

Література

1. Чухно А. Актуальні проблеми стратегії економічного і соціального розвитку на сучасному етапі [Текст] // Економіка України. 2004. - №4. – С.15-22.
2. Марова С.Ф. Экологическое мировоззрение - основа устойчивого развития [Текст] // Економіка та держава. - 2008. - №3. - С.62-64.
3. Бойко Т.В. Техногенна безпека як невідомна частина сталого розвитку регіонів України [Текст] / Т.В. Бойко, В.І. Бендюг, Б.М. Комариста // Східно-європейський журнал передових технологій, Харків, 2010, №2 (44) – С. 52-54.
4. Statyukha G. Sustainable Development In Quantity Indicators Of The Assessment Of Technogenic Safety (англ. мовою) [Текст] / Gennady Statyukha, Tatyana Bojko, Vladyslav Bendyug, Arcady Shakhnovsky // Chemistry & Chemical Technology, Lviv, 2010, Vol. 4, №1– P. 69-72.
5. Назаренко М.В. Особливості визначення техногенного ризику хіміко – технологічних об'єктів на стадії проектування [Текст] / М.В. Назаренко, Т.В. Бойко, В.І. Бендюг // Східно-європейський журнал передових технологій, Харків, 2011, №3/11 (51) – С. 13-17.

Розглянута оптимізація процесу фільтрування бісульфату графіту при отриманні терморасширеного графіту на основі економічного критерію

Ключові слова: технологія терморасширеного графіту, процес фільтрування, математична модель, критерій оптимальності

Рассмотрена оптимизация процесса фильтрования бисульфата графита при получении терморасширенного графита на основе экономического критерия

Ключевые слова: технология терморасширенного графита, процесс фильтрования, математическая модель, критерий оптимальности

Optimization of process of filtration of bisulphate of graphite is considered at the receipt of the technology of thermal expanded carbon on the basis of economic criterion

Keywords: technology of thermal expanded carbon, process of filtration, mathematical model, criterion of optimality

УДК 66.01.001.57:004.94

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

С.Г. Бондаренко

Кандидат технических наук, доцент*

Контактный тел.: (044) 454-97-83

E-mail: sgb@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

С.В. Брановицкая

Кандидат экономических наук, доцент*

Контактный тел.: (044) 454-97-83

E-mail: sgb@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

*Кафедра кибернетики химико-технологических процессов

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

1. Введение

Интерес к терморасширенному или вспученному графиту (ТРГ) обусловлен высокой химической, электрохимической и термической устойчивостью этого материала, возможностью использования его в дисперсной и компактной форме, доступностью и низкой стоимостью исходного сырья. Структурные особенности ТРГ позволяют использовать его в различных отраслях как композиционный материал (для электропроводящих материалов, адсорбентов,

высокоэффективных накопителей энергии), а спрессованный в изделия – как конструкционный материал для изготовления высокотемпературных прокладок, уплотнителей, тепловых экранов, фольги.

Благодаря своей химической инертности, развитой пористой структуре и адсорбционным свойствам ТРГ рассматривают как идеальный поглотитель органических жидкостей.

В последнее время проводятся работы по использованию ТРГ для обезвреживания аварийных разливов нефтепродуктов на землю и воду [1], что яв-

ляется одной из важнейших задач природоохранной деятельности, поскольку увеличение добычи и транспортировки нефти приводит и к увеличению загрязненных территорий.

В связи с этим, большой практический интерес представляют исследования в области интенсификации процессов получения ТРГ.

2. Анализ существующих методов исследования

Схема получения ТРГ включает три основных стадии: окислительное интеркалирование, разделение послереакционной смеси и термообработку [2]. В технологии ТРГ важнейшей частью технологического процесса, оказывающей существенное влияние на качество конечного продукта, является стадия получения интеркалированного графита. Стадия включает в себя процессы подготовки окисляющей смеси, интеркалирования графита полученной смесью и разделения (фильтрования) полученной суспензии бисульфата графита.

Процесс разделения, согласно технологической схеме производства ТРГ, происходит в нутч-фильтре. На фильтрование направляется вязкая сильноокислая суспензия (послереакционная смесь). В ней содержится до 16 – 20% (объемных) дисперсной фазы интеркалированного графита.

Разделение таких высоковязких суспензий вызывает определенные трудности в различных отраслях промышленного производства [3, 4]. Понижение вязкости суспензий обычно осуществляется введением разбавителя в исходную суспензию. При введении разбавителя вязкость жидкой фазы суспензии уменьшается, что приводит к повышению скорости процесса разделения. С другой стороны введение разбавителя приводит к увеличению объема разделяемой суспензии, а, следовательно, и времени процесса разделения. Таким образом, указанные факторы действуют на противоположном направлении. В каждом конкретном случае существует определенная степень разбавления исходной суспензии, при которой продолжительность операции разделения достигает минимума, а производительность установки, на которой проводят разделение, становится наибольшей. Следовательно, при определении оптимальных условий ведения операции разделения необходим учет всех параметров процесса, вызывающих изменение его продолжительности.

Условия получения максимальной производительности установки разделения обычно отличаются от экономически целесообразного режима работы установки [5, 6]. Эффективность функционирования установки может быть оценена с помощью экономического критерия – затрат на проведение операции разделения.

Также затраты на операцию разделения будут зависеть и от конкретного аппарата, в котором данный процесс проводят, и условий его работы (например, при разделении в центрифуге на время процесса будет влиять скорость ее вращения, при разделении на фильтре – перепад давлений на фильтровальной перегородке).

3. Постановка задачи

Таким образом, задача определения необходимой степени разбавления исходной суспензии будет сводиться к решению задачи оптимизации процесса разделения суспензий на основе подобранного экономического критерия, который учитывает введение разбавителя.

4. Результаты исследований

Правильный выбор количества разбавителя должен быть произведен на основе минимальных затрат на проведение операции разделения при обеспечении заданного технологического результата в процессе разделения (имеется в виду, что качественные показатели конечного продукта – осадка (твердой фазы суспензии) или фильтрата (жидкой фазы суспензии) не должны быть ухудшены после введения разбавителя). Для ряда суспензий введение разбавителя может ухудшить качество конечного продукта. Поэтому на количество разбавителя должны быть наложены соответствующие ограничения. На параметры работы аппаратов, в которых проводят операцию разделения, также накладываются ограничения, соответствующие условиям эксплуатации данных аппаратов.

Математическая постановка задачи оптимизации процесса разделения имеет вид:

$$R^* \rightarrow \min Z_p(\bar{U}) \quad , \quad (1)$$

$$\bar{U} \in \Omega$$

где R^* – оптимальное значение критерия; \bar{U} – вектор управляющих параметров; Ω – область допустимого изменения параметров; Z_p – затраты на проведение операции разделения.

Рассмотрим задачу оптимизации в такой постановке для фильтрования суспензии бисульфата графита $C_{24}H_{50}SO_4 \cdot 2H_2SO_4$, полученной в результате обработки дисперсного графита смесью серной кислоты и окислителя. Для снижения вязкости суспензии и повышения скорости процесса фильтрования исходная суспензия разбавляется водой. Однако это приводит к вымыванию части интеркаланта из структуры интеркалированного графита, в результате чего изменяется морфологическая структура осадка и его сопротивление фильтрованию.

Разбавленная суспензия разделяется на фильтре, а полученный осадок промывается водой для удаления остатков серной кислоты из его структуры, и далее в качестве конечного продукта направляется на последующую обработку для получения терморасширенного графита.

Исследования фильтрования бисульфата графита [7] показали, что для описания этого процесса можно использовать уравнение Рута–Кармана, связывающее мгновенную скорость фильтрования с перепадом давления и общим сопротивлением:

$$\frac{dV}{Sdt} = \frac{\Delta P}{\mu(r_0 x_0 \frac{V}{S} + R_{\text{фн}})} \quad , \quad (2)$$

где V – объём фильтрата, m^3 ; τ – продолжительность фильтрования, s ; S – поверхность фильтрования, m^2 ; ΔP – перепад давлений при фильтровании, Pa ; μ – динамическая вязкость жидкой фазы суспензии, $Pa \cdot s$, $R_{фп}$ – сопротивление фильтровальной перегородки, m^{-1} ; r_0 – среднее удельное сопротивление осадка, m^2 ; x_0 – отношение объема осадка к объему фильтрата.

Интегрирование уравнения (2) при $\Delta P = const$ позволяет получить время фильтрования:

$$\tau = \frac{\mu r_0 x_0}{2\Delta P} q^2 + \frac{\mu R_{фп}}{\Delta P} q, \tag{3}$$

где $q = V/S$ – объем фильтрата, получаемого с единицы фильтрующей поверхности, m^3/m^2 .

Как видно из уравнения (3), время процесса τ и объем получаемого фильтрата V связаны между собой квадратичной зависимостью. Величины r_0 , $R_{фп}$ и x_0 рассматривают как постоянные процесса фильтрования. Для каждой конкретной суспензии они определяются экспериментально [3, 4]. Экспериментальные исследования кинетики фильтрования бисульфата графита при различных значениях перепада давлений при фильтровании ΔP и степени разбавления исходной суспензии g_p , которая определяется по формуле:

$$g_p = V_p/V_c,$$

где V_p – объём разбавителя, что вводится в исходную суспензию, V_c – объём полученной суспензии (суммарный объём исходной суспензии и разбавителя) позволили определить экспериментальные зависимости, характеризующие изменение постоянных процесса фильтрования от указанных параметров [7]. Полученные зависимости аппроксимированы с помощью метода наименьших квадратов уравнениями вида:

$$r_0(g_p, \Delta P) = a_1 + a_2 / g_p^6 + a_3 \cdot (\Delta P)^2 + a_4 \ln(\Delta P),$$

$$R_{фп}(g_p, \Delta P) = b_1 + b_2 / g_p + a_3 \cdot (\Delta P)^3 + b_4 \ln(\Delta P), \tag{4}$$

$$x_0(g_p, \Delta P) = c_1 + c_2 \cdot g_p + c_3 \cdot \Delta P +$$

$$+ c_4 \cdot (\Delta P)^2 + c_5 \cdot g_p^2 + c_6 \cdot g_p \cdot \Delta P$$

Изменение гидродинамических характеристик процесса фильтрования при разбавлении связано, прежде всего, с изменением вязкости фильтрата и концентрации дисперсной фазы. Динамическая вязкость μ жидкой фазы суспензии (фильтрата) при различных значениях степени разбавления исходной суспензии g_p определялась экспериментально и была аппроксимирована с помощью метода наименьших квадратов зависимостью вида:

$$\mu = \varphi_4(g_p) = d_1 \cdot e^{d_2 \cdot g_p}. \tag{5}$$

Полученные зависимости позволяют проводить расчет процесса фильтрования бисульфата графита в широком диапазоне изменения параметров.

Численные значения коэффициентов аппроксимирующих зависимостей (4) и (5) приведены в табл. 1.

Рассмотрим временные затраты на операцию разделения, которая проводится на фильтре.

Таблица 1

Коэффициенты аппроксимирующих зависимостей

Коэффициент	Индексы коэффициентов					
	1	2	3	4	5	6
a_i	$-1,58 \cdot 10^{13}$	$5,69 \cdot 10^{10}$	$-96,186$	$1,78 \cdot 10^{12}$		
b_i	$-2,92 \cdot 10^{10}$	$6,79 \cdot 10^9$	$1,48 \cdot 10^{-5}$	$3,73 \cdot 10^9$		
c_i	2,187	-3,888	$-8,59 \cdot 10^{-6}$	$-9,18 \cdot 10^{-12}$	1,749	$9,96 \cdot 10^{-6}$
d_i	0,366	-3,896				

Временные затраты на операцию фильтрования включают в себя следующие составляющие: временные затраты непосредственно на фильтрование $\tau_{ф}$, временные затраты на промывку осадка $\tau_{пр}$ и временные затраты на вспомогательные операции $\tau_{вс}$ (съем осадка и т.д.).

Тогда суммарные затраты на проведение процесса фильтрования разбавленной суспензии можно представить в виде:

$$Z_{\Phi} = [(k_{\Phi} \cdot \tau_{\Phi} + k_{пр} \cdot \tau_{пр} + k_{вс} \cdot \tau_{вс}) + k_p \cdot V_p] \cdot n_{ц}, \tag{6}$$

где $\tau_{ф}$, $\tau_{пр}$, $\tau_{вс}$ – продолжительность фильтрования суспензии, промывки осадка и вспомогательных операций соответственно за один цикл работы фильтровальной установки; k_{Φ} , $k_{пр}$, $k_{вс}$ – удельные затраты на фильтрование, промывку и вспомогательные операции соответственно; V_p – объём разбавителя, который используется в одном цикле; k_p – затраты на $1 m^3$ разбавителя; $n_{ц}$ – число циклов работы фильтровальной установки за 1 год работы.

Однако для одного и того же количества исходной суспензии (независимо от того введен в суспензию разбавитель или нет) слой осадка, образовавшийся на фильтре, можно принять постоянным, а следовательно и объём промывных вод также будет постоянен. Таким образом, временные затраты на промывку осадка $\tau_{пр}$ и временные затраты на вспомогательные операции $\tau_{вс}$ можно считать постоянными, и это следует учесть при решении задачи оптимизации.

Рассмотрим величины, влияющие на время процесса фильтрования. Как следует из уравнения (3), время процесса фильтрования определяется: удельным объемом фильтрата – q ; перепадом давлений при фильтре – ΔP ; постоянными процесса фильтрования – r_0 , $R_{фп}$, x_0 ; вязкостью фильтрата – μ . При этом, постоянные процесса фильтрования и вязкость фильтрата, согласно зависимостям (4) и (5), можно выразить через значения ΔP и g_p . Количество фильтрата, прошедшее через фильтр будет зависеть от объема исходной суспензии и степени ее разбавления g_p . Параметр g_p также позволяет учесть и объём разбавителя V_p . Отсюда видно, что параметры q , ΔP и g_p в значительной степени влияют на время проведения процесса фильтрования.

Таким образом, в качестве варьируемых переменных в общем случае следует принять:

$$\bar{U} = \{q, \Delta P, g_p\}.$$

С учетом того, что задачу оптимизации будем решать для конкретного фильтра (задана площадь фильтровальной перегородки S) и заданного объема суспензии V_S (объем фильтрата V вычисляется как разность между объемом суспензии V_S и объемом осадка V_{oc} из уравнения материального баланса, а удельный объем фильтрата – как $q = V/S$), то в качестве варьируемых переменных примем: $\bar{U} = \{\Delta P, g_p\}$. Диапазоны варьирования управляющих параметров выбирают на основании эксплуатационных и технологических требований к оборудованию и режимам проведения процесса фильтрования.

Они формируют область Ω . На данные параметры ограничения накладываются в виде следующих неравенств:

$$\Delta P_{\min} \leq \Delta P \leq \Delta P_{\max} \text{ и } g_{p\min} \leq g_p \leq g_{p\max}. \quad (7)$$

Указанный критерий оптимальности использован при выборе параметров процесса фильтрования на нутч-фильтре бисульфата графита в технологии получения терморасширенного графита.

Задача оптимизации (1)–(7) была решена комплексным методом Бокса [8], предназначенным для решения задач нелинейного программирования с ограничениями – неравенствами [9], которую в общем виде можно сформулировать так:

минимизировать $f(\bar{x})$, где $\bar{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ при наличии явных ограничений:

$$l_j \leq x_j \leq u_j. \quad (8)$$

Для минимизации функции n переменных $f(\bar{x})$ в n -мерном пространстве строят выпуклые многогранники, содержащие больше, чем $n+1$ вершину. По Боксу число вершин должно составлять $k=2n$ (применительно к нашей задаче: $n=2$, а $k=4$).

Алгоритм комплексного поиска минимума состоит в следующем. В качестве первой вершины начального комплекса выбирается некоторая допустимая точка $\bar{x}_1 = (x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1n})$, то есть точка, удовлетворяющая ограничениям (8). Координаты остальных $(k-1)$ вершин комплекса определяются соотношением:

$$x_{ij} = l_j + r_j(u_j - l_j),$$

где x_{ij} – j -ая координата i -ой точки; $i = 2, 3, \dots, k$; $j = 1, 2, \dots, n$; r_j – псевдослучайные числа, равномерно распределенные в интервале $(0; 1)$.

Полученные таким образом точки удовлетворяют ограничениям (8). Процедура повторяется до тех пор, пока не выполняются все ограничения задачи. Затем на каждой итерации заменяется вершина \bar{x}_h , в которой значения целевой функции $f(\bar{x})$ имеет наибольшую величину. Для этого \bar{x}_h отражается относительно центра тяжести \bar{x}_c остальных вершин комплекса.

Точка \bar{x}_r , заменяющая вершину \bar{x}_h , определяется по формуле: $\bar{x}_r = \bar{x}_c + \alpha(\bar{x}_c - \bar{x}_h)$, где α – коэффициент отражения ($\alpha > 1$, по мнению Бокса $\alpha=1,3$), а

$$\bar{x}_c = \frac{1}{k-1} \left(\sum_{i=1}^k \bar{x}_i - \bar{x}_h \right).$$

Если \bar{x}_r допустимая точка и $f(\bar{x}_r) < f(\bar{x}_h)$ то точка \bar{x}_h заменяется на \bar{x}_r ; если же $f(\bar{x}_r) > f(\bar{x}_h)$, то есть «хуже», чем наибольшее значение, полученное ранее, то точка \bar{x}_r смещается к центру тяжести \bar{x}_c на половину расстояния между ними, а затем выполняется проверка на допустимость. Вычисления заканчиваются если значения целевой функции практически не изменяются, т. е:

$$|f(\bar{x}_i^{(k+1)}) - f(\bar{x}_i^{(k)})| \leq \epsilon,$$

где ϵ – заданная точность; $i=1, 2, \dots, k$.

Выбор комплексного метода Бокса для решения задачи оптимизации обусловлен его простотой, надежностью работы и удобством для программирования. Он хорошо зарекомендовал себя для решения различных задач нелинейного программирования. Метод на каждом шаге использует информацию только о значениях целевой функции и функции ограничений задачи.

Описанный алгоритм был положен в основу программного модуля, который реализован с помощью объектно-ориентированного языка программирования Visual Basic for Application. Разработанный программный модуль использован для поиска оптимальных значений степени разбавления исходной суспензии и перепада давлений при проведении процесса фильтрования. В результате поиска оптимальных значений параметров процесса фильтрования для условия минимума приведенных затрат на проведение процесса при заданных технологических ограничениях на параметры получены следующие оптимальные значения параметров: степени разбавления исходной суспензии, которая составляет $g_{opt} = 0,7$ и оптимального перепада давлений на фильтре, равного $\Delta P_{opt} = 60$ кПа. При этом перепад давлений (кПа) варьировался в следующих пределах – $20 \leq \Delta P \leq 60$, а степень разбавления исходной суспензии g_p – $0,5 \leq g_p \leq 0,9$.

Выводы

Предложен критерий оптимальности, характеризующий затраты, на проведение процесса фильтрования. В соответствии с выбранным критерием оптимальности определены режимы работы фильтра.

Предложенный критерий может быть использован для оптимизации процессов фильтрования различного назначения протекающих в аппаратах периодического действия, как при разбавлении исходной суспензии, так и без него.

Литература

1. Кожан, А.П. Суперсорбент для поглощения разлитых нефтепродуктов [Текст] / А.П. Кожан, А.А. Сергиенко, Б.И. Бондаренко, Б.К. Ильенко // Экологические и ресурсосбережение. – 2007. – № 2. – С. 44-47.

2. Бондаренко, С.Г. Технологические аспекты интеркалирования графита серной кислотой [Текст] / С.Г. Бондаренко, Л.А. Рыкова, Г.А. Статюха, И.Г. Черныш // Химия твёрд. Топлива. – 1988. – № 4. – С. 141 – 143.
3. Жужиков, В.А. Фильтрация: Теория и практика разделения суспензий [Текст] / В.А. Жужиков. – М.: Химия, 1980. – 400 с.
4. Разделение суспензий в химической промышленности [Текст] / Т.А. Малиновская, И.А. Кобринский, О.С. Кирсанов, В.Р. Рейнфарт. – М.: Химия, 1983. – 264 с.
5. Островский, Г.М. Алгоритмы оптимизации химико-технологических процессов [Текст] / Г.М. Островский, Т.А. Бережинский, А.Р. Беляева. – М.: Химия, 1978. – 296 с.
6. Островский, Г.М. Оптимизация химико-технологических процессов. Теория и практика [Текст] / Г.М. Островский, Т.А. Бережинский. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
7. Бондаренко, С. Г. Исследование процесса фильтрации интеркалированного графита [Текст] / С. Г. Бондаренко, Г. А. Статюха, И. Г. Черныш // Химическая технология. – 1990. – № 6. – С. 43-48.
8. Банди, Б. Методы оптимизации. Вводный курс [Текст] Пер. с англ. /Б. Банди. – М.: Радио и связь, 1988. – 129 с.
9. Химмельблау, Д. Прикладное нелинейное программирование [Текст] / Д. Химмельблау. – М.: Мир, 1975. – 534 с.

УДК 662.756.3+547.915

КІНЕТИКА ПЕРЕЕСТЕРИФІКАЦІЇ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ ПРИ РІЗНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Вивчено кінетику переестерифікації соняшникової олії метанолом в присутності гідроксиду калію при різних температурах

Ключові слова: переестерифікація рослинних олій, біодизельне паливо, метилові естери, кінетика реакції

Изучена кинетика переэстерификации подсолнечного масла метанолом в присутствии гидроксида калия при различных температурах

Ключевые слова: переэстерификация растительных масел, биодизельное топливо, метиловые эфиры, кинетика реакции

Kinetics of sunflower oil transesterification by methanol in presence of potassium hydroxide at different temperature was studied

Keywords: vegetable oil transesterification, biodiesel fuel, methyl ester, reaction kinetics

О.І. Василькевич

Кандидат хімічних наук, доцент

Кафедра органічної хімії і технології органічних речовин**

Контактний тел.: (044) 406-85-54

E-mail: vasylykevych@ukr.net

С.Г. Бондаренко

Кандидат технічних наук, доцент*

Контактний тел.: (044) 454-97-83

E-mail: sgb@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

А.Р. Старостін*

*Кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів**

Контактний тел.: (044) 476-69-36

E-mail: star_tos@ukr.net

М.О. Бұдько

Аспірант

Кафедра відновлюваної енергетики**

Контактний тел.: (044) 454-97-83

E-mail: fialka93@gmail.com

**Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

1. Вступ

Дефіцит традиційних паливно-енергетичних ресурсів та залежність від імпорту нафтопродуктів стимулює розвиток в Україні енергетики, заснованої на використанні відновлюваних джерел енергії. Цей напрямок інтенсивно розвивається і в інших країнах світу. Зростає інтерес до створення технологій отримання синтетичного палива з сировини рослинного

походження. Про це свідчить збільшення кількості наукових і патентних публікацій в даній області. Зокрема інтенсивно розвиваються технології отримання біодизельного палива на основі рослинних жирів. В якості сировини можуть бути використані ріпакова, соєва, рицинова, соняшникова, пальмова та інші олії. Важливою перевагою палива на основі рослинних олій є більш висока екологічність як під час виробництва, так і при застосуванні, і зокрема той факт, що біоди-