиолетовым лучам невелика. Полистирол легко формуется и окрашивается. Хорошо обрабатывается механическими способами. Без труда склеивается. Обладает низким влагопоглощением и высокой влагостойкостью и морозостойкостью. Физиологически безвреден. Изделия из полистирола обладают высоким глянцем.

Полистирол общего назначения весьма хрупок, имеет низкую ударную прочность и малую теплостойкость: температура размягчения полистирола составляет 90-95°C. Лучшими эксплуатационными свойствами обладают различные сополимеры стирола. Ударопрочный полистирол отличается повышенными показателями ударной вязкости в широком диапазоне температур (до -30...-40 °C). Основной недостаток – низкая термо- и светостойкость, связанная с наличием каучуковой фазы.

Свойства полистирола [7]:

1. Плотность – 1050-1080 кг/м³.
2. Насыпная плотность гранул – 550-560 кг/м³.

4. Линейная усадка в форме – 0,4-0,8 %.
5. Нижний предел рабочих температур – (-40 °С).
6. Верхний предел рабочих температур 65-75 °С.
7. Электрическая прочность при частоте 50 Гц – 20-23 кВ/мм.
8. Удельное поверхностное электрическое сопротивление – 10^{16} Ом.
9. Удельное объемное электрическое сопротивление
– при выдержке под напряжением 1 мин. – 10^{17} Ом×см
– при выдержке под напряжением 15 мин. – 10^{18} Ом×см.
10. Коэффициент термического линейного расширения –
 6×10^{-5} - 7×10^{-5} град⁻¹.
11. Коэффициент теплопроводности – 0,093-0,140 Вт/(м×К).
12. Удельная теплоемкость – $34 \cdot 10^3$ Дж/(кг×К).
13. Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц – $3-4 \times 10^{-4}$.
14. Диэлектрическая проницаемость – 2,49-2,60.

1.5. Управление процессами полимеризации

Для общей структуры системы управления технологической системой процесса полимеризации [89-94] характерны три уровня иерархии: отдельные процессы и аппараты; подсистемы, включающие несколько аппаратов и образующие или технологическую схему, или часть ее; производство в целом [1]. На верхнем уровне управление связано с решением задачи долгосрочного планирования выпуска продукции. Управление здесь связано с учетом ограничений по сырьевым ресурсам, возможным изменениям цен на материалы и продукцию. На следующем уровне иерархии решаются задачи управления непосредственно выпуском продукции на технологических схемах и управление обслуживанием технологического оборудования. Эти задачи увязываются с управлением поддержания материального и энергетического баланса по каждой технологической схеме. Обмен информацией этого уровня иерархии с последующим осуществляется через производственные показатели функционирования отдельных подсистем

технологических схем и установок, показатели рабочих условий и состояния оборудования. На следующем уровне осуществляется оптимальное управление работой отдельными установками и подсистемами. Временной интервал составляет здесь величину от 1 до 6 час. Обмен информацией с последующим уровнем иерархии осуществляется через параметры, характеризующие работу отдельных аппаратов, состояние процессов, их эффективность. Системы управления на нижнем уровне иерархии представляют собой так называемые локальные системы управления или системы регулирования по поддержанию оптимальных значений параметров на отдельных установках, стабилизации входных потоков и т.п. Управление здесь обычно производят во временной промежуток от 0,1 до 1 часа.

Основным и наиболее сложным в управлении агрегатом технологической схемы является реактор, в котором мономер превращается в полимер. Количество мономера, превращенного в полимер за время пребывания в реакторе, является основным показателем производительности реактора и всей технологической схемы. Управление реактором полимеризации осуществляется путем изменения расходов реагентов (мономера и инициаторов), температуры входной смеси, давления в реакторе и температуры охлаждающей реактор жидкости. В результате этих управляющих воздействий в реакторе устанавливается некоторая требуемая температура, достигается желаемая степень превращения мономера и изменяются свойства получаемого полимера. В динамическом отношении реакторы полимеризации характеризуются весьма сложным и нелинейным поведением, обусловленным нелинейной зависимостью скорости реакции от температуры и концентрации реагентов. Экзотермический тепловой эффект реакции полимеризации играет роль положительной обратной связи (повышение температуры вызывает ускорение реакции и увеличение тепловыделений, приводящее, в свою очередь, к дальнейшему росту температуры). Вследствие этого возникает опасность появления неустойчивых состояний реактора и развития аварийных режимов. Реактор

при одних и тех же условиях может иметь несколько стационарных состояний, различающихся температурой, степенью превращения мономера и производительностью. Так как среди стационарных состояний реактора могут быть как устойчивые, так и неустойчивые, то в поведении реактора возможны бифуркационные переходы от одного режима работы к другому, которые могут появляться, например, при пуске реактора и приводить к аварийным ситуациям. Другой особенностью, обусловленной нелинейностью характеристик реактора, является возможность возникновения при определенных условиях автоколебательных режимов его работы. При постановке задач управления процессами полимеризации необходимо учитывать такие основные особенности технологического процесса, как относительная однородность используемого сырья и обусловленный этим незначительный уровень возмущающих воздействий. Рабочие характеристики многих реакторов полимеризации можно считать практически не изменяющимися во времени, за исключением непредвиденных аварийных ситуаций и изменение условий теплообмена вследствие отложения полимера на стенке реактора. В силу отмеченных обстоятельств процессы полимеризации могут описываться в большинстве случаев детерминированными моделями, и в задачах управления их можно обычно рассматривать как жестко детерминированные объекты управления. Основной целью управления является обеспечение максимальной производительности реактора при выпуске полимера с заданными свойствами. При построении системы управления реакторами полимеризации должны быть реализованы следующие основные функции: стабилизация режимных параметров процесса; логическое управление процессом; пуск и остановка процесса; аварийная защита; контроль и управление производительностью; контроль и управление качеством получаемого полимера; дистанционный контроль. Большинство этих задач в той или иной степени были решены при создании систем управления реакторами полимеризации. Наибольшую трудность вызывает стабилизация

температуры реактора полимеризации, что обусловлено наличием экзотермического эффекта реакции и ухудшением условий теплообмена с возрастанием вязкости реакционной смеси по мере превращения мономера в полимер. Для реактора полимеризации характерно резкое различие каналов управления по инерционности (от нескольких секунд в канале регулирования скорости вращения мешалки до нескольких часов в канале регулирования степени превращения). Наиболее инерционные переменные – температура и степень превращения мономера в полимер – следует рассматривать как основные фазовые координаты управляемого объекта. Алгоритмы идентификации процессов позволяют определить структуру модели объекта управления и восстановить параметры этой модели как непосредственно в контуре управления, так и вне его. Эти алгоритмы используются при синтезе не только обыкновенных, но и автоматических систем управления, приспособляющихся к таким изменениям характеристик управляемого процесса, которые могут иметь место из-за обрастания поверхности реактора (мешалки), поверхности теплообменника или из-за снижения активности катализатора. Алгоритм включает периодическое оценивание состояния действующего реактора на основании измерений режимных параметров с использованием математической модели; расчет по идентифицированной математической модели изменений основных режимных параметров при вариации управлений (расчет чувствительности режима процесса к управлениям); определение максимально допустимого изменения для каждого из управляющих параметров с учетом его конечного значения и ограничений на технологические параметры; реализацию изменений управляющих параметров.

Опасность появления неустойчивых состояний, обусловленная наличием в процессах полимеризации внутренних положительных обратных связей, приводит к необходимости иметь в составе автоматизированной системы управления этими процессами программы аварийной защиты. Так как аварийные режимы развиваются с большей скоростью, а каналы

регулирования температуры реактора, как правило, характеризуются значительной инерционностью, в программах аварийной защиты предусматривается в первую очередь использование малоинерционных нетепловых воздействий (изменение скорости вращения мешалки). Выход за пределы устойчивости может вызвать значительный самопроизвольный разогрев реакционной смеси, протекание бурных побочных реакций вплоть до взрыва. В то же время желание достигнуть максимальной производительности побуждает вести процесс на предельном тепловом режиме. Поэтому необходимо знать границы области устойчивых стационарных режимов работы реактора. Это требует выяснения условий устойчивости процесса полимеризации, позволяющих оценить близость того или иного состояния реактора к границе его устойчивости непосредственно по режимным параметрам процесса.

1.6. Существующие математические модели

Проведенный обзор литературных данных [8-10, 40] показал, что, несмотря на кажущуюся хорошую изученность этого процесса, данные по кинетике полимеризации стирола очень сильно различаются. Эти различия для элементарных стадий реакций инициирования, роста и обрыва цепи достигают порядков. У разных исследователей нет единства даже по параметрам уравнения Аррениуса для реакции распада инициаторов. Например, для перекиси бензоила Куртяну [9] использует уравнение $1.2 \times 10^{13} \exp(-120000/RT)$ в то время как Сантос [10] приводит уравнение $1.4 \times 10^{14} \exp(-125700/RT)$. Столь же сильно различаются у этих исследователей константы скорости роста цепи ($1.051 \times 10^4 \exp(-29580/RT)$ и $1.89 \times 10^9 \exp(-43516/RT)$) и ее обрыва ($1.26 \times 10^6 \exp(-7040/RT)$ и $6.52 \times 10^{13} \exp(-37114/RT)$). Причина этого заключается в сложности самого процесса исследования кинетики этой реакции, которая при проведении ее в массе протекает с ростом вязкости на 6 порядков. Недавно Сантос и др. [10] сравнили различные методики слежения за изменением конверсии при

полимеризации стирола в массе и в суспензии и подтвердили существенное влияние роста вязкости. Имеются различия и относительно связанного с ростом вязкости ускорения реакции – т.н. гель эффекта. Бразильские исследователи [10] пришли к выводу о слабом его влиянии на процесс полимеризации стирола, в то время как Куртяну в своей модели учла очень сильный гель эффект. Таким образом, надежная кинетическая модель этого процесса все еще отсутствует.

В связи с этим мы проверили возможность применения двух кинетических моделей последнего времени: модель Куртяну и др. [9] и модель Сантоса и др. [10].

Очень сложная модель Куртяну, позволяющая проследить во времени изменение не только конверсии мономера, но также и молекулярно-массовое распределение, была нами упрощена. Мы сочли излишним учитывать возможность дополнительного термического инициирования, а также мало вероятной передачи цепи на мономер. В таком упрощенном виде модель Куртяну имела вид:

$$\begin{cases} x'_0 = \frac{kp_0 \cdot \phi k(x_0)}{\phi k(x_0) + \theta_p \cdot x_2 \cdot kp_0} x_2 (1 - x_0) \\ x'_1 = \left(kd + \varepsilon \frac{kp_0 \cdot \phi k(x_0)}{\phi k(x_0) + \theta_p \cdot x_2 \cdot kp_0} \frac{1 - x_0}{1 + \varepsilon \cdot x_0} x_2 \right) (1 - x_1) \\ x'_2 = 2f \cdot kd(1 - x_1) I_0 - \left(\frac{k_{tc} \cdot \phi k(x_0)}{\phi k(x_0) + \theta_{tc} \cdot x_2 \cdot k_{tc}} + \varepsilon \frac{kp_0 \cdot \phi k(x_0)}{\phi k(x_0) + \theta_p \cdot x_2 \cdot kp_0} \frac{1 - x_0}{1 + \varepsilon \cdot x_0} \right) x_2^2 \end{cases}, \quad (1.4)$$

где x_0 , x_1 – степени превращения мономера и инициатора; x_2 – нулевой момент распределения активных цепей, равный суммарной концентрации активных радикалов в каплях мономера; kp_0 , $k_{tc}0$ – предэкспоненты констант скорости роста и обрыва цепи, $\text{м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$; kd – константа скорости разложения инициатора, с^{-1} ; ε – коэффициент изменения объема в ходе реакции, $\varepsilon = -0,178$; θ_p , θ_{tc} – т.н. времена «миграции», с; f – фактор эффективности использования инициатора, $f = 0,6$; I_0 – начальная концентрация инициатора, $I_0 = 40 \text{ моль/м}^3$.

Функция $\varphi k(x)$, определяющая влияние конверсии мономера в полимер на изменение констант скоростей роста и обрыва цепей в период гель эффекта [9] имеет вид:

$$\varphi k(x) = \exp\left(2.303 \frac{1-x}{A+B(1-x)}\right), \quad (1.5)$$

где A, B – константы в дифференциальном уравнении продолжения и обрыва цепи.

В этом уравнении (1.5), в отличие от [9], поправка на температуру стеклования чистого полимера (100°C) не вводилась, поскольку стеклование имеет место при температуре синтеза из-за влияния присутствия растворителя – мономера, что приводит к понижению самой температуры стеклования [9].

Модель Сантоса и др. (1.6) с учетом возможного гель эффекта представлялась системой уравнений:

$$\begin{cases} x'_0 = keff(1-x_0) \sqrt{\frac{I0(1-x_1)}{(1+\varepsilon \cdot x_0)F(x_0)}}, \\ x'_1 = kd(1-x_1) \end{cases} \quad (1.6)$$

где обозначения реагентов соответствуют системе (1.4).

Эффективная константа скорости реакции:

$$keff = kp \sqrt{\frac{2f \cdot kd}{ktc}}, \quad (1.7)$$

где kp, ktc – экспоненты констант скорости роста и обрыва цепи;

Влияние конверсии мономера на эффективную константу скорости роста цепи в период гель эффекта отражалось уравнением (константы соответствовали принятым в оригинальной статье):

$$F(x) = \exp(-2(bs \cdot \varphi s(x) + cs \cdot \varphi s(x)^2 + ds \cdot \varphi s(x)^3)), \quad (1.8)$$

где bs, cs, ds – эмпирические постоянные.

Функция $\varphi s(x)$, отражающая влияние степени превращения на объемную концентрацию полимера в капле

$$\varphi s(x) = \frac{(\varepsilon + 1)x}{1 + \varepsilon \cdot x}. \quad (1.9)$$

Результаты численного интегрирования при температуре 90°C обеих моделей показывают, что эти модели согласуются друг с другом по времени завершения реакции (рис. 1.2).

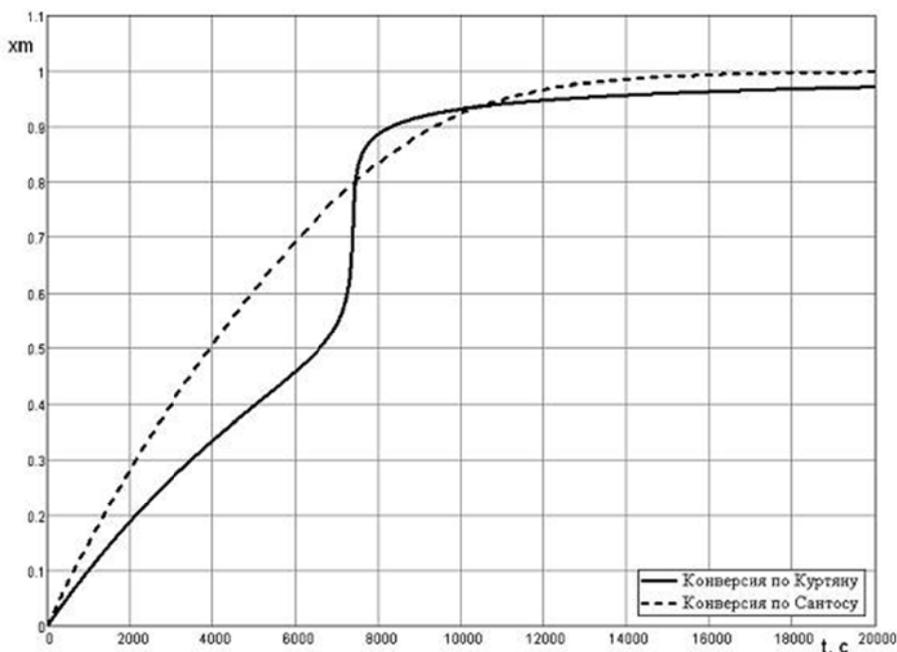


Рис. 1.2. – Зависимости конверсий полимера от времени

Наблюдаются отличия лишь в роли гелевого эффекта, который явно более выражен в модели Куртяну.

Таким образом, любая из данных кинетических моделей может быть использована для построения динамической модели процесса суспензионной полимеризации стирола.

1.7. Оптимизация процессов полимеризации

Задачи в области оптимизации процессов полимеризации можно условно разделить на две группы: разработка новых технологических процессов, усовершенствование существующих промышленных установок [1]. Различия формально сводятся к ограничениям, налагаемым на выбор варьируемых параметров первой и второй групп. Во втором случае ограничения более жесткие, так как определяются фактически максимальным объемом капиталовложений на реконструкцию и различными

техническими соображениями. Оптимизация реактора полимеризации обычно касается следующих параметров: скорость процесса полимеризации, конверсия мономера, среднечисловая и среднемассовая степени полимеризации, ММР и другие параметры структуры полимера. Большинство этих параметров связано с кинетической схемой процесса, на которую накладываются факторы переноса тепла и массы, а также гидродинамическая обстановка в аппарате. Совместное рассмотрение значений скорости реакции, конверсии мономера и параметров структуры полимера позволяет подойти к решению вопроса о выборе оптимальной конфигурации реактора и оптимального режима синтеза. Параметры, определяющие течение процесса, удобно разделить на две группы: дискретные параметры, определяющие фазовое состояние системы и механизм полимеризации (тип инициирования, способ регулирования молекулярной массы и т.п.), и непрерывно варьируемые параметры (концентрации реагентов, температура, давление, скорость потока, линейные размеры, объем реактора и т.п.).

Обычный подход к оптимизации заключается в выборе значений параметров второй группы при постоянном значении параметров первой группы. Ограничения во второй группе в общем случае определяются термодинамикой процесса для предельных значений концентрации, температуры и давления, возможностью протекания побочных реакций и техническими соображениями. Однако и в этом случае перебрать все значения параметров невозможно.

При оптимизации процессов полимеризации обычно выделяются два этапа. Сначала решается задача оптимизации по определению теоретически наилучших условий проведения процесса полимеризации, исходя только из его природы, кинетики реакций. В общем случае концентрации реагентов рассматриваются в качестве фазовых координат (переменных состояния) оптимизируемого процесса, а температура, давление, состав инициирующей смеси характеризуют управляющие параметры. Критерий максимальной

производительности дополняется требованиями к заданному качеству получаемого полимера, учитываемыми введением ограничений на фазовые переменные и управления. Решение задачи дает, например, оптимальный температурный профиль в реакторе идеального смешения, оптимальную программу изменения температуры в периодическом реакторе. На втором этапе решается задача оптимизации технологического режима конкретного полимеризатора. Температура в реакторе рассматривается теперь как фазовая координата, а в качестве управляющих воздействий принимаются такие переменные, как температура теплоносителя и входного потока, концентрация инициатора. Требование к качеству получаемого полимера удобно учитывать по-прежнему путем наложения ограничений на варьируемые режимные переменные.

Задача оптимизации состоит в подборе параметров процесса, при которых получается наиболее дешевый, качественный продукт при большой производительности. Но эти факторы могут противоречить друг другу. Важнейшими параметрами процесса полимеризации являются концентрации инициатора и температура в реакторе. Например, увеличение температуры в реакторе вызывает уменьшение мгновенной средней молекулярной массы. Сложность оптимизации реактора полимеризации показывает следующий пример – понижение температуры дает лучшее молекулярно-массовое распределение, однако скорость полимеризации и, следовательно, производительность реактора уменьшаются. Поэтому важнейшим этапом решения задачи оптимизации является четкая формулировка ее цели, заключающаяся в построении целевой функции. К технологическим критериям оптимизации относят такие критерии как производительность, конверсия, расход наиболее дефицитного продукта, параметры качества продукта (молекулярная масса), объем реактора, которые в процессе оптимизации надлежит соответственно максимизировать или минимизировать.

1.8. Постановка задачи управления

В области автоматизации периодических процессов наблюдается значительное отставание. По сравнению с управлением непрерывными химическими производствами сравнительно низкий уровень автоматизации периодических процессов объясняется небольшим количеством выпускаемой продукции, которое часто не оправдывает затраты на автоматизацию. Кроме того, автоматизация значительно усложняется нестационарностью объектов периодического действия. Однако сложность периодических процессов делает автоматизацию необходимой.

Специфической особенностью периодических процессов является то, что они представляют совокупность элементарных технологических операций, и, следовательно, проблемы управления отдельными периодическими процессами связаны с управлением каждой элементарной технологической операцией. Таким образом, эффективность функционирования периодических реакторных процессов зависит от эффективности управления такими процессами, как нагревание и охлаждение реакционной массы, а также химического превращения.

В случае химического превращения наиболее распространённой контролируемой переменной в реакторе периодического действия является температура, которую необходимо поддерживать с большой точностью вблизи заданного значения. Если реакция является экзотермической, то выделяющееся тепло может быть отведено прямотоком охлаждающей жидкости. Однако такой вид охлаждения нежелателен, поскольку в этом случае температура хладагента непостоянна, что может привести к образованию холодных зон на входе и горячих зон на выходе.

В полимеризационных реакторах особенно важной является динамика измерения тепловых потоков в реакционном объеме. Теплообмен в таких аппаратах затруднен, так как вязкость реагирующих сред является переменной величиной в ходе полимеризации и по мере накопления продуктов реакции достигает высоких значений (до 10^4 Па·с), вследствие

чего меняется инерционность процесса. Современные реакторы, объемом 10 и 50 м³ обладают высокой инерционностью, поэтому достичь необходимого качества управления температурой не всегда получается.

Известен способ автоматического управления процессом суспензионной полимеризации путем регулирования температурного режима в зоне реакции в зависимости от величины отклонения значения измеренной температуры от заданного значения подачей теплоносителя и хладагента в рубашку реактора [11]. При данном способе управления процессом отсутствует возможность влияния на температуру с помощью изменения гидродинамического режима внутри реактора. Учитывать это влияние необходимо, так как при применении аппаратов с мешалками увеличение их оборотов при значительной вязкости реакционных сред приводит как к значительному росту мощности, потребляемой мешалкой, так и к опасности локального перегрева самой реакционной массы за счет трения слоев вязкой среды, что снижает качество получаемого продукта.

В качестве задачи управления, в связи с изложенным, предлагается ввести дополнительный контур стабилизации скорости вращения мешалки реактора [12], который будет поддерживать необходимую скорость вращения и в нужный момент изменять ее. При этом будет меняться и величина энергии диссипации, что позволит лучше стабилизировать температуру внутри реактора и улучшить качество управления процессом и, как следствие, качество получаемого продукта.

Для осуществления поставленной задачи предлагается разработка и создание физической модели (пилотной установки), на которой будут проводиться экспериментальные исследования процесса полимеризации стирола. Физическая модель должна позволить получать данные для написания математической модели реактора синтеза полистирола. А вследствие этого позволить разработать новую систему управления процессом, учитывающую контур стабилизации скорости вращения мешалки.

Выводы по главе 1

1. Произведён литературный обзор процесса полимеризации стирола, где рассмотрены его основные особенности и химические свойства.
2. Рассмотрены и сравнены известные математические описания процесса полимеризации стирола, а также системы его управления, разработанные ранее.
3. Поставлена задача управления процессом полимеризации.
4. С целью синтеза системы управления необходимо разработать математическую модель реактора синтеза полистирола, учитывающую особенности протекания процесса в динамических режимах.
5. Для уточнения особенностей процесса полимеризации создать пилотную установку и провести на ней комплекс необходимых исследований для разработки математической модели.
6. В результате разработать систему управления процессом полимеризации стирола и опробовать её на пилотной установке с получением результатов работы.

Глава 2. Исследование процесса суспензионной полимеризации стирола на физической модели

Наиболее важную и многообразную группу процессов химической технологии составляют химические процессы, в которых в результате химической реакции происходит изменение химического состава, внутреннего строения и свойств исходных веществ. Аппараты для их осуществления – химические реакторы - являются центральным аппаратом в химико-технологическом процессе, включающем подготовку сырья, химическое превращение, выделение продуктов. От условий работы в значительной степени зависит эффективность всего химического производства. Изучение этих условий осуществляется на лабораторных реакторах, моделирующих промышленные, которые должны также допускать возможность управления этими условиями, т.е. быть пилотными.

2.1. Описание физической модели

Разработанная физическая модель по изучению динамических характеристик химических процессов состоит [13, 14] из стандартного реактора идеального смешения периодического действия (РИСПД), снабженного двух лопастной мешалкой и устройством электронагрева с соответствующими измерителями этих параметров: скорости вращения мешалки и температуры в реакторе.

При рассмотрении установки необходимо обратить внимание на разницу между физическими моделями и промышленными реакторами. Одним из немаловажных параметров реактора является удельная поверхность теплообмена [3], которая считается как отношение площади теплосъёма реактора к его объёму:

$$P_{ud} = \frac{S}{V} \quad (2.1)$$

Эта характеристика позволяет оценить необходимость в подводе или отводе тепла. Так как увеличение $S \sim m^2$, а $V \sim m^3$, то P_{ud} будет различно для реакторов разных объемов. Графическая зависимость для некоторых значений показана на рис. 2.1:

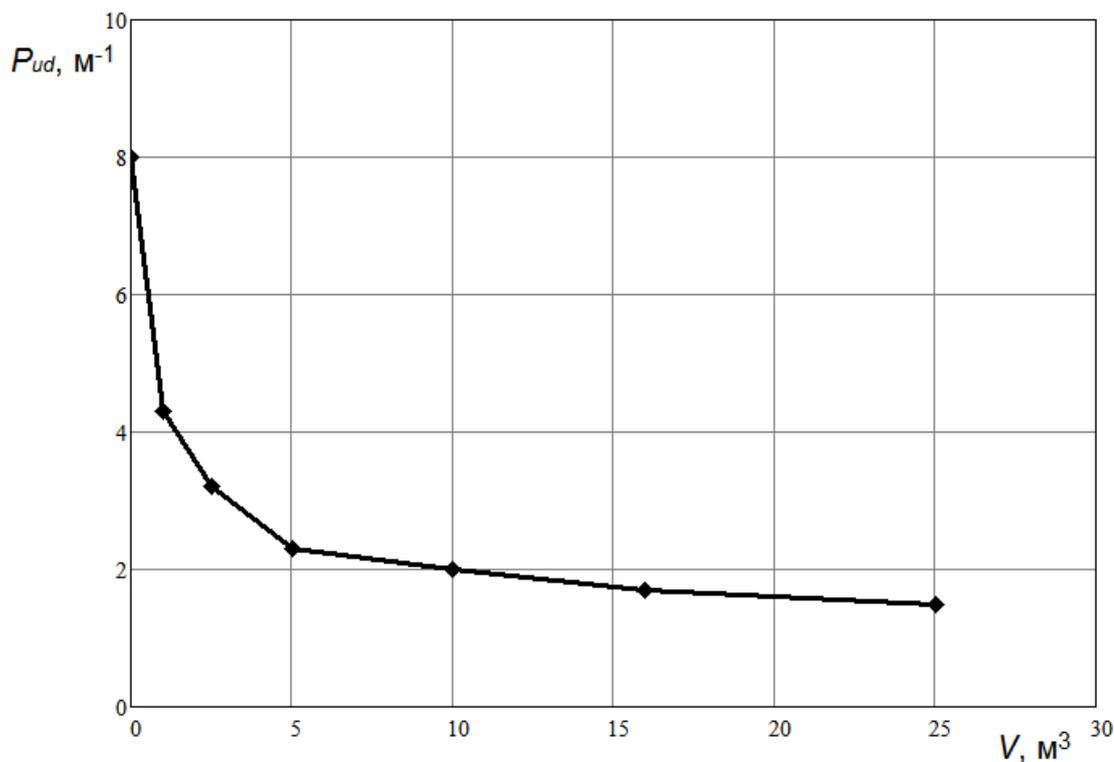


Рис. 2.1. – Зависимость удельной поверхности от объема

Как видно из рисунка 2.1 с увеличением объёма уменьшается величина P_{ud} , а следовательно с уменьшением объёма значение удельной поверхности будет увеличиваться. Это позволяет сделать вывод о том, что при определённом значении объёма P_{ud} достигнет величины, при которой тепло внутри реактора будет полностью поглощаться окружающей средой. Это означает, что реактор данного объёма не нуждается в охлаждении, а в случае с ещё более меньшими объёмами реактор придётся греть, так как, потери будут больше тепла выделяемого внутри реактора за счет химической реакции и диссипации механической энергии на концах мешалки.

Для реактора используемого в нашей физической модели, объёмом $0.35л=0.00035m^3$ и площадью теплосъёма $0.0028m^2$ удельная поверхность

равна 8м^{-1} . В нашей физической модели реактор приходится греть, поэтому в дальнейшем описании процесса будет указываться не охлаждение реактора, а его нагрев. В нашем случае, это нагрев с помощью нихромовой спирали, называемыми в дальнейшем тепло-электро нагревателями (ТЭНами).

Структурная схема созданной физической модели для изучения процессов СПС [13] изображена на рис. 2.2.

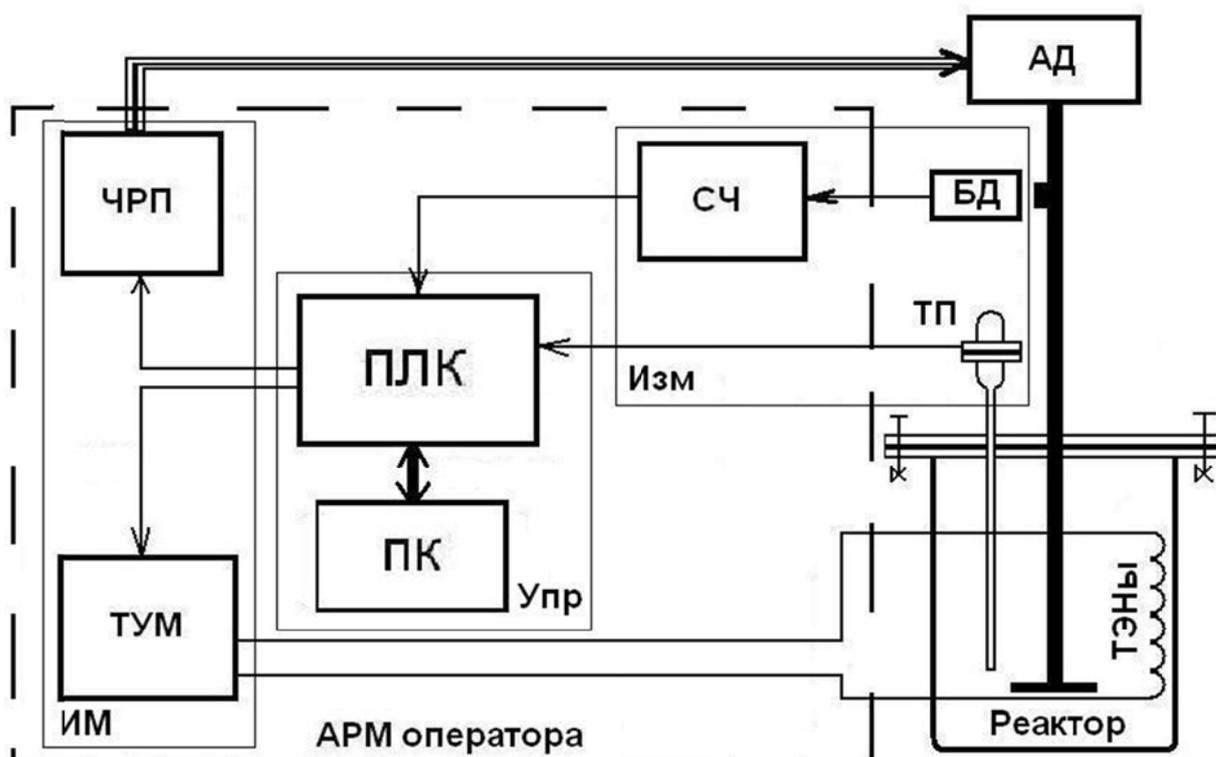


Рис. 2.2. – Структурная схема физической модели

Она состоит из:

- 1) реактора стандартных размеров объёмом 350 мл с электронагревателем (ТЭНЫ) и мешалкой с электроприводом – асинхронным двигателем (АД);
- 2) измерительного блока (Изм):
 - а) термопары (ТП),
 - б) счетчика импульсов (СЧ) в паре с бесконтактным индуктивным датчиком (БД) числа оборотов мешалки;

3) блока исполнительных механизмов (ИМ):

- а) частотно-регулируемый привод электродвигателя (ЧРП),
- б) тиристорный усилитель мощности (ТУМ);

4) блока программного управления и регистрации данных (Упр):

- а) программируемый логический контроллер (ПЛК),
- б) персональный компьютер (ПК) с соответствующим

программным обеспечением (ПО).

Автоматизированное рабочее место (АРМ) оператора включает в себя элементы, входящие в выделенный жирной штрихпунктирной линией прямоугольник находится отдельно от технологического объекта.

В ходе синтеза снимаются кривые затрат мощности на нагрев и перемешивание, позволяющие выделить и проанализировать характерные особенности процесса [14]: стадийность, влияние условий протекания процесса на конечный продукт – полимерный бисер (латекс) и т.п.

Данное исследование позволило получить следующие результаты:

- выявлен эффект увеличения мощности, требуемой для перемешивания реакционной среды в период «липкой» стадии процесса,
- обнаружено также уменьшение мощности на нагрев реакционной смеси в этот же период,
- уточнена стадийность процесса суспензионной полимеризации стирола,
- обнаружена стадия перехода полимера из вязко-текучего состояния в стеклообразное (стеклование полимера).

Эти результаты дают основание для пересмотра и уточнения наших представлений об этом процессе. Следует отметить, что на данной установке можно изучать широкий круг технологических процессов, как химических, так и гидродинамических, а также тепловых. Установка может дополняться другими датчиками и исполнительными механизмами. Программирование системы управления, слежения и записи данных в SCADA системе CODESYS [15] позволяет изучать химические явления в комплексе взаимных

влияний и использовать самые различные системы регулирования параметров объекта.

2.2. Система автоматического управления физической моделью

Система управления реактором состоит из двух контуров [16]. Первый контур реализует стабилизацию заданной температуры реакционной массы, являющейся одним из важных внешних факторов, влияющих на протекание химической реакции в нужном направлении и с заданной скоростью, второй – стабилизация частоты вращения мешалки.

Первый контур включает в себя датчик – термопару градуировки ХК(100-1), исполнительное устройство 1, в качестве которого используется блок управления током резистивной нагрузки (100-3) и ТЭНы (обмотка реактора).

Во второй контур входит бесконтактный индукционный датчик (700-1), исполнительное устройство 2 – векторный преобразователь частоты (700-2). Функциональная схема автоматизации лабораторной установки представлена на рис. 2.3.

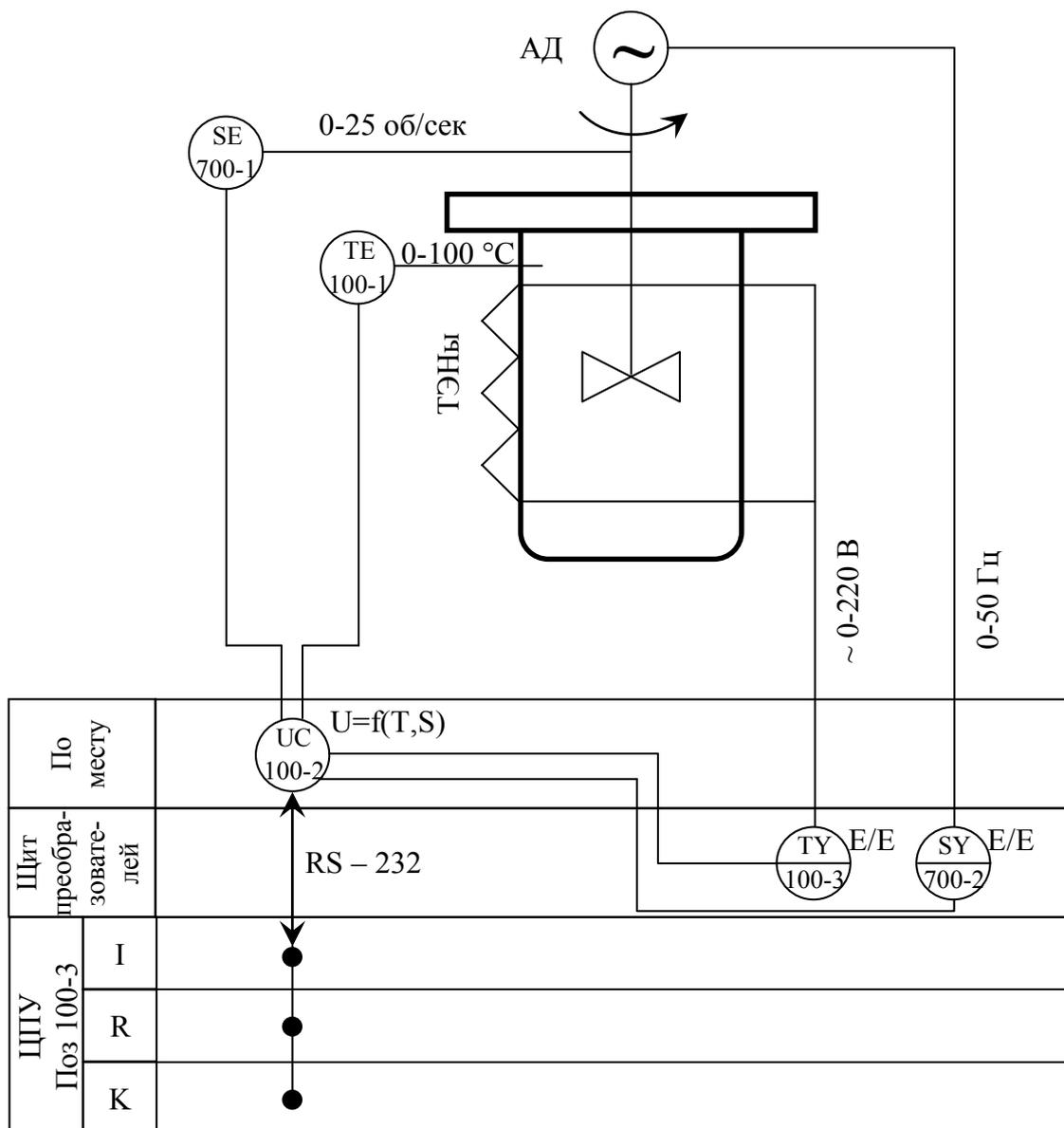


Рис. 2.3. – Функциональная схема автоматизации лабораторной установки

В качестве регулятора в обоих контурах выступает контроллер ПЛК – 150 (100-2), программирование которого осуществлялось средствами инструментальной среды CODESYS v.2.3. Его применение позволило просто и быстро настроить связь с контроллером и составить алгоритм управления. В данной инструментальной среде поддерживаются все основные языки программирования, которые присутствуют во всех современных SCADA – системах. Программирование и управление осуществляется с помощью ПК.

Отличительной особенностью данной физической модели по сравнению с лабораторными установками, которые предлагаются на рынке, является возможность поддерживать заданное количество оборотов мешалки вне зависимости от вязкости среды. Это не обеспечивают другие физические модели, так как в них отсутствует контур управления скоростью вращения мешалки, поэтому мешалка вращается с частотой, которую выдает двигатель, к которому она подключена. С увеличением вязкости среды обороты могут падать, что может приводить к некорректным результатам экспериментов.

Использование современных технических средств автоматизации позволило провести контроль основных параметров технологического процесса, а также контролировать изменение сигналов управления, что также является немаловажным обстоятельством. В итоге физическая модель позволяет:

- измерять и регистрировать в памяти ПК текущие значения температуры и частоты вращения мешалки, а также управляющие ими величины частоты (ЧРП) и напряжение на нагревателе,
- программным путем реализовать любой переменный во времени температурный режим и режим перемешивания.

Использование этой установки для изучения суспензионной полимеризации стирола, в котором в ходе реакции происходит изменение вязкости на порядки, позволило получить новые данные по динамическому поведению этой сложной реакционной системы, а именно кривые затрат мощности на нагрев реакционной среды и на ее перемешивание. Эти данные позволили сделать вывод о том, что система действительно является неустойчивой и может приводить как к получению продукта – полимерного бисера, так и полимерного блока. Получены новые возможности устойчивого управления синтезом полимера путем отслеживания обнаруженных данных и на их основании своевременного воздействия на параметры системы.

Успешность использования физической модели для изучения такого сложного динамического процесса с неустойчивостью позволяет применять

ее не только для проведения процессов синтеза, но и для изучения гидродинамики процессов перемешивания и т.п [17].

2.3. Программная реализация системы автоматического управления процессом суспензионной полимеризации стирола

Система управления пилотной установки, разработанная на основе микроконтроллера фирмы ОВЕН, предоставляет возможности широкого программирования технологического процесса полимеризации с помощью программного комплекса CODESYS, образуется от слов **C**ontrollers **D**evelopment **S**ystem (контроллеры развития системы) [18]. CoDeSys предоставляет программисту удобную среду для программирования контроллеров на языках стандарта МЭК 61131-3. Используемые редакторы и отладочные средства базируются на широко известных и хорошо себя зарекомендовавших принципах, знакомых по другим популярным средам профессионального программирования (такие, как Visual C++).

К пяти предлагаемым языкам программирования относятся:

текстовые:

- Instruction List (IL),
- Structured Text (ST),

графические МЭК языки:

- Sequential Function Chart (SFC),
- Function Block Diagram (FBD),
- Ladder Diagram (LD).

Кроме того, CoDeSys включает поддержку, основанного на Функциональных Блоковых Диаграммах, редактора Continuous Function Chart (CFC).

Окно программы управления в среде программирования CoDeSys разделено на левую и правую части. В левой части отображаются дерево программы POU – **P**rogram **O**rganization **U**nit (единица организации программы), типы данных, визуализации и ресурсы (переключение между

вкладками осуществляется внизу). Правая часть программы POU разделена на верхнюю и нижнюю части. В верхней указываются переменные и константы, их типы и связи с другими функциональными блоками. В нижней части отображаются блоки программы, реализующие заданные функции.

Разработанная система управления физической моделью [16] состоит из основной программы управления PLC_PRG и трёх функциональных блоков: n1_freq_metr (*частотомер*), n2_hastota_out_PID1, n3_temp_out_PID2.

Основная программа управления включает в себя два контура управления: скоростью вращения мешалки и температурой внутри реактора (рис. 2.4 и 2.5). Программа реализована с помощью языка программирования LD.

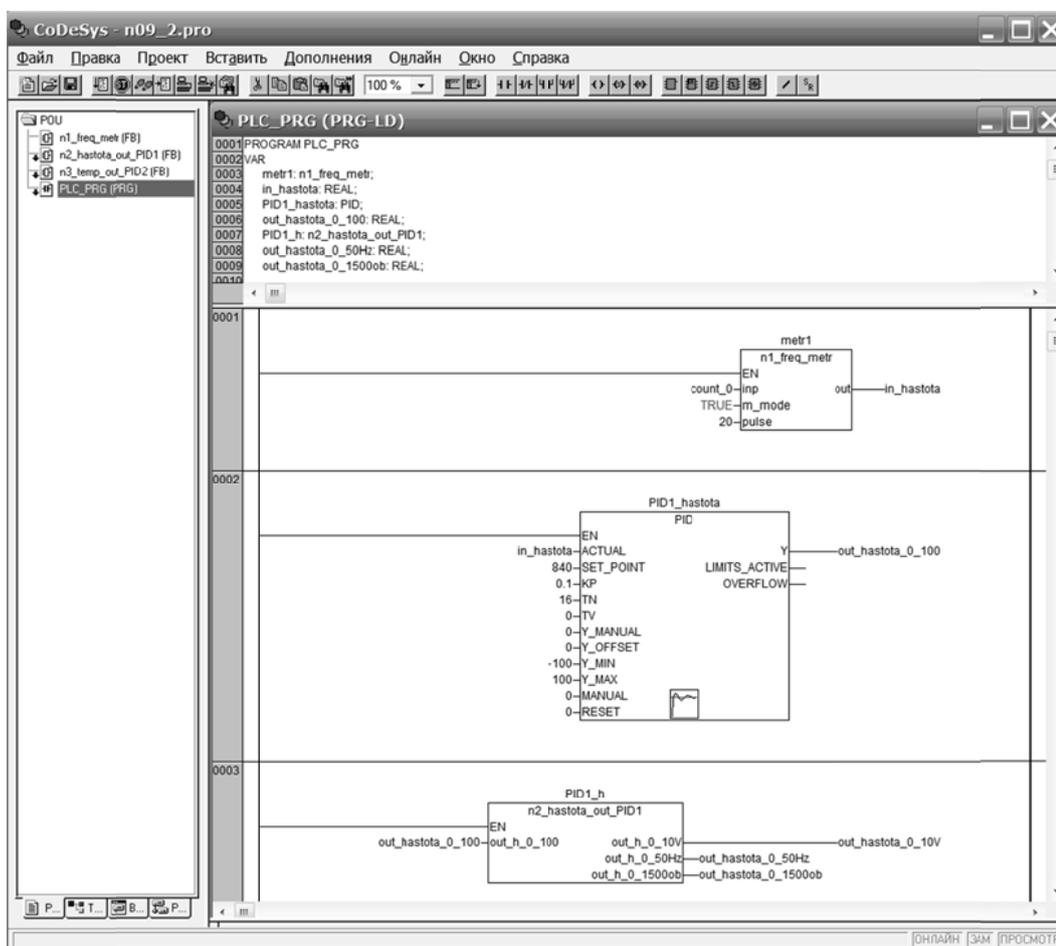


Рис. 2.4. – Управление скоростью вращения мешалки

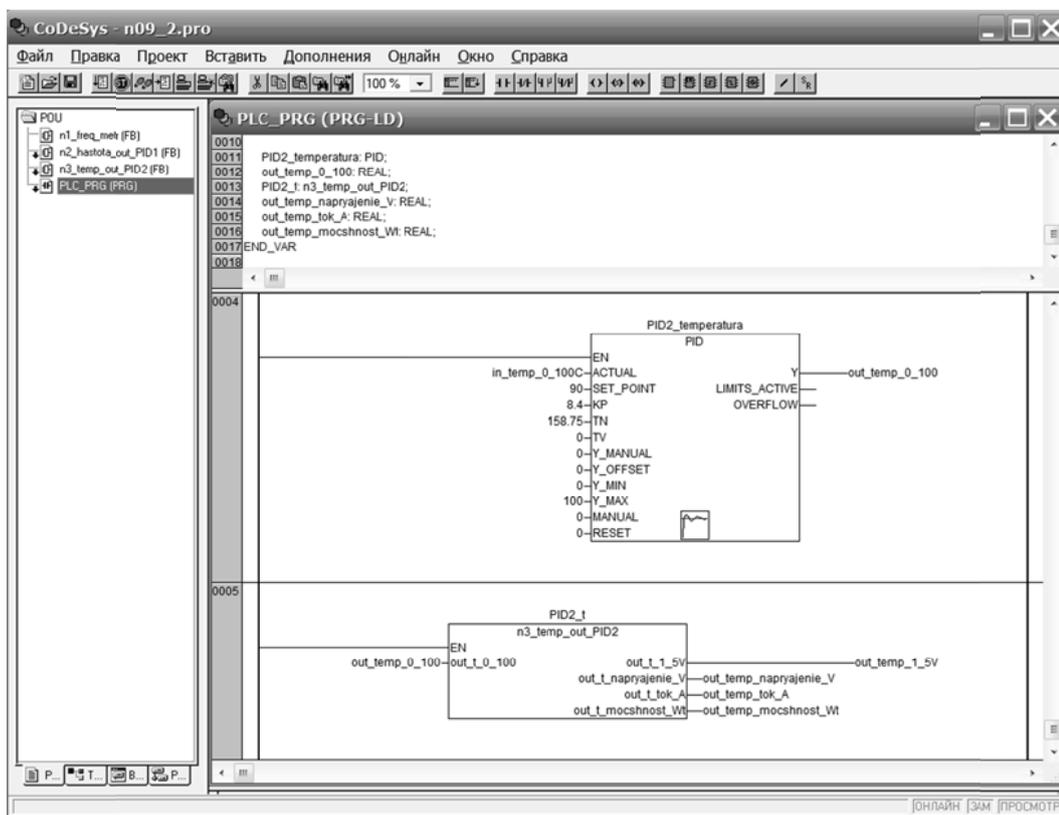


Рис. 2.5. – Управление температурой внутри реактора

Рассмотрим функции блоков основной программы управления:

Блок metr1 (0001), реализованный в отдельном функциональном блоке n1_freq_metr, служит для перевода импульсного сигнала count_0 с индукционного датчика в скорость вращения мешалки in_hastota, выраженную в об/с или в об/мин;

Блок PID1_hastota (0002), реализованный с помощью стандартного блока PID библиотеки *Util.lib* (см. приложение 2), используется для регулирования скоростью вращения мешалки, где Y_OFFSET - стационарное значение, KP - коэффициент передачи, TN - постоянная интегрирования, TV - постоянная дифференцирования, ACTUAL - текущее значение контролируемой переменной in_hastota, SET_POINT – задание скорости вращения мешалки;

Блок PID1_h (0003), реализованный в отдельном функциональном блоке n2_hastota_out_PID1, служит для перевода управляющего частотного сигнала скоростью вращения мешалки out_hastota_0_100, полученного от регулятора скорости PID1_hastota, в унифицированный сигнал управления

out_hastota_0_10V в диапазоне $0 \div 10$ В, а также выводит этот же сигнал управления пересчитанный в диапазон частоты out_hastota_0_50Hz и количество оборотов out_hastota_0_1500ob;

Блок PID2_temperatura (0004), реализованный с помощью стандартного блока PID библиотеки *Util.lib*, используется для регулирования температурой реакционной массы внутри реактора, где Y_OFFSET - стационарное значение, KP - коэффициент передачи, TN - постоянная интегрирования, TV - постоянная дифференцирования, ACTUAL - текущее значение контролируемой переменной in_temp_0_100C, SET_POINT - задание температуры;

Блок PID2_t (0005), реализованный в отдельном функциональном блоке n3_temp_out_PID2, служит для перевода управляющего температурного сигнала нагревом реактора out_temp_0_100, полученного от регулятора температуры PID2_temperatura, в унифицированный сигнал управления out_temp_1_5V в диапазоне $1 \div 5$ В, а также выводит этот же сигнал управления пересчитанный в напряжение out_temp_napryajenie_V, ток out_temp_tok_A и мощность out_temp_mocshnost_Wt.

С помощью редактора CFC реализован функциональный блок n1_freq_metr (*частотомер*) (рис. 2.6), который позволяет переводить импульсные сигналы inr от бесконтактного индукционного датчика (700-1) (см. рис. 2.3) в скорость вращения мешалки реактора out, выраженную в об/с или об/мин.

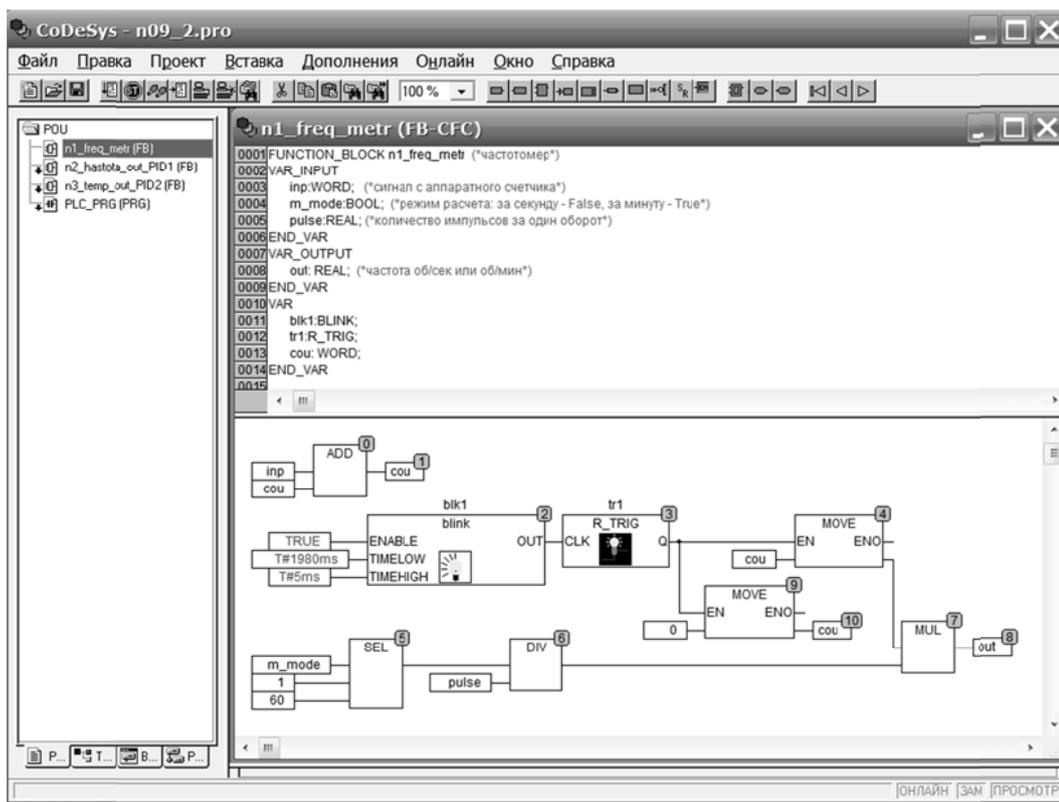


Рис. 2.6. – Реализация функционального блока n1_freq_metr (*частотомер*)

На вход подается сигнал от аппаратного счетчика *inp* (счетчик настраивается в конфигурации ПЛК). В параметре *pulse* указываете количество импульсов на один оборот. У нас установлено значение равное 20 (см. рис. 2.4 блок *metr1*). Параметр *m-mode*, равный *false*, дает частоту в об/сек, при значении *true* в об/мин. Мы использовали *true*, так как скорость в об/мин для нас представляла больший интерес.

Нижняя часть функционального блока *n1_freq_metr* (*частотомер*) представлена одиннадцатью блоками. В блок *ADD* (0) приходит сигнал с аппаратного счётчика *inp* и складывается там со значением переменной *cou*, результат сложения присваивается блоку (1), имеющему значение выходной переменной *cou*. Блок *blk1* (2), реализованный с помощью стандартного блока *blink* библиотеки *Util.lib*, представляет из себя генератор прямоугольных импульсов. Входы: *ENABLE* типа *BOOL*, *TIMELOW* и *TIMENHIGH* типа *TIME*. Выход *OUT* типа *BOOL*. Генератор запускается по

входу ENABLE = TRUE. Длительность импульса задается TIMENHIGH, длительность паузы TIMELOW.

Сгенерированный импульсный сигнал поступает на блок tr1, реализованный с помощью стандартного блока R_TRIG (3) библиотеки *standard.lib*, где генерирует импульс по переднему фронту входного сигнала. Т.е. выход Q равен FALSE до тех пор, пока вход CLK равен FALSE. Как только CLK получает значение TRUE, Q устанавливается в TRUE. При следующем вызове функционального блока выход сбрасывается в FALSE. Таким образом, блок выдает единичный импульс при каждом переходе CLK из FALSE в TRUE.

Затем сигнал поступает в блок MOVE (4), функция которого присвоение значения одной переменной другой соответствующего типа. Графический редактор CFC позволяет управлять разрешением работы блока (разрешать или запрещать операцию) с помощью входов EN/EN0. Только если значение Q равно TRUE, значение переменной сои будет присвоено выходу блока MOVE (4). В данном случае переменная сои имеет значение, полученное из блока (1).

Сигнал с блока tr1 также поступает в блок MOVE (9), где также осуществляется присвоение значения одной переменной другой соответствующего типа. Только если значение Q равно TRUE, значение переменной 0 будет присвоено выходу блока MOVE (9). Далее сигнал идёт в блок (10), где присваивается переменной сои, которая является вторым входом блока ADD (0).

Блок SEL (5) представляет собой блок бинарного выбора. Если параметр m-mode, равен false, то выход блока равен 1, при значении true выход равен 60. Блок DIV (6) делит первый вход на второй, а результат присваивается выходу блока.

Блок MUL (7) умножает первый вход, идущий с блока (4), на второй, идущий с блока (6), а результат присваивает выходу. Сигнал с блока (7) идёт на блок (8), где присваивается переменной out, которая является выходной

переменной функционального блока n1_freq_metr и показывает полученную частоту в оборотах за выбранную единицу времени.

С помощью языка программирования FBD реализован функциональный блок n2_hastota_out_PID1 (рис. 2.7), который служит для перевода управляющего частотного сигнала скоростью вращения мешалки out_h_0_100 в унифицированный сигнал управления out_h_0_10V в диапазоне 0÷10 В, а также выводит этот же сигнал управления пересчитанный в диапазон частоты out_h_0_50Hz и количество оборотов out_h_0_1500ob.

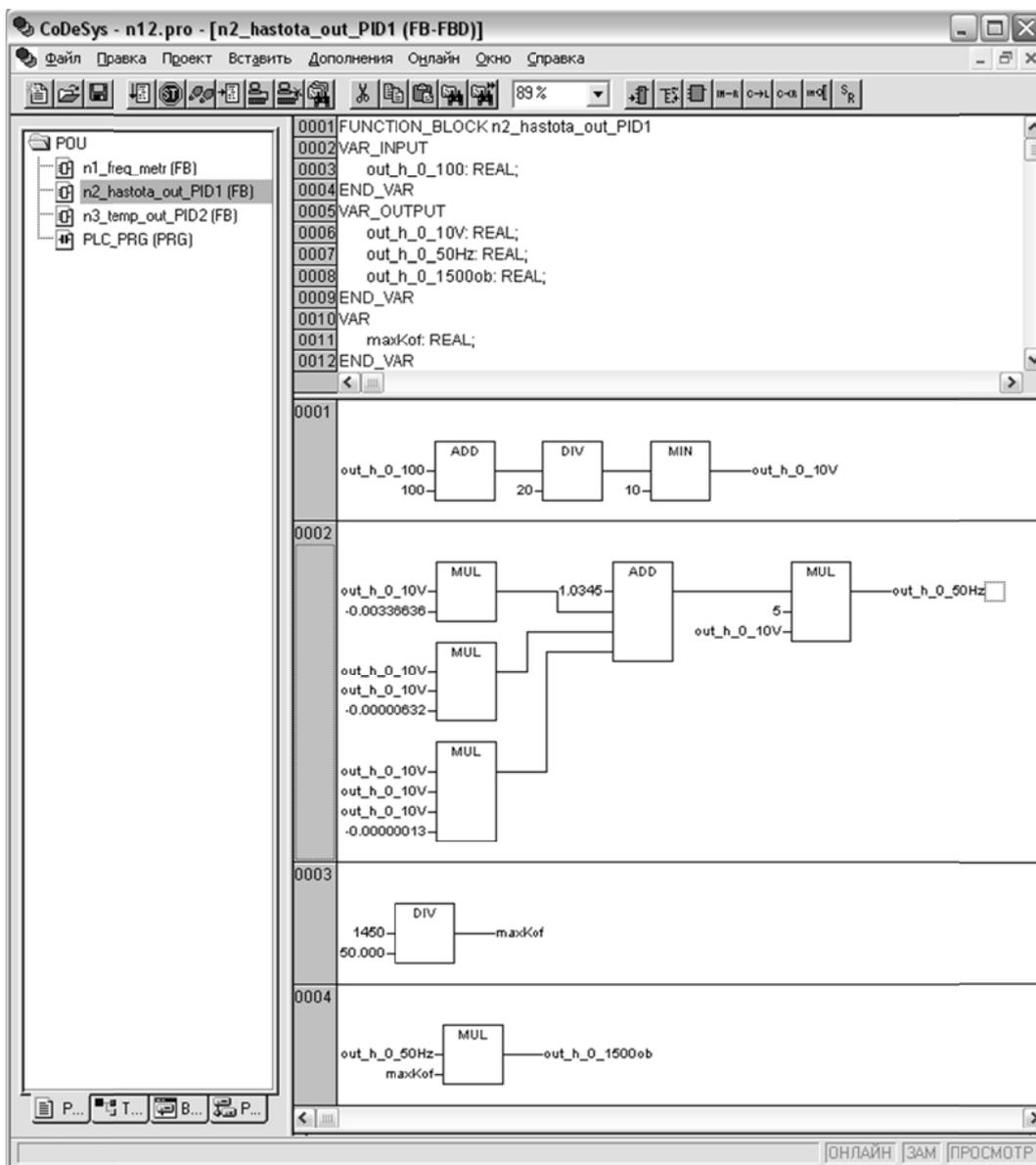


Рис. 2.7. – Реализация функционального блока n2_hastota_out_PID1

В нижней части окна функционального блока n2_hastota_out_PID1 представлены четыре строки, содержащие элементарные блоки, выполняющие различные функции. Рассмотрим работу по порядку.

В строке 0001 сигнал out_h_0_100, полученный из основной программы управления PLC_PRG в блоке ADD складывается с числом 100, т.к. выход регулятора имеет диапазон регулирования $-100 \div 100$, а скорость вращения мешалки не может быть отрицательной. Далее в блоке DIV сигнал делится на число 20 для получения диапазона $0 \div 10$, являющегося унифицированным. В блоке MIN сигнал принимает наименьшее значение из двух, одно из которых равно числу 10. Это необходимо для подстраховки, в случае если вдруг сигнал out_h_0_100 окажется больше 100. Результатом работы в строке 0001 является унифицированный сигнал управления, который поступит в программу, а оттуда на исполнительное устройство ЧРП (рис. 2.2).

В строке 0002 реализован перевод управляющего сигнала в частотный диапазон, для того, чтобы иметь возможность записать имеющиеся значения частоты, подаваемой на АД. Практика показала, что сигнал управления в диапазоне $0 \div 10\text{В}$ пересчитывает в ЧРП в частотный диапазон $0 \div 50\text{Гц}$ не линейно. Для этого был проведён опыт, результатом которого стало определение аппроксимируемых коэффициентов. Поэтому в строке 0002 имеются три блока MUL, которые перемножают все свои входы по опытным значениям и присваивают результат выходу блока. В блоке ADD суммируются все результаты произведений, и далее этот коэффициент поправки в блоке MUL домножается на 5 и на out_h_0_10V, и результат присваивается переменной out_h_0_50Hz. Таким образом, мы получаем управляющий частотный сигнал, имеющий достоверные значения и имеем возможность его построить на графике и записать в файл.

В строке 0003 имеется один блок DIV, который делит максимально возможные обороты мешалки в минуту на холостом ходу работы реактора равные 1458 об/мин на максимальное значение частоты 50 Гц для

определения максимального коэффициента $\max K_{of}$. Который используется в дальнейшем, в строке 0004, имеющей один блок MUL, который перемножает частотный сигнал $out_h_0_50Hz$ и $\max K_{of}$. Результатом является управляющий сигнал управления $out_h_0_1500ob$, выраженный в скоростном виде в диапазоне $0 \div 1458$ об/мин.

Также с помощью языка программирования FBD реализован функциональный блок $n3_temp_out_PID2$ (рис. 2.8), который служит для перевода управляющего температурного сигнала нагревом реактора $out_t_0_100$ в унифицированный сигнал управления $out_t_1_5V$ в диапазоне $1 \div 5$ В, а также выводит этот же сигнал управления пересчитанный в напряжение $out_t_napryajenie_V$, ток $out_t_tok_A$ и мощность $out_t_mocshnost_Wt$.

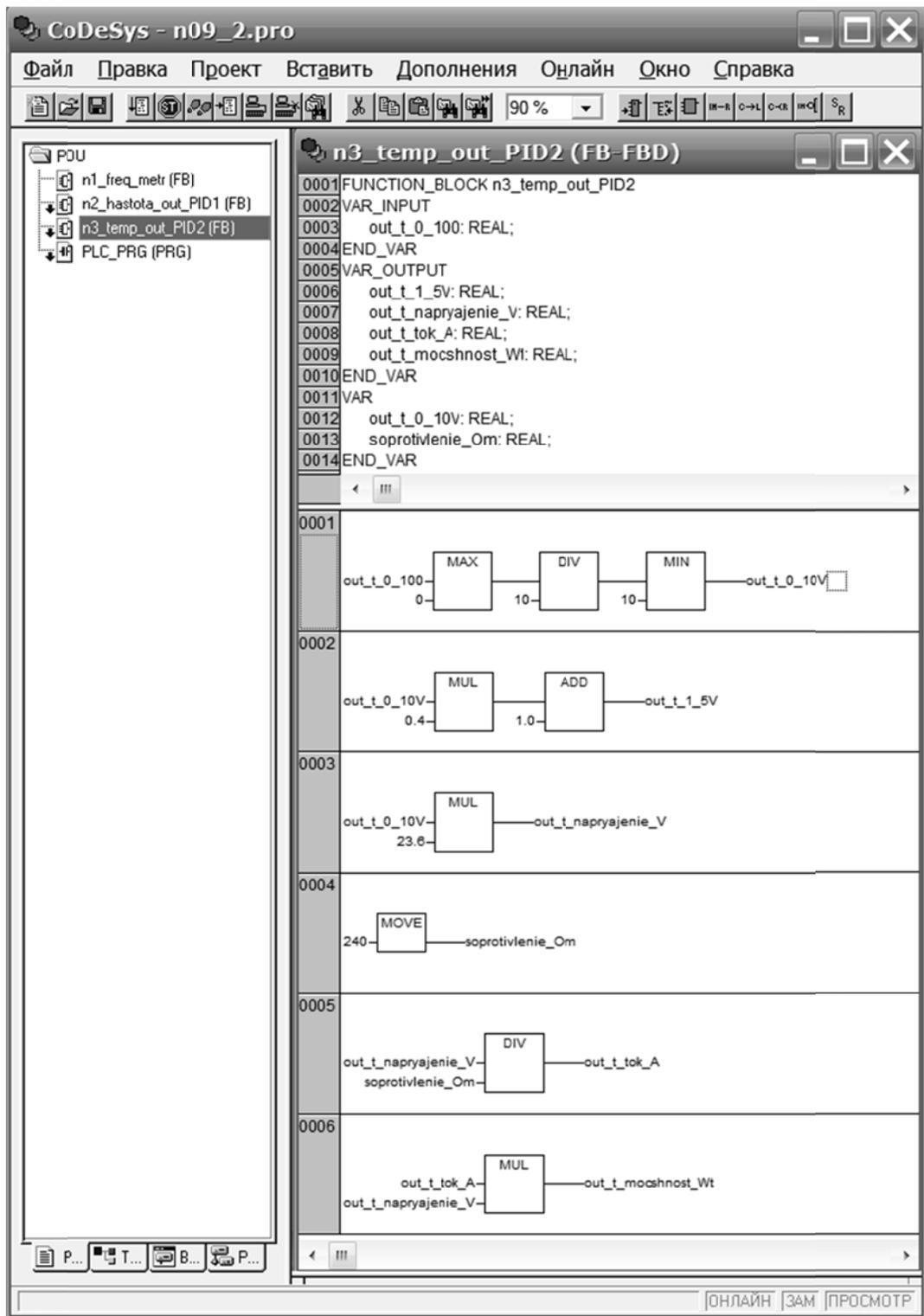


Рис. 2.8. – Реализация функционального блока n3_temp_out_PID2

В нижней части окна функционального блока n3_temp_out_PID2 представлено шесть строк, содержащих элементарные блоки, выполняющие различные функции. Рассмотрим работу по порядку.

В строке 0001 сигнал `out_t_0_100`, полученный из основной программы управления `PLC_PRG` в блоке `MAX` возвращает наибольшее из двух значений от 0 до 100, т.к. используются только положительные значения выходного сигнала регулятора температуры, т.е. только нагревается реактор. Далее в блоке `DIV` сигнал делится на число 10 для получения диапазона $0 \div 10$, являющегося унифицированным. В блоке `MIN` сигнал принимает наименьшее значение из двух, одно из которых равно числу 10. Это необходимо для подстраховки, в случае если вдруг сигнал `out_t_0_100` окажется больше 100. Результатом работы в строке 0001 является унифицированный сигнал управления `out_t_0_10V` в диапазоне $0 \div 10$ В. Но, т.к. исполнительное устройство ТУМ (см. рис. 2.2) имеет унифицированный сигнал $1 \div 5$ В, то в строке 0002 переводим его в сигнал `out_t_1_5V`. Для этого в блоке `MUL` умножаем сигнал `out_t_0_10V` на 0.4, затем в блоке `ADD` прибавляем 1.0. Результатом работы в строке 0002 является унифицированный сигнал управления, который поступит в программу, а оттуда на исполнительное устройство ТУМ (рис. 2.2).

В строке 0003 в блоке `MUL` перемножается управляющий сигнал `out_t_0_10V` на 23.6 и в результате получается сигнал напряжения `out_t_napryazhenie_V`, подаваемый на ТЭНы реактора.

В строке 0004 в блоке `MOVE` задаётся значение переменной сопротивления `soprotivlenie_Om`, у нас 240 Ом.

В строке 0005 в блоке `DIV` делится переменная `out_t_napryazhenie_V` на постоянную `soprotivlenie_Om` и в результате получается значение переменной тока `out_t_tok_A` или управляющий сигнал в виде тока.

В строке 0006 в блоке `MUL` умножается переменная `out_t_tok_A` на переменную `out_t_napryazhenie_V` и в результате получается значение переменной мощности `out_t_mocshnost_Wt` или управляющий сигнал в виде мощности.

Теперь вернёмся к левой части окна программы управления. После того как была рассмотрено дерево программы ROU мы, пропуская вкладку Типы данных и Визуализации, переходим к вкладке Ресурсы. Нас будет интересовать пункт Конфигурация ПЛК (рис. 2.9), где осуществляется связь программных переменных с аппаратным обеспечением.

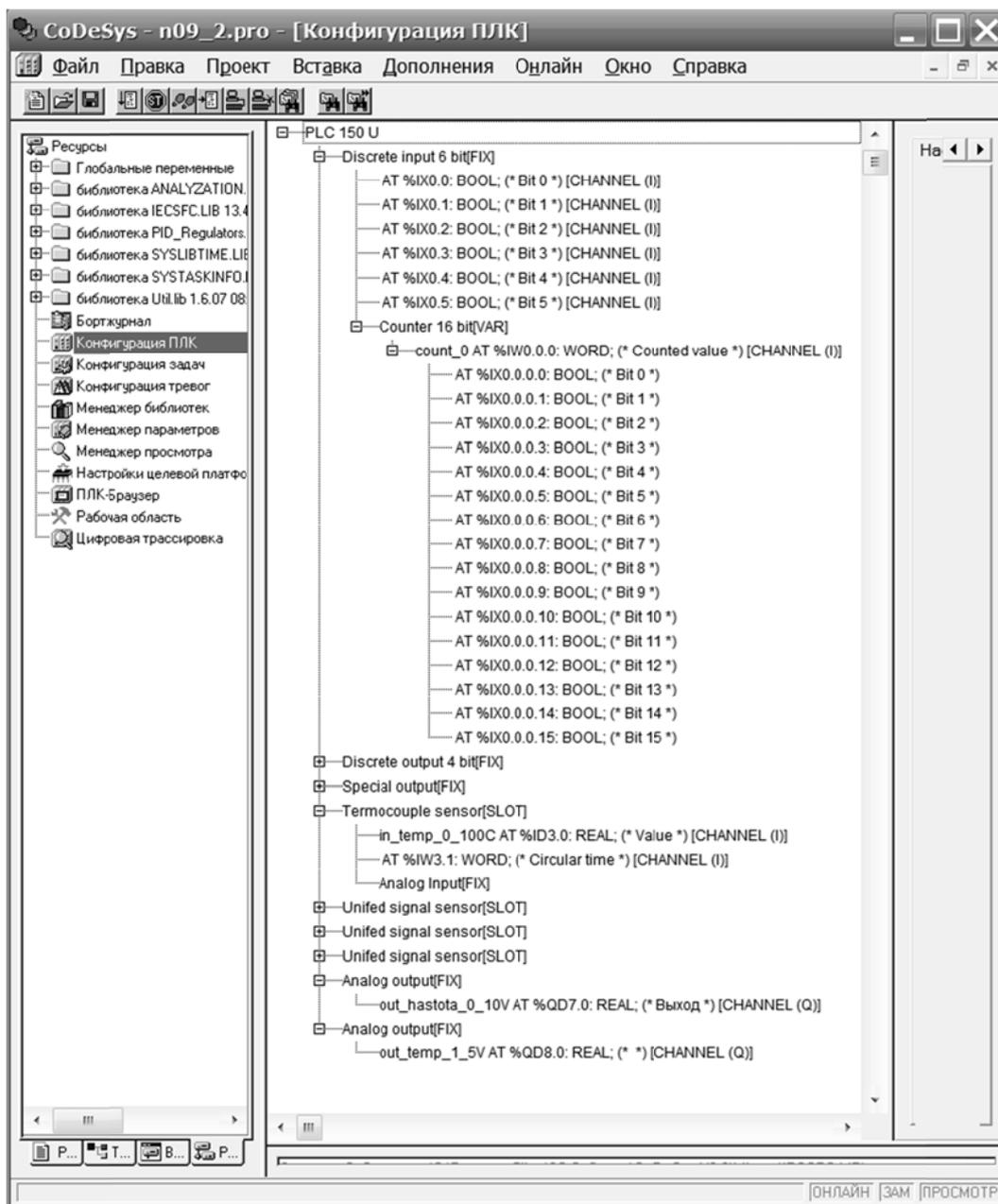


Рис. 2.9. – Вкладка Ресурсы, пункт Конфигурация ПЛК

На рисунке 2.9 необходимо отметить входные переменные, которые связаны с датчиками: count_0 – дискретный сигнал с индуктивного датчика

скорости вращения мешалки реактора, in_temp_0_100C – аналоговый сигнал с датчика температуры (термопары); и выходные переменные, которые связаны с исполнительными устройствами: out_hastota_0_10V – унифицированный сигнал 0÷10В на ЧРП, out_temp_1_5V – унифицированный сигнал 1÷5В на ТУМ.

В левой части окна программы управления. Вкладка Типы данных в программе не использовалась. Последнее что необходимо рассмотреть – это вкладка Визуализации, в которой был построен ряд объектов для отображения необходимой информации касающейся процесса, а именно:

- 1) n00____10minut____ – пустой объект, созданный для информирования того, что следующие за ним объекты реализованы в промежутке времени 10 минут, для наблюдения изменяемых переменных в маленьком интервале времени.
- 2) n01_oborotu_1500ob – объект отображает значения скорости вращения мешалки, об/мин.
- 3) n02_hastota_50Hz – объект отображает значения, управляющего сигнала с регулятора скорости вращения, в виде частоты, подаваемой на привод мешалки, в Гц.
- 4) n031_in_temp1_100C – объект отображает значения температуры, в °C.
- 5) n032_in_temp2_100C – объект отображает значения температуры, но в более увеличенном виде, в °C.
- 6) n04_napr_V_i_mocsh_Wt – объект отображает значения, управляющего сигнала с регулятора температуры, в виде напряжения и мощности, подаваемые на ТЭНы, в В и в Вт.
- 7) n10____6hasov____ – пустой объект, созданный для информирования того, что следующие за ним объекты реализованы в промежутке времени 6 часов, для наблюдения всего хода процесса.

- 8) n11_oborotu_1500ob – аналогично пункту 2, но для 6 часов.
- 9) n12_hastota_50Hz – аналогично пункту 3, но для 6 часов.
- 10) n131_in_temp1_100C – аналогично пункту 4, но для 6 часов.
- 11) n132_in_temp2_100C – аналогично пункту 5, но для 6 часов.
- 12) n14_napr_V_i_mocsh_Wt – аналогично пункту 6, но для 6 часов.
- 13) n90___istoriya01sek_f_u – объект, цель которого сохранять историю значений частоты из пункта 9 и напряжение из пункта 12 в текстовый документ Istoriya01sek_f_u0.trd.
- 14) n90___istoriya01sek_vse – объект, цель которого сохранять историю всех используемых в системе регулирования значений в текстовый документ Istoriya01sek_vse0.trd.

Все объекты имеют одинаковый вид, на поле каждого из них находится только тренд, который отображает значения переменных в режиме реального времени. На рис. 2.10 представлен вид одного из объектов, шкала времени внизу горизонтальная, шкала значений справа вертикальная.

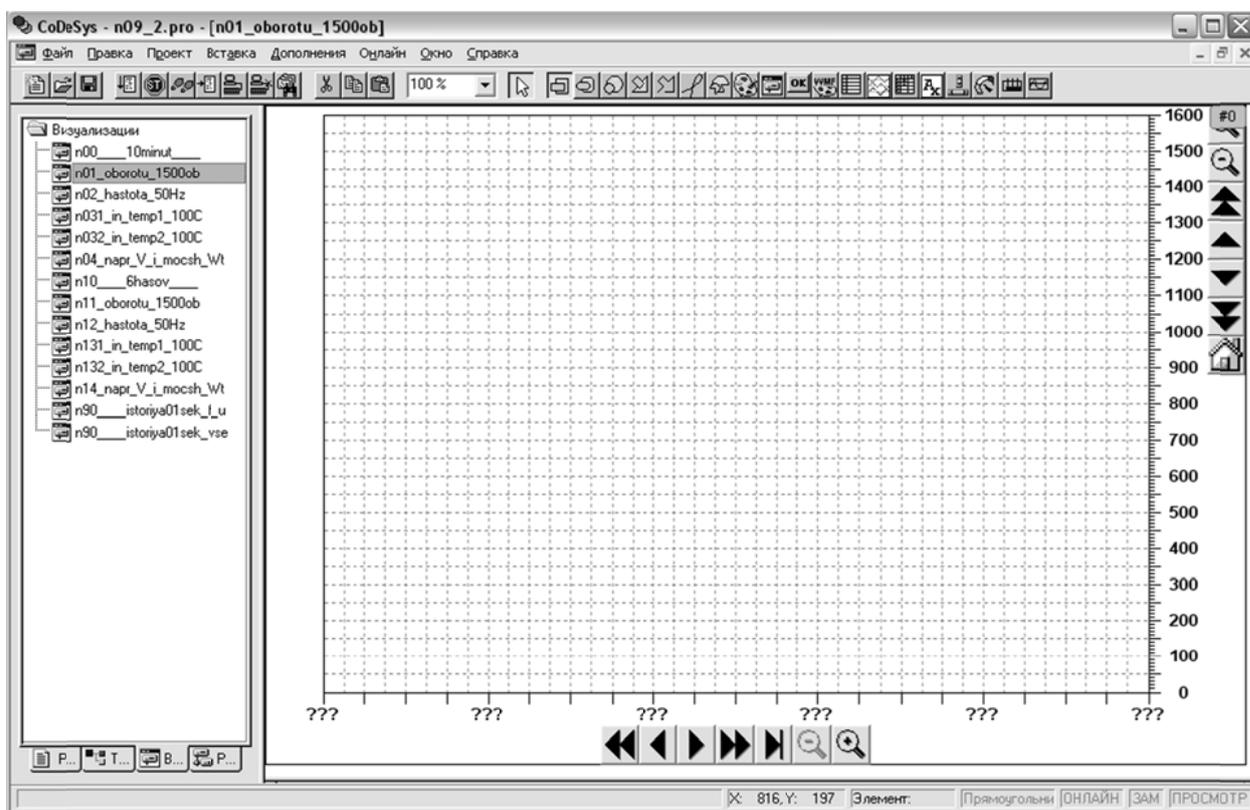


Рис. 2.10. – Вкладка Визуализации, Объект n01_oborotu_1500ob

Таким образом, разработанная система автоматического управления физической моделью, реализованная с помощью программного комплекса CoDeSys, сохраняет результаты исследований и имеет возможность модернизироваться в дальнейшем.

2.4. Методика проведения экспериментов

Для получения полистирола в качестве исходных веществ использовались [17]:

1) Стирол, ГОСТ 10003-90, химическая формула $C_6H_5CH=CH_2$ (мономер). По внешнему виду прозрачная однородная жидкость, растворимость в воде 0,026% (по массе), $t_{кип} = 145,2^{\circ}C$, $\rho = 0,9065 \text{ г/см}^3$.

2) Пероксид бензоила, ГОСТ 14888-88, химическая формула $(C_6H_5COO)_2$ - инициатор полимеризации. По внешнему виду - белые кристаллы с $t_{кип} = 106\div 108^{\circ}C$, труднорастворимые в воде.

3) Поливиниловый спирт, ГОСТ 01779-88, $-[CH(OH)-CH_2-]_m-$ стабилизатор суспензии, $t_{дестр.} = 230^{\circ}C$, хорошо растворим в воде, по внешнему виду порошок белого цвета.

В работе использовались растворы: 1%-ый раствор ПВС и 10%-ый раствор щелочи (NaOH) в дистиллированной воде. Количество исходных веществ рассчитывается по формуле:

$$\omega = \frac{m_1}{m_1 + m_2}, \quad (2.2)$$

где ω – массовая доля; m_1 – масса растворенного вещества, г; m_2 – масса растворителя, г.

Полистирол получается в процессе радикальной полимеризации в присутствии органо-растворимого инициатора (пероксида бензоила) и стабилизатора суспензии (водорастворимого ПВС). На разработанной физической модели проведено исследование процесса суспензионной

полимеризации стирола. Он протекает около 4÷6 часов, в течение, которого температура и скорость вращения мешалки поддерживается постоянными.

В реактор в расчетных количествах загружают чистый стирол (или раствор полистирола в стироле определенной концентрации), дистиллированную воду, стабилизатор (1% раствор поливинилового спирта в воде), затем включается управление. После выхода на рабочий режим загружается заранее приготовленный раствор инициатора в стироле.

В ходе синтеза снимаются кривые затрат мощности на нагрев и перемешивание, позволяющие выделить и проанализировать характерные особенности процесса: стадийность, влияние условий протекания процесса на конечный продукт - полимерный бисер.

Обработка получаемых кривых производится с помощью стандартных программ приложений.

Полученный полистирольный бисер промывается на сите с размером ячейки 0,05 мм теплой водой в течение нескольких минут, затем сушится сутки при комнатной температуре.

После проведения опыта реактор необходимо очистить от налипшего на стенки, датчик и мешалку полимера. Наиболее крупные загрязнения удаляются механически, а мелкие - химически. Для этого в реактор вливают толуол, включается привод мешалки (без нагрева). Через 10÷15 минут чистка закончена, мешалку отключают, реактор разбирается, сливается толуол, все части протираются насухо.

2.5. Получаемые данные

В результате проведения экспериментов [19] мы получали следующие данные, записанные в текстовый файл:

- 1) скорость вращения мешалки реактора, в об/мин. (рис. 2.11);
- 2) частота, подаваемая на двигатель от ЧРП, для поддержания скорости вращения мешалки, в Гц (рис. 2.12);
- 3) температура внутри реактора, в °С (рис. 2.13);

4) подаваемое напряжение на нагрев реактора, в В (рис. 2.14).

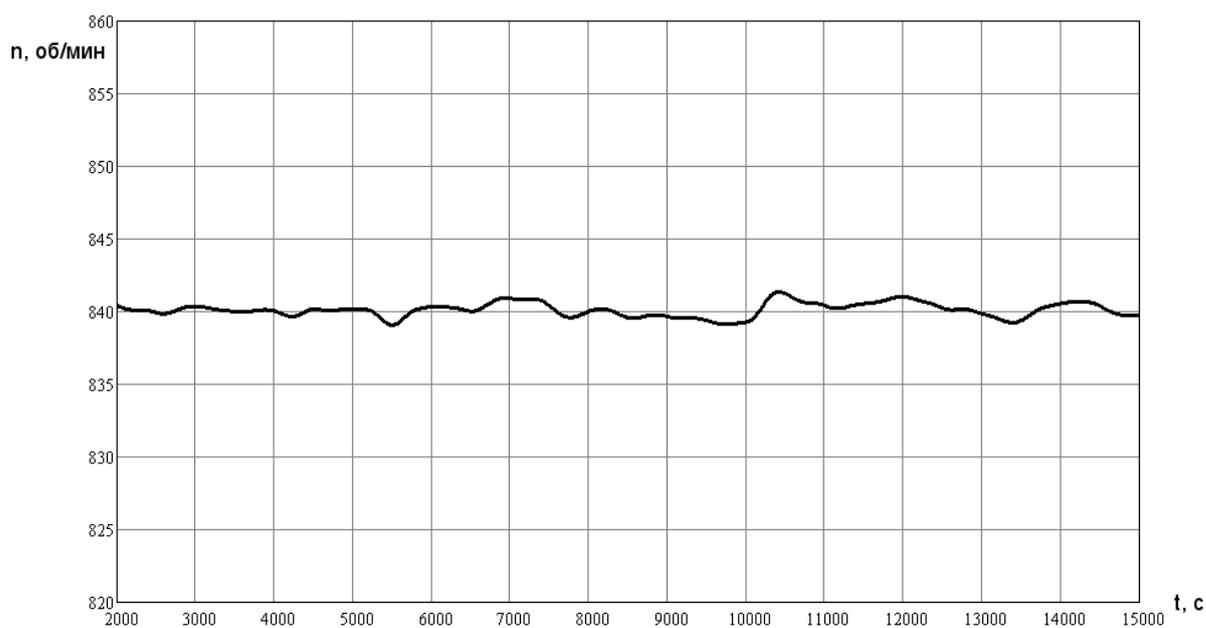


Рис. 2.11. – Скорость вращения мешалки реактора

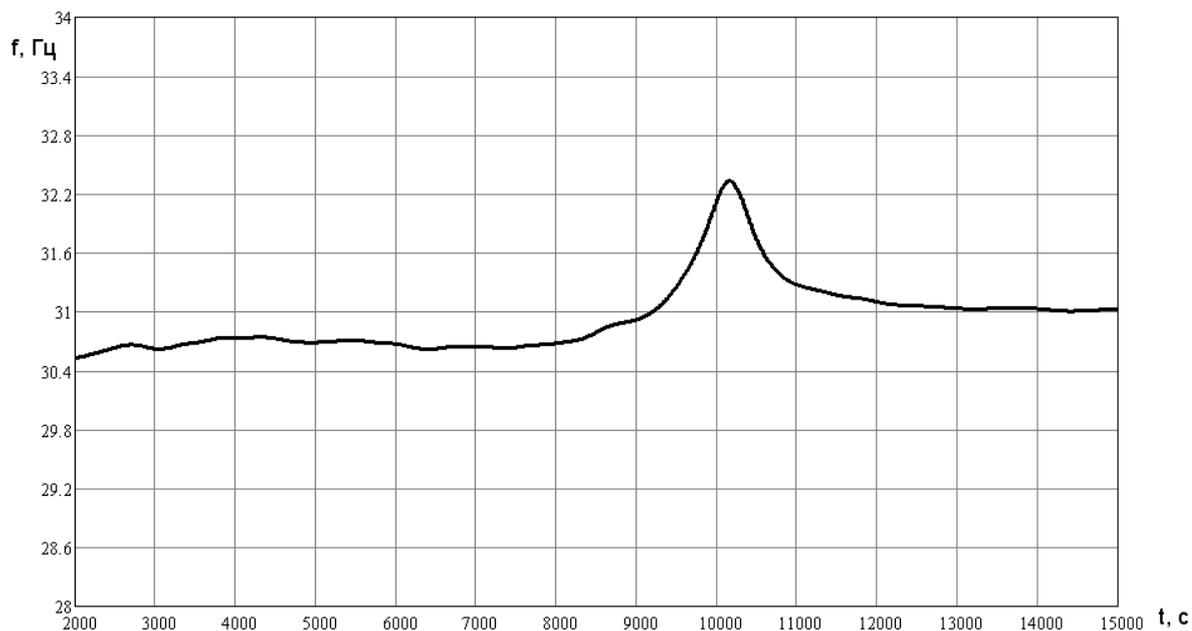


Рис. 2.12. – Частота, подаваемая на двигатель от ЧРП, для поддержания скорости вращения мешалки

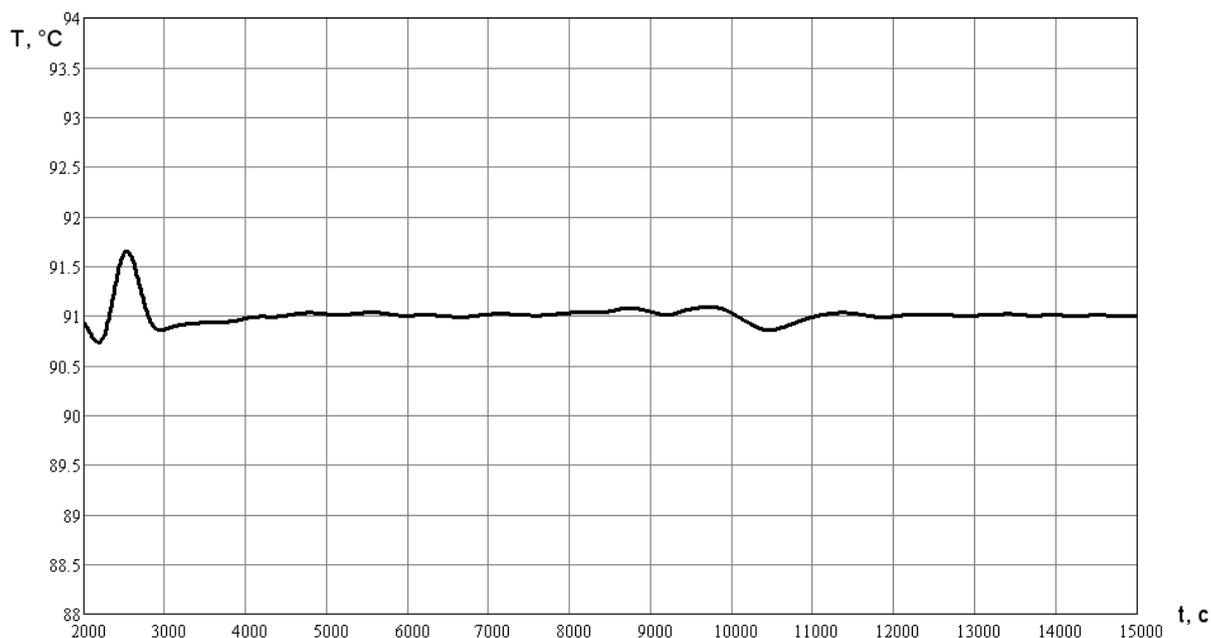


Рис. 2.13. – Температура внутри реактора

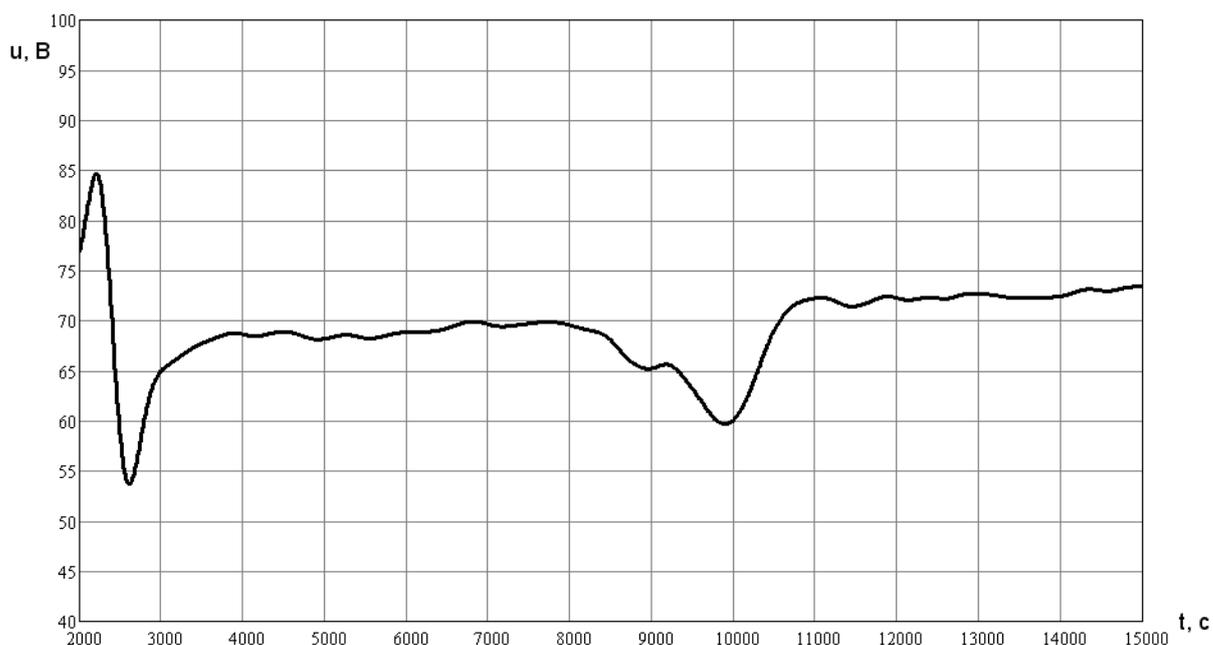


Рис. 2.14. – Подаваемое напряжение на нагрев реактора

Сначала были поставлены опыты на воспроизводимость для доказательства правомерности использования методики проводимых экспериментов и правильности работы системы управления процессом. На рисунке 2.15 представлены одна горизонтальная и две вертикальные оси: t –

время, в с; u – напряжение на обмотке реактора, справа, в В; f – управляющая частота, подаваемая с ЧРП на электропривод мешалки, в с^{-1} ; Обработанные кривые на рисунке 2.15 сдвинуты по вертикальным осям для наглядности.

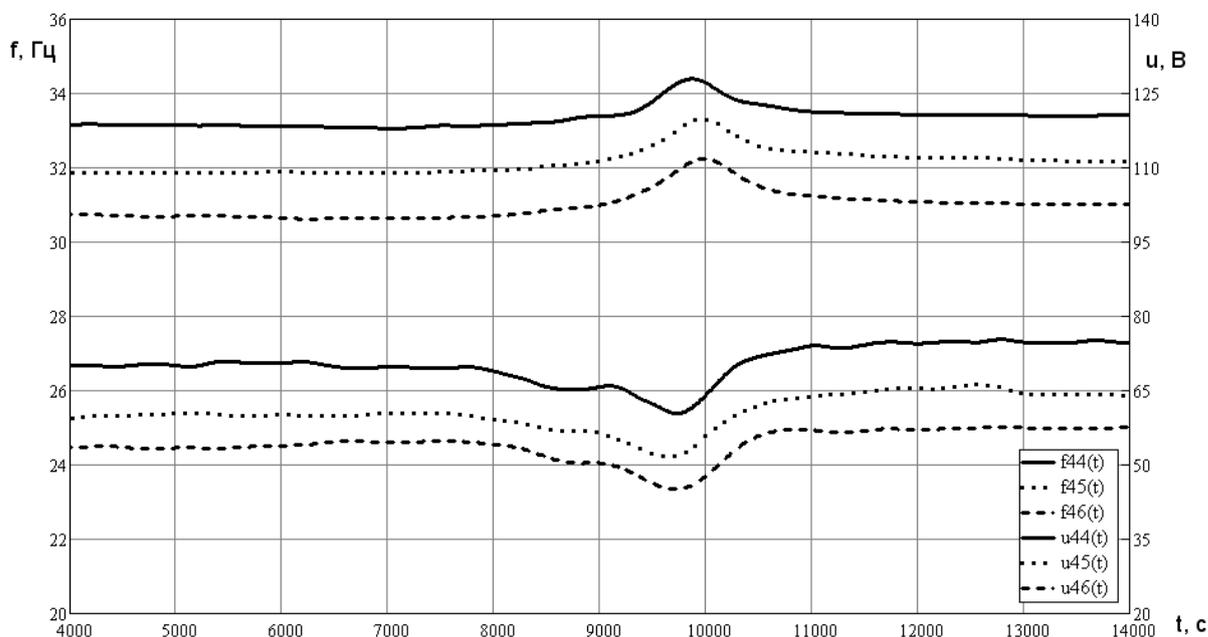


Рис. 2.15. – Кривые мер мощностей, подаваемых на перемешивание (верхние три кривые) и нагрев реакционной смеси (нижние три кривые)

Из рисунка 2.15 видно, что полученные кривые имеют хорошую сходимость, поэтому они являются достоверными. Далее необходимо было определиться с использованием полученных данных для исследования процесса полимеризации. Сначала была поставлена задача исследования динамики процесса суспензионной полимеризации стирола с выявлением его особенностей.

2.6. Результаты исследований динамики процесса суспензионной полимеризации стирола

Для исследования динамики процесса СПС [20] проведен ряд экспериментов с различными условиями загрузки компонентов: соотношение вода:мономер (В:М), стабилизатор:мономер (Ст:М), (в качестве

стабилизатора взят раствор поливинилового спирта (ПВС) 1%-ый), инициатор:мономер (Ин:М); при температурах в 80, 85, 90 и 95°C. Разница между опытами заключалась лишь в числе оборотов: положительный исход процесса (опыт с получением бисера) при 14 с-1 (840 об/мин), отрицательный (опыт со сворачиванием) – при 18 с-1 (1080 об/мин). Математическая модель процесса СПС учитывает соотношения загрузки, температуру и скорость вращения мешалки, тем самым позволяет просчитывать ход процесса при заданных условиях.

Результаты исследования динамики при определенных условиях представлены на рис. 2.16. Они иллюстрируют два возможных исхода процесса: образование полимерного бисера (кривые $1f$, $1u$) и образование в реакторе одной большой капли полимера, т.е. полного сворачивания дисперсии полимера в реакторе (кривые $2f$, $2u$). На данном рисунке представлены следующие оси: u – напряжение на обмотке реактора, в В; f – частота, подаваемая с ЧРП на электропривод мешалки, в с-1; t – время, в с.

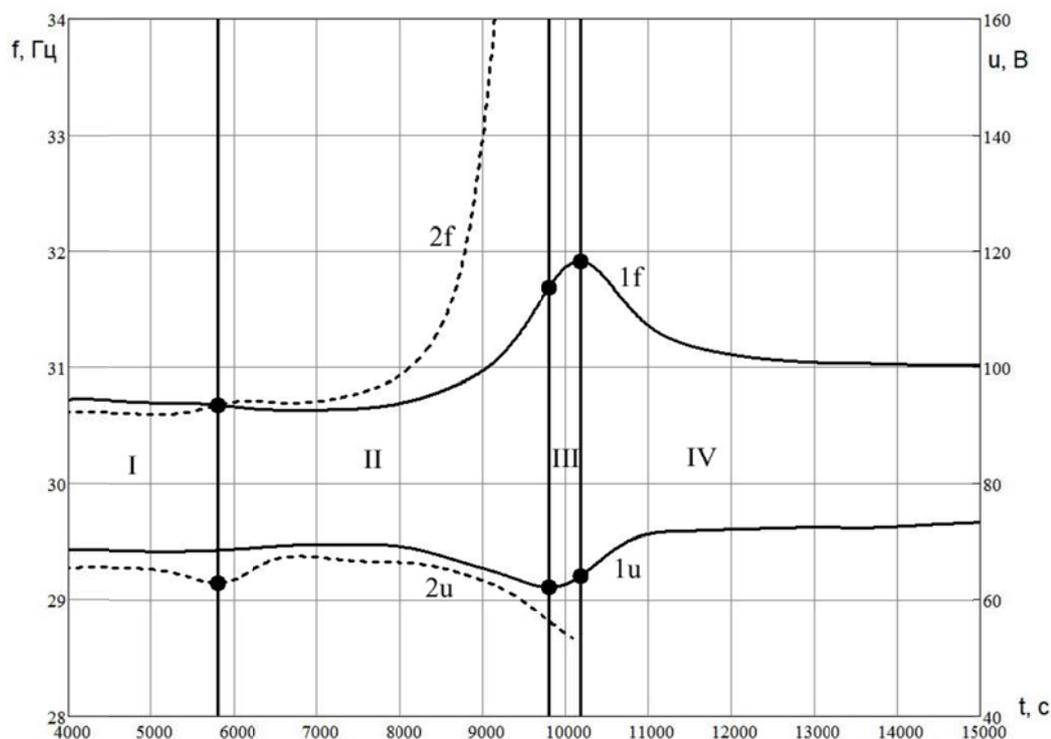


Рис. 2.16. – Кривые изменения управляющих переменных во времени при соотношениях В:М=0.955, Ст:М=0.136, Ин:М=0.0096 и температуре 90°C

Из рис. 2.16 следует ряд нетривиальных выводов. Во-первых, поддержание постоянными температуры и скорости вращения мешалки требует в разные периоды процесса разных значений величин u и f . В определенный период реакции обнаруживается увеличение потребления энергии на перемешивание (кривая $1f$) и уменьшение затрат на поддержание постоянной температуры (кривая $1u$).

Во-вторых, в опыте с полной коагуляцией (опыт 2) мощность, требуемая для поддержания постоянной скорости мешалки, вполне предсказуемо уходит в бесконечность. При этом кривая мощности нагрева антибатна ей. Это позволяет отнести период существенных изменений в затратах мощности на нагрев и перемешивание к строго определённого периода процесса; а именно, к его так называемой “липкой” стадии [1, 3]. Её физико-химическая суть заключается в том, что, начиная примерно с 60% превращения мономера в полимер [21], полимерно-мономерные частицы (ПМЧ) постепенно теряют способность к диспергированию (дроблению на более мелкие капли), но сохраняют (а, возможно, и увеличивают) способность к коалесценции (точнее: слипанию и слиянию [22]). Результатом этого является рост среднего диаметра ПМЧ, который, в зависимости от начальных условий, обуславливает два известных конечных результата: образование полимерного бисера с определённым распределением частиц по размерам (РЧР) при нормальном течении процесса, или полной коагуляции.

Наконец, в третьих, обращает на себя внимание сложная форма кривой затрат мощности на нагрев реакционной смеси, на которой четко прослеживается четыре участка. В самом начале реакции (участок I) потребление мощности на нагрев реакционной смеси почти не изменяется во времени. На участке II потребность в нагреве уменьшается с заметным ускорением во времени вплоть до достижения точки минимума, но одновременно отмечается рост потребляемой мощности на перемешивание смеси (кривая $1f$). Этот участок соответствует так называемой “липкой”

стадии процесса со сложной динамикой роста среднего диаметра ПМЧ и их вязкости. В нормальном процессе зависимость среднего диаметра ПМЧ от времени имеет характерный S-образный вид с перегибом в области «липкой» стадии [21, 23].

На участке III за короткое время, по сравнению с масштабом времени участков I и II, резко нарастает потребность в дополнительном нагреве. Одновременно растут и затраты энергии на перемешивание. Наконец, участок IV характеризуется падением потребляемой мощности, как на нагрев, так и на перемешивание с выходом на постоянные их значения по завершении реакции.

Наблюдаемые изменения управляющих параметров являются отражением изменений в свойствах реакционной системы, а точнее – в свойствах ПМЧ, изменяющихся по ходу процесса. Действительно, будучи первоначально просто каплями мономера, они в конце становятся твердыми частицами. Временная их эволюция сопровождается изменением их физического (релаксационного) состояния. Первоначально вязкий раствор полимера в мономере по мере накопления в нем полимера проходит через вязко текучее состояние растворов растущей концентрации в высокоэластическое, и, наконец, в твердое стеклообразное состояние [24]. Эти состояния отличаются характером реакции ПМЧ на прилагаемые к ним напряжения деформации, создаваемые перемешивающим устройством [24, 25]. До определенной степени превращения мономера в полимер ПМЧ легко деформируются и способны распадаться на более мелкие капли (диспергироваться). Однако при некоторой определенной концентрации полимера в ПМЧ при температуре синтеза, которая поддерживается постоянной, достигается состояние высокой эластичности, при котором распад на более мелкие капли затрудняется. При этом, по-видимому, достигается концентрация, при которой температура в реакторе сравнивается с температурой текучести ПМЧ T_T . В этот период реакции, подводимые к ПМЧ напряжения деформации приводят к обратимому изменению

конформации макромолекул, легко релаксирующих при снятии нагрузки. Подведенная энергия при этом рассеивается (диссипируется) в виде тепла. Степень превращения мономера продолжает нарастать и при определенной ее величине происходит еще одно изменение их физического состояния: температура синтеза сравнивается с температурой стеклования T_c . ПМЧ становятся твердыми в том смысле, что подводимые к ним напряжения (сдвига, растяжения) приводят лишь к очень малым деформациям, характерным для твердых тел. Соответственно резко уменьшается и роль диссипативных процессов.

Такая схема изменений физических состояний ПМЧ полностью соответствует полученным нами кривым рисунка 2.16. Первый участок кривых является отражением стадии близкого к равновесному процесса коалесценции-редиспергирования мало вязких капель. Однако с ростом степени превращения во времени их вязкость нарастает, что и отражается в росте в этот период потребляемой мощности на перемешивание. Эта мощность уходит на дробление капель.

Второй участок является самым сложным. Из рисунка 2.16 видно, что в это время одновременно нарастает потребляемая мощность на перемешивание и нелинейно с ней падает мощность на нагрев. Это приводит к важному для понимания закономерностей суспензионной полимеризации выводу: на этом участке (т.е., в период «липкой» стадии процесса) в реакторе появляется дополнительный тепловой источник, который и обуславливает снижение потребности в нагреве стенки реактора за счет подачи напряжения на электронагреватель. Физическая природа такого источника ясна: дополнительное количество тепла появляется в результате диссипации механической энергии перемешивания на неньютоновских ПМЧ.

Известно [26], что энергия диссипации в жидкостях прямо пропорциональна их вязкости. Для несжимаемых жидкостей:

$$\dot{E}_{кин} = -\frac{\eta}{2} \int_V \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right)^2 dV \quad (2.3)$$

где η – т.н. первая вязкость, выражение в скобках состоит из составляющих тензора напряжений, а интегрирование производится по всему объему жидкости.

Это выражение с помощью анализа размерностей легко приводится к виду:

$$\dot{E}_{кин} = -\frac{\eta}{2} \dot{V} f \quad (2.4)$$

или

$$\dot{E}_{кин} = -\frac{\eta}{2} V \dot{f}, \quad (2.5)$$

где V – объем реакционной смеси, f – управляющая частота, подаваемая на привод мешалки, а верхней точкой обозначены производные по времени.

Таким образом, тепловой поток диссипации механической энергии прямо связывается с вязкостью смеси и управляющей частотой, обуславливающей постоянство скорости вращения мешалки. Стоящее в правой части этого уравнения произведение вязкости на частоту определяет и наблюдаемую близкую к гиперболической зависимость между этими параметрами в III стадии процесса (рис. 2.16).

Следует отметить, что в этом выражении фигурирует вязкость реакционной смеси, состоящей из водной фазы и ПМЧ – раствора полимера в своем мономере переменного во времени состава и свойств. По-видимому, диссипацию энергии в водной фазе можно считать постоянной во времени – скорость вращения мешалки и температура поддерживаются постоянными. Тогда вязкость реакционной смеси будет определяться вязкостью ПМЧ.

Действительно, для дисперсий жидкость-жидкость Верещагиной [27] предложена формула, учитывающая колебания капель при сдвиговых колебаниях среды, создаваемых у нас лопастями вращающейся мешалки:

$$\frac{\eta^*}{\eta_2} = 1 + \frac{5}{2} \varphi \left[\frac{\eta_1 + \eta_2 / 5}{\eta_1 + \eta_2} + \frac{a \eta_1}{3(\delta_1 \eta_2 + \delta_2 \eta_1)} \right], \quad (2.6)$$

где: η^* - относительная эффективная вязкость суспензии – при условии $\delta_{1,2} \ll a$, т.е. предполагается, что толщина пограничного слоя с обеих сторон поверхности раздела фаз значительно меньше радиуса капли, $\eta_{1,2}$ – вязкости дисперсной и сплошной фаз, соответственно, $\delta_{1,2}$ – толщины соответствующих пограничных слоев фаз, a – радиус капли, φ – объемная доля дисперсной фазы.

Имеющиеся в литературе [8] оценки (и наши наблюдения – см. ниже) свидетельствуют о том, что в самый важный период процесса - вход в липкую стадию - раствор полимера в мономере находится в состоянии близком к температуре текучести. При этом вязкость возрастает до величин порядка 10^6 Па·с (вязкость полимера оценивается в 10^{12} Па·с [25, 28]). Поэтому представляется вполне приемлемым предположение $\eta_1 \gg \eta_2$. Тогда уравнение (2.6) переходит в известную формулу Эйнштейна для суспензии твердых частиц:

$$\frac{\eta^*}{\eta_2} = 1 + \frac{5}{2} \varphi \left(1 + \frac{a}{3\delta_2} \right) \quad (2.7)$$

Отсюда следует, что в собственно «липкой» стадии процесса эффективная вязкость реакционной смеси является функцией концентрации полимера в ПМЧ φ и их диаметра $d=2a$, который в этот период интенсивно увеличивается. Все это и обуславливает наблюдаемое падение потребности в нагреве реакционной смеси при одновременном увеличении затрат энергии на ее перемешивание.

В области минимума затрат мощности на нагрев большая часть ПМЧ уже находится в состоянии переходном к стеклообразному, и выделение тепла диссипации резко уменьшается. Система регулирования, в которой задана постоянная температура смеси, на участке III кривой 1и реагирует

повышением напряжения на нагревателе реактора. Это свидетельствует об интенсивно протекающем процессе стеклования ПМЧ, хотя полнота его, по видимому, не достигается. Об этом свидетельствует некоторый рост потребления энергии на перемешивание (кривая 1f) вплоть до ее максимума. После этой точки реакционная смесь представляет собою взвесь «полутвердых» ПМЧ, в которых продолжает нарастать концентрация полимера и идет их затвердевание (стеклование). Этот процесс протекает без теплового эффекта. В соответствии с этим мы наблюдаем увеличение потребления энергии на нагрев - вследствие постепенного уменьшения роли процесса диссипации. Мощность же, требуемая на перемешивание суспензии твердых частиц, постепенно уменьшается (кривая 1f) из-за уменьшения затрат энергии на перемешивание твердеющих ПМЧ.

Таким образом, наблюдаемые экспериментально изменения управляющих величин позволяют понять физико-химическую природу процессов, протекающих в ходе превращения мономера в полимер. А это является необходимым условием сознательного управления самим процессом суспензионной полимеризации.

Кривая 2 на рис. 2.16 (опыт с полной коагуляцией) демонстрирует сильный рост потребляемой мощности на перемешивание реакционной смеси при относительно небольшом уменьшении мощности нагрева. Характерные для нормального опыта изменения (кривая 1) отсутствуют. Наши наблюдения показали, что во всех опытах с коагуляцией полимер явно находился в вязко текучем состоянии, несмотря на то, что остановка и разборка реактора требовала 10÷15 мин времени. Отсюда следует, что конечное состояние полимера при образовании полимерного блока в лучшем случае является промежуточным между вязко текучим и высокоэластическим. Это приводит к выводу о том, что конечный результат процесса определяется конкуренцией между скоростями процессов слипания ПМЧ и достижения температуры стеклования. Существенно, что эти два процесса имеют различную физическую природу. Скорость «затвердевания»

ПМЧ полностью определяется скоростью нарастания в них концентрации полимера, и, следовательно, скоростью химической реакции. В отличие от этого, скорость коагуляции зависит от частоты столкновений ПМЧ, пропорциональной квадрату концентрации ПМЧ в реакционной смеси (определяемой соотношением вода:мономер), скорости движения ПМЧ в дисперсионной среде и присутствия в смеси веществ, затрудняющих слипание (стабилизаторов). Опыты при одинаковой постоянной температуре, но с различными (также постоянными) скоростями вращения мешалки показали, простым увеличением последних можно вывести систему из устойчивого состояния и выйти в область полной коагуляции суспензии. Такое явление мы наблюдали неоднократно. Например, простое увеличение числа оборотов мешалки с 14 до 18 с⁻¹ (с 840 до 1080 об/мин) в устойчиво воспроизводимом опыте привело к полной коагуляции полимера в реакторе.

Таким образом, установленное ранее чисто формально [29] отрицательное влияние увеличения числа оборотов мешалки на величину порога коагуляции системы (критическое соотношение мономер – водная фаза) также получает объяснение.

2.7. Использование результатов исследования и построение математической модели процесса полимеризации в реакторе периодического действия с мешалкой

Для построения математической модели процесса полимеризации в реакторе периодического действия с мешалкой в качестве значений исследования были использованы управляющие величины, а именно значения показателя мощности, затрачиваемые двигателем мешалки на перемешивание среды f (рис. 2.12) и значения показателя мощности нагрева реакционной смеси u (рис. 2.14).

Количественно определить значения показателя мощности, затрачиваемые на перемешивание определить не удалось, так как управляющий показатель (частота f) не может быть использован без значений

т.н. первой вязкости, уравнение (2.3). Количественно определить значения показателя мощности нагрева реакционной смеси можно по формуле мощности для ТЭНов: $P=U^2/R$.

Итак, непосредственно использовать в модели можно только значения показателя мощности нагрева, а показатель мощности на перемешивание можно использовать только качественно. Для этого необходимо провести ряд экспериментов подтверждающих правомерность выводов п. 2.6.

2.8. Результаты экспериментов по предотвращению сворачивания дисперсии в полимерный блок

Полученные нами данные по изменению управляющих параметров в ходе синтеза [30] предоставляет возможность такого управления процессом, которое позволит предотвращать сворачивание дисперсии в полимерный блок.

Для проверки этого вывода были поставлены несколько серий опытов, в которых проверялась возможность предотвращения коагуляции суспензии. Из изложенного выше следует, что такое корректирующее воздействие должно быть произведено до момента наступления «липкой» стадии. Действительно, в одной из работ [31] было установлено, что после входа системы в «липкую» стадию никакие воздействия не способны предотвратить сворачивание дисперсии.

Возможности вводить корректирующее воздействие имеются. Например, можно изменять соотношение мономер - вода вводом дополнительного количества воды, соотношение мономер - стабилизатор – добавлением раствора стабилизатора, можно уменьшать число оборотов мешалки, и даже вводить дополнительное количество инициатора. Физически все эти воздействия должны приводить либо к уменьшению скорости коагуляции, либо к увеличению скорости «твердения» ПМЧ.

Нами были проверены возможности применения трех таких воздействий:

а) изменение соотношения мономер – стабилизатор за счет ввода дополнительного количества стабилизатора,

б) изменение числа оборотов мешалки,

в) ввод дополнительного количества инициатора.

Общая методика была следующей. Выбирался опыт, в котором устойчиво наблюдалось образование полимерного бисера, затем путем изменения начальных условий этого опыта определяли сочетание параметров, при которых дисперсия сворачивалась, это был второй опыт методики. В третьем, показательном, опыте, в условиях коагуляции, в определенный момент времени вводилось корректирующее воздействие. Результаты таких опытов представлены на рис. 2.17 – 2.19, на которых вертикальной пунктирной линией и числом, равным количеству секунд, указан момент корректирующего воздействия. На всех приведённых графиках использовано одинаковые обозначения кривых: f – это частота, подаваемая на двигатель, с целью придания скорости вращения мешалки реактора; u – напряжение, подаваемое к ТЭНам реактора, с целью его нагрева. Индекс 1 в обозначениях кривых $1f$ и $1u$ указывает на опыты, в результате которых произошла полная коагуляция полимера, а индекс 2 в обозначениях кривых $2f$ и $2u$ – опыты, в результате которых произошло успешное предотвращение полной коагуляции полимера.

На рис. 2.17 представлено предотвращение сворачивания дисперсии путем ввода дополнительного количества стабилизатора – ПВС. Условия: Мономер–Вода 1.48, Стабилизатор–Мономер 0.137, Инициатор–Мономер 0.01, температура 91°C, скорость перемешивания 14 с⁻¹ (840 об/мин). Добавка 9 мл 1% раствора ПВС в воде осуществлена на 8200 секунде от начала опыта.

На рис. 2.18 представлено предотвращение сворачивания дисперсии путем уменьшения скорости вращения мешалки. Условия: Мономер–Вода 1.05, Стабилизатор–Мономер 0.118, Инициатор–Мономер 0.009, температура 91°C, скорость перемешивания 18 с⁻¹ (1080 об/мин). Снижение скорости

вращения мешалки осуществлялось до 14 с^{-1} (840 об/мин). Момент начала изменения равен 6800 секунд от начала опыта.

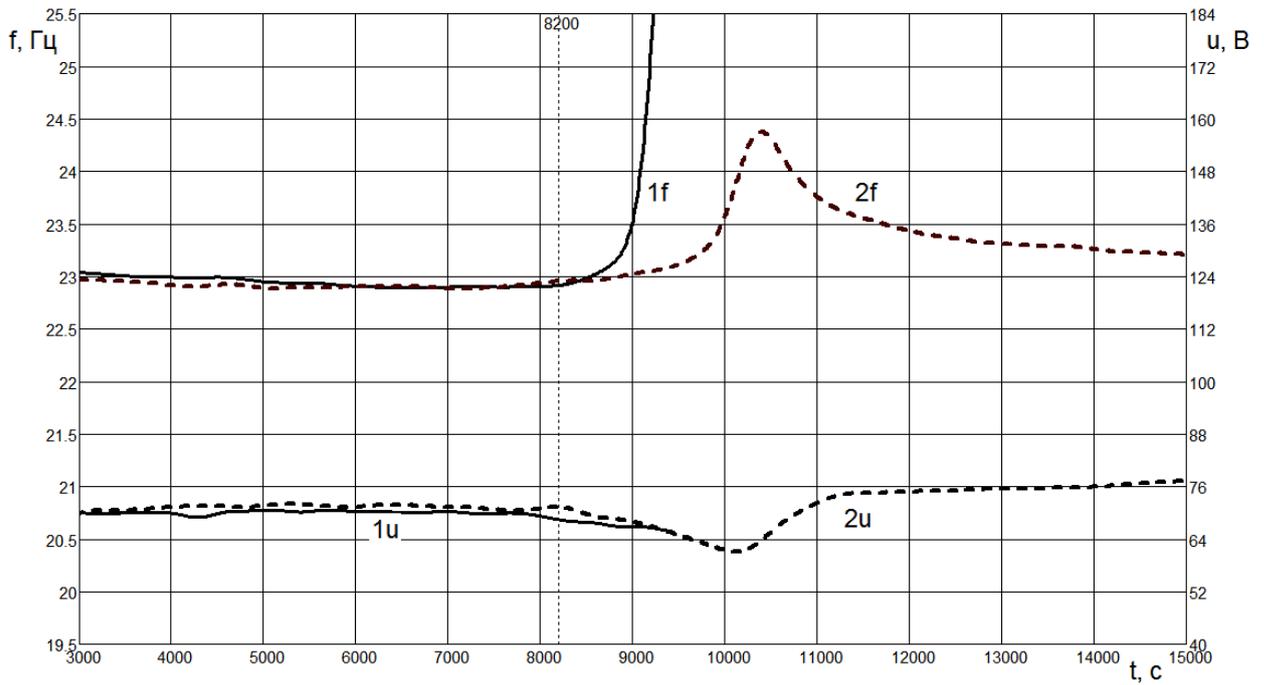


Рис. 2.17. – Предотвращение коагуляции за счет ввода дополнительного количества стабилизатора

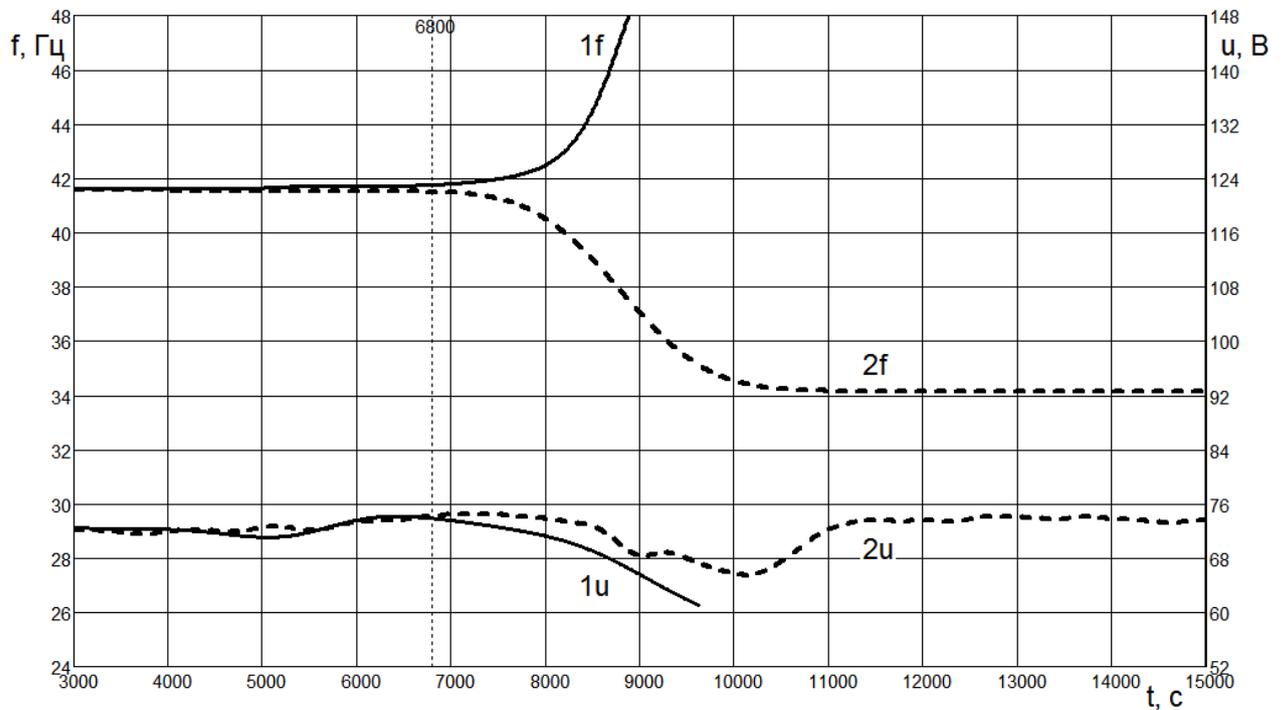


Рис. 2.18. – Предотвращение коагуляции за счёт уменьшения скорости вращения мешалки

На рис. 2.19 представлено предотвращение сворачивания дисперсии путем ввода дополнительного количества инициатора. Условия: Мономер–Вода 1.36, Стабилизатор–Мономер 0.137, Инициатор–Мономер 0.096, температура 91°C, скорость перемешивания 14 с^{-1} (840 об/мин). Добавка 0.6 г перекиси бензоила, растворенной в 5 мл стирола осуществлена на 6400 секунде от начала опыта.

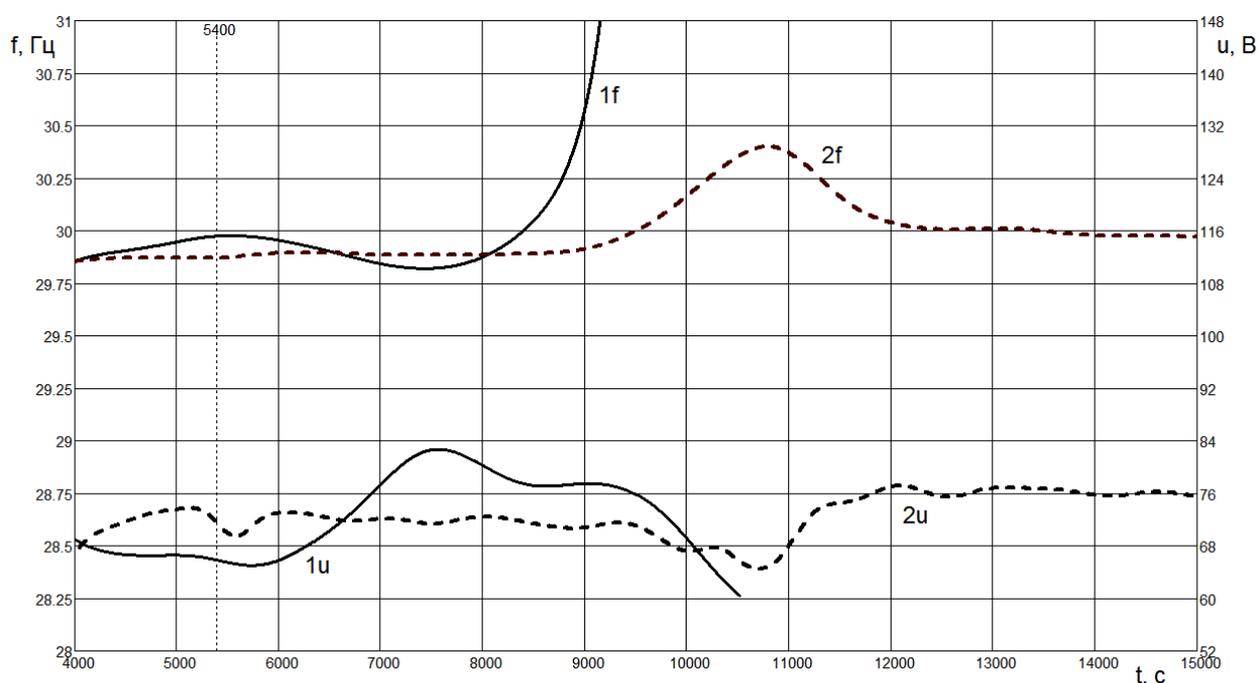


Рис. 2.19. – Предотвращение коагуляции за счёт ввода дополнительного количества инициатора

Действительно, как следует из рис. 2.17 – 2.19, путем корректирующего воздействия на ход процесса удастся предотвратить образование в реакторе полимерного блока. Следует отметить, что качество полимерного бисера при этом несколько ухудшается: увеличивается средний диаметр и количество бисера неправильной формы. Наблюдается также не существенное увеличение налипания на стенки реактора и мешалку.

Организация корректирующего воздействия при наличии современной системы автоматического регулирования не представляет сложности. Для этого только надо определить динамическую переменную или связь между ними, которая будет определять необходимость такого воздействия. В нашей системе имеется две динамические переменные: управляющая частота на двигателе мешалки и напряжение на обмотке электронагрева реактора, зависимость между которыми может предупредить об опасности сворачивания суспензии. На рис. 2.16 уже была показана зависимость между управляющей частотой и напряжением на нагреве реактора для нормального опыта и опыта со сворачиванием дисперсии. Видно, что две кривые резко отличаются друг от друга, что может быть использовано в системе автоматического регулирования.

Выводы по главе 2

С помощью системы автоматического управления процессом СПС опытным путём были обнаружены некоторые новые закономерности. В частности, удалось получить данные об изменениях вязкости полимерно-мономерных частиц и вязкости всей среды в целом по ходу процесса – величины, которые существенно влияют на процесс. Отслеживание вязкостных характеристик позволяет предсказывать сворачивание полимерно-мономерных частиц в монолитный блок, а также определять и рассчитывать величину и время ввода регулирующего воздействия.

Таким образом, можно констатировать, что анализ сложного нелинейного динамического процесса суспензионной полимеризации стирола [32], на уровне «реактора с системой его управления», в общем, оказалась успешной. Введение в рассмотрение не только регулируемых, но

также и управляющих параметров позволило получить новые данные по внутренней динамике процесса:

1. экспериментально обнаружено явление диссипации механической энергии перемешивания в тепловую;
2. изменения физического состояния ПМЧ – переходы вязкой текучести в высокую эластичность и последней в стеклообразное состояние;
3. экспериментально установлена природа неустойчивости процесса: конкуренция процессов слипания ПМЧ и их «затвердевания», первый из которых контролируется кинетикой реакции полимеризации, а второй – степенью турбулизации реакционной смеси.

Таким образом, использование динамических характеристик процесса СПС позволит синтезировать новые системы управления с учетом всех выявленных показателей. Для разработки таких систем первоначально необходимо написать математической модели процесса полимеризации стирола с учетом экспериментальных данных и полученных на их основании выводов.

Глава 3. Разработка математической модели реактора синтеза полистирола

3.1. Основные предпосылки построения математической модели

Процесс получения полистирола представляет собою сложное сочетание химических и сопровождающих их физических явлений, находящихся во взаимной связи и зависимости друг от друга [95-102]. К ним относится и суспензионная полимеризация, в ходе которой вязкость капель возрастает в миллион раз, изменяется их физическое состояние от жидкости к твердому телу, существенно изменяется тепловая и гидродинамическая обстановка в реакторе. Более того, в этом процессе имеет место динамическая неустойчивость, что иногда приводит к образованию в реакторе одной большой капли твердого полимера. Поведение такого рода систем описывается с помощью макроскопической (диффузионной) кинетики [33-35].

Основными предпосылками построения математической модели являются:

1) существующие модели, как правило, основываются на тепловом балансе реактора и не учитывают кинетику процесса СПС (протекания химической реакции) [36];

2) необходимость моделирования процесса параллельно его работе для непрерывного контроля режима работы системы, с целью предотвращения дестабилизации системы управления.

3.2. Кинетическая модель процесса полимеризации стирола

Кинетическая модель [34, 39, 40] представляет собой систему дифференциальных уравнений (3.1), которые описывают конверсию мономера (x_m) и инициатора (x_I), полученные на основании кинетической схемы (1.1-1.3):

$$\begin{cases} \frac{dx_m}{dt} = k_{eff} \cdot (1 - x_m) \cdot \sqrt{\frac{I_0 \cdot (1 - x_I)}{(1 + \varepsilon \cdot x_m) \cdot F(x_m)}} \\ \frac{dx_I}{dt} = k_d \cdot (1 - x_I) \end{cases} \quad (3.1)$$

где $x_I = \frac{I_0 - I}{I_0}$ – конверсия стирола; $I_0 = \frac{M_{inic}}{M_{0inic} \cdot V_{st}^0}$ – начальная концентрация инициатора; I – текущая концентрация инициатора; M_{0inic} – молярная масса инициатора ($M_{0inic} = 0.104 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$); M_{inic} – масса загружаемого инициатора, кг; V_{st}^0 – начальный объем загружаемого стирола, м³; k_{eff} – эффективная константа скорости реакции $k_{eff} = k_p \sqrt{\frac{2k_d \cdot f}{k_{t0}}}$; f – фактор эффективности инициатора ($f = 0.6$); $F(x_m)$ – функция, учитывающая поправку к константе скорости обрыва цепи $k_t = k_{t0} \cdot F(x_m)$ на гель эффект:

$$F(x_m) = \exp\left(-2\left(bs \cdot \varphi(x_m) + cs \cdot \varphi(x_m)^2 + ds \cdot \varphi(x_m)^3\right)\right); \quad (3.2)$$

bs, cs, ds – коэффициенты функции $F(x_m)$, равные:

$$bs = 2.57 - 0.0055T \quad cs = 9.56 - 0.00176T \quad ds = -3.03 - 0.00785T;$$

$\varphi(x_m)$ – объемная доля полимера в смеси в виде функции от степени превращения мономера: $\varphi(x_m) = \frac{(\varepsilon + 1)x_m}{1 + \varepsilon \cdot x_m}$;

ε – коэффициент изменения объема в ходе реакции полимеризации:

$$\varepsilon = \frac{\rho_{st}}{\rho_{ps}} - 1;$$

ρ_{st} – плотность стирола, в зависимости от температуры процесса:

$$\rho_{st} = 924 - 0.918(T - 273); \quad (3.3)$$

ρ_{ps} – плотность полистирола, в зависимости от температуры процесса:

$$\rho_{ps} = 1084.8 - 0.685(T - 273); \quad (3.4)$$

T – температура процесса.

Принятые константы скоростей реакций равны:

$$k_p = 1.89 \cdot 10^9 \exp\left(\frac{-43580}{8.314T}\right) \quad k_d = 1.4 \cdot 10^{14} \exp\left(\frac{-125700}{8.314T}\right) \quad k_{t0} = 6.52 \cdot 10^{13} \exp\left(\frac{-37170}{8.314T}\right)$$

С помощью кинетической модели (3.1) при четырёх различных температурах были получены кривые конверсии мономера от времени (рис. 3.1).

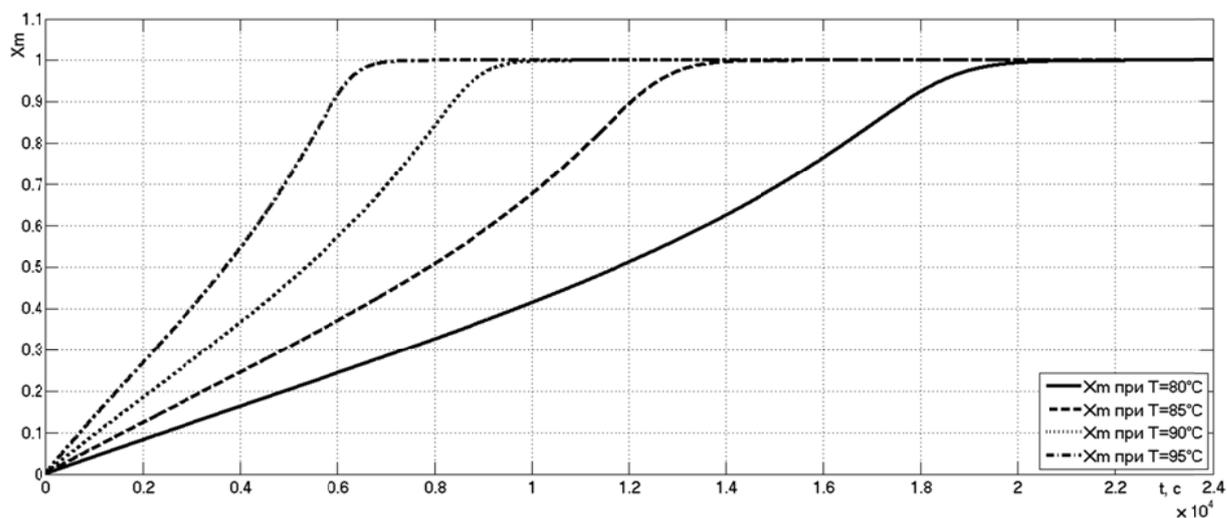


Рис. 3.1. Зависимость конверсии полистирола (X_m) от времени (t) при температурах 80, 85, 90 и 95 °C

Из рис. 3.1 видно, что характер кривых имеет явно не линейный вид, поэтому любой из параметров системы, который зависит от конверсии по времени, будет меняться не линейно, также рисунок показывает, что температура существенно влияет на время начала и окончания процесса полимеризации, чем выше температура, тем быстрее заканчивается процесс.

3.3. Тепловой баланс реактора

Влияние температурного режима на полимеризационные процессы [37] является важным фактором, определяющим их количественные характеристики и качество продукта. В общем случае изменения температуры влияют на такие основные свойства полимера, как средняя молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение (ММР).

Термические эффекты можно разделить на две большие категории в зависимости от характера изменения температуры. Если температура

реакционной массы в полной мере остается контролируемой как по объему реактора, так и во времени, то ее следует рассматривать как один из параметров процесса. В частном случае можно говорить об идеализированном распределении температуры – пространственно однородной температуре, изменение которой во времени описывается заданным законом $T(t)$. Простейший закон – это изотерма ($T(t)=const$). Это может быть также оптимальный температурный режим $T(t)$, задаваемый таким образом, чтобы максимизировать целевую функцию, например степень конверсии или некоторое свойство получаемого продукта.

Совершенно по-иному складывается ситуация, когда контроль температуры оказывается невозможным. Развивающаяся температура оказывается функцией протекания реакции, определяемой внутренним ходом реакции и описываемой основными законами сохранения – балансовыми соотношениями для массы, энергии и импульса. Единственным параметром в этом случае остается исходная температура загружаемого материала T_0 . В таком реакторе неоднородность температуры проявляется и в пространстве, и во времени. В системе часто возникают ”горячие точки”.

Отметим, что теплообмен в полимеризационном аппарате затруднен, так как вязкость реагирующих сред является переменной величиной в ходе полимеризации и по мере накопления продуктов реакции достигает высоких значений (до 10^4 Па×с), вследствие чего коэффициент теплопередачи меняется в ходе процесса.

При применении аппаратов с мешалками надо учитывать, что увеличение оборотов мешалок при значительной вязкости реакционных сред приводит как к значительному росту мощности, потребляемой мешалкой, так и к опасности локального перегрева самой реакционной массы за счет трения слоев вязкой среды, что снижает качество получаемого продукта. Кроме всего, реакционные среды в процессах полимеризации характеризуются низкими значениями коэффициента теплопроводности, что также сказывается на эффективности теплообмена [104, 105].

Процессы переноса тепла и вещества при превращении мономера в полимер многостадийны: растворение мономера, транспорт мономера к активным центрам, обратный транспорт полимера в раствор или рост твердой частицы полимера, локальное и объемное выделение теплоты и отвод ее из системы. При этом могут проявляться различные особенности полимеризации при глубоких степенях превращения: гель-эффект (уменьшение скорости обрыва цепи из-за увеличения вязкости), общие затруднения отвода теплоты из-за высокой вязкости; налипание полимера на стенки аппарата и т.д.

Тепловые явления, сопровождающие процесс гетерогенной полимеризации, согласно многоуровневой иерархической структуре физико-химических явлений, состоят из теплопереноса в полимерной частице и на ее границе с мономерной фазой, теплообмена внутри включения, на границе раздела фаз и между элементарными объемами при их движении, теплообмена в локальной области реакционного объема, теплообмена с поверхностями стенок аппарата, через вал мешалки, через дополнительные поверхности, потерями тепла в окружающую среду. При изучении тепловых эффектов важным является динамика измерения тепловых потоков в реакционном объеме.

Процесс суспензионной полимеризации стирола (СПС) исследовался в условиях автоматически поддерживаемых постоянными температуры в реакторе и скорости вращения мешалки.

Тепловой баланс реактора имеет следующий вид:

$$q = q_{nagr} + q_{hr} - q_{pot} , \quad (3.5)$$

где q – тепловой поток накопившегося тепла в течение процесса, Вт:

$$q = \rho \cdot V \cdot C_p \frac{dT}{dt} ; \quad (3.6)$$

T – температура реакционной среды, К; V – объем реакционной среды, м³:

$$V = V_{pmh} + V_{voda} , \quad (3.7)$$

$V_{pmh}(t)$ – объем полимерно–мономерных частиц (ПМЧ):

$$\begin{aligned} V_{pmh} &= V_{st} + V_{ps} \\ V_{pmh} &= V_{st}^0(1 + \varepsilon \cdot x_m) \end{aligned} \quad (3.8)$$

$V_{st}(t)$ – текущий объем стирола, м^3 :

$$V_{st} = V_{st}^0(1 - x_m); \quad (3.9)$$

V_{st}^0 – начальный объем стирола, м^3 ; V_{ps} – текущий объем полистирола, м^3 :

$$\begin{aligned} V_{ps} &= V_{pmh} - V_{st} \\ V_{ps} &= V_{st}^0 \cdot x_m(\varepsilon + 1) \end{aligned} \quad (3.10)$$

V_{voda} – объем воды (принимается постоянным), м^3 .

Изменение объемов стирола (3.9), полистирола (3.10) и ПМЧ (3.8) смоделированных в течении всего процесса, при постоянной температуре 90°C представлено на рис. 3.2.

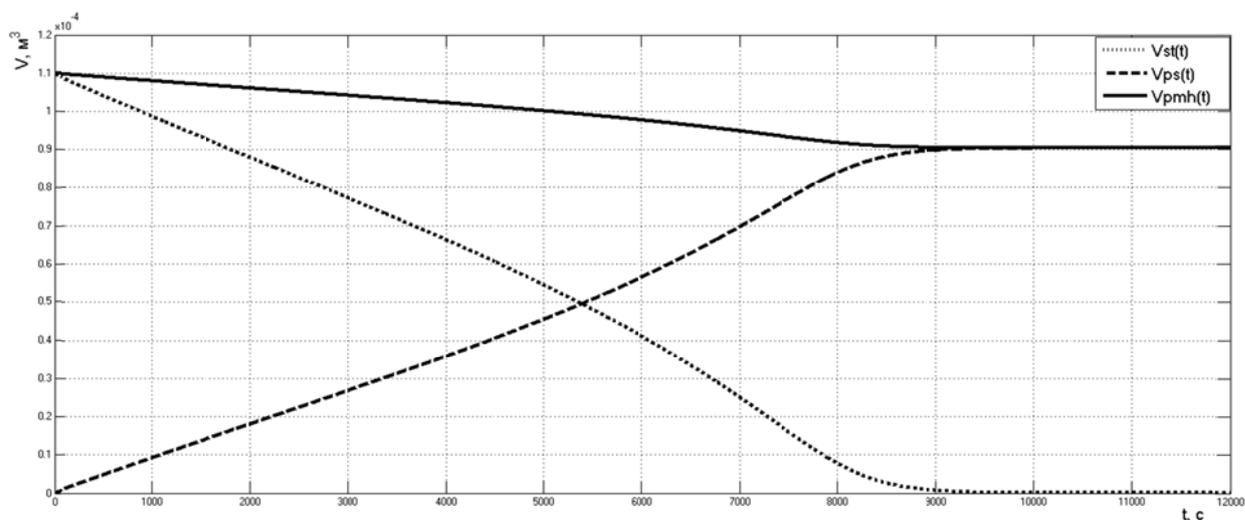


Рис. 3.2. Зависимость объемов стирола (V_{st}), полистирола (V_{ps}) и ПМЧ (V_{PMH}) от времени (t)

В результате преобразований объем реакционной среды (3.7) примет вид:

$$\begin{aligned} V &= V_{st} + V_{ps} + V_{voda} \\ V &= V_{st}^0(1 + \varepsilon \cdot x_m) + V_{voda} \end{aligned} \quad (3.11)$$

ρ – плотность реакционной среды, кг/м³:

$$\rho = \frac{\rho_{st} \cdot V_{st} + \rho_{ps} \cdot V_{ps} + \rho_{voda} \cdot V_{voda}}{V}, \quad (3.12)$$

ρ_{st} , ρ_{ps} – плотности стирола (3.3) и полистирола (3.4) соответственно, кг/м³ ρ_{voda} – плотность воды, кг/м³:

$$\rho_{voda} = \frac{995.7}{0.984 + 0.000483(T - 273)};$$

Плотность реакционной среды (3.11) примет вид:

$$\rho = \frac{V_{st}^0 (\rho_{st} (1 - x_m) + \rho_{ps} \cdot x_m (1 + \varepsilon)) + \rho_{voda} \cdot V_{voda}}{V_{st}^0 (1 - \varepsilon \cdot x_m) + V_{voda}}. \quad (3.13)$$

Изменение плотности реакционной среды (3.13) смоделированное в течении всего процесса, при постоянной температуре 90°C представлена на рис. 3.3.

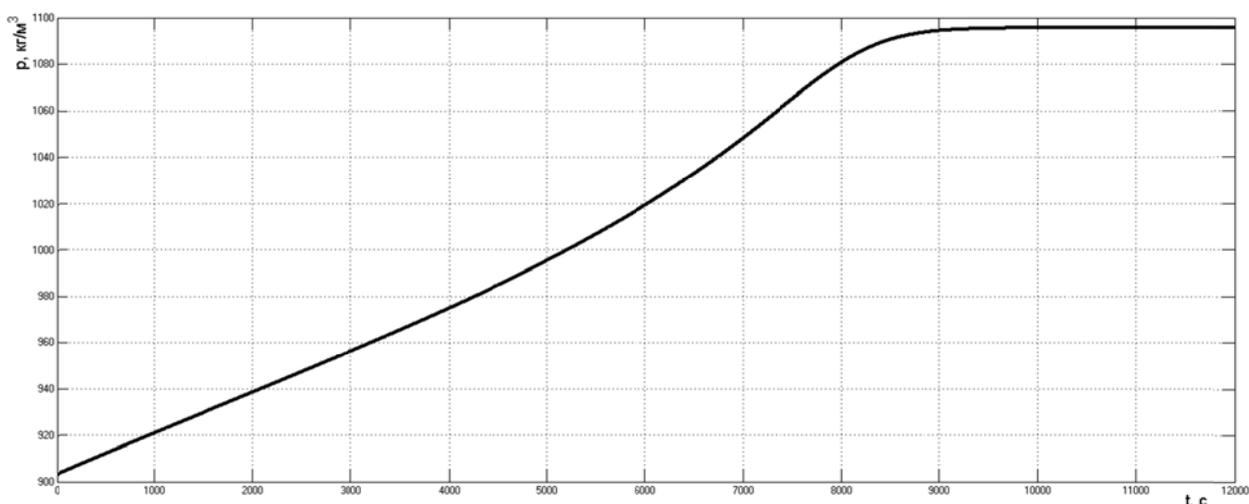


Рис. 3.3. Зависимость плотности реакционной среды (ρ) от времени (t)

C_p – теплоёмкость реакционной смеси, Дж/(кг·К):

$$C_p = \frac{C_{p_{st}} \cdot M_{st} + C_{p_{ps}} \cdot M_{ps} + C_{p_{voda}} \cdot M_{voda}}{M_{st} + M_{ps} + M_{voda}}, \quad (3.14)$$

$C_{p_{st}}$, $C_{p_{ps}}$, $C_{p_{voda}}$ – теплоёмкости стирола, полистирола и воды, Дж/(кг·К);
 M_{st} , M_{ps} , M_{voda} – массы стирола, полистирола и воды соответственно, кг:

$$M_{st} = V_{st} \cdot \rho_{st}$$

$$M_{ps} = V_{ps} \cdot \rho_{ps}$$

$$M_{voda} = V_{voda} \cdot \rho_{voda}$$

Изменение теплоёмкости (3.14) реакционной среды смоделированное в течении всего процесса, при постоянной температуре 90°C представлена на рис. 3.4.

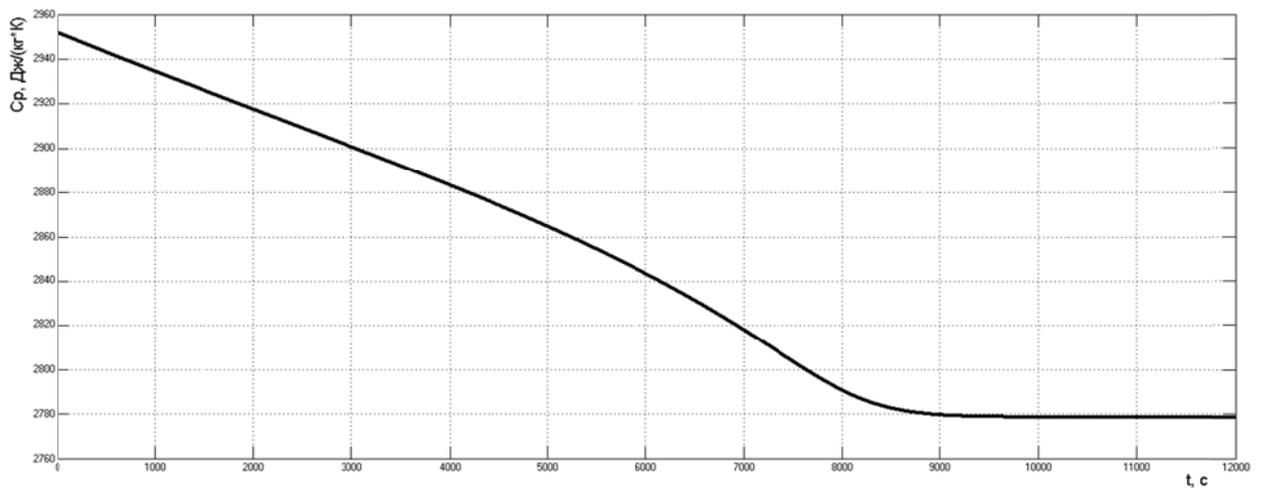


Рис. 3.4. Зависимость теплоёмкости реакционной среды (C_p) от времени (t)

Вид произведения объёма (3.11) на плотность (3.13) и на теплоёмкость (3.14) реакционной среды смоделированный в течении всего процесса, при постоянной температуре 90°C представлен на рис. 3.5.

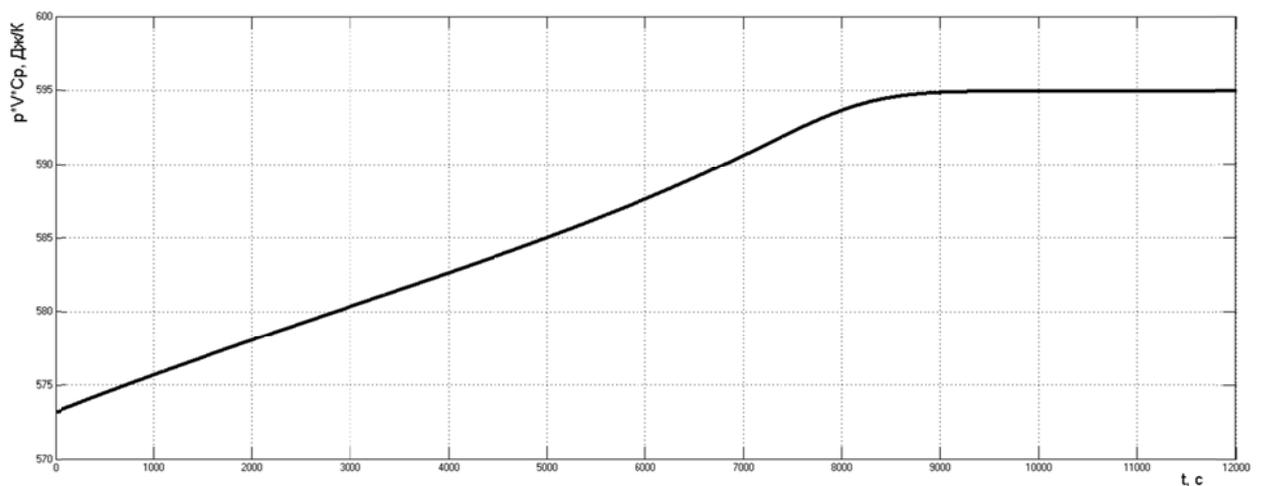


Рис. 3.5 Зависимость произведения объёма (V) на плотность (ρ) и на теплоёмкость (C_p) реакционной среды от времени (t)

q_{nagr} – тепловой поток, необходимый для нагрева реактора, Вт:

$$q_{nagr} = \frac{U_{nagr}^2}{R_{sopr}}, \quad (3.15)$$

R_{sopr} – сопротивление нагревательного элемента, Ом; $U_{nagr}(t)$ – напряжение на нагревательном элементе реактора, В.

q_{hr} – тепловой поток, идущий от химической реакции полимеризации стирола, Вт:

$$q_{hr} = M_{st} \cdot \Delta H \frac{dx_m}{dt}, \quad (3.16)$$

M_{st} – масса стирола, кг; ΔH – энтальпия процесса ($\Delta H = 716000$ Дж/кг); x_m – конверсия мономера.

q_{pot} – тепловой поток потерь тепла в окружающую среду, определялся экспериментально, Вт.

Окончательный вид уравнения теплового баланса реактора (3.4) примет вид:

$$\rho \cdot V \cdot C_p \frac{dT}{dt} = \frac{U_{nagr}^2}{R_{sopr}} + M_{st} \cdot \Delta H \frac{dx_m}{dt} - q_{pot}. \quad (3.17)$$

3.4. Математическая модель лабораторного реактора синтеза полистирола и проверка её на адекватность

На основании полученных кинетических зависимостей, а также теплового баланса реактора была составлена математическая модель процесса СПС [38], которая имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dx_m}{dt} = k_{eff} \cdot (1 - x_m) \cdot \sqrt{\frac{I_0 \cdot (1 - x_I)}{(1 + \varepsilon \cdot x_m) \cdot F(x_m)}} \\ \frac{dx_I}{dt} = k_d \cdot (1 - x_I) \\ \rho \cdot V \cdot C_p \frac{dT}{dt} = \frac{U_{nagr}^2}{R_{sopr}} + M_{st} \cdot \Delta H \frac{dx_m}{dt} - q_{pot} \end{cases}. \quad (3.18)$$

Критерием адекватности полученной математической модели может служить сравнение величин мощности для поддержания температурного режима внутри реактора q_{nagr} (3.15), полученной в результате проведения экспериментов на пилотной установке с данными, полученными при моделировании процесса СПС. Результаты сравнения показаны на рис. 3.6 при температуре процесса 90°C.

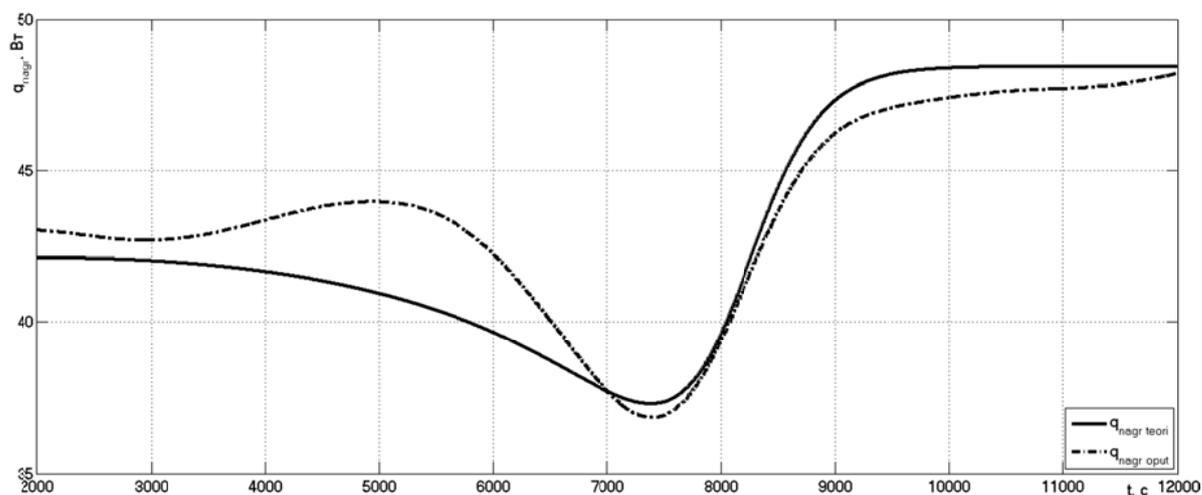


Рис. 3.6. Зависимости мощностей $q_{nagr\ model}$ и $q_{nagr\ опит}$ от времени (t)

Из рисунка 3.6 видно [38], что наблюдается хорошая согласованность экспериментальных данных $q_{nagr\ опит}$ с данными рассчитанными по модели $q_{nagr\ model}$. Рассчитанная относительная ошибка моделирования составляет не более 5 %, поэтому полученная математическая модель адекватна. Она может быть использована для моделирования различных рецептов загрузки реактора, выбора оптимальных температурных режимов протекания процесса, а также для синтеза систем управления процессом СПС.

Выводы по главе 3

В результате проделанной работы были сделаны следующие выводы:

1. Получено математическое описание реактора СПС, а именно описание кинетики процесса [33, 38], за основу которого взято два дифференциальных уравнения, которые описывают конверсию мономера и инициатора и рассчитан тепловой баланс реактора-полимеризатора в виде потоков энергии.

2. Проведена проверка адекватности полученной математической модели с помощью сравнения с реальными результатами, полученными на пилотной установке.

3. На основании полученного математического описания необходимо синтезировать систему автоматического управления (САУ) реактором синтеза СПС.

Глава 4. Программная реализация системы управления реактором-полимеризатором стирола

4.1. Разработка системы автоматического управления реактором синтеза суспензионного полистирола с учетом кинетики процесса

В настоящее время практически все промышленно развитые страны интенсивно работают по созданию новых, более эффективных систем автоматического управления ХТП [41-67]. Как показывает практика внедрение и эксплуатация различных САУ является наиболее эффективным средством повышения технико-экономических характеристик ХТП.

Разработанная система управления [65] процессом суспензионной полимеризации путем регулирования температурного режима в зоне реакции, с помощью изменения подачи теплоносителя и/или хладагента в рубашку реактора, отличающийся тем что, используется дополнительное воздействие на температуру смеси путем изменения гидродинамического режима внутри реактора за счет дополнительного канала управления скоростью вращения мешалки, в котором корректируются параметры системы управления в зависимости от рассчитанных по модели свойств реакционной среды изображена в виде блок схемы на рис. 4.1.

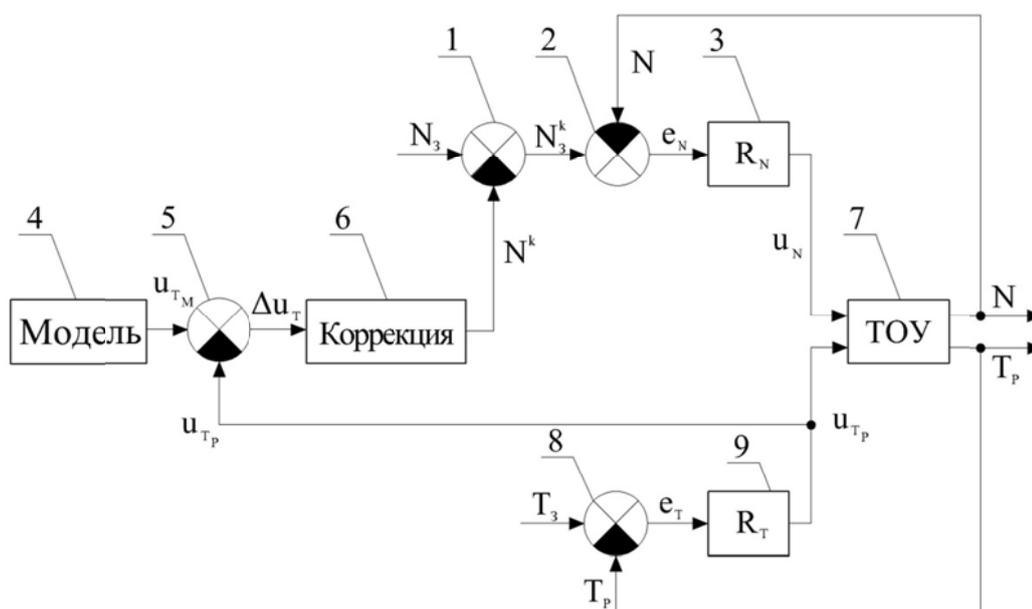


Рис. 4.1. – Блок схема управления процессом полимеризации

Система [65] состоит из двух контуров управления. Первый контур обеспечивает скорость вращения мешалки (СВМ) N с помощью регулятора 3 (R_N). Второй контур обеспечивает стабилизацию температуры реакционной смеси внутри реактора T_p с помощью регулятора 9 (R_T).

В первом контуре управления задание СВМ реактора Nz^k (при корректирующем сигнале $N^k=0$, равно Nz – первоначальному заданию СВМ, т.е. $Nz^k=Nz$) сравнивается с текущим значением N в сумматоре 2. Ошибка рассогласования $e_N=(Nz^k-N)$ поступает на вход регулятора 3, стабилизирующего СВМ реактора N . Регулятор 3 вырабатывает управляющее воздействие регулятора СВМ u_N , которое подается на технологический объект управления (ТОУ) 7 в виде мощности необходимой для вращения мешалки реактора. Текущее значение СВМ N в виде обратной связи поступает в сумматор 2, тем самым замыкая первый контур управления.

Во втором контуре управления системой, заданная температура в реакторе Tz сравнивается с текущим значением температуры T_p в сумматоре 8. Ошибка рассогласования $e_T=(Tz-T_p)$ поступает на вход регулятора 9, стабилизирующего температуру реакционной смеси внутри реактора T_p . Регулятор 9 вырабатывает управляющее воздействие u_{T_p} , которое подается на ТОУ 7 в виде мощности необходимой для поддержания заданной температуры внутри реактора Tz . Текущее значение температуры внутри реактора T_p из ТОУ в виде обратной связи поступает в сумматор 8, тем самым замыкая второй контур управления.

На рис. 4.1 показано также, что контур управления СВМ реактора имеет коррекцию заданной скорости вращения Nz^k в зависимости от нескольких величин. Первая величина, получаемая с объекта управления, является управляющим воздействием регулятора температуры u_{T_p} , вторая величина u_{T_m} , являющаяся аналогом первой, но рассчитанная в математической модели 4 на основании общих кинетических, тепловых и гидродинамических зависимостей процесса СПС. Обе величины поступают на сумматор 5, где

они вычитаются. Их разница Δu_T поступает в блок коррекции 6, который вырабатывает корректирующее воздействие N^k , которое поступает на сумматор 1, где оказывает воздействие на величину первоначального задания СВМ N_3 .

Это воздействие оказывается в момент, когда изменяется вязкость среды и имеет два направления. Первое направление работает в период увеличения вязкости. Свидетельством этого является уменьшение подаваемой мощности для поддержания температуры u_{Tp} , вследствие увеличения диссипации механической энергии перемешивания. В этом случае корректирующий параметр N^k воздействует на задание скорости вращения в сторону уменьшения. Второе направление работает в период уменьшения вязкости. Свидетельством этого является увеличение подаваемой мощности для поддержания температуры u_{Tp} , вследствие уменьшения диссипации механической энергии перемешивания. В этот период процесса, корректирующий параметр N^k воздействует на задание скорости вращения в сторону увеличения.

Способ управления процессом суспензионной полимеризации [66-70] путем регулирования температурного режима в зоне реакции, отличается тем что, используется дополнительное воздействие на температуру смеси путем изменения скорости вращения мешалки, тем самым корректируя параметры системы управления в зависимости от рассчитанных по модели свойств реакционной среды, что позволяет улучшить качество управления технологическим объектом и как следствие качество получаемого продукта.

4.2. Программа системы автоматического управления реактором синтеза суспензионной полимеризации стирола

Программа системы автоматического управления реактором синтеза СПС была реализована в среде *Matlab*. Основное окно программы представлено на рис. 4.2.

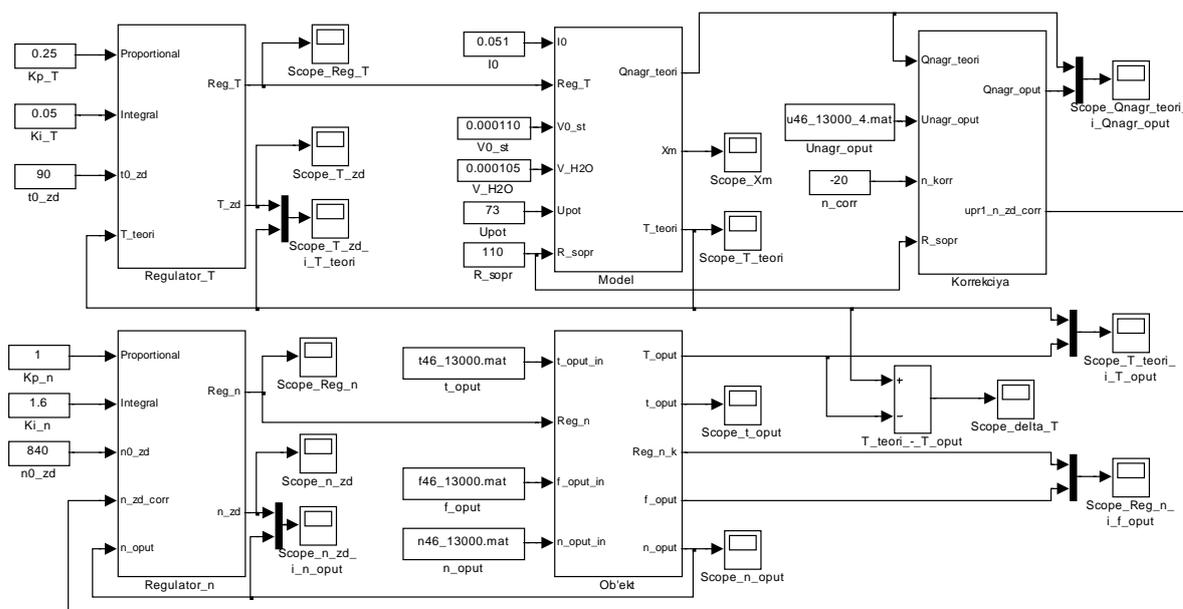


Рис. 4.2. – Основная программа управления

На данном рисунке представлены следующие основные блоки, которые являются подпрограммами основной программы управления:

- 1) Regulyator_T – регулятор температуры.
- 2) Model – модель.
- 3) Korrekciya – коррекция скорости вращения мешалки реактора.
- 4) Regulyator_n – регулятор скорости вращения мешалкой.
- 5) Ob'ekt – объект.

К самостоятельным элементам основной программы управления относятся:

K_p_T – задание коэффициента пропорциональности к регулятору температуры;

K_i_T – задание коэффициента интегрирования к регулятору температуры;

$t0_zd$ – задание температуры в градусах Цельсия;

Scope_Reg_T – отображение зависимости управляющего сигнала регулятора температуры от времени;

Scope_T_zd – отображение заданной температуры в градусах Кельвина;

Scope_T_zd_i_T_Teori – отображение зависимостей задания температуры и теоретически полученной в модели температурой процесса от времени;

I0 – задание начальной концентрации инициатора;

V0_st – задание начального объема стирола;

V_H2O – задание объема воды;

U_{pot} – задание напряжения потерь тепла;

R_sopr – сопротивление обмотки ТЭНов;

Scope_Xm – отображение зависимости конверсии мономера от времени;

Scope_T_teorі – отображение зависимости теоретически полученной по модели температуры процесса от времени;

Unagr_oput – задание массива опытных данных напряжения нагрева реактора;

n_corr – задание величины коррекции скорости вращения мешалки;

Scope_Qnagr_teorі_i_Qnagr_oput – отображение зависимостей мощностей нагрева теоретической и опытной от времени;

Kp_n – задание коэффициента пропорциональности к регулятору скорости вращения мешалкой;

Ki_n – задание коэффициента интегрирования к регулятору скорости вращения мешалкой;

n0_zd – задание скорости вращения мешалкой в оборотах в минуту;

Scope_Reg_n – отображение зависимости управляющего сигнала регулятора скорости вращения мешалкой от времени;

Scope_n_zd – отображение заданной скорости вращения мешалки от времени;

Scope_n_zd_i_n_oput – отображение зависимостей задания скорости вращения мешалки и теоретически полученной в модели скорости вращения мешалки от времени;

t_oput – задание массива опытных данных температуры процесса;

f_oput – задание массива опытных данных частоты подаваемой на двигатель вращающий мешалку;

n_orut – задание массива опытных данных скорости вращения мешалкой;

Scope_t_orut – отображение заданного массива опытных данных температуры процесса;

Scope_n_orut – отображение заданного массива опытных данных скорости вращения мешалкой;

Scope_T_teori_i_T_orut – отображение зависимостей температуры процесса теоретической и опытной от времени;

T_teori_-_T_orut – блок вычитания температуры процесса теоретическая минус опытная;

Scope_delta_T – отображение зависимости разницы температуры процесса теоретической и опытной от времени;

Scope_Reg_n_i_f_orut – отображение зависимостей управляющего сигнала регулятора скорости вращения мешалкой и массива опытных данных частоты подаваемой на двигатель вращающий мешалку от времени.

Рассмотрим основные блоки программы управления процессом полимеризации. В блоке 1, представленном на рис. 4.3, реализован пропорционально-интегральный регулятор температуры процесса полимеризации.

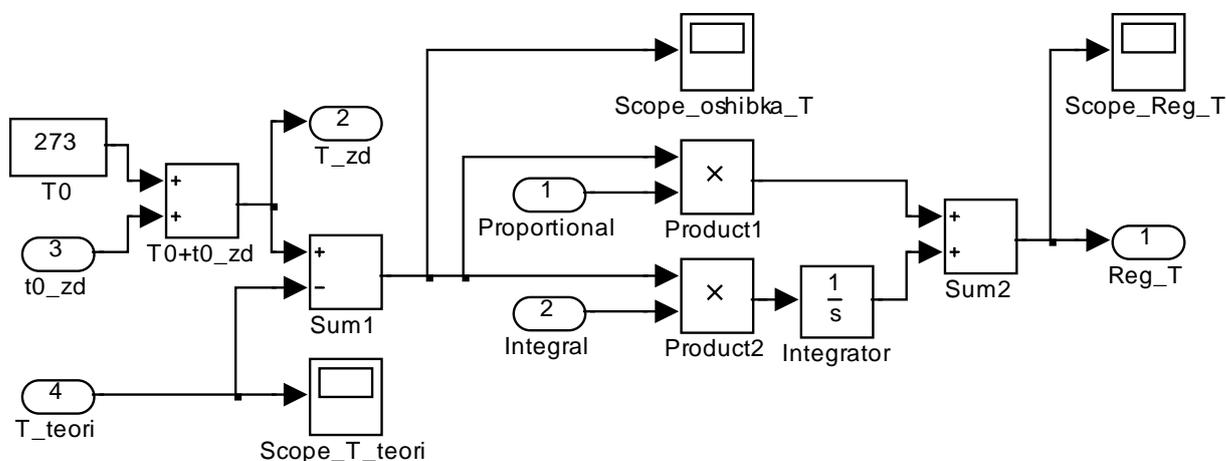


Рис. 4.3. – Блок 1 – регулятор температуры

Элементами блока 1 являются:

$t0_zd$ – задание температуры в градусах Цельсия;

$T0$ – коэффициент перевода в градусы Кельвина;

$T0+t0_zd$ – сумма коэффициента перевода в градусы Кельвина и задания температуры в градусах Цельсия;

T_zd – задание температуры в градусах Кельвина;

T_teori – теоретически полученная по модели температура процесса;

T_zd-T_teori – разница между заданной и теоретически полученной температуры процесса;

$Scope_T_teori$ – отображение теоретически полученной по модели температуры процесса;

$Sum1$ – ошибка регулятора температуры, равная разнице между заданной и теоретически полученной по модели температурой процесса;

$Scope_oshibka_T$ – отображение ошибки, равной разнице T_zd-T_teori ;

$Proportional$ – коэффициент пропорциональности регулятора температуры;

$Product1$ – произведение $oshibka_T$ на $Proportional$;

$Integral$ – коэффициент интегрирования регулятора температуры;

$Product2$ – произведение $oshibka_T$ на $Integral$;

$Integrator$ – функция интегрирования;

$Sum2$ – сумма пропорциональной и интегральной составляющих регулятора;

Reg_T – управляющий сигнал регулятора температуры;

$Scope_Reg_T$ – отображение управляющего сигнала регулятора температуры.

Рассмотрим блок 2, представленный на рис. 4.4, в котором реализована модель процесса полимеризации (3.18), включающая уравнения кинетики и тепловой баланс реактора-полимеризатора. Этот блок является самым большим, так как внутри имеет ещё два уровня подпрограмм.

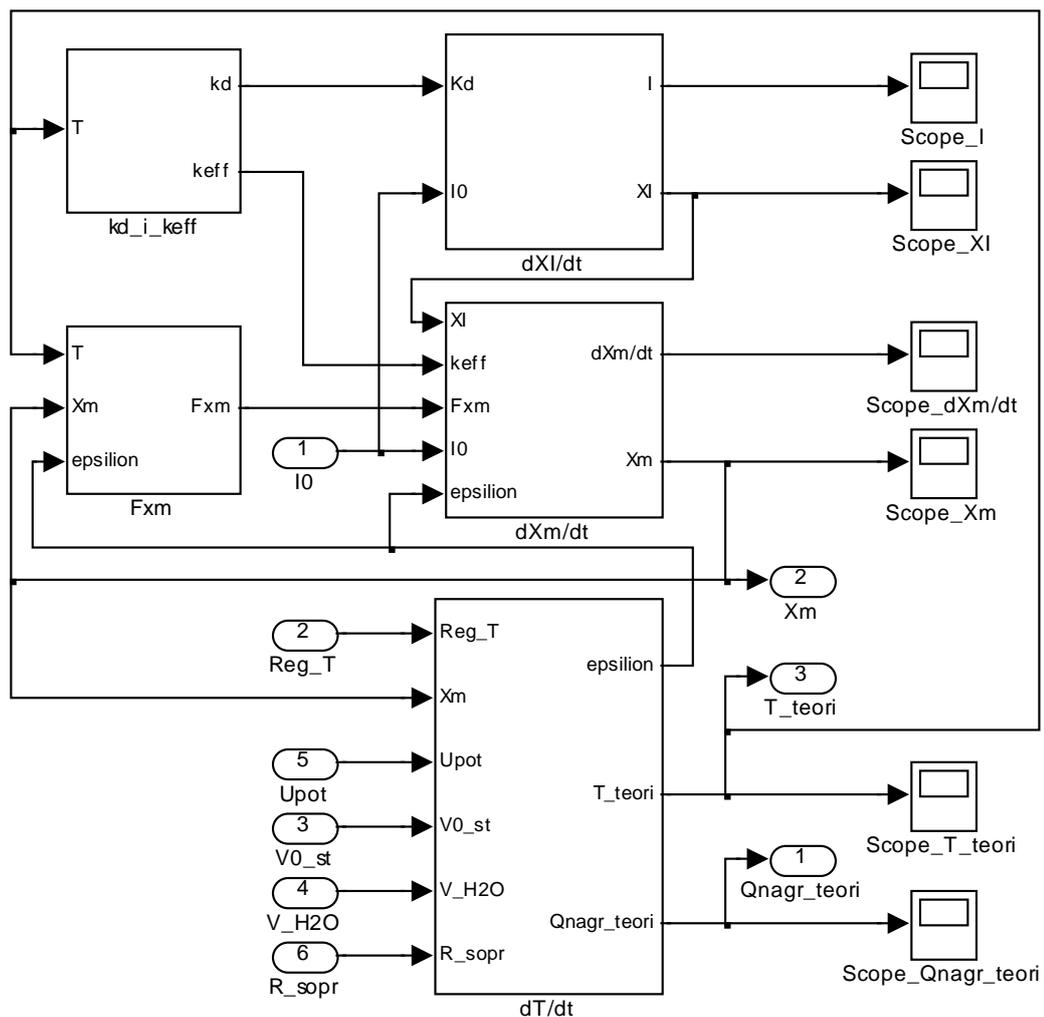


Рис. 4.4. – Блок 2 – модель

На данном рисунке представлены следующие основные блоки, которые находятся в блоке модель программы управления:

- 2.1) kd_i_keff – расчет константы скорости разложения инициатора и эффективной константы скорости реакции.
- 2.2) Fxm – расчет функции $F(x_m)$.
- 2.3) dXI/dt – уравнение конверсии инициатора.
- 2.4) dXm/dt – уравнение конверсии мономера.
- 2.5) dT/dt – уравнение теплового баланса.

К самостоятельным элементам блока модель основной программы управления относятся:

I_0 , Reg_T , $Upot$, V_0_st , V_H_2O , R_sopr – входные элементы из основной программы управления;

X_m – выходной элемент блока модель, имеющий значение конверсии мономера;

T_teori – выходной элемент блока модель, имеющий значение температуры процесса, теоретически полученной по модели;

$Qnagr_teori$ – выходной элемент блока модель, имеющий значение мощности нагрева реактора, теоретически полученной по модели;

$Score_I$ – отображение концентрации инициатора;

$Score_XI$ – отображение конверсии инициатора;

$Score_dX_m/dt$ – отображение производной конверсии мономера по времени;

$Score_X_m$ – отображение конверсии мономера;

$Score_T_teori$ – отображение температуры процесса, теоретически полученной по модели;

$Score_Qnagr_teori$ – отображение мощности нагрева реактора, теоретически полученной по модели.

Рассмотрим основные элементы блока модель. В блоке 2.1, представленном на рис. 4.5, реализован расчет константы скорости разложения инициатора и эффективной константы скорости реакции.

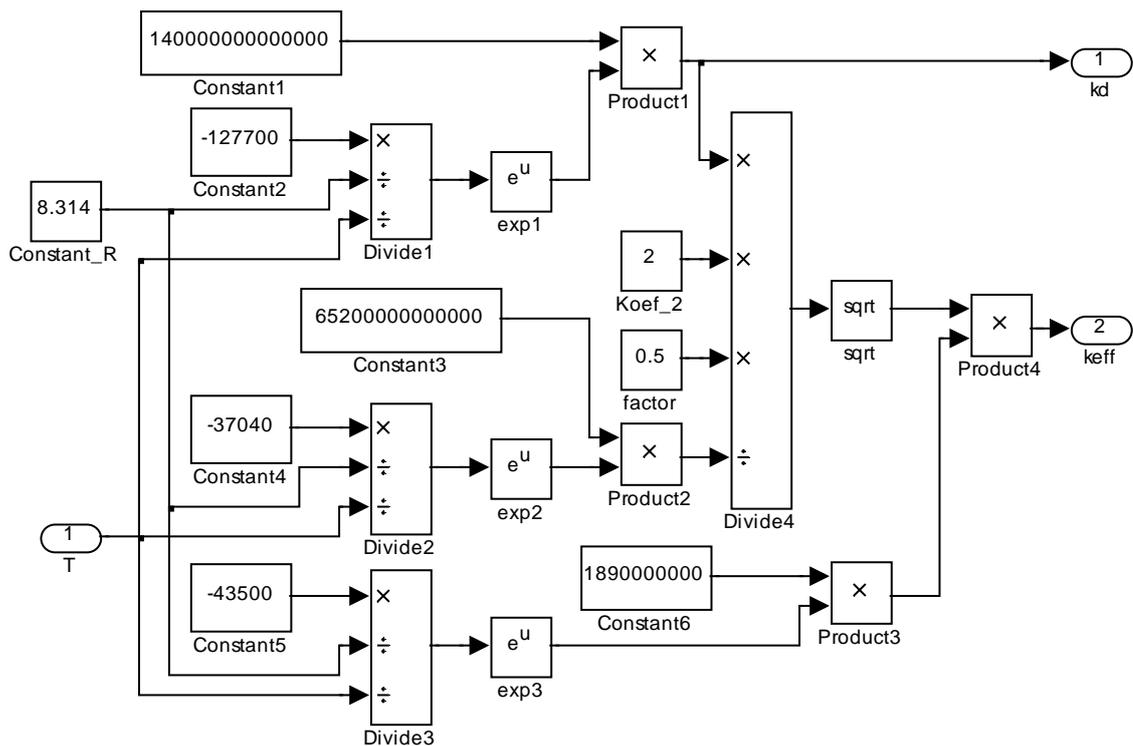


Рис. 4.5. – Блок 2.1 – расчет констант k_d и k_{eff}

Элементами блока 2.1 являются:

$Constant_R$ – универсальная газовая постоянная;

T – входной элемент, имеющий значение температуры процесса;

$Koef_2$ – коэффициент, равный двум;

$factor$ – фактор;

$Constant1 \div Constant6$ – константы для подсчета коэффициентов;

$Product1 \div Product4$ – функции произведения;

$Divide1 \div Divide4$ – функции деления;

$exp1 \div exp3$ – функции экспонент;

$sqrt$ – функция, которая возвращает квадратный корень числа;

kd – выходной элемент блока расчет констант k_d и k_{eff} , имеющий значение константы скорости разложения инициатора;

$keff$ – выходной элемент блока расчет констант k_d и k_{eff} , имеющий значение эффективной константы скорости реакции;

В блоке 2.2, представленном на рис. 4.6, реализован расчет функции $F(x_m)$ (3.2), которая учитывает зависимость от объемной доли полимера в полимерно–мономерных частицах.

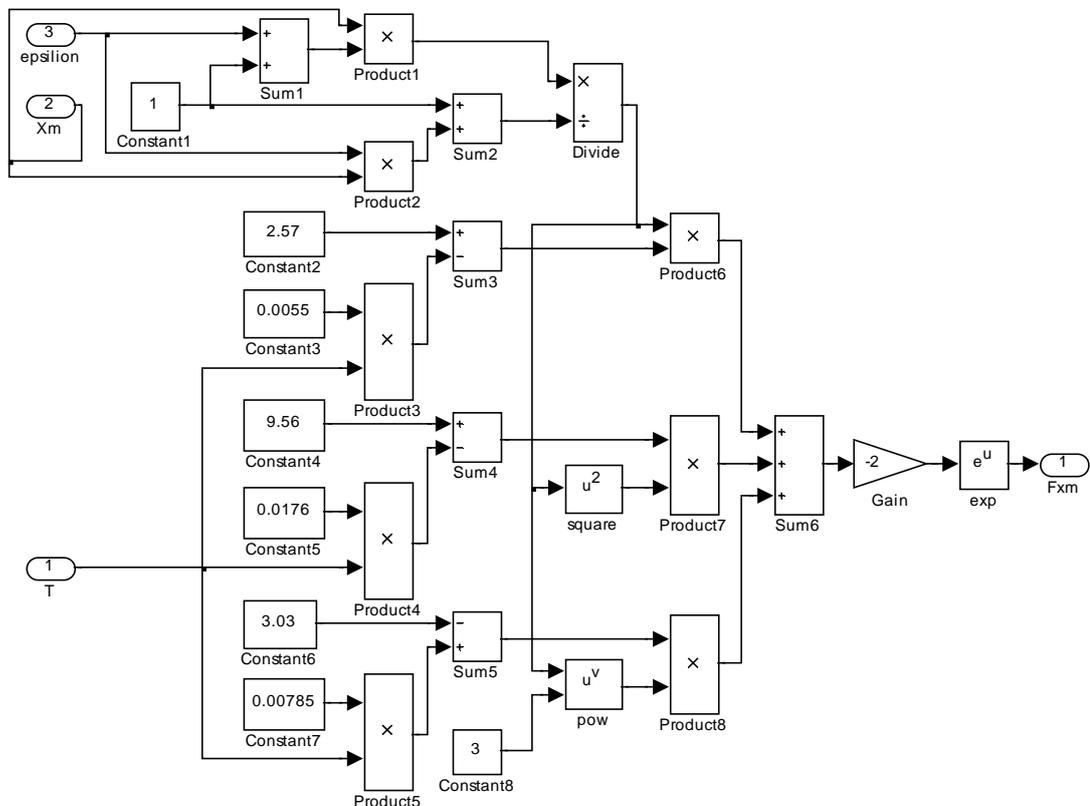


Рис. 4.6. – Блок 2.2 – расчет функции $F(x_m)$

Элементами блока 2.2 являются:

ϵ – входной элемент, имеющий значение эпсилон, рассчитанное в блоке 2.5;

X_m – входной элемент, имеющий значение конверсии мономера;

T – входной элемент, имеющий значение температуры процесса;

Constant1 ÷ Constant8 – константы для подсчета функции;

Sum1 ÷ Sum6 – функции сумм;

Product1 ÷ Product8 – функции произведения;

Divide – функция деления;

square – функция возведения в квадрат;

pow – функция в степень;

exp – функция экспонента;

Gain – функция увеличения входного значения в указанное количество раз;

$F(x_m)$ – выходной элемент блока расчет функции $F(x_m)$, имеющий значение $F(x_m)$.

В блоке 2.3, представленном на рис. 4.7, реализовано уравнение конверсии инициатора, второе в системе уравнений (3.1).

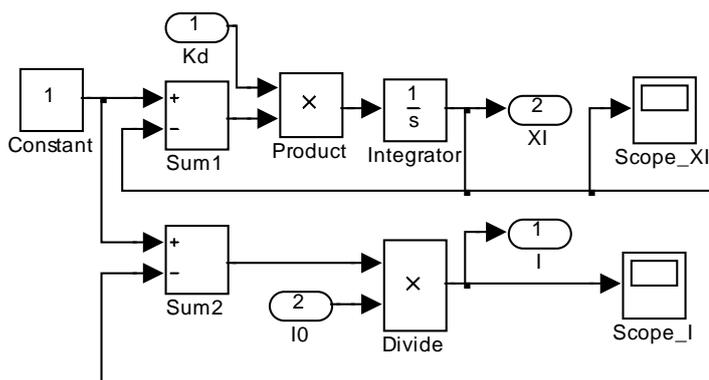


Рис. 4.7. – Блок 2.3 – уравнение конверсии инициатора

Элементами блока 2.3 являются:

K_d – входной элемент, имеющий значение константы K_d из блока 2.1;

I_0 – входной элемент, имеющий значение I_0 из основной программы управления;

Constant – константа, равная 1;

Sum1 ÷ Sum2 – функции сумм;

Product – функция произведения;

Divide – функция деления;

Integrator – функция интегрирования;

XI – выходной элемент блока уравнение конверсии инициатора, имеющий значение конверсии инициатора;

I – выходной элемент блока уравнение конверсии инициатора, имеющий значение концентрации инициатора;

Scope_XI – отображение конверсии инициатора;

Scope_I – отображение концентрации инициатора.

В блоке 2.4, представленном на рис. 4.8, реализовано уравнение конверсии мономера, первое в системе уравнений (3.1).

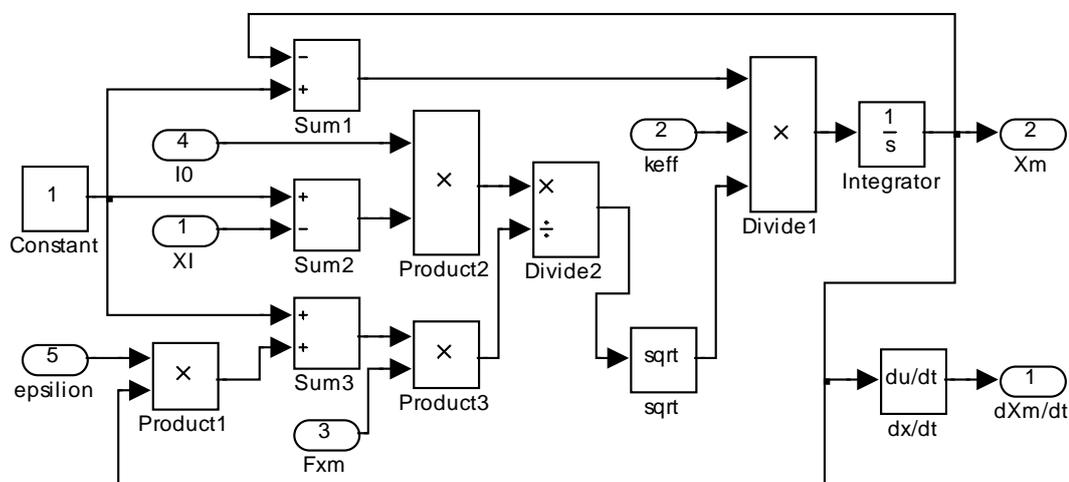


Рис. 4.8. – Блок 2.4 – уравнение конверсии мономера

Элементами блока 2.4 являются:

I_0 – входной элемент, имеющий значение I_0 из основной программы управления;

X_I – входной элемент, имеющий значение конверсии инициатора;

ϵ – входной элемент, имеющий значение I_0 из основной программы управления;

k_{eff} – входной элемент, имеющий значение константы k_{eff} из блока 2.1;

F_{x_m} – входной элемент, имеющий значение $F(x_m)$ из блока 2.2.

Constant – константа, равная 1;

Sum1 ÷ Sum3 – функции сумм;

Product1 ÷ Product3 – функции произведения;

Divide1 ÷ Divide2 – функции деления;

sqrt – функция, которая возвращает квадратный корень числа;

Integrator – функция интегрирования;

dx/dt – функция дифференцирования;

X_m – выходной элемент блока уравнение конверсии мономера, имеющий значение конверсии мономера;

dX/dt – выходной элемент блока уравнение конверсии мономера, имеющий значение производной конверсии мономера.

В блоке 2.5, представленном на рис. 4.9, реализовано уравнение теплового баланса (3.33).

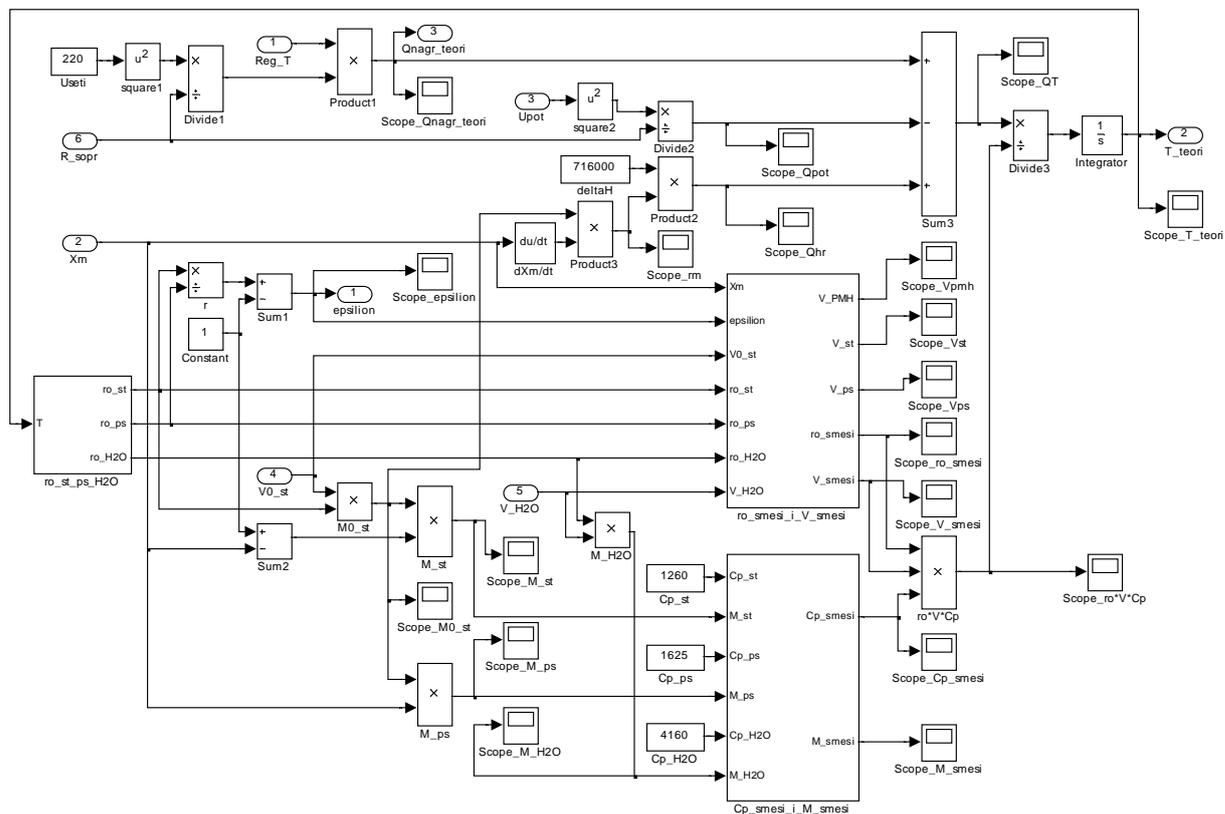


Рис. 4.9. – Блок 2.5 – уравнение теплового баланса

На данном рисунке представлены следующие основные блоки, которые находятся в блоке уравнение теплового баланса:

- 2.5.1) $ro_st_ps_H2O$ – расчет плотностей стирола, полистирола и воды.
- 2.5.2) $ro_smesi_i_V_smesi$ – расчет плотности смеси и объема смеси.
- 2.5.3) $Cp_smesi_i_M_smesi$ – расчет теплоемкости смеси и массы смеси.

К самостоятельным элементам блока уравнение теплового баланса из блока модель относятся:

Reg_T , R_sopr , $Upot$, $V0_st$, V_H2O – входные элементы из основной программы управления;

Xm – входной элемент из блока 2.4;

$Useti$ – напряжение питающей сети;

ΔH – величина энтальпии процесса полимеризации;
 C_{p_st} – теплоемкость стирола;
 C_{p_ps} – теплоемкость полистирола;
 C_{p_H2O} – теплоемкость воды;
Constant – константа, равная 1;
square1 ÷ square 2 – функции возведения в квадрат;
Divide1 ÷ Divide3 – функции деления;
Product1 ÷ Product3 – функции произведения;
Sum1 ÷ Sum3 – функции сумм;
Integrator – функция интегрирования;
 $M0_st$ – начальная масса стирола;
 M_st – текущая масса стирола;
 M_ps – текущая масса полистирола;
 M_H2O – масса воды;
 Q_{nagr_teori} – тепловой поток, необходимый для нагрева реактора (3.23), теоретически рассчитанный по модели;
 ρ – отношение плотности стирола к плотности полистирола;
 ϵ – коэффициент изменения объема в ходе реакции полимеризации (3.8), равный разнице ρ и 1;
 $\rho_0 * V * C_p$ – произведение плотности смеси на объем смеси и на теплоемкость смеси;
 T_teori – выходной элемент блока уравнение теплового баланса, имеющий значение температуры процесса, теоретически рассчитанной по модели;
Score_rm – отображение скорости химической реакции процесса от времени;
Score_epsilon – отображение коэффициента изменения объема;
Score_M0_st – отображение начальной массы стирола;
Score_M_st – отображение текущей массы стирола;
Score_M_ps – отображение текущей массы полистирола;

Scope_M_H2O – отображение масса воды;

Scope_V_pmh – отображение объема ПМЧ;

Scope_V_st – отображение объема стирола;

Scope_V_ps – отображение объема полистирола;

Scope_rho_smesi – отображение плотности смеси;

Scope_V_smesi – отображение объема смеси;

Scope_Cp_smesi – отображение теплоемкости смеси;

Scope_M_smesi – отображение массы смеси;

Scope_rho*V*Cp – отображение произведения плотности смеси на объем смеси и на теплоемкость смеси;

Scope_Qnagr_teori – отображение теплового потока, необходимого для нагрева реактора, теоретически рассчитанного по модели;

Scope_Qpot – отображение теплового потока потерь тепла в окружающую среду, определялся экспериментально;

Scope_Qhr – отображение теплового потока, идущего от химической реакции полимеризации стирола;

Scope_QT – отображение теплового потока накопившегося тепла в течение процесса;

Scope_T – отображение температуры процесса, теоретически рассчитанной по модели.

Рассмотрим основные элементы блока уравнение теплового баланса. В блоке 2.5.1, представленном на рис. 4.10, реализован расчет плотностей стирола, полистирола и воды.

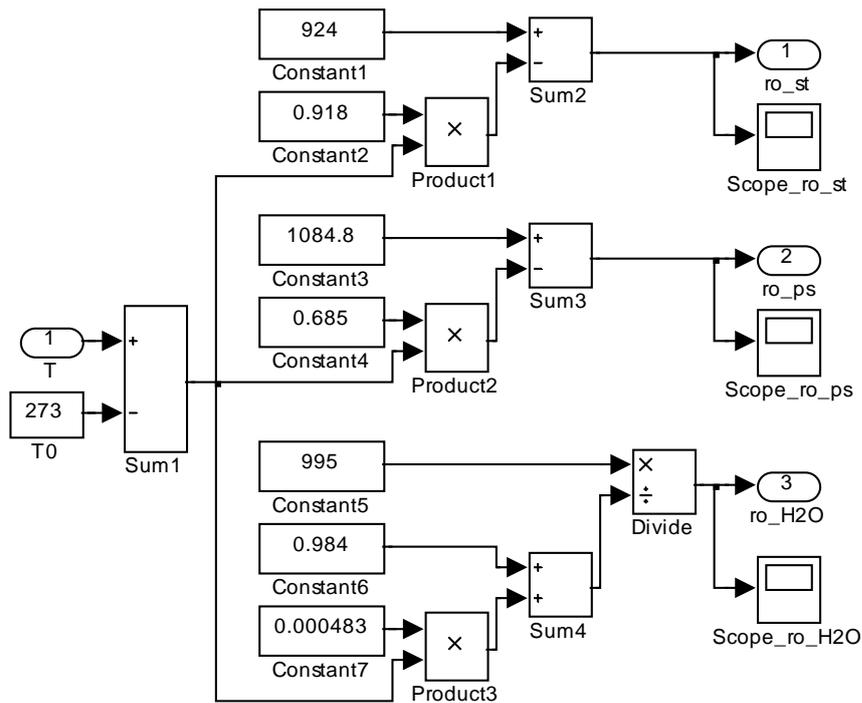


Рис. 4.10. – Блок 2.5.1 – расчет плотностей стирола, полистирола и воды

Элементами блока 2.5.1 являются:

T – входной элемент из блока 2.5;

T0 – коэффициент перевода в градусы Цельсия;

Constant1 ÷ Constant7 – константы для подсчета плотностей;

Sum1 ÷ Sum4 – функции сумм;

Product1 ÷ Product3 – функции произведения;

Divide – функция деления;

ro_st – выходной элемент блока расчет плотностей стирола, полистирола и воды, имеющий значение плотности стирола;

ro_ps – выходной элемент блока расчет плотностей стирола, полистирола и воды, имеющий значение плотности полистирола;

ro_H2O – выходной элемент блока расчет плотностей стирола, полистирола и воды, имеющий значение плотности воды;

Scope_ro_st – отображение плотности стирола;

Scope_ro_ps – отображение плотности полистирола;

Scope_ro_H2O – отображение плотности воды;

В блоке 2.5.2, представленном на рис. 4.11, реализован расчет плотности смеси и объема смеси.

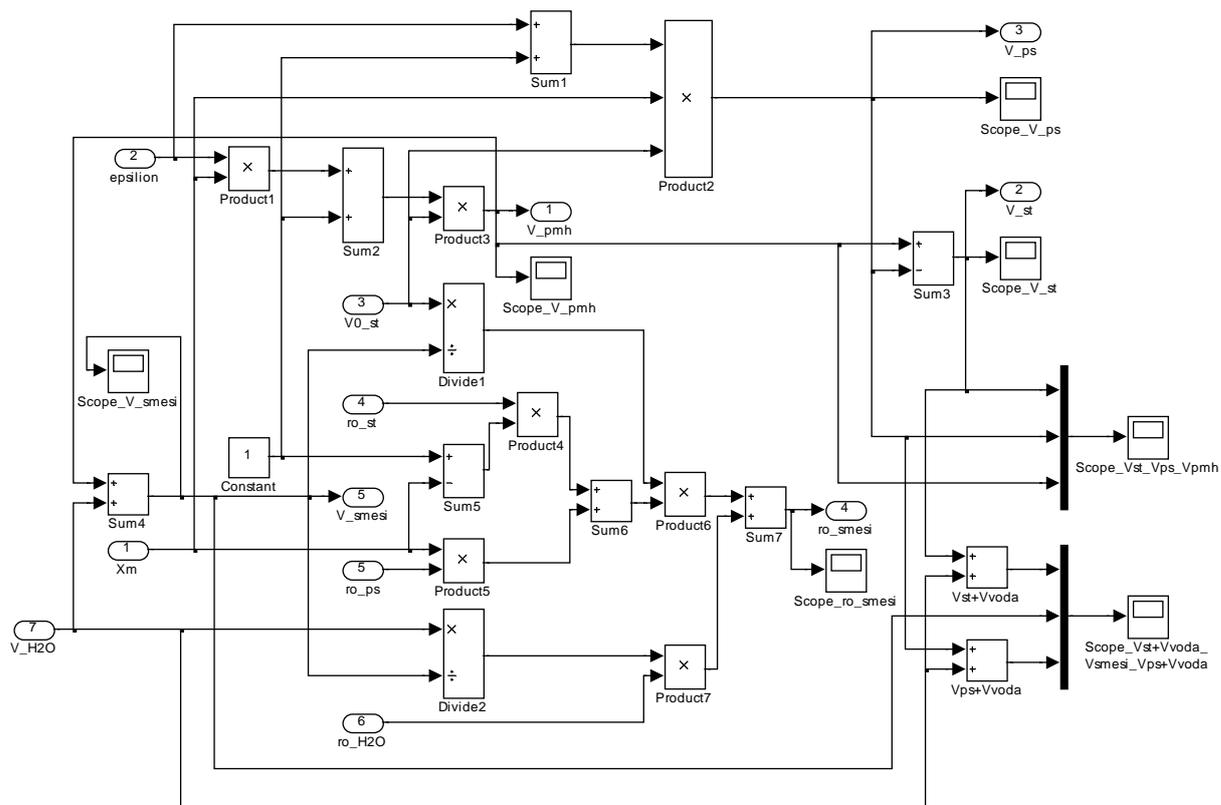


Рис. 4.11. – Блок 2.5.2 – расчет плотности смеси и объема смеси

Элементами блока 2.5.2 являются:

$V0_st$, V_H2O – входные элементы из основной программы управления;

Xm – входной элемент из блока 2.4;

ϵ – входной элемент из блока 2.5;

ro_st , ro_ps , ro_H2O – входные элементы из блока 2.5.1;

Constant – константа, равная 1;

Sum1 ÷ Sum7 – функции сумм;

Product1 ÷ Product7 – функции произведения;

Divide1 ÷ Divide2 – функции деления;

V_st , – объем стирола;

V_{ps} , – объем полистирола;

V_{pmh} , – объем ПМЧ;

$V_{st}+V_{voda}$ – сумма объемов стирола и воды;

$V_{ps}+V_{voda}$ – сумма объемов полистирола и воды;

V_{smesi} , – выходной элемент блока расчет плотности смеси и объема смеси, имеющий значение объема смеси;

ro_{smesi} – выходной элемент блока расчет плотности смеси и объема смеси, имеющий значение плотности смеси;

$Scope_V_{pmh}$ – отображение объема ПМЧ;

$Scope_V_{st}$ – отображение объема стирола;

$Scope_V_{ps}$ – отображение объема полистирола;

$Scope_V_{st}_V_{ps}_V_{pmh}$ – отображение объемов стирола, полистирола и ПМЧ;

$Scope_V_{st}+V_{voda}_V_{smesi}_V_{ps}+V_{voda}$ – отображение объема стирола + вода, объема смеси и объема полистирола + вода;

$Scope_ro_{smesi}$ – отображение объема смеси;

$Scope_V_{smesi}$ – отображение объема смеси;

В блоке 2.5.3, представленном на рис. 4.12, реализован расчет теплоемкости смеси и массы смеси.

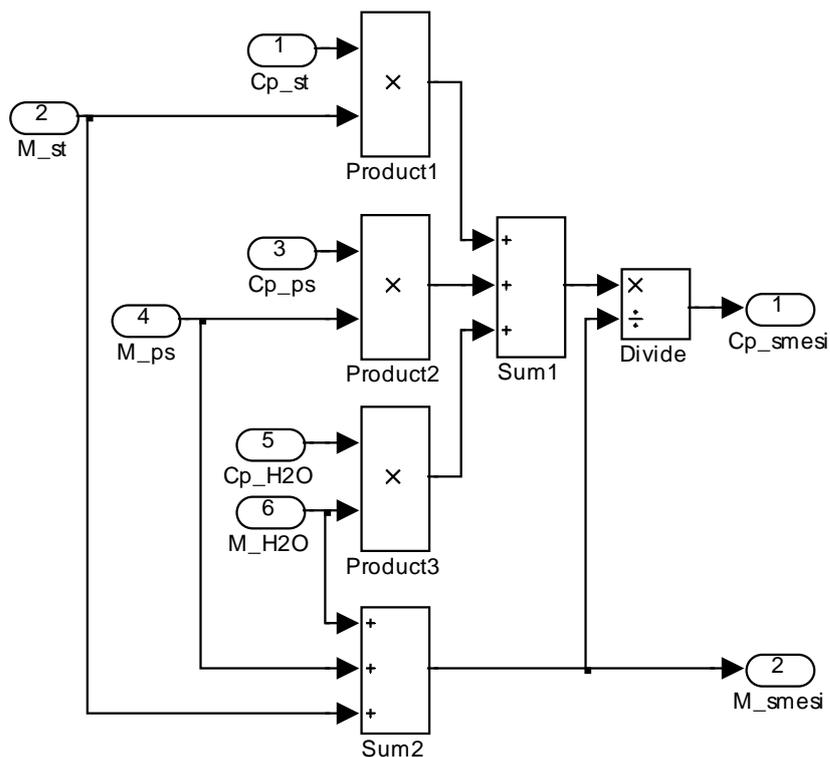


Рис. 4.12. – Блок 2.5.3 – расчет теплоемкости смеси и массы смеси

Элементами блока 2.5.3 являются:

Cp_st – входной элемент из блока 2.5, имеющий значение теплоемкости стирола;

Cp_ps – входной элемент из блока 2.5, имеющий значение теплоемкости полистирола;

Cp_H2O – входной элемент из блока 2.5, имеющий значение теплоемкости воды;

M_st – входной элемент из блока 2.5, имеющий значение массы стирола;

M_ps – входной элемент из блока 2.5, имеющий значение массы полистирола;

M_H2O – входной элемент из блока 2.5, имеющий значение массы воды;

$Product1 \div Product3$ – функции произведения;

$Sum1 \div Sum2$ – функции сумм;

$Divide$ – функция деления;

Cp_smesi – выходной элемент блока расчет теплоемкости смеси и массы смеси, имеющий значение теплоемкости смеси;

M_{smesi} – выходной элемент блока расчет теплоемкости смеси и массы смеси, имеющий значение массы смеси.

Рассмотрим блок 3, представленный на рис. 4.13, в котором реализована коррекция скорости вращения мешалки реактора.

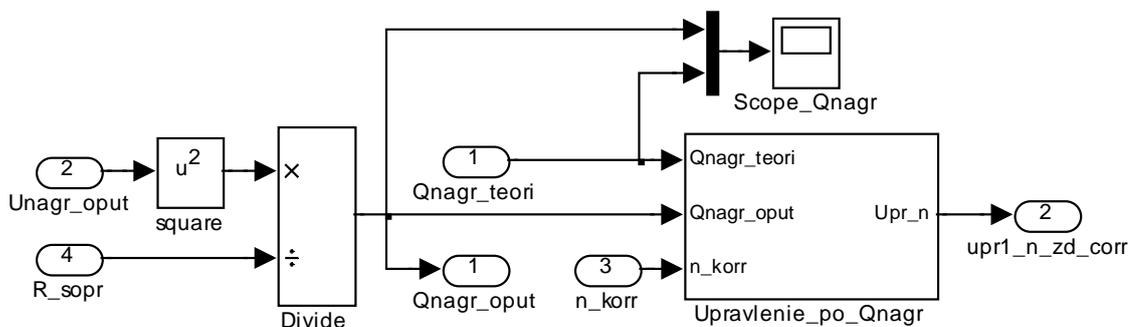


Рис. 4.13. – Блок 3 – коррекция скорости вращения мешалки реактора

На данном рисунке основным является блок управления по мощности нагрева ($Upravlenie_po_Qnagr$), в котором вырабатывается корректирующий сигнал управления в зависимости от мощности нагрева реактора.

К самостоятельным элементам блока коррекции скорости вращения мешалки реактора относятся:

$Unagr_oput$ – входной элемент из основной программы управления;

R_sopr – входной элемент из основной программы управления;

$Qnagr_teor1$ – входной элемент из блока 2, имеющий значения мощности нагрева реактора, теоретически полученные по модели;

n_sorr – входной элемент из основной программы управления;

square – функция возведения в квадрат;

Divide – функция деления;

$Qnagr_oput$ – массив опытных данных мощности нагрева реактора;

$upr1_n_zd_corr$ – выходной элемент блока коррекции скорости вращения мешалки реактора, имеющий значение управляющего корректирующего сигнала;

Scope_Qnagr – отображение опытных и теоретических значений мощностей нагрева реактора.

В блоке 3.1, представленном на рис. 4.14, реализовано управление по мощности нагрева.

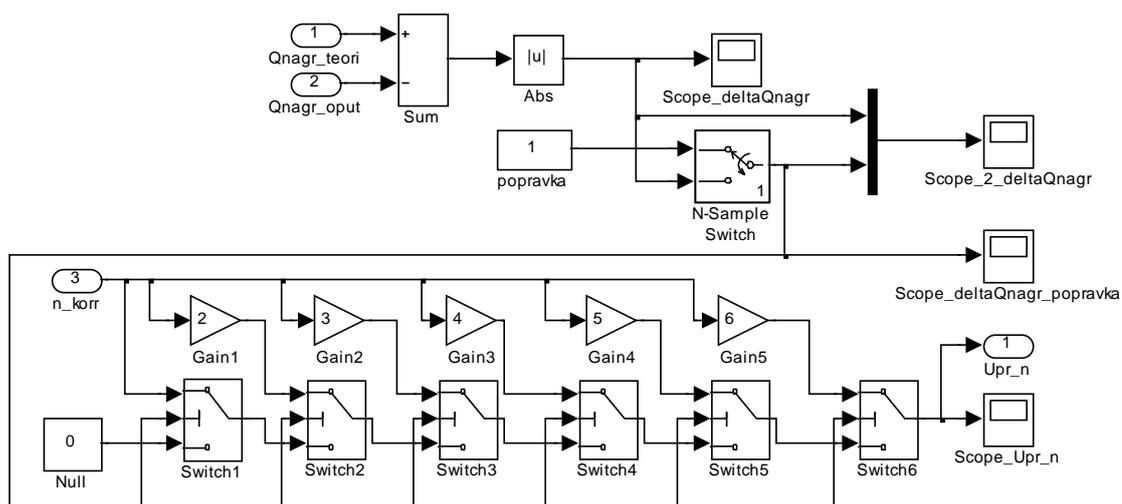


Рис. 4.14. – Блок 3.1 – управление по мощности нагрева

Элементами блока 3.1 являются:

Qnagr_teori, Qnagr_oput – входные элементы из блока 3;

popravka – поправка;

n_korr – входной элемент из основной программы управления;

Null – величина, равная нулю;

Sum – разница между Qnagr_teori и Qnagr_oput;

Abs – функция модуль;

N-Sample Switch – задержка по времени вывода сигнала;

Gain1 ÷ Gain5 – функции увеличения входного значения в указанное количество раз;

Switch1 ÷ Switch6 – функции переключения;

Upr_n – выходной элемент блока управления по мощности нагрева, имеющий значение управляющего корректирующего сигнала;

Scope_deltaQnagr – отображение разницы между Qnagr_teori и Qnagr_oput по модулю;

Scope_2_deltaQnagr – отображение разницы между Qnagr_teori и Qnagr_oput по модулю с поправкой и без нее;

Scope_deltaQnagr_popravka – отображение разницы между Qnagr_teori и Qnagr_oput по модулю с поправкой;

Scope_Upr_n – отображение управляющего корректирующего сигнала.

Рассмотрим блок 4, представленный на рис. 4.15, в котором реализован пропорционально-интегральный регулятор скорости вращения мешалкой.

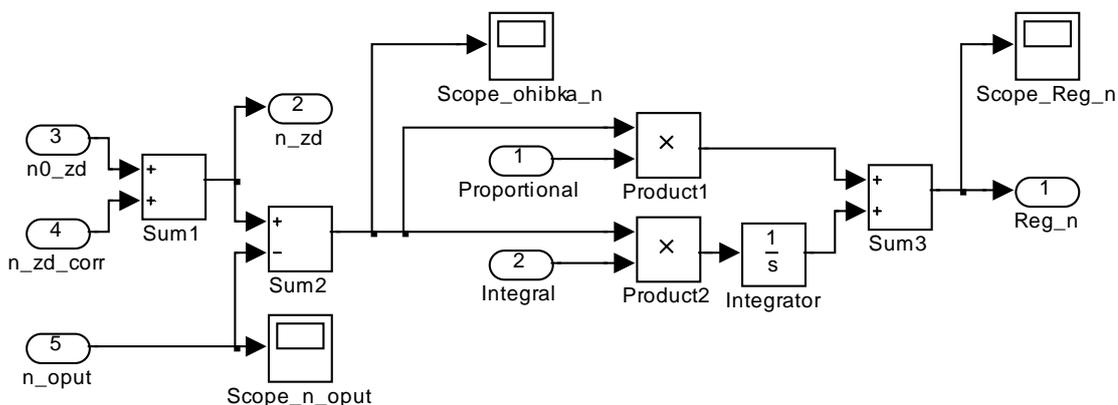


Рис. 4.15. – Блок 4 – регулятор скорости вращения мешалкой

Элементами блока 4 являются:

n0_zd – задание скорости вращения мешалки;

n_zd_corr – корректирующий сигнал управления скоростью вращения мешалкой по мощности нагрева реактора;

n_zd – задание скорости вращения мешалкой;

n_oput – опытные значения скорости вращения мешалкой;

Sum1 – сумма задания скорости вращения мешалкой и корректирующего сигнала управления с блока коррекции;

Sum2 – ошибка регулятора скорости вращения мешалкой, равная разнице между заданной и опытно полученной скоростью вращения мешалкой;

Score_n_orut – отображение опытно полученной скорости вращения мешалкой;

Score_oshibka_n – отображение ошибки, равной разнице $n_{zd} - n_{orut}$;

Proportional – коэффициент пропорциональности регулятора скорости вращения мешалкой;

Product1 – произведение oshibka_n на Proportional;

Integral – коэффициент интегрирования регулятора скорости вращения мешалкой;

Product2 – произведение oshibka_n на Integral;

Integrator – функция интегрирования;

Sum3 – сумма пропорциональной и интегральной составляющих регулятора;

Reg_n – управляющий сигнал регулятора скорости вращения мешалкой;

Score_Reg_n – отображение управляющего сигнала регулятора скорости вращения мешалкой.

Рассмотрим последний блок 5, представленный на рис. 4.16, в котором реализован объект управления.

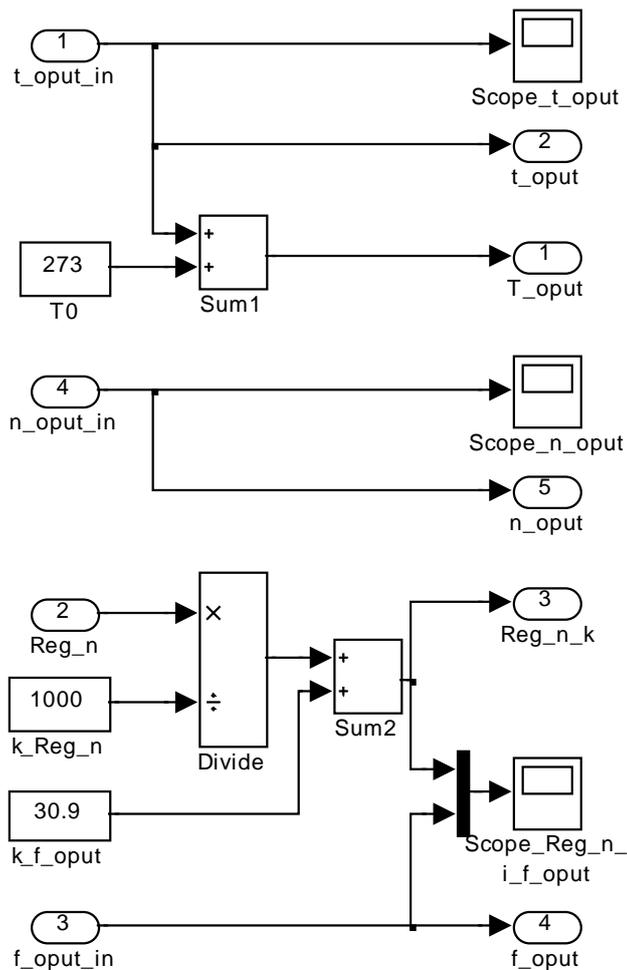


Рис. 4.16. – Блок 5 – объект

Элементами блока 5 являются:

t_oput_in – задание массива опытных данных температуры процесса;

f_oput_in – задание массива опытных данных частоты подаваемой на двигатель вращающий мешалку;

n_oput_in – задание массива опытных данных скорости вращения мешалкой;

T_0 – коэффициент перевода в градусы Кельвина;

Reg_n – управляющий сигнал регулятора скорости вращения мешалкой;

k_Reg_n – поправочный коэффициент Reg_n ;

k_{f_out} – поправочный коэффициент для f_out ;

$Sum1 \div Sum2$ – функции сумм;

Divide – функция деления;

t_out – выходной элемент блока объект, имеющий значение опытных данных температуры процесса в градусах Цельсия;

T_out – выходной элемент блока объект, имеющий значение опытных данных температуры процесса в градусах Кельвина.

Scope_ t_out – отображение опытных данных температуры процесса в градусах Цельсия;

n_out – выходной элемент блока объект, имеющий значение опытных данных скорости вращения мешалкой;

Scope_ n_out – отображение опытных данных скорости вращения мешалкой;

Reg_ n_k – скорректированный управляющий сигнал регулятора скорости вращения мешалкой;

f_out – выходной элемент блока объект, имеющий значение опытных данных частоты подаваемой на двигатель вращающий мешалку;

Scope_Reg_ $n_i_f_out$ – отображение Reg_ n и f_out .

4.3. Результаты работы программы системы автоматического управления реактором синтеза суспензионной полимеризации стирола

На физической модели (рис. 2.2) была проведена работа с использованием системы автоматического управления реактором, алгоритм которой представлен на рис. 4.17.

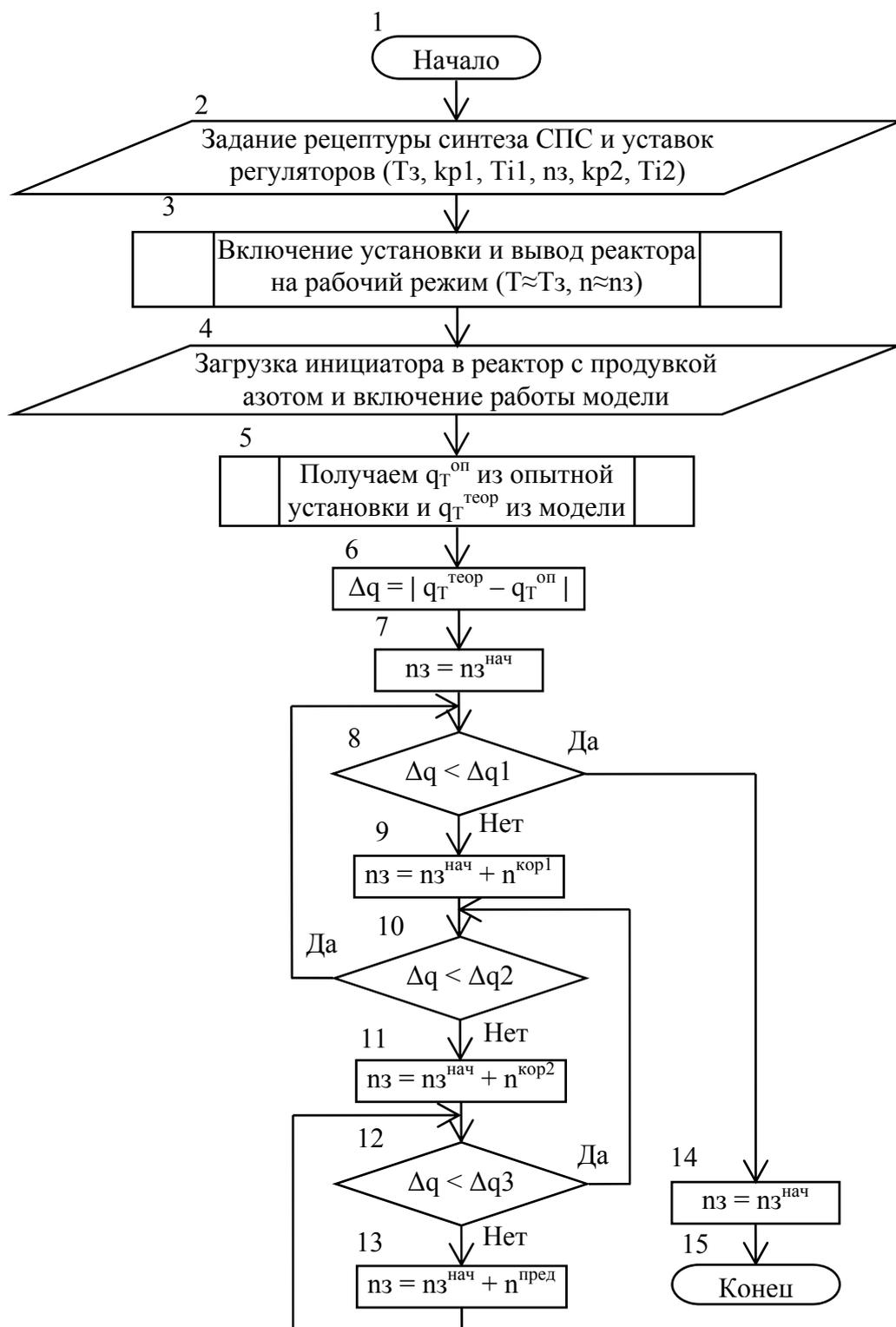


Рис. 4.17 – Алгоритм системы автоматического управления реактором

Суть работы заключалась в том, чтобы наглядно показать результаты управления реальным синтезом СПС. Синтез проводился в изотермических условиях ($T = \text{const}$).

Сначала выбираем состав загружаемых компонентов, т.е. рецептуру синтеза (V_{st} – объём стирола, $V_{вода}$ – объём воды, I_0 – начальное количество инициатора) и определяем уставки регуляторов температуры и скорости вращения мешалки ($Tз, kp1, Ti1, nз, kp2, Ti2$), блок 2. Эти данные заносим в математическую модель реактора синтеза полистирола, представленную в (3.18). Затем загружаем в реактор воду, стирол, ПВС и с помощью АРМ оператора (рис. 2.2) включаем систему управления реактором синтеза СПС и выводим реактор на рабочий режим ($T \approx Tз, n \approx nз$), блок 3. После загружаем инициатор в реактор и включаем моделирование процесса СПС, блок 4. Получаем отслеживаемые данные, которыми являются $q_T^{оп}$ и $q_T^{теор}$, т.е. количества тепла, необходимые для поддержания постоянной температуры как в опытном реакторе, так и в модели, блок 5. Разница этих данных по модулю Δq является параметром, влияющим на коррекцию скорости вращения мешалки, исследованным во второй главе, блок 6.

Изначально скорость вращения мешалки $nз$ равна $nз^{нач}$, блок 7, и она остаётся такой пока выполняется 1-е условие $\Delta q < \Delta q1$, блок 8. Это означает что $q_T^{оп}$ не отличается от $q_T^{теор}$ в определённых пределах, но как только условие не верно, то $nз = nз^{нач} + n^{кор1}$, блок 9. Далее проверяется 2-е условие $\Delta q < \Delta q2$, блок 10, если оно верно, то $nз$ не меняется и значение Δq проверяется снова по 1-у условию, блок 8, если условие 2 ложно, то $nз = nз^{нач} + n^{кор2}$, блок 11. Далее проверяется 3-е условие $\Delta q < \Delta q3$, блок 12, если оно верно, то переходим к условию 2, блок 10, если ложно, то $nз = nз^{нач} + n^{пред}$, блок 13, и Δq снова проверяется по 3-у условию, блок 12. Третье условие является предельным, поэтому изменение задания скорости вращения мешалки в данном направлении также является предельным. В том случае когда 1-е условие, блок 8, верно, то $nз = nз^{нач}$, блок 14.

В результате проведённого синтеза получены графики работы системы автоматического управления реактором синтеза СПС (рис. 4.18 – 4.20).

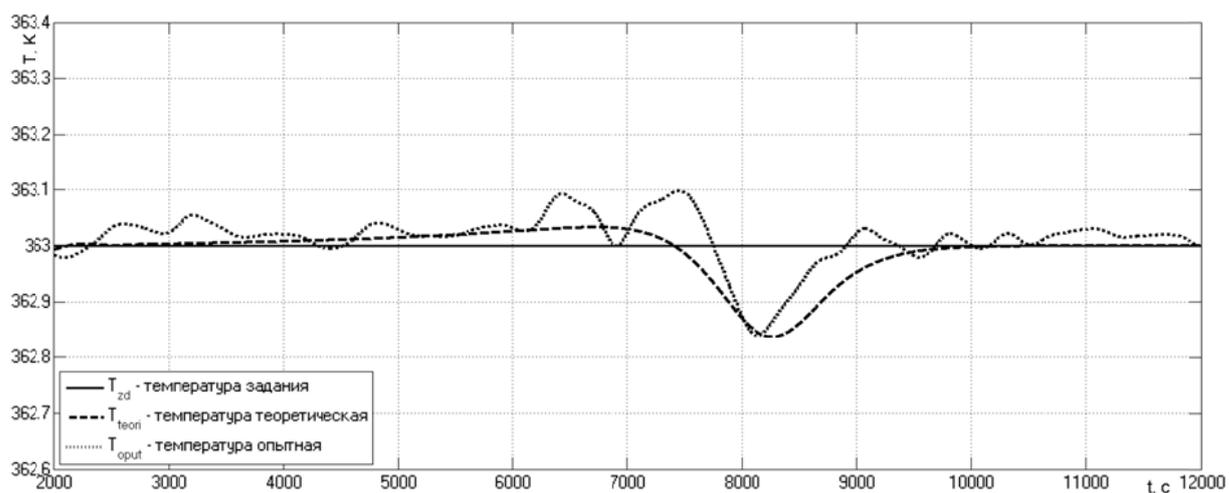


Рис. 4.18 – Температуры задания, теоретическая и опытная

Из рис. 4.18 видно, что теоретическая и опытная кривые температуры совпадают по форме, что говорит о схожести модели с объектом. Их отклонение от задания лежит в пределах погрешности, поэтому считаем управление хорошим. На основании кривых температуры были получены отклики регуляторов в опытной установке и в модели, которые выражены в значениях мощности, затрачиваемой для поддержания заданной постоянной температуры (рис. 4.19).

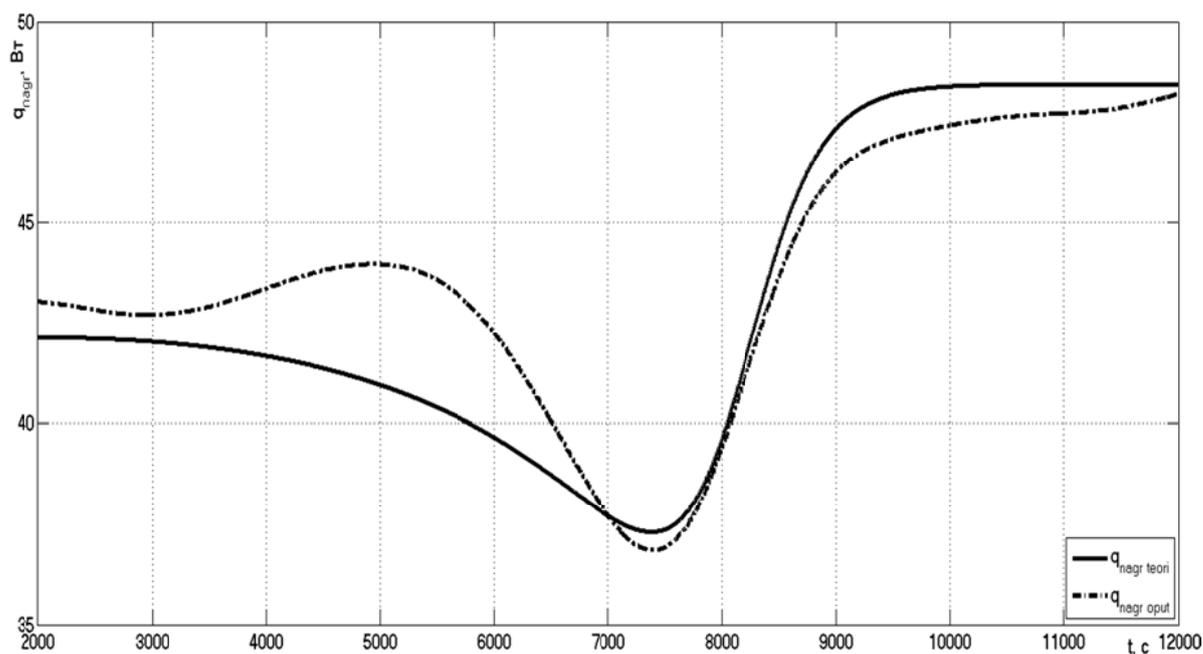


Рис. 4.19 – Значения теоретической и опытной мощностей

Из рис. 4.19 также видно совпадение формы теоретической и опытной кривых, что снова подтверждает схожесть модели с объектом. Разница между этими величинами взятая по модулю δQ_{nagr} представлена на рис. 4.20. На её основании был выработан управляющий сигнал $upr\ corr$, который корректирует заданную скорость вращения мешалки $n\ zd\ corr$ по алгоритму рис. 4.17 блоки 6-15.

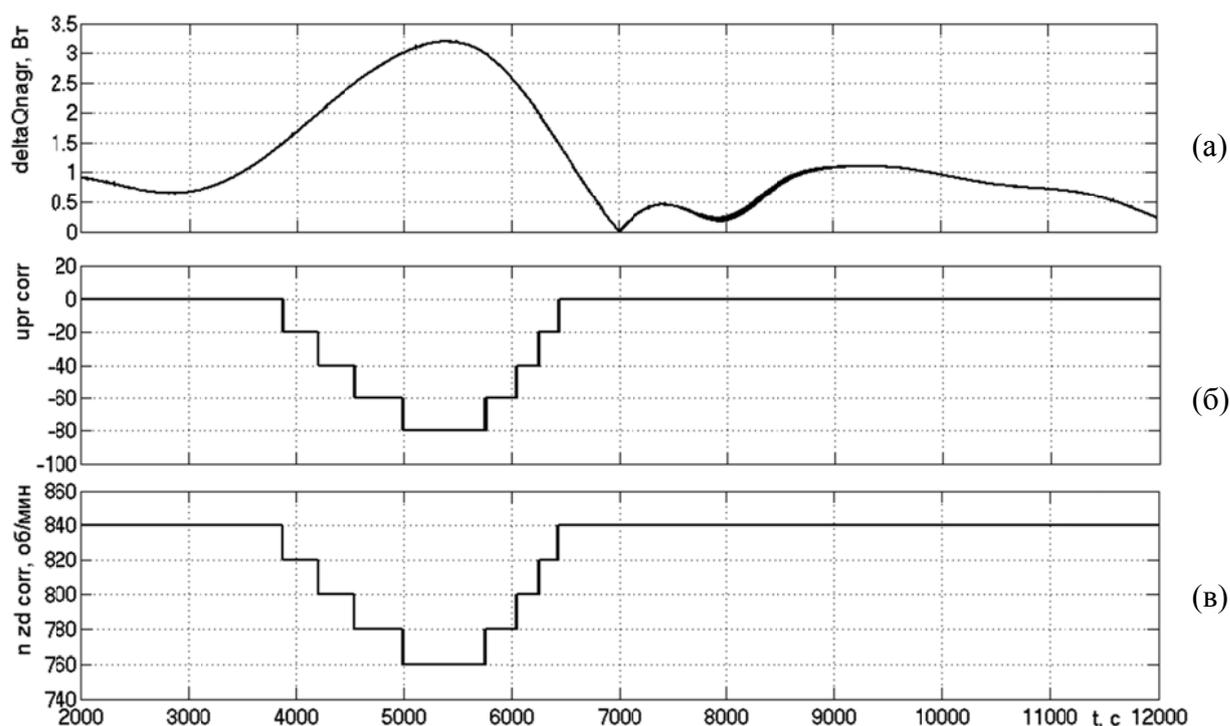


Рис. 4.20 – Разница между теоретической и опытной мощностями (а),
управляющий корректирующий сигнал (б) и
скорректированное задание скорости вращения мешалки реактора (в)

Из рис. 4.20 видно, что коррекция производилась в меньшую сторону, затем в большую, в зависимости от величины δQ_{nagr} . Количество условий, позволяющих корректировать скорость, зависит от конкретного исследуемого объекта, в данном случае таких условий пять.

Выводы по главе 4

1. Разработан и обоснован регулятор управления скоростью вращения мешалки реактора-полимеризатора.

2. На основании полученного в 3 главе математического описания синтезирована система автоматического управления реактором синтеза СПС.

3. Полученная система автоматического управления смоделирована программно с возможностью изменения исходных параметров загрузки и управления.

4. С помощью разработанной системы управления реактором произведён синтез СПС и получены результаты его работы.

Основные результаты диссертационной работы

1) Разработана система автоматического управления реактором синтеза суспензионного полистирола с учетом кинетики процесса, позволяющая осуществлять корректировку скорости вращения мешалки (при изменении вязкости реакционной смеси), в зависимости от величин, просчитанных с помощью математической модели.

2) Разработана физическая модель, на которой, произведено детальное исследование процесса СПС и получены следующие результаты:

– выявлен эффект увеличения мощности, требуемой для перемешивания реакционной среды в период «липкой» стадии процесса и уменьшение мощности на поддержание температуры реакционной смеси в этот же период;

– обнаружена стадия перехода полимера из вязко-текучего состояния в стеклообразное (стеклование полимера);

– установлена природа неустойчивости процесса: конкуренция процессов слипания ПМЧ и их «затвердевания», первый из которых контролируется степенью турбулизации реакционной смеси, а второй – кинетикой реакции полимеризации.

3) На основании проведённых экспериментальных исследований разработана адекватная математическая модель реактора СПС, включающая описание кинетики процесса, за основу которой взято два дифференциальных уравнения, описывающих степени конверсий, мономера и инициатора, а также дифференциальное уравнение теплового баланса реактора-полимеризатора. Проведена проверка адекватности полученной математической модели с помощью сравнения теоретических данных с реальными результатами, полученными на физической модели при различных рецептурах загрузки и температурных режимах. Рассчитанная относительная ошибка моделирования составляет не более 5 %.

4) На основании полученного математического описания реактора синтеза СПС разработана программа управления процессом полимеризации, использующая коррекцию одной из управляемых величин – скорости вращения мешалки, с учетом изменения вязкости реакционной смеси, определяемой кинетикой процесса.

5) Синтезированная система автоматического управления была апробирована на физической модели. Результаты работы показали работоспособность данной системы управления.

Литература

1. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы полимеризации / Кафаров В. В., Дорохов Н. И., Дранишников Л. В. – М.: Наука, 1991. 352 с.
2. Подвальный С. Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. М.: Химия, 1979. 256 с.
3. Савельянов В.П. Общая химическая технология полимеров: уч. пособие для вузов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 336 с.
4. Технология пластических масс. / Под ред. В.В. Коршака. М: Химия, 1976. 608 с.
5. Энциклопедия полимеров / В.А. Кабанов (глав. ред.) [и др.] Т.2 Л–Полинозные волокна. М.: Сов. Энци. 1974. 514 с.
6. Описание и марки полимеров – полистирол [Электронный ресурс] // Полимерные материалы: [сайт]. [2008]. URL: <http://www.polymerbranch.com/catalogp/view/5.html&viewinfo=2> (дата обращения: 15.04.2008).
7. Технологический регламент производства вспенивающегося полистирола ТР № 1-02 [Электронный ресурс] // ОАО «Пластик»: [сайт]. [2008]. URL: <http://www.sibur.ru/plastic> (дата обращения: 15.04.2008).
8. Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. Расчеты высокоэффективных полимеризационных процессов. М.: Химия, 1980. 291 с.
9. Curteanu S. Modeling and Simulation of Free Radical Polymerization of Styrene under Semibatch Reactor Conditions // CEJ Chem. 2003. #1. P. 69-90.
10. Santos J. C., Lopes C. N., Reis M. M., Giudici R., Sayer C., Machado R. A. F., Araújo P. H. H. Comparison of techniques for the determination of conversion during suspension polymerization reactions / Braz. J. Chem. Eng. 2008. V. 25. № 2. P. 40.
11. Бобровников Н. Р., Буханов Е. С., Галкин В. И., Григоров В. М.,

Шпитальник Ф. П., Фомичев Л. С. / Способ автоматического управления процессом суспензионной полимеризации стирола в производстве вспенивающегося полистирола: пат. 93012620 Рос. Федерация. № 93012620/04; заявл. 09.03.93; опубл. 20.09.96, Бюл. № 26. 2 с.

12. Вент Д. П., Савельянов В. П., Лопатин А. Г., Сафин М. А. Влияние скорости вращения мешалки на динамику реактора суспензионной полимеризации стирола // Вестник Международной академии системных исследований. Информатика, Экология, Экономика. 2012. Т. 14 Ч. I. С. 91-94.

13. Вент Д. П., Сафин М. А., Лопатин А. Г., Савельянов В. П. Пилотная установка для изучения сложных реакционных систем // Вестник Международной академии системных исследований. Информатика. Экология, Экономика. 2011. Т. 13. Ч. I. С. 114-115.

14. Вент Д.П., Сафин М.А., Лопатин А.Г., Савельянов В.П. Особенности автоматического управления пилотной установкой для изучения статических и динамических характеристик сложных химических процессов // Труды НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева. Серия: Кибернетика, Автоматизация, Математика, Информатизация: РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт. Новомосковск: Изд-во НИ (ф) РХТУ, 2011. С. 213 - 215.

15. Среда программирования CoDeSys 2.3 и другое программное обеспечение для ОВЕН ПЛК – CoDeSys 2.3 [Электронный ресурс] // ОВЕН. Оборудование для автоматизации: [сайт]. [2009]. URL: <http://www.owen.ru/catalog/55710393> (дата обращения: 5.06.2009).

16. Сафин М.А., Лопатин А.Г., Савельянов В.П., Вент Д.П. / Программная реализация системы управления лабораторным реактором: № ОФЭРНиО:18150 [Электронный ресурс] // Хроники объединенного фонда электронных ресурсов «Наука и образование», № 4: [сайт]. [2012]. URL: <http://ofernio.ru/portal/newspaper/ofernio/2012/4.doc>.

17. Холод В. С., Сафин М. А., Лопатин А. Г., Савельянов В. П. Использование управляемой ПК лабораторной установки для изучения

суспензионной полимеризации стирола: XIII научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов, студентов. Тезисы докладов / РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт. Новомосковск: Изд-во НИ (ф) РХТУ, 2011. Ч. II. С. 36.

18. CODESYS Sin Building Automation [Электронный ресурс] // Codesys: [сайт]. [2009]. URL: <http://www.codesys.com>(дата обращения: 12.06.2009).

19. Вент Д. П., Савельянов В. П., Лопатин А. Г., Сафин М. А. Влияние перемешивания на динамику реактора полимеризации стирола // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. 2012. № 2. С. 212-218.

20. Вент Д.П., Сафин М.А., Лопатин А.Г., Савельянов В.П. О динамике суспензионной полимеризации стирола / Математические методы в технике и технологиях: сб. трудов XXIV междунаод. науч. конф. Пенза: изд-во ПГТА, 2011. Т. 7.

21. Konno M., Arai K., Saito Sh. Frontiers of Organic Conductors and Superconductors// J. Chem. Soc. Jpn. 1982. V. 16. P. 131.

22. Киреев В. В., Шаршакова Ю. В., Савельянов В. П., Клочков А. Н. О механизме формирования распределения частиц по размерам при суспензионной полимеризации стирола // Высокомолекулярные соединения. 2004. Сер. Б. Т. 46. №8. С. 1449-1453.

23. Киреев, В. В., Шаршакова, Ю. В., Клочков, А. Н., Савельянов, В. П. Динамика формирования распределения частиц по размерам в суспензионной полимеризации стирола // Высокомолекулярные соединения. 2006. Т. 48. №5. С. 874-877.

24. Тагер А. А. Физико-химия полимеров: 4-е изд., перераб. и доп.: учеб. пособие для хим. фак. ун-тов под ред. А. А. Аскадского. М.: Научный мир, 2007. 573 с.

25. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения: уч. для ВУЗов. М.: Высшая школа 1992. 516 с.

26. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: уч. пособие. Т. VI. Гидродинамика. 3-е изд. перераб. М.: Наука, 1986. 736 с.

27. Верещагина Т. Н. Динамические свойства гетерогенных сред и колебательно-волновые процессы в теплообменных аппаратах: автореф. дис. ... докт. техн. наук. Обнинск, 2007. С. 114-118.

28. Байзенбергер Дж. А., Себастиан Д. Х. Инженерные проблемы синтеза полимеров. М.: Химия, 1988. 688 с.

29. Савельянов В. П., Неустроева Т. В. Порог коагуляции как динамическая характеристика суспензионной полимеризации // Пластические массы. 2008. №8. С. 38-40.

30. Сафин М. А., Лопатин А. Г., Савельянов В. П. Возможности предотвращения образования полимерного блока в суспензионной полимеризации стирола: XIII научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов, студентов. Тезисы докладов / РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт. Новомосковск: Изд-во НИ (ф) РХТУ, 2011. Ч. II. 66 с.

31. Коагуляция [Электронный ресурс] // Большая советская энциклопедия: [сайт]. [2004]. URL:<http://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/163528/Коагуляция> (дата обращения: 1.10.2009).

32. Вент Д.П., Сафин М.А., Лопатин А.Г., Савельянов В.П. О роли физических состояний полимера в процессе суспензионной полимеризации стирола // Математические методы в технике и технологиях: сб. трудов XXIV международ. науч. конф. Пенза: изд-во ПГТА, 2011. Т. 7.

33. Вент Д. П., Савельянов В. П., Лопатин А. Г., Сафин М. А. Прикладная кинетика суспензионной полимеризации стирола // Теоретические основы химической технологии. 2014. Т. 48. № 3. С. 245-251.

34. Сафин М.А., Лопатин А.Г., Вент Д.П., Савельянов В.П. Моделирование кинетики процесса суспензионной полимеризации стирола //

XXVIII научная конференция профессорско-преподавательского состава и сотрудников НИ (ф) РХТУ им. Д.И. Менделеева: Тезисы докладов. Новомосковск: Изд-во НИ (ф) РХТУ, 2011. Ч. II. 145 с.

35. Краскин Д.П., Сафин М.А., Лопатин А.Г., Савельянов В.П., Вент Д.П. Кинетика полимеризации стирола в суспензии: XIV научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов, студентов. Тезисы докладов / РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт. Новомосковск: Изд-во НИ (ф) РХТУ, 2012. Ч. II.

36. Сафин М.А., Савельянов В.П., Лопатин А.Г., Вент Д.П. Связь динамики тепловыделения и кинетики в суспензионной полимеризации стирола: XIV научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов, студентов. Тезисы докладов / РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт. Новомосковск: Изд-во НИ (ф) РХТУ, 2012. Ч. II.

37. Сафин М. А., Лопатин А. Г., Вент Д. П., Савельянов В. П. Моделирование тепловых режимов реактора суспензионной полимеризации стирола // XXVIII научная конференция профессорско-преподавательского состава и сотрудников НИ (ф) РХТУ им. Д. И. Менделеева: Тезисы докладов. Новомосковск: Изд-во НИ (ф) РХТУ, 2011. Ч. II.

38. Сафин М. А., Лопатин А. Г., Вент Д. П., Савельянов В. П. Математическая модель пилотной установки процесса суспензионной полимеризации стирола // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2013. № 2. С. 267-276.

39. Вент Д. П., Лопатин А. Г., Савельянов В. П., Сафин М. А. Использование кинетической модели процесса суспензионной полимеризации стирола // Вестник Международной академии системных исследований. Информатика, Экология, Экономика. 2012. Т. 14 Ч. I. С. 213-217.

40. Сафин М. А., Лопатин А. Г., Вент Д. П., Савельянов В. П. Сравнение кинетических моделей процесса суспензионной полимеризации стирола //

Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2012. № 3. С. 321-325.

41. Накагава Масао, Кисида Татэхико, Сайто Кадзуо. Суспензионная полимеризация стирола: пат. 58-10406 Япония; заявл. 11.06.78; опубл. 25.02.88 // РЖХим. 1985. №2. 383 с.

42. Kelley Donald J., Williams David J.; Slovenkai Stephen V. Метод получения частиц полистирола: пат. №154184 США; заявл. 29.05.80; опубл. 02.06.81. // РЖХим. 1982. № 4. 431 с.

43. Reese Pirk, Horst, Heils A. G. Способ получения (со)полимеров стирола с узким гранулометрическим составом: заявка 3728044 ФРГ. // РЖХим. 1990. № 1. 474 с.

44. Rigler Sasef Karl, Reese Duk, Luithauser Horst Chemische Werke Huls A.G. Способ регулирования размера гранул вспенивающихся (со)полимеров стирола, полученных суспензионной полимеризацией: заявка. 3331569 ФРГ; заявл. 01.09.83; опубл. 21.03.85 // РЖХим. 1985. Т. 23. 430 с.

45. O'Shima Eyi, Tanaka Masato. Коалесценция и диспергирование капель при суспензионной полимеризации стирола // Kogaku, Kogaku Ronbunshu. 1982. V. 8. P. 86-88 // РЖХим. 1982. Т. 14. 253 с.

46. Tanaka Masato, Tanaka Masaki. Влияние резкого уменьшения скорости мешалки на размер частиц при суспензионной полимеризации стирола // J. Chem. Eng. Jap. 1989. V. 22. № 5. P. 559-561 // РЖХим. 1990. Т. 15. 490 с.

47. Hosogai Kazuhiko, Tanaka Masato. Изучение суспензионной полимеризации стирола в реакторе с циркуляционным контуром // Polym. Eng. And Sci. 1992. V. 32. № 6. P. 431-437 // РЖХим. 1994. Т. 5. 342 с.

48. Shroder Richard, Plotrauski Bemard. Об образовании частиц при суспензионной полимеризации стирола // Ger. Chem. Eng. 1982. V.5. № 3. P. 139-146 // РЖХим. 1982. Т. 21. 342 с.

49. Konno Mikio, Arai Kunio, Saito Shozaburo. Влияние стабилизатора на коалесценцию диспергированных капель при суспензионной полимеризации стирола // J. Chem. Eng. Jap. 1982. V.15 № 2. P. 131-135 // РЖХим. 1982. Т. 19. 190 с.

50. Tanaka Masato, Hosogai Kaazuhiko. Суспензионная полимеризация стирола в циркуляционном контурном реакторе // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 39. № 4. P. 955-966 // РЖХим. 1990. Т. 15. 489 с.

51. Хасугуга Иосиюки, Киси Масаеси, Янагну Такехико. Способ и аппарат для суспензионной полимеризации: заявка 2305802 Япония // РЖХим. 1992. Т. 18. 273 с.

52. Tanaka Masato, O'shima Eiji. Влияние глубины погружения мешалки на размер частиц при суспензионной полимеризации стирола // Kogaku, Kogaku Ronbunshu. 1985. V. 11. № 4. P. 376-380 // РЖХим. 1985. Т. 24. 392 с.

53. Alvarez J., Alvarez J., Hernandez M. A population balance approach for the description of particle size distribution in suspension polymerization reactors // Chem. Eng. Sci. 1994. V. 49. № 1. P. 99-113.

54. Tanaka Masato, Tanaka Masaki Влияние уменьшения скорости мешалки на распределение частиц по размерам при суспензионной полимеризации стирола // РЖХим. 1990. Т. 15. 490 с.

55. Nakamura Mamoru, Kanayama Akikatu Способ суспензионной полимеризации: пат. 4385163 США; заявл. 26.09.80; опубл. 24.05.83. // РЖХим. 1984. Т. 1. 410 с.

56. Araujo P. H. H., Pinto O. C. Mathematical Modeling of Dispersion polymerization study of the Styrene polymerization in ethanol // Chem.Engng. 2000. V. 17. №7. P. 54-68.

57. Maggioris D., Gouglas A., Alexopoulos A. H., Chatzi E. G., Kiparisides C. Prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactors: effect of turbulence nonhomogeneity // Chem. Eng. Sci. 1998. V. 22. № 1. P. 315-322.

58. Kotoulas C, Kiparisides C. A generalized population balance model for the prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactor // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. № 2. P. 332-346.

59. Maggioris D., Gouglas A., Alexopoulos A. H., Chatzi E. G., Kiparisides C. Use of CFD in prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactor // Comp. Chem. Eng. 1998. V. 22. № 1. P. 3315-3322.

60. Kiparisides C. Challenges in particulate polymerization reactor modeling and optimization. A population balance perspective // J. Proc. Control. 2006. V. 16. № 3. P. 205-224.

61. Jahanzad F., Sajjadi S., Brooks B. W. Characteristic interval in suspension polymerization reactor: An experiment and modeling study // Chem. Eng. Sci. 2005. V. 60. № 20. P. 5574-5589.

62. Hukkanen E. J., Braatz R. D. Measurement of particle size distribution in suspension polymerization using in situ laser backscattering // Sensors and Actuators B: Chemical. 2003. V. 96. № 1-2. P. 451-459.

63. Machado R. H. F., Bolzan A. Control of batch suspension polymerization reactor // Chem. Eng. J. 1998. V. 70. № 1,5. P. 1-8.

64. Kaminoyama M., Taguchi S., Misuni R., Nishi K. Monitoring stability of reaction and dispersion states in suspension polymerization reactor using electrical resistance tomography measurement // Chem. Eng. Sci. 2005. V. 60. № 20. P. 5513-5518.

65. O'Shima Eyi, Tanaka Masato. Коалесценция и диспергирование капель при суспензионной полимеризации стирола // Kogaku, Kogaku Ronbunshu. 1982. V. 8. № 1. P. 86-90 // РЖХим. 1982. Т. 14. 253 с.

66. Способ предотвращения образования отложений на стенках. Заявка ФРГ №2405978. // РЖХим. 1976. Т. 12. 297 с.

67. Способ уменьшения загрязнения реакторов полимеризации. Патент Англия №1513152. // РЖХим. 1979. Т. 6. 316 с.

68. Сафин М.А., Вент Д. П., Лопатин А. Г., Савельянов В. П. / Способ автоматического управления реактором синтеза суспензионной полимеризации стирола: пат. 024613 Рос. Федерация № 2012116320/08; заявл. 31.05.12; опубл. 27.10.13, Бюл. № 30. 3 с.

69. Сафин М. А., Лопатин А. Г., Вент Д. П., Савельянов В. П. Совершенствование пилотной установки для изучения динамики сложных процессов (на примере суспензионной полимеризации стирола) // XXVIII научная конференция профессорско-преподавательского состава и сотрудников НИ (ф) РХТУ им. Д. И. Менделеева: Тезисы докладов. Новомосковск: Изд-во НИ (ф) РХТУ, 2011. Ч. II 147 с.

70. Сафин М.А., Лопатин А.Г., Вент Д.П., Савельянов В.П. Новые возможности управления процессами суспензионной полимеризации // XXVIII научная конференция профессорско-преподавательского состава и сотрудников НИ (ф) РХТУ им. Д. И. Менделеева: Тезисы докладов. Новомосковск: Изд-во НИ (ф) РХТУ, 2011. Ч. II 148 с.

71. Колосов С. Ю., Сафин М. А., Лопатин А. Г., Савельянов В. П., Вент Д. П. Условия коагуляции в суспензионной полимеризации стирола: XIV научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов, студентов. Тезисы докладов / РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт. Новомосковск: Изд-во НИ (ф) РХТУ, 2012. Ч. II. 9-10 с.

72. Сафин М. А., Рожков Д. Е., Савельянов В. П., Лопатин А. Г., Вент Д. П. Корректное отображение частотного сигнала в системе регулирования скоростью вращения оборотами мешалки: XIV научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов, студентов. Тезисы докладов. / РХТУ им. Д. И. Менделеева, Новомосковский институт. Новомосковск: Изд-во НИ (ф) РХТУ, 2012. Ч. II. 89 с.

73. Вент Д. П., Сафин М. А., Лопатин А. Г., Савельянов В. П., Рожков Д. Е. О связи динамических и кинетических переменных в синтезе суспензионного полистирола // Труды НИ (ф) РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Серия: Кибернетика, Автоматизация, Математика, Информатизация: РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт. Новомосковск. 2013. С. 4-5.

74. Кафаров В. В., Перов В. Л., Иванов В. А., Бобров Д. А. Системный подход к оптимальному проектированию химико-технологических систем // Теоретические основы химической технологии. 1972. Т. 6. № 5. С. 908-915.

75. Кафаров В. В., Мешалкин В. П. Анализ и синтез химико-технологических систем: учебник для вузов. М.: Химия, 1991. 432 с.

76. Беспалов А. В., Харитонов Н. И. Системы управления химико-технологическими процессами: учеб. пособие для вузов. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. 696 с.

77. Кафаров В. В., Глебов М. Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств: учеб. пособие для вузов. М.: Высш. шк., 1991. 400 с.

78. Вольфсон С. А. Основы создания технологического процесса получения полимеров. М.: Химия, 1987. 264 с.

79. Егорова Е. И., Коптенармусов В. Б. Основы технологии полистирольных пластиков. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. 272с.

80. Вспенивающийся полистирол [Электронный ресурс] // ТМ Международная Торговая Компания России ITCOR LLC: [сайт]. [2009]. URL: <http://www.itcor.ru/eps/vspenivayuschii-sya-polistiro.html> (дата обращения: 20.10.2009).

81. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. Том 1. Основы химии и физики полимеров. М.: Химия. Ленинградское отделение, 1965. 676 с.

82. Производство вспенивающегося полистирола / Бейлина В. И., Кушевская С. В., Шехтнейтер Н. Э. – М.: НИИТЭХИМ, 1985. 51 с.

83. Patel S. V., Pandya S. B., Dabke S. P. Исследование суспензионной полимеризации. Ч. 1. Стирол. // Chem. Eng. 1987. V. 29. №3. P. 20-23 // РЖХим. 1988. Т. 14. 331 с.

84. Николаев А. Ф., Казанская В. Ф., Виноградский В. О. Суспензионная полимеризация стирола в присутствии полимерного водорастворимого инициатора // ЖПХ. 1981. Т. 54. №2. С. 343-347. // РЖХим. 1981. Т. 15. 275 с.
85. Киреев В. В., Шаршакова Ю. В., Клочков А. Н., Савельянов В. П. // Высокомолекулярные соединения. 2006. Сер. Б. Т. 48. № 5. С. 874-877.
86. Савельянов В.П. Суспензионная полимеризация как динамическая система // Математические методы в технике и технологиях: сб. трудов XVIII международ. науч. конф. Казань: изд-во КГТУ, 2005. Т. 3. Секц. 3. С. 35-36.
87. Кинетика полимеризационных процессов / Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. М.: Химия, 1978. 320 с.
88. Сутягин В. М., Бондалетова Л. И. Химия и физика полимеров: учебное пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 2003. 208 с.
89. Дудников Е. Г. Автоматическое управление в химической промышленности. М.: Химия, 1987. 386с.
90. Бояринов А. И., Кафаров В. В. Методы оптимизации в химической технологии. М.: Химия, 1969. 564с.
91. Петров А. Ю. Разработка и исследование системы автоматического управления процессом синтеза сложных полиэфиров: дис. ... канд. техн. наук. Владимир, 2002. 169 с.
92. Шлихтер Э. М. Квазиоптимальное управление температурным режимом реактора суспензионной полимеризации винилхлорида: автореф. дис...канд. тех. наук. М., 1984. 22 с.
93. Способ полимеризации: пат. №1414645 Англия // РЖХим. 1976. Т. 13. 304 с.
94. Полимеризация в суспензии с предварительным эмульгированием мономеров и последующим иницированием процесса: пат. №3882195 США // РЖХим. 1976. Т. 9. 337 с.

95. Кроу К., Гамилец А., Хоффман Т. Математическое моделирование химических производств. М.: Мир, 1973. 392 с.
96. Кулаков Ю. В., Шамкин В. Н. Математическое моделирование технологических объектов и систем управления. Тамбов: 1997. 40 с.
97. Поздняков Д. Н. Моделирование динамики процессов синтеза полимеров на основе статистических инвариантов: дис. канд. ... техн. наук. Воронеж: 2005. 160 с.
98. Дранишников Л. В. Системный анализ полимеризационных процессов: дис. ... докт. техн. наук. М.: 2009. С. 329-348.
99. Жижин Г. В., Обухова И. А. Гель-эффект при радикальной полимеризации. // Математические модели и вычислительный эксперимент. Математическое моделирование. 1997. № 11. Т. 9.
100. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 520 с.
101. Закгейм А. Ю. Введение в моделирование химико–технологических процессов. М.: Химия, 1982, 288 с.
102. Химико–технологические процессы. Теория и эксперимент / Комиссаров Ю. А., Глебов М. Б., Гордеев Л. С., Вент Д. П. – М.: Химия, 1998. 360 с.
103. Бондарь А. Г. Математическое моделирование в химической технологии. Киев.: Вища школа, 1973. 279 с.
104. Ahmed Syed M. Влияние перемешивания и природы защитного коллоида на размер частиц при суспензионной полимеризации. // J. Dispers. Sei. And Technol. 1985. V. 5. №3-4. P. 421-433. // РЖХим. 1985. Т. 8. 262 с.
105. Казанская В. П., Виноградский В. Ф., Николаев А.Ф. Влияние интенсивности перемешивания на гранулометрические характеристики. // Пластмассы. 1982. №5. С. 8-9. // РЖХим. 1982. Т. 17. 372 с.

Приложение 1

Акт внедрения

"УТВЕРЖДАЮ"

Зам. директора Новомосковского
Института РХТУ им Д.И. Менделеева
по учебной работе, профессор

Добрыдnev С.В.



Дата: 8 апреля 2013 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Комиссия в составе зав. кафедрой "Автоматизация производственных процессов" (АПП), профессора Вента Д.П., зав. кафедрой "Производство и переработка полимерных материалов" (ПиППМ) доцента Алексева А.А., профессора кафедры ПиППМ Савельянова В.П., доцента кафедры АПП Лопатина А.Г. составила настоящий акт в том, что на кафедрах АПП и ПиППМ с сентября 2010 года внедрены в учебный процесс две "Управляемые лабораторные установки для изучения динамических явлений и сложных реакционных систем в химических реакторах", созданные аспирантом кафедры АПП Сафиним М.А.

На базе данной установки со студентами специальностей 220301_65 и 240502_65 проводятся лабораторные работы по:

1) изучению автоматического управления температурным режимом реактора периодического действия и освоению принципов построения системы управления температурным режимом реактора;

2) изучению автоматического управления скоростью вращения мешалки реактора периодического действия и освоению принципов построения системы управления скоростью вращения мешалки реактора;

3) изучению процесса суспензионной (эмульсионной) полимеризации стирола (метилметакрилата) и ознакомлению студентов с теоретическими основами процесса в наглядном виде: стадийность, роль гидродинамического и теплового режимов, влияние нелинейного роста вязкости, стеклования и т.п.

Зав. каф. АПП, профессор

Вент Д.П.

Зав. каф. ПиППМ, доцент

Алексеев А.А.

Профессор каф. ПиППМ

Савельянов В.П.

Доцент каф. АПП

Лопатин А.Г.

Договор о научно-техническом сотрудничестве

Утверждаю

Утверждаю

Директор НИ РХТУ
 Вент Д. П.
 2012г.



Генеральный директор ОАО ПЛАСТИК
 Незнамов К. А.
 2012г.



ДОГОВОР

о научно-техническом сотрудничестве

Договаривающиеся стороны: ОАО Пластик г. Узловая в лице Незнамова К. А. и Новомосковский институт (филиал) РХТУ им. Д. И. Менделеева в лице Вента Д. П. (далее Стороны) договорились о следующем:

1. В целях использования научного потенциала НИ РХТУ для решения производственных задач ОАО Пластик, повышения квалификации его сотрудников и улучшения качества выпускаемых специалистов Стороны заключили настоящий договор, предусматривающий выполнение совместных научно-исследовательских работ по направлениям:

- 1.1. разработка и создание адаптивной системы автоматического управления реакторами синтеза вспенивающегося полистирола,
- 1.2. изыскание путей увеличения производительности производства и улучшения качества вспенивающегося полистирола,
- 1.3. решения научно-исследовательских задач, представляющих взаимный интерес.

2. Для решения поставленных в п. 1 задач Стороны создают совместную исследовательскую группу (далее Группа) в составе:

- от ОАО Пластик (директор производства синтез С. В. Кондукторов, начальник отдела технологии и развития Д. А. Мартынов),
- от НИ РХТУ д.х.н., профессор В. П. Савельянов (кафедра Производство и переработка полимерных материалов), к.т.н., доцент А. Г. Лопатин, ведущий программист, аспирант М. А. Сафин (кафедра Автоматизации производственных процессов).

Приложение 2 продолжение

Общее руководство Группой осуществляется по п. 1.1 (направлению моделирования и оптимизации) Д. А. Мартыновым (ОАО Пластик), доц. А. Г. Лопатиным (НИ РХТУ), по п.1.2 и п.1.3 (технологическому направлению) С.В. Кондукторовым (ОАО Пластик), проф. В. П. Савельяновым (НИ РХТУ).

3. Выполнение работ обеспечивается организационными, информационными и материальными ресурсами договаривающихся Сторон в безвозмездном порядке.

НИ РХТУ предоставляет в распоряжение Группы: помещение, работающие управляемые пилотные установки по изучению суспензионной полимеризации с соответствующим программным обеспечением, имеющиеся модельные (1 л, 1.5 л) и опытный (25 л) реакторы, методики исследования, аспирантов и студентов-дипломников.

ОАО Пластик предоставляет в распоряжение Группы необходимую информацию по работе реакторов синтеза полистирола вспененного, оказывает помощь в приобретении необходимых реактивов и материалов, разработке методик, создании новых и совершенствовании имеющихся пилотных установок.

4. Результаты совместных научно-исследовательских работ считаются совместной интеллектуальной собственностью договаривающихся Сторон и их приоритет защищается в возможных совместных заявках на патенты, публикациях (статьях в научных журналах, тезисах и докладах на научно-технических конференциях) и т.п. Передача их третьим юридическим лицам допускается только с согласия Сторон.

Договор подписали:

НИ РХТУ

ОАО ПЛАСТИК

Профессор кафедры ПППМ
д.х.н. Савельянов В.П.

руководитель Дивизиона Синтез
Городилов В.В.

Доцент кафедры АПП
к.т.н. Лопатин А.Г.

директор производства Синтез
Кондукторов С.В.

Ведущий программист кафедры АПИ
аспирант Сафин М.А.

начальник отдела технологии и развития
Мартынов Д.А.