

**Волчек И. С., Лужков Ю. М.**

Автоматизация производств поликонденсационных смол. М., «Химия», 1976 (серия «Автоматизация химических производств»).

В книге кратко изложены вопросы химии и технологии производств поликонденсационных смол. Рассмотрены особенности этих производств как объектов автоматического регулирования, методы и технические средства автоматического контроля различных физико-химических параметров. Описаны новые средства автоматического контроля и управления и системы автоматизации, разработанные для указанных производств.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников промышленности пластических масс и синтетических смол, а также может быть полезна специалистам в области автоматизации химических производств.

232 с.; 22 табл.; 146 рис.; 173 библиографические ссылки.

В  $\frac{31402-073}{050(01)-76}$  73-76

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
<b>Глава I. Физико-химические основы и технология производства поликонденсационных смол</b>	7
1. Общие закономерности реакции поликонденсации. Особенности химизма и строения	7
2. Производство феноло-формальдегидных смол	12
Периодический способ получения феноло-формальдегидных смол	12
Непрерывный способ получения феноло-формальдегидных смол	14
3. Производство карбамидо-формальдегидных (карбамидных) смол	18
Периодический способ получения карбамидных смол	19
Непрерывные способы получения карбамидных смол	20
4. Производство полиамидов	21
5. Производство пластификаторов непрерывным способом	23
<b>Глава II. Автоматический контроль производства</b>	26
1. Методы и приборы для определения состава и свойств, специфических для поликонденсационных смол	26
Автоматический контроль реакционной способности феноло-формалиновой смеси	26
Автоматический контроль концентрации фенола в воде	31
Автоматический контроль плотности феноло-формальдегидных смол	38
Автоматический контроль вязкости	42
2. Автоматический контроль качества и состава многокомпонентных систем	69
Кондуктометрический метод анализа концентрации	69
Автоматический контроль коэффициента рефракции	74
Автоматическое титрование	78
Автоматический контроль плотности	86
Автоматический контроль концентрации водородных ионов	93
Автоматический контроль состава технического формалина	95
Автоматический контроль температуры вспышки	98
3. Особенности автоматического контроля общетехнологических параметров	100
<b>Глава III. Производство поликонденсационных смол как объекты автоматического регулирования</b>	108
1. Выбор основных каналов управления	108
Элементы теории ранговой корреляции	109
Выявление определяющих параметров в некоторых процессах производства поликонденсационных смол	110
2. Экспериментально-статистические модели некоторых процессов получения поликонденсационных продуктов	112
Общие положения	129
	129

Статистическая модель стадии конденсации фенола с формальдегидом в аппарате идеального смешения . . . . .	132
Определение динамических свойств колонного аппарата идеального смешения . . . . .	143
Построение математической модели непрерывного процесса производства пластификаторов . . . . .	146
<b>Глава IV. Системы автоматического дозирования жидкостей . . . . .</b>	<b>151</b>
<b>Глава V. Системы автоматического управления процессами производства поликонденсационных смол . . . . .</b>	<b>175</b>
1. Системы автоматизации непрерывных процессов	175
Автоматизация непрерывного процесса производства феноло-формальдегидных смол . . . . .	175
Автоматизация непрерывного процесса производства карбамидных смол . . . . .	188
Автоматизация непрерывного процесса производства пластификаторов . . . . .	191
2. Системы автоматизации периодических производств	196
Автоматизация периодического процесса производства феноло-формальдегидных смол . . . . .	199
Автоматизация периодического процесса производства полиамидов . . . . .	201
3. Надежность систем автоматического управления	206
4. Основные направления оптимального управления производств поликонденсационных смол . . . . .	217
Общие положения . . . . .	217
Выбор критериев оптимизации непрерывного процесса производства феноло-формальдегидных смол . . . . .	220
5. Технико-экономическая эффективность автоматизации . . . . .	223
Литература . . . . .	227

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В решениях XXV съезда намечены пути подъема производства химической продукции, в том числе пластических масс. К 1980 г. производство пластических масс и синтетических смол в нашей стране должно возрасти в 1,9—2,1 раза; повысится их качество. Значительное место среди новых материалов принадлежит поликонденсационным смолам. Такое увеличение уровня производства должно быть достигнуто не только путем введения в строй новых заводов, но и за счет наращивания мощностей действующих производств, повышения производительности оборудования, интенсификации технологических процессов, укрупнения мощностей единичных агрегатов.

Одним из путей интенсификации производства пластических масс является переход к высокопродуктивным непрерывным процессам. Такое совершенствование неразрывно связано с автоматизацией производства, так как управление каталитическими реакциями и строгое соблюдение технологических режимов может быть обеспечено только автоматическими управляющими устройствами. Некоторые непрерывные процессы вообще неосуществимы при ручном управлении. В то же время значительное число мелкотоннажных производств, а также проведение процессов в аппаратах большой единичной мощности обуславливает развитие периодических процессов. Поэтому создание систем программного управления периодическими процессами также является одной из основных задач автоматизации.

Часто одной из основных причин, затрудняющих автоматизацию производственных процессов, является отсутствие непрерывной информации об основных параметрах технологических процессов и качестве получаемого продукта и в связи с этим недостаточная изученность свойств процессов как объектов регулирования. Поэтому важнейшей задачей является исследование возможности получения информации.

В целях разработки оптимальных систем автоматического управления необходимо подробное изучение статических и динамических свойств промышленных объектов.

Решение указанных задач осложняется недостаточной изученностью кинетики протекающих реакций и специфическими свой-

ствами получаемых продуктов (высокая вязкость, налипаемость, агрессивность и др.).

В последние годы в связи с накоплением определенного опыта по автоматизации производств поликонденсационных смол возникла потребность обобщения имеющегося теоретического и практического материала.

Подготавливая рукопись книги к публикации, авторы не ставили перед собой цель охватить вопросы автоматизации всех технологических процессов производства синтетических смол. В книге рассмотрены системы автоматизации наиболее типичных процессов.

В настоящее время автоматизацией технологических процессов занимаются специалисты в области химической технологии, автоматизации, измерительной техники и математики. Очевидно, подход к проблеме у каждой группы специалистов может резко различаться. В результате возникают различные и односторонние решения по автоматизации того или иного процесса. В связи с этим в книге на примере непрерывного процесса производства феноло-формальдегидных смол делается попытка рассмотрения общей методики поэтапной разработки и исследования объекта регулирования.

Материалы, представленные в книге, в значительной мере опираются на работы, проводившиеся при непосредственном участии авторов. По просьбе авторов раздел «Автоматический контроль вязкости» написан И. Н. Коганом, а раздел «Надежность систем автоматического управления» — к. т. н. Г. Н. Никищенковой.

Авторы выражают благодарность Т. В. Ахвледиани, к. т. н. А. В. Березовскому, В. П. Верещагину, д. т. н., проф. А. Л. Гуревичу, А. Ф. Гусакову, Г. В. Ерохиной, Т. С. Ивановской, к. т. н. А. Н. Камразе, к. т. н. И. С. Лившицу, к. т. н. Е. И. Мамбищу, к. т. н. Ю. Е. Носовскому, А. С. Островской, к. т. н. М. В. Соколову, А. М. Раскиной, к. т. н. А. Я. Шнайдеру, к. т. н. Ю. В. Якобсону за помощь, оказанную при подготовке книги.

Все пожелания и критические замечания читателей будут встречены авторами с благодарностью.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ  
ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ****1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ.  
ОСОБЕННОСТИ ХИМИЗМА И СТРОЕНИЯ**

Поликонденсационными смолами принято называть полимеры, образующиеся в результате химического взаимодействия молекул би- или более функциональных (многофункциональных) соединений друг с другом, сопровождающегося гибелью реакционных центров после каждого акта роста полимерной цепи.

Наиболее часто встречающимися реакциями поликонденсации [1] являются реакции, при которых образование полимера сопровождается выделением побочных простых продуктов ( $H_2O$ ,  $NaCl$ ,  $HCl$  и др.). Однако, как отмечает Л. Б. Соколов [2], выделение побочных продуктов не может являться общей отличительной особенностью поликонденсации, так как известны реакции поликонденсации, не сопровождающиеся выделением каких-либо простых продуктов (реакции диизоцианатов с диаминами и гликолями и др.).

Число молекул, вступающих в реакцию конденсации, колеблется в широких пределах. Достаточно отметить, что относительная молекулярная масса смол, полученных в результате конденсации, составляет от 500 до 800 для фенольных смол, до 30 000 — для полиамидов. Таким образом, молекулярная масса синтетических продуктов, полученных в результате конденсации, близка к молекулярным массам природных смол. Если в реакции участвуют молекулы одного типа, ее называют гомополиконденсацией, если двух типов — гетерополиконденсацией.

В связи с тем, что реакции поликонденсации в большинстве являются равновесными, для них справедливо понятие константы равновесия  $K_p$ . В зависимости от значения  $K_p$  различают следующие два типа реакций поликонденсации.

1. Реакции поликонденсации, для которых  $K_p \approx 4-10$ . Течение этих реакций в значительной мере зависит от присутствия в зоне реакции побочных продуктов, которые способствуют наступлению равновесного состояния и прекращению роста молекул. В этом случае полимер с достаточно большой молекулярной массой может быть получен удалением побочных продуктов из зоны реакции. Примером таких реакций является поликонденсация полифункциональных спиртов, аминов, кислот и т. д.

2. Реакции поликонденсации, для которых  $K_p \approx 10^3 - 10^5$ . Эти реакции практически протекают в одном направлении, так как их равновесное состояние сильно сдвинуто в сторону прямой реакции, что почти не влияет на кинетику процесса. Реакции такого типа могут протекать в среде, являющейся побочным продуктом. К этому классу относится, например, поликонденсация фенола с формальдегидом.

Одним из основных показателей, характеризующих протекание реакции поликонденсации, является степень поликонденсации. Средняя степень поликонденсации  $P$  при проведении реакций определяется следующим соотношением:

$$P = \frac{\text{общее число прореагировавших молекул мономера}}{\text{общее число образовавшихся молекул полимера}}$$

Если при поликонденсации мономеров  $A$  и  $B$  число их молей в реакции соответственно равно  $N_A$  и  $N_B$ , а их соотношение  $N_A/N_B = q$ , то можно получить следующую зависимость для степени поликонденсации:

$$P = (1 + q)/(1 - q) \quad (1.1)$$

Уравнение (1.1) выведено с учетом того, что каждая макромолекула имеет две концевые функциональные группы, и справедливо при степени превращения [2], равной 100%.

Зависимость степени превращения от соотношения мономеров [2], соответствующая уравнению (1.1), дана на рис. 1-1.

Зависимость степени поликонденсации от соотношения мономеров может быть использована для нахождения приближенного уравнения вязкости полимера

$$[\eta] = kM^\alpha; \quad (M = mP) \quad (1.2)$$

где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость;  $M$  — молекулярная масса полимера;  $m$  — молекулярная масса звена;  $k$  и  $\alpha$  — постоянные.

Решая совместно уравнения (1.1) и (1.2) и используя зависимость характеристической вязкости полимера от соотношения мономеров, можно приближенно определить константы  $\alpha$  и  $k$  в уравнении вязкости.

Молекулярную массу образующегося полимера можно рассчитать по формуле В. В. Коршака и С. Р. Рафикова [3]:

$$M = \frac{100}{q}(M_A + M_B - 2z) + M_A \quad (1.3)$$

где  $q$  — избыток одного из реагирующих веществ, %;  $M_A$  — молекулярная масса вещества, взятого в избытке;  $M_B$  — молекулярная масса второго вещества;  $z$  — молекулярная масса выделяющего простого вещества.

В соответствии с химизмом процессов, свойствами мономеров и требуемыми свойствами полимеров процесс поликонденсации может проводиться одним из следующих способов: поликонденсация в расплаве, в растворе, в твердой фазе, эмульсионная, межфазная, газофазная.

При протекании реакций в гетерогенных системах обеспечивается возможность регулирования соотношения между диффузионными процессами. Такое управление процессом позволяет получать полимеры, резко различающиеся молекулярными массами и, следовательно, химическими и физическими свойствами.

Из определения поликонденсации вытекает ряд общих закономерностей для реакций этого типа:

1) определенная зависимость молекулярной массы полимера от глубины (степени) поликонденсации; 2) влияние соотношения мономеров и количества монофункциональных соединений на молекулярную массу полимера; 3) наличие побочных реакций, существенно влияющих на проведение поликонденсации; 4) полидисперсность получаемых продуктов реакции.

Наиболее изученными продуктами поликонденсации являются феноло-формальдегидные смолы, образующиеся в результате конденсации фенола с формальдегидом. Рассмотрим на примере этих смол особенности химизма и строения продуктов поликонденсации.

При взаимодействии фенолов и формальдегида образуются смолы, способные отверждаться при термической обработке.

Различают два типа фенольных смол: термопластичные и термореактивные. Термопластичные смолы, независимо от способов их получения, называют также новолакками. Новолачные смолы сохраняют плавкость и растворимость при длительном хранении, а также при нагревании до 200—250 °С.

Термореактивные смолы — это смолы, способные переходить в неплавкое и нерастворимое состояние. Эти смолы известны также под названием резольных смол. Нагревание резольных смол сопровождается их отверждением — переходом в неплавкое и нерастворимое состояние. Различают три стадии превращения: начальную стадию *A*, промежуточную стадию *B* и заключительную *C*. Границы отдельных стадий определяются характерными значениями растворимости и плавкости.

Смола в стадии *A* называется резолом и представляет собой плавкий, растворимый в ряде растворителей низкомолекулярный продукт. Смола в стадии *B* называется резитолом и представляет собой смесь резолов с высокомолекулярными неплавкими и нерастворимыми продуктами. Резитол нерастворим в спирте, набухает в ацетоне или феноле и не имеет определенной точки плавления. В стадии резитола смола может находиться продолжительное время, что является необходимым условием для ее переработки в изделия.

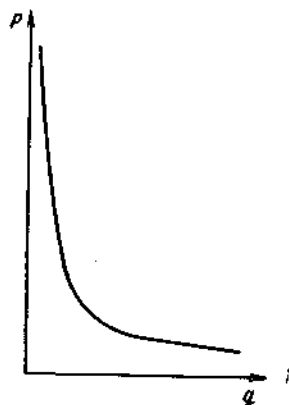


Рис. 1-1. Зависимость степени поликонденсации от соотношения мономеров.

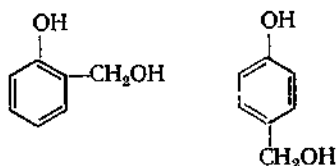


Смола в стадии С называется резитом и является продуктом полного отверждения. В этой стадии смола не плавится и не растворяется. В резите содержится небольшое количество низкомолекулярных растворимых смол, свободного фенола и формальдегида.

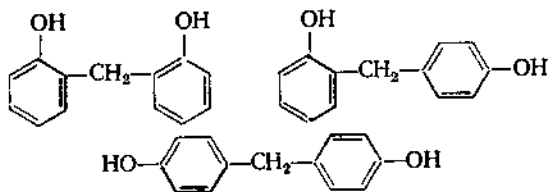
Состав и свойства феноло-формальдегидных смол всецело определяются входными параметрами процесса — природой и свойствами исходных компонентов, их соотношением и условиями проведения процесса конденсации. Изменяя соответствующим образом эти параметры, можно направить ход реакции конденсации фенола с формальдегидом в нужную сторону.

Например, полиреактивность фенолов обуславливает специфический характер взаимодействия с формальдегидом, при котором суммарная реакция конденсации складывается из ряда промежуточных последовательных и параллельных реакций. Последние протекают в присутствии как кислых, так и щелочных катализаторов. Мы ограничимся рассмотрением реакций, протекающих только в присутствии кислых катализаторов.

Полиреактивность фенолов обуславливается наличием в бензольном ядре гидроксильной группы, которая придает подвижность водородным атомам в орто- и пара-положениях в ней. Это создает возможность образования продуктов реакции не только линейного, но и пространственного трехмерного строения. Образующиеся в начальной стадии реакции соединения являются фенолоспиртами:

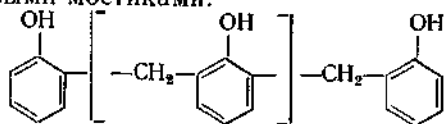


Фенолоспирты под влиянием кислого катализатора немедленно вступают в реакцию конденсации с образованием диоксифенилметанов:



Положение о том, что диоксифенилметаны являются промежуточными продуктами, было подтверждено многими исследователями. Так, Мегсон и Друммонд [4] показали, что количество диоксифенилметанов, которое может быть выделено из феноло-формальдегидной реакционной смеси, в начале реакции повышается, а затем падает; следовательно, они являются промежуточными продуктами реакции, которые затем превращаются в смолы.

Образовавшиеся в результате конденсации цепи представляют собой линейные полимергомологи, в которых фенольные ядра связаны метиленовыми мостиками:



Молекулярная цепочка новолачных феноло-формальдегидных смол может содержать от 8 до 12 звеньев. Ванштейдт [5] обнаружил, что смолы со средней молекулярной массой 600 могут быть разделены на фракции с молекулярными массами от 200 до 1300. Он показал, что среднюю молекулярную массу смолы можно вычислить по уравнению:

$$100/M = a_1/m_1 + a_2/m_2 + a_3/m_3 + \dots + a_x/m_x \quad (1.4)$$

где  $M$  — средняя молекулярная масса смолы;  $a$  — содержание фракции, в %;  $m$  — молекулярная масса фракции.

С другой стороны, Ванштейдт [6] нашел, что молекулярную массу можно рассчитать исходя из выхода смолы:

$$M = 94A (A + 106) \quad (1.5)$$

где  $M$  — средняя молекулярная масса смолы;  $A$  — выход смолы на моль прореагировавшего формальдегида.

Целью многочисленных исследований кинетики реакции фенола с формальдегидом является определение скорости реакции в зависимости от соотношения реагентов и концентраций катализатора [7]. Скорость реакции находили путем определения различных физико-химических параметров: вязкости [8, 9], плотности [8], точки помутнения [10], электропроводности [9] и т. д.

Большинство авторов сходится на том, что общий ход реакции фенола с формальдегидом сильно зависит от типа и количества применяемого катализатора [7].

Скорость реакции фенола с формальдегидом при кислом катализаторе существенно отличается от скорости реакции в щелочной среде. При превышении концентрации щелочного катализатора выше некоторого минимального значения скорость реакции конденсации уже не зависит от этого параметра. Вместе с тем реакция конденсации чрезвычайно чувствительна к количеству кислого катализатора [7].

Мегсон [11] установил, что скорость реакции присоединения в кислой среде примерно пропорциональна концентрации водородных ионов в реакционной смеси. При равных мольных концентрациях различных кислот скорость реакции приблизительно пропорциональна константе диссоциации кислоты.

Эйлер и Киспечи [12] определяли константу скорости связывания фенола с формальдегидом по следующему уравнению:

$$K = [1/t(a-b)] [\ln b(a-x)/a(b-x)] \quad (1.6)$$

где  $a$  — начальная концентрация формальдегида;  $b$  — начальная концентрация фенола;  $t$  — время;  $x$  — количество, реагирующее за время  $t$ .

Полученные ими данные соответствуют реакции второго порядка. Джонс [13] и Янагита [14] также утверждают, что реакция фенола с формальдегидом в кислой среде при  $pH=1$  является реакцией второго порядка. Причем у Джонса встречаются указания на то, что в некоторых случаях (при  $pH=2-3$  и  $t=100^\circ C$ ) процесс сдвигается в сторону реакции более высокого порядка.

Б. А. Ломакиным и Н. И. Кутузовой [9] была изучена кинетика процесса конденсации смеси, содержащей 7 молей фенола с 6 молями формальдегида, в присутствии соляной кислоты. Скорость реакции определялась по изменению коэффициента рефракции и вязкости реакционной смеси.

Б. А. Потапов [15] исследовал кислую конденсацию фенола с формальдегидом по непрерывному методу и показал, что скорость реакции 6 молей формальдегида с 7 молями фенола можно представить в виде:

$$dV/dx = [Ka^2/7,3] \cdot [(1-2x)/(1+x)] \quad (1.7)$$

здесь  $a$  — количество фенола, вводимого на 1 кг прореагировавшей смеси в реакторе, % (масс.);  $x$  — количество смеси, добавляемой на 1 кг прореагировавшей смеси в реакторе, кг;  $x = 1/\tau$ , где  $\tau$  — время пребывания смеси в зоне реакции, ч.

Время пребывания смеси в зоне реакции определяется исходя из геометрии реактора и заданной технологии:

$$\tau = k_3 Q \rho / W_p \quad (1.8)$$

где  $Q$  — емкость реактора,  $m^3$ ;  $W_p$  — скорость подачи,  $m^3/ч$ ;  $\rho$  — плотность,  $kg/m^3$ ;  $k_3$  — коэффициент заполнения реактора.

Рассматривая непрерывную поликонденсацию фенола с формальдегидом в четырехсекционном аппарате, состоящем из секций идеального смешения (описание технологического процесса см. на стр. 14), П. С. Иванов показал, что скорость реакции может определяться по уравнению [16]:

$$k = (P_0 - P_k) / (\tau_b P_0 P_k) \quad (1.9)$$

где  $P_0$  — концентрация фенола в исходной смеси, % (масс.);  $P_k$  — концентрация фенола в смеси после стадии концентрации, % (масс.);  $\tau_b$  — среднее время пребывания реакционной смеси в реакторе, ч.

## 2. ПРОИЗВОДСТВО ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

### Периодический способ получения феноло-формальдегидных смол

Периодический процесс производства феноло-формальдегидных смол состоит из стадий подготовки и загрузки сырья, конденсации, сушки, охлаждения и измельчения смолы [17, с. 35]. Стадии конденсации и сушки осуществляются поочередно в одном варочном аппарате, снабженном трубчатым холодильником, вакуум-сборником и приспособлением для слива и охлаждения смолы.

Технологическая схема производства новолачных феноло-формальдегидных смол периодическим методом показана на рис. 1-2.

Исходные компоненты реакции (фенол и формалин) из подготовительного отделения насосами 1 подаются в варочный аппарат 6 через мерники 2. По окончании загрузки сырья в аппарат при непрерывном перемешивании из мерника 3 вводится первая порция катализатора (соляная или щавелевая кислота). При этом

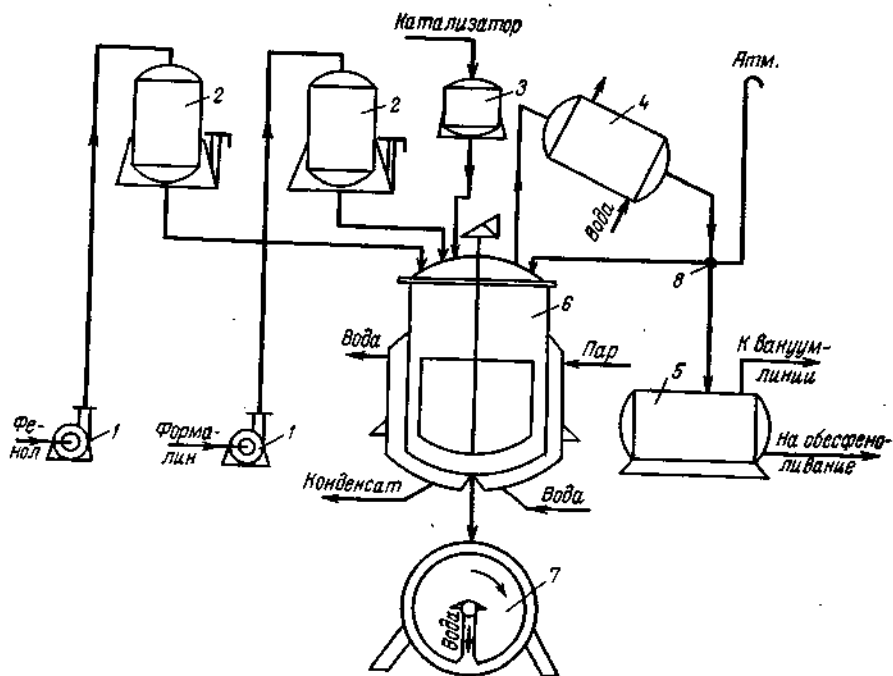


Рис. 1-2. Схема производства новолачных феноло-формальдегидных смол по периодическому методу:

1 — насос; 2, 3 — мерники; 4 — холодильник; 5 — вакуум-сборник; 6 — реактор; 7 — охладитель смолы; 8 — смотровое стекло.

в зависимости от марки смолы и характера сырья добиваются  $pH=1,6-2,3$ . При достижении требуемого  $pH$  включается обратный холодильник 4 и начинается нагрев реакционного аппарата. Нагрев производится паром давлением\* 0,3 МПа (3 кгс/см<sup>2</sup>) в соответствии с заданной программой работы аппарата (рис. 1-3). Смесь нагревается в течение 25—30 мин до 60—65 °С, затем подачу пара прекращают и дальнейший подъем температуры осуществляют за счет тепла экзотермической реакции.

При достижении в аппарате температуры 88—92 °С смесь начинает закипать. Через 20 мин после этого момента при непрерывном

\* Здесь и далее давление абсолютное.

перемешивании в 2—3 приема вводится вторая порция катализатора, и в аппарате начинается конденсация смеси. В зависимости от требуемой величины вязкости конденсация продолжается 1,5—2 ч.

По окончании стадии конденсации (о которой судят по вязкости и плотности смолы) начинают сушку смолы. Для этого переключают холодильник на прямой и постепенно (во избежание вспенивания) открывают линию вакуума. Сушка проводится при непрерывном кипении смеси и остаточном давлении в аппарате, равном 0,04—0,05 МПа (350—400 мм рт. ст.). На этой стадии в рубаш-

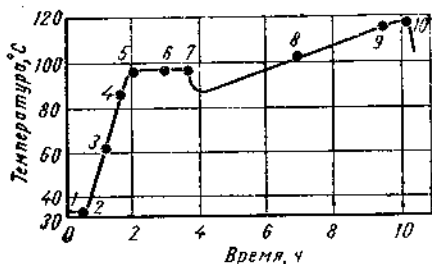


Рис. 1-3. Температурно-временная зависимость для периодического процесса производства феноло-формальдегидных смол:

1, 2 — загрузка компонентов; 2 — подача пара; 2, 3 — нагрев смеси; 3 — прекращение подачи пара; 3, 4 — нагрев смеси за счет тепла экзотермической реакции; 4 — начало кипения; 5—7 — конденсация; 6 — проба на определение вязкости; 7 — подача вакуума; 7—10 — сушка; 8, 9 — первая и вторая пробы на каплепадение; 10 — слив смолы.

ку аппарата подают пар давлением до 1 МПа (10 кгс/см<sup>2</sup>). Во время сушки, которая продолжается 2,5—3 ч, из смеси отгоняются непрореагировавшие фенол и формальдегид, а также и вода. Об окончании сушки судят по температуре каплепадения, вязкости, содержанию свободного фенола и бромному числу. Образовавшаяся при сушке надсмольная вода, содержащая около 3% фенола и 2,5% формальдегида, собирается в сборнике 5 и направляется на обесфеноливание.

Охлаждение смолы осуществляется в тонком слое на поверхности вращающегося барабана 7. После охлаждения смола измельчается и упаковывается.

### Непрерывный способ получения феноло-формальдегидных смол

Технологический процесс производства феноло-формальдегидных смол по непрерывному методу состоит из следующих стадий: подготовки сырья, поликонденсации, разделения, сушки и охлаждения.

Основной стадией процесса, стадией, которая определяет качество образующейся смолы, является стадия поликонденсации. Эта стадия происходит в четырехсекционной колонне идеального смешения. Известно [18], что одной из основных особенностей аппаратов идеального смешения является непрерывное выведение реакционной массы из аппарата и подача в него исходных веществ при интенсивном перемешивании. Вследствие этого в реакционной

зоне поддерживается низкая концентрация веществ, соответствующая желаемой степени превращения. Другой особенностью аппаратов идеального смешения является то, что некоторая часть исходных веществ выходит из реакционной зоны, не вступив в реакцию.

При осуществлении непрерывного процесса в аппарате идеального смешения зависимости между концентрацией превращаемого вещества и временем реакции описывается уравнением [19]:

$$X_k = X_n e^{-\tau} \quad (1.10)$$

где  $X_k$  — конечная концентрация жидкости в аппарате;  $X_n$  — начальная концентрация жидкости в аппарате;  $\tau$  — расчетное время пребывания частиц.

Очевидно, что через время  $\tau = 1$  из аппарата вымывается лишь 0,632 старых частиц, а 0,368 частиц остается в аппарате; тогда

$$X_k = X_n \frac{1}{e} = 0,368 X_n \quad (1.11)$$

Вследствие вышеуказанных причин время пребывания реакционной смеси в непрерывном аппарате идеального смешения больше времени пребывания ее в аппарате периодического действия [20]. Очевидно, что производительность аппарата идеального смешения данного объема ниже производительности периодического аппарата того же объема. Для повышения производительности аппаратов идеального смешения их выполняют в виде нескольких последовательно соединенных секций. Применение многосекционных аппаратов позволяет снизить вероятность выхода из реакционной зоны непрореагировавших продуктов.

Однако увеличение числа секций аппарата влечет за собой усложнение и удорожание его конструкции. Время пребывания реакционной массы в многосекционном аппарате смешения можно рассчитать по эмпирическому уравнению [20]:

$$t_n = (30 - n) (t_1 - T) / 29n + T \quad (1.12)$$

где  $t_n$  — время пребывания реакционной массы в многосекционном аппарате смешения;  $t_1$  — время пребывания реакционной смеси в односекционном аппарате смешения;  $n$  — число секций;  $T$  — время пребывания реакционной массы в аппарате периодического действия, необходимое для достижения остаточной концентрации исходного вещества в реакционной массе  $C_k$  при начальной концентрации исходного вещества  $C_n$ .

Там же показано, что время  $t_1$ , необходимое для достижения требуемой степени превращения в односекционном аппарате смешения, может быть рассчитано по уравнению:

$$t_1 = T C_n / C_k \quad (1.13)$$

где  $C_n$  — концентрация исходного вещества в смеси, подаваемой в аппарат смешения;  $C_k$  — остаточная концентрация исходного вещества в реакционной массе, вытесняемой из аппарата смешения;  $T$  — время пребывания реакционной массы в аппарате периодического действия, необходимое для достижения остаточной концентрации исходного вещества в реакционной массе  $C_k$  при начальной концентрации исходного вещества  $C_n$ .

На рис. 1-4 представлен [20] график зависимости времени пребывания реакционной массы в многосекционном аппарате смешения от числа секций для стандартных условий поликонденсации (для фенола  $C_n=7$  моль/л,  $C_k=1,2$  моль/л,  $T=70$  мин). Из графика видно, что увеличение числа секций свыше четырех не приводит к существенному уменьшению времени пребывания смеси в аппарате.

Исходя из этого было предложено [20] использовать для феноло-формальдегидной поликонденсации четырехсекционную колонну идеального смешения.

Устройство колонны представлено на рис. 1-5. Колонна состоит из расположенных друг над другом секций 1. Мешалки 2 всех секций установлены на общем валу 3 и приводятся в движение электродвигателем с редуктором 9. В связи с применением общего холодильника для всех секций колонны отпала необходимость в уплотнении вала мешалки в каждой секции. Вал мешалки свободно проходит из одной секции в другую через вваренные в днище каждой секции патрубки 4, верхние концы которых приподняты над уровнем реакционной массы. Газовое пространство верхней секции колонны посредством штуцера 8 соединяется с обратным холодильником. Реакционная смесь вводится в первую секцию колонны через штуцер 7, продукт реакции выводится из последней секции через штуцер 5. Секции соединены между собой перетоками 6.

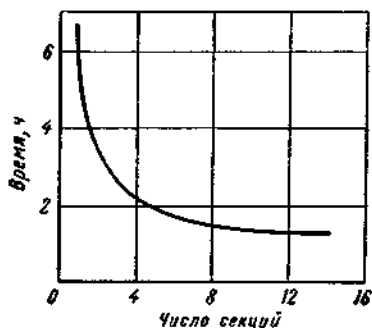


Рис. 1-4. Зависимость времени пребывания реакционной массы от числа секций аппарата.

Технологическая схема производства феноло-формальдегидных смол [21—23] представлена на рис. 1-6. Фенол, формалин и часть катализатора через смеситель 3 непрерывно направляют на поликонденсацию в первую секцию четырехсекционной колонны идеального смешения 1. Остальной катализатор подают непосредственно в каждую секцию колонны. Реакционная смесь поступает в нижнюю часть каждой секции реакционной колонны и сливается из верхней части. Паровые пространства всех секций колонны сообщаются между собой и соединены с обратным холодильником 2. На выходе из последней секции образуется смоло-водяная эмульсия, которая непрерывно разделяется во флорентийском сосуде 9. Надсмольная вода после дополнительного отстаивания в отстойнике 10 направляется на очистку от содержащихся в ней фенола, формальдегида и кислоты, а жидкая смола шестеренчатым насосом 8 подается в трубчатый сушильный аппарат 5.

Сушильный аппарат 5 представляет собой кожухотрубный многоходовой теплообменник с последовательно соединенными одно-трубными ходами. В трубное пространство теплообменника по-

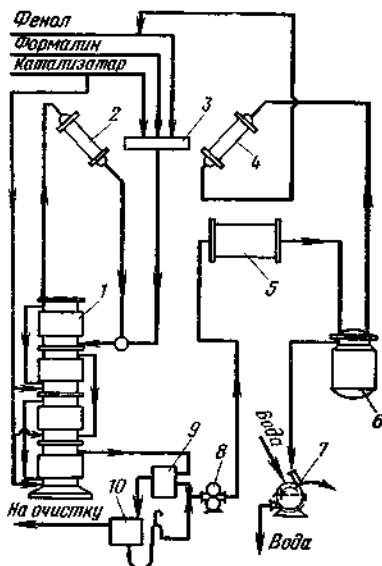
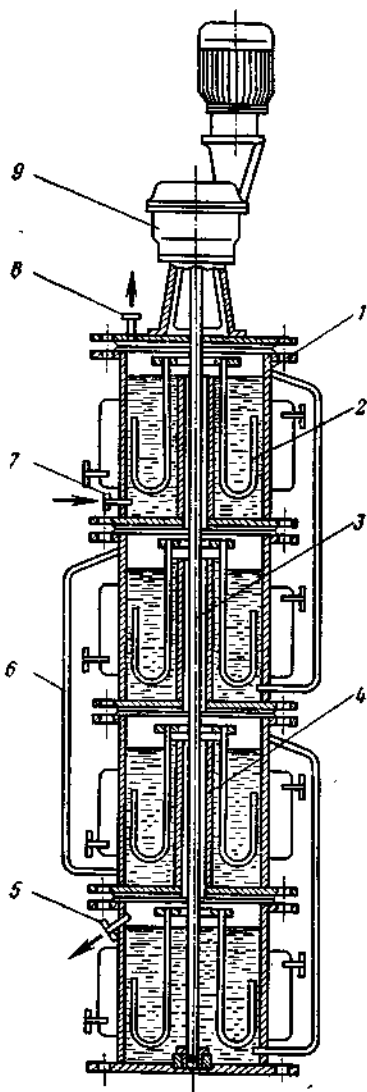


Рис. 1-6. Схема непрерывного производства феноло-формальдегидных смол:

1 — четырехсекционная реакционная колонна; 2 — обратный холодильник; 3 — смеситель; 4 — холодильник; 5 — сушильный аппарат; 6 — сборник смолы; 7 — валковый охладитель смолы; 8 — насос; 9 — флорентийский сосуд; 10 — отстойник.

Рис. 1-5. Реакционная колонна для феноло-формальдегидной поликонденсации.

дается смола, а в межтрубное — греющий пар. Подаваемая на сушку смола при перемещении по трубам нагревается до температуры кипения. Благодаря перепаду давления между входом и выходом аппарата выделяющиеся пары летучих веществ и смола



непрерывно перемешиваются по направлению к выходу; при этом количество выделяющихся паров и, следовательно, их скорость возрастают.

При достижении критического значения скорости паров смола начинает перемещаться по трубам в виде тонкого кольцевого слоя. Режим кольцевого течения обеспечивает хорошие условия для теплообмена и удаления летучих веществ, в результате продолжительность операции сушки резко сокращается. Такой режим работы сушильного аппарата значительно упрощает автоматизацию стадии сушки. При заданной производительности (через сушилку непрерывно проходит вся смола, накопитель перед сушилкой не устанавливается) температура смолы и, следовательно, качество сушки при постоянном давлении пара будет зависеть только от наличия летучих веществ в смоле, т. е. только от глубины реакции на стадии поликонденсации. Поэтому на стадии сушки необходимо лишь поддерживать постоянное давление пара, подаваемого в сушилку.

Из сушильного аппарата смола и пары летучих веществ падают в смолосборник 6, где смола отделяется от летучих веществ. Смолосборник служит также для непрерывной стандартизации смолы. Пары летучих веществ из смолосборника поступают в холодильник 4, где конденсируются. Образовавшийся дистиллят (так называемая фенольная вода) содержит до 45% фенола, поэтому его возвращают на стадию поликонденсации в качестве фенольного сырья. Расплавленная смола из смолосборника 6 непрерывно подается на охлаждающий барабан 7. Сходящая с барабана измельченная смола упаковывается в мешки или пневмотранспортом направляется на последующую переработку.

### 3. ПРОИЗВОДСТВО КАРБАМИДО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ (КАРБАМИДНЫХ) СМОЛ

Карбамидо-формальдегидные смолы применяют в промышленности в качестве связующих при производстве различных материалов и изделий. Эти смолы также широко применяют в качестве клеев для склеивания и пропитки древесины в производстве фанеры и др. [17, 24].

Основным сырьем при производстве карбамидных смол служат карбамид и формалин. Направление реакции поликонденсации карбамида с формальдегидом и свойства образующихся продуктов зависят от условий технологического процесса, главным образом от соотношения исходных компонентов, концентрации водородных ионов, температуры и продолжительности реакции. В зависимости от условий конденсации могут быть получены аморфные, кристаллические и смолообразные соединения [25].

Избыток формальдегида в исходной смеси существенно влияет на содержание его в готовом продукте, стабильность при хранении, адгезионные свойства и время отверждения продукта. В за-

всисмости от рН среды меняются скорость реакции, глубина конденсации и, как следствие, свойства готового продукта. Для получения карбамидных смол улучшенного качества в некоторых технологических процессах обеспечивается переменное значение рН (сначала нейтральная или щелочная среда, затем кислая либо сначала кислая среда, затем нейтральная или щелочная).

Промышленные технологические процессы получения карбамидных смол определяются их назначением и организуются по периодическому и непрерывному методу.

### Периодический способ получения карбамидных смол

Периодический процесс производства жидких карбамидных смол состоит из стадий подготовки сырья, получения начальных продуктов конденсации, доконденсации и сушки смолы. Технологическая схема процесса приведена на рис. I-7. Карбамид, форма-

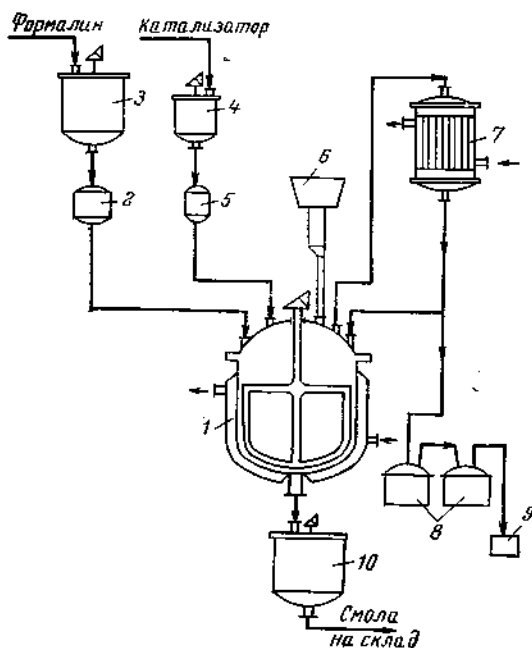


Рис. I-7. Схема периодического производства карбамидных смол:  
 1 — реактор; 2, 5, 6 — мерники; 3, 4 — напорные емкости; 7 — холодильник; 8 — вакуум-сборник; 9 — вакуум-насос; 10 — сборник смолы.

лин и катализатор загружают в реактор 1. Формалин из напорной емкости 3 дозируется с помощью весового мерника 2, катализатор подается из емкости 4 через объемный мерник 5, карбамид за-

гружается из весового мерника 6 через бункер. Смесь нагревается до заданной температуры и выдерживается в течение времени, определяемого регламентом для данной марки смолы. Во время выдержки контролируют значение рН и вязкость смеси. К концу этого периода конденсации образуется белый или слегка желтоватый прозрачный продукт, который охлаждают до 70 °С.

Одновременно с охлаждением реактор герметизируют, холодильник 7 переключают с обратного на прямой и реактор соединяют вакуум-линией. Вакуум-сушку смолы ведут при 65—70 °С. При вакуум-сушке от смолы отгоняются вода, метанол и формальдегид, которые после конденсации в холодильнике 7 собираются в вакуум-сборнике 8. Вакуумирование заканчивают, когда коэффициент рефракции смолы достигнет заданного значения (1,475—1,500 для смолы МФ-17 и 1,469—1,480 для смолы УКС). Полученная после сушки смола 60—70%-ной концентрации охлаждается до 20—30 °С, при необходимости стабилизируется аммиачной водой до рН=7,5—8,5 и сливается в сборник 10.

### **Непрерывные способы получения карбамидных смол**

Известны различные непрерывные процессы производства карбамидных смол, различающиеся в основном аппаратным оформлением реакции конденсации карбамида с формальдегидом [24]. Однако основу всех технологических процессов составляют стадии конденсации и упарки смолы, доконденсации и стандартизации смолы.

Принципиальная схема непрерывного процесса производства карбамидных смол жидкофазным методом, разработанная сотрудниками Гипропласта, приведена на рис. 1-8.

Конденсация смолы проводится в агрегате непрерывного действия, состоящем из каскада двух одинаковых реакторов 6 и 9, снабженных обратными холодильниками 7. Формалин из емкости 1 насосом 2 непрерывно подается в реактор 6. Туда же из сборника 3 насосом 4 подается плав карбамида концентрацией 64—68%, который готовится предварительно или поступает из производства карбамида.

В первом реакторе каскада производится конденсация при 92—98 °С и рН=6,0—7,0. Величина рН на этой стадии поддерживается путем подачи в реактор щелочи из мерника 5 и в случае необходимости — кислоты из мерника 8. Из реактора 6 раствор непрерывно перетекает в реактор 9, в котором при 96—98 °С и рН=5,0—7,0 происходит дальнейшее нарастание вязкости.

Из второго реактора каскада смола через промежуточную емкость 10 насосом 11 непрерывно подается в выпарной аппарат, который состоит из кипятыльника 12, сепаратора 12а и циркуляционного насоса 12б. Упаренная смола из сепаратора направляется в реактор 14 на доконденсацию при температуре 60—65 °С. Реактор охлаждается холодной водой.

Готовая смола непрерывно сливается в один из стандартизаторов 15 (на схеме показан один), куда для повышения pH до 7,5—8,5 подается аммиачная вода. Стандартизаторы работают попеременно. Смола из них насосами подается на склад готовой продукции.

Рассмотренная технологическая схема жидкофазного процесса основана на применении в качестве одного из основных состав-

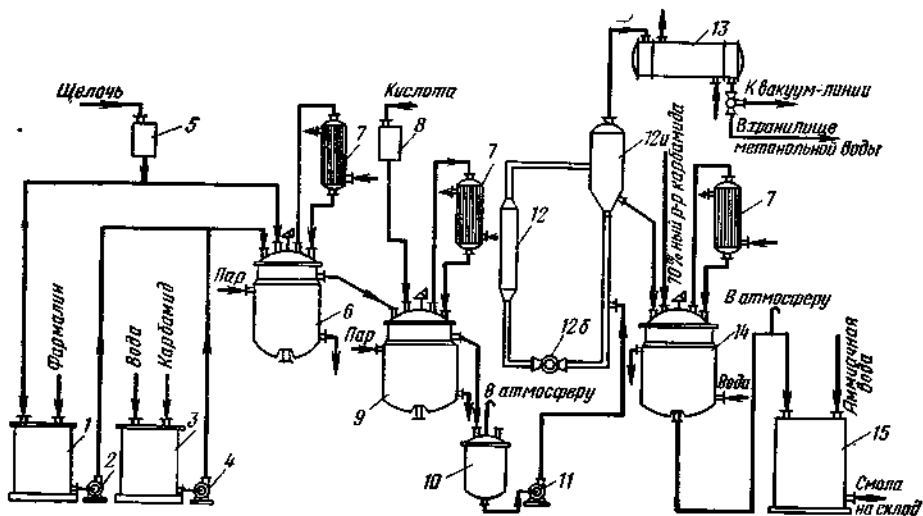


Рис. 1-8. Схема непрерывного производства карбамидных смол:

1, 3 — сырьевые емкости; 2, 4, 11 — насосы; 5, 8 — мерники; 6, 9 — реакторы; 7 — холодильник; 10 — емкость; 12, 12а, 12б — выпарной аппарат; 13 — конденсатор; 14 — реактор доконденсации; 15 — стандартизатор смолы.

ляющих реакционной смеси формалина, содержащего свыше 60% воды, которую необходимо выпаривать из смолы.

В последнее время в производстве карбамидных смол находит применение так называемый газофазный метод, основанный на применении вместо формалина газообразного формальдегида. Метод совмещает в себе два технологических процесса: получение формальдегидсодержащих газов и получение карбамидных смол.

#### 4. ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИАМИДОВ

Полиамидные смолы представляют собой высокомолекулярные соединения линейной структуры с относительной молекулярной массой до 30 000. Эти смолы обладают высокими механическими свойствами, низким коэффициентом трения, небольшой плотностью, высокой температурой плавления и рядом других физико-химических свойств, которые обуславливают широкое применение полиамидных смол в качестве конструкционного материала в ма-

шиностроении. Полиамидные смолы широко применяют также в радиоэлектронной и электротехнической промышленности.

До последнего времени полиамидные смолы получают преимущественно периодическим способом в автоклаве.

Автоклав представляет собой цилиндрический аппарат с коническим дном, выполненный из нержавеющей стали. Обогрев аппарата осуществляется посредством наружной паровой рубашки и внутреннего стакана. В качестве теплоносителя в системе обогрева применяются пары динила, что позволяет при сравнительно небольшом давлении поддерживать в автоклаве температуру, необходимую для процесса поликонденсации. Подогрев динила осуществляется в отдельном котле посредством электрического тока. В крышке автоклава установлены штуцеры для подачи исходных компонентов, присоединения дефлегматора и гидрозатвора и для установки необходимых датчиков. Разгрузка автоклава осуществляется через разгрузочный вентиль, присоединяемый к штуцеру в конусной части аппарата.

Процесс поликонденсации полиамидов в автоклаве периодического действия включает следующие стадии: загрузку сырья, подъем температуры и давления, сброс давления, дегазацию, слив готовой смолы.

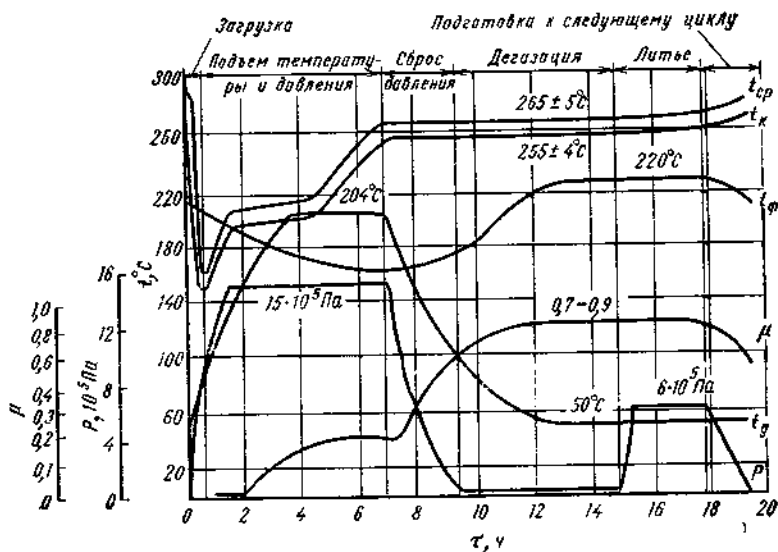


Рис. 1-9. Программа изменения основных технологических параметров процесса производства полиамидных смол периодическим способом:

$t_k$  — температура конусной части автоклава;  $t_{ср}$  — температура средней части автоклава;  $t_f$  — температура выпускной фильеры;  $t_d$  — температура в дефлегматоре;  $P$  — абсолютное давление в автоклаве.

Поликонденсация проводится по программе, которая задается [26] в соответствии с изменением основных технологических параметров процесса во времени (рис. 1-9).

Стадия загрузки продолжается 0,25—0,5 ч и осуществляется путем переадавливания в автоклав азотом подготовленных раство-

ров солей, температура которых 92—98 °С. Автоклав предварительно нагревают до 285 °С и заполняют азотом. По мере загрузки температура солей и давление в автоклаве растут. Рост давления происходит вследствие испарения воды, содержащейся в растворе, продолжается 1—1,5 ч и прекращается при давлении 1,5 МПа (15 кгс/см<sup>2</sup>). Это давление должно поддерживаться с точностью  $\pm 0,05$  МПа ( $\pm 0,5$  кгс/см<sup>2</sup>) в течение всей стадии подъема температуры (6—8 ч). Через 1,5—2,0 ч, несмотря на усиленный обогрев автоклава, рост температуры практически прекращается (в этот момент температура конуса достигнет 200—205 °С): в автоклаве идет интенсивное испарение воды. По мере удаления водяных паров температура конуса снова начинает расти, и через 6,5—7,5 ч после начала загрузки достигает 255 °С. На этом уровне температура поддерживается на всех остальных стадиях. С этого момента начинается стадия сброса давления.

После снижения давления до атмосферного начинается стадия дегазации с целью окончательного удаления водяного пара из расплава. На этой стадии автоклав через гидрозатор сообщается с атмосферой и в него для создания избыточного давления подается слабый ток азота; подача пара в дефлегматор прекращается. Дегазация длится 3,5—7 ч, после чего процесс поликонденсации считается законченным.

Слив готовой смолы осуществляется под давлением азота через разгрузочный вентиль и фильеру, подогреваемую до 220—230 °С. Смола выдавливается в охлаждающую ванну, а затем тянущими валками подается на измельчение.

## 5. ПРОИЗВОДСТВО ПЛАСТИФИКАТОРОВ НЕПРЕРЫВНЫМ СПОСОБОМ

Пластификаторами называют химические соединения органического происхождения, вводимые в синтетические материалы для облегчения их переработки и повышения их эластичности.

Наиболее распространенным пластификатором является ди-(2-этилгексил)-фталат (диоктилфталат, ДОФ), представляющий собой сложный эфир *o*-фталевой кислоты. В качестве основного сырья при производстве пластификаторов типа ДОФ используют фталевый ангидрид и 2-этилгексанол [27]. Технологический процесс производства пластификаторов типа ДОФ включает следующие стадии: растворение фталевого ангидрида и частичная эфиризация; эфиризация; фильтрация; нейтрализация эфира-сырца; промывка и отстаивание; отгонка летучих веществ; осветление; фильтрация.

На рис. 1-10 приведена принципиальная технологическая схема производства диоктилфталата.

На основной стадии процесса — эфиризации — происходит реакция этерификации высшего спирта фталевым ангидридом в присутствии катализатора. Этерификация осуществляется в каскаде

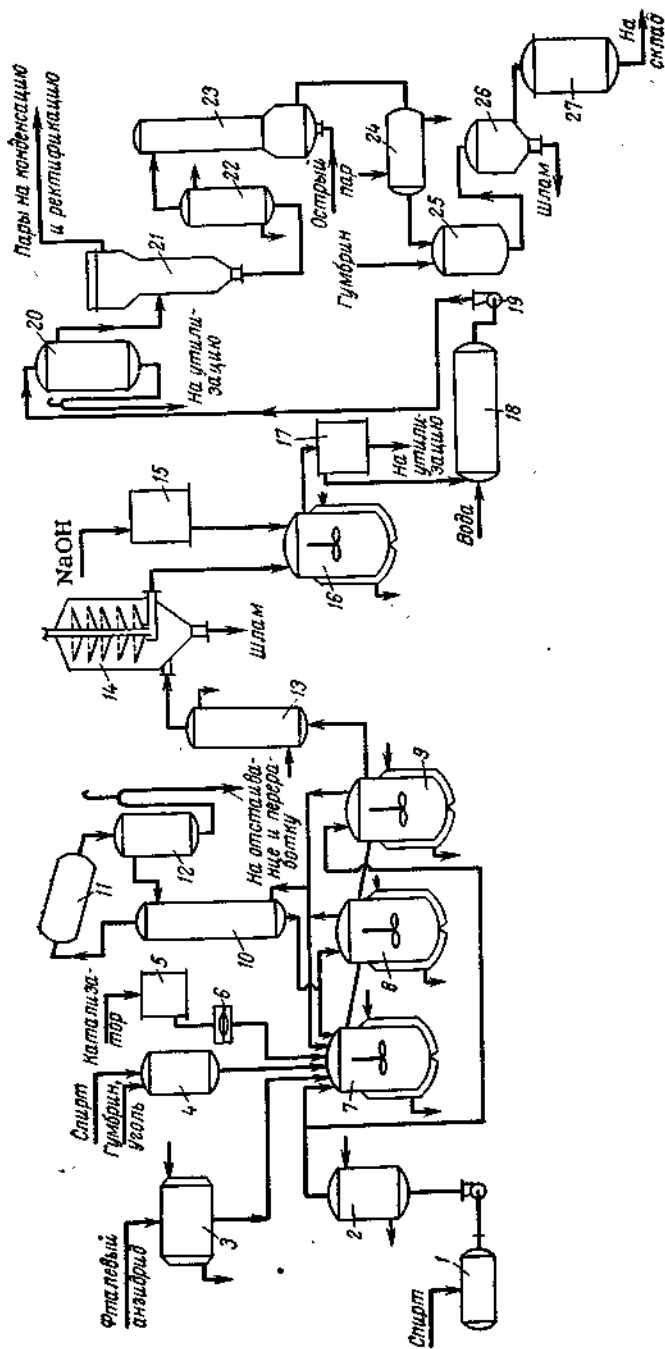


Рис. 1-10. Схема производства диэтилфталата:

1, 3 — сырьевые емкости; 2 — подогреватель; 4, 5, 15 — мерники; 6 — позатор катализатора; 7, 8, 9 — эфираторы; 10 — ректификационная колонна; 11 — воздушный конденсатор; 12, 13, 24 — холодильники; 14, 25 — дисковый фильтр; 16 — вейтрайнагор; 17 — роторно-пленочный испаритель; 18 — теплообменник; 22 — теплообменник; 23 — тарель-отстойник; 19 — промыватель; 19 — насос; 20 — флорентийский сосуд; 21 — роторно-пленочный испаритель; 21 — осветитель; 27 — сборник; 28 — чаша колонна; 26 — осветитель; 25 — сборник.

из трех реакторов, оборудованных мешалками. Расплав фталевого ангидрида при температуре 150 °С из емкости 3 подается в эфиризатор 7, где растворяется в 2-этилгексаноле.

Для поддержания необходимого теплового режима спирт перед подачей в реактор 7 из емкости 1 пропускается через подогреватель 2. В эфиризатор 7 также непрерывно подается кислый катализатор и суспензия активированного угля в 2-этилгексаноле. Катализатор дозируется при помощи дозирочного насоса 6. С целью обеспечения возможности качественного регулирования процесса иногда катализатор предварительно растворяют в спирте.

Образующаяся в первом реакторе смесь моно- и диэфира с кислотным числом не выше 30 мг КОН/г непрерывно перетекает в реактор 8, где кислотное число снижается до 5 мг КОН/г. Этерификация завершается в реакторе 9, куда дополнительно вводится свежий 2-этилгексанол. Во всех реакторах каскада поддерживается остаточное давление не выше 0,02 МПа (150 мм рт. ст.) и температура 130—135 °С.

Выделяющиеся в процессе этерификации пары воды и спирта через ректификационную колонну 10 после конденсации в воздушном конденсаторе 11 поступают в флорентийский сосуд 12 для разделения. Из флорентийского сосуда верхний спиртовый слой подается на орошение колонны, а нижний после дополнительного отстаивания направляется на переработку. Спирт из нижней части ректификационной колонны возвращается в реакторы 7 и 8.

Диэфир с кислотным числом не выше 3,5 мг КОН/г из реактора 9 после охлаждения в холодильнике 13 направляется на фильтрацию в дисковый фильтр 14. Образующийся при фильтрации шлам периодически сбрасывается в приемник.

Отфильтрованный эфир-сырец нейтрализуется раствором едкого натра в аппарате 16, а затем расслаивается в отстойнике 17. После отстаивания в аппарате 17 нейтральный эфир поступает в промыватель 18, куда непрерывно подается вода с температурой 70—80 °С. Отделение эфира от воды осуществляется во флорентийском сосуде 20. Из флорентийского сосуда диоктилфталат-сырец направляется в роторно-пленочный испаритель 21, где производится отгонка летучих компонент. Выделяющиеся в процессе отгонки пары воды и спирта концентрируются и направляются на ректификацию, а диоктилфталат из кубовой части испарителя через теплообменник 22 подается в тарельчатую колонну 23, где остатки летучих отгоняются с острым паром.

Диоктилфталат из кубовой части колонны 23 через холодильник 24 поступает в осветлитель 25, куда вводится суспензия глины гумбрин в диоктилфталате. Суспензия эфира фильтруется в дисковом фильтре 26 и собирается в сборнике 27, откуда готовый диоктилфталат направляется на склад ЛВЖ.



Одной из причин, затрудняющих автоматизацию процессов производства поликонденсационных синтетических смол, часто является отсутствие непрерывной информации об основных параметрах, характеризующих качество и состав продуктов, и в связи с этим — недостаточная изученность свойств этих процессов как объектов регулирования. Поэтому важнейшей задачей является определение возможности получения непрерывной информации о различных параметрах технологических процессов и качестве получаемого продукта.

Решение этой задачи для производств поликонденсационных синтетических смол осложняется свойствами получаемых продуктов — гетерогенностью, высокой вязкостью, налипаемостью, агрессивностью. В связи с этим при автоматизации контроля приходится решать вопросы разработки специальных средств с повышенной информационной надежностью, удовлетворяющей специфическим условиям рассматриваемых производств.

### **1. МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ, СПЕЦИФИЧЕСКИХ ДЛЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ**

#### **Автоматический контроль реакционной способности феноло-формалиновой смеси**

На начальном этапе стадии поликонденсации производства феноло-формальдегидных смол непрерывным методом основным показателем, определяющим ход процесса, является количество образовавшейся смолы. Этот показатель характеризуется при прочих равных условиях реакционной способностью исходного продукта и поэтому был назван реакционной способностью феноло-формалиновой смеси. Способ контроля этого параметра, разработанный в НИИПМ, основывается на измерении температуры помутнения охлаждаемой реакционной смеси, прошедшей начальную стадию поликонденсации [28—30].

По этому способу смесь подвергается поликонденсации в стандартных условиях в течение времени, меньшего, чем время, необ-

ходимое для расслоения, после чего пробу охлаждают. При этом смесь с большей реакционной способностью мутнеет при более высокой температуре, а с меньшей — при более низкой. Помутнение смеси при охлаждении происходит вследствие насыщения ее продуктами смолообразования. Температура помутнения характеризуется количеством образовавшихся смолообразных продуктов. Эта зависимость (рис. II-1) может быть выражена следующим линейным уравнением:

$$T = 3,8G - 47,8 \quad (II.1)$$

где  $T$  — температура помутнения смеси, °C;  $G$  — количество смолообразных продуктов по сухому остатку, % от общего количества смеси.

С другой стороны, количество образовавшихся смолообразных продуктов при постоянном времени пребывания смеси в реакционной зоне характеризует скорость протекания реакции конденсации и является критерием реакционной способности. Измеряя температуру помутнения смеси при ее охлаждении после предварительной поликонденсации при прочих равных условиях, можно определить реакционную способность смеси.

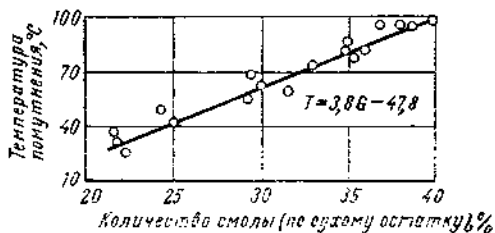


Рис. II-1. Зависимость температуры помутнения смеси от количества образовавшейся смолы.

Таким образом, зная температуру помутнения смеси, можно определить количество смолы, образовавшейся на начальном этапе конденсации.

Известно, что количество получающихся смолообразных продуктов при конденсации фенола с формальдегидом зависит от различных переменных факторов: качества сырья, времени пребывания смеси в реакционной зоне, концентрации катализатора и реагирующих веществ, содержания метанола в формалине и др.

На рис. II-2, II-3 и II-4 показаны зависимости температуры помутнения смеси соответственно от качества фенола, концентрации в смеси метанола и формальдегида, содержания воды в смеси. Влияние концентрации катализаторов — соляной и щавелевой кислоты — и времени пребывания реакционной смеси на температуру помутнения приведены на рис. II-5 и II-6.

Как видно из представленных зависимостей, температура помутнения в конечном счете отражает изменение скорости реакции, вызванное разными видами фенола, колебанием содержания метанола в формалине, различной концентрацией катализатора в реакционной смеси, временем пребывания смеси в зоне реакции и количеством воды в смеси.

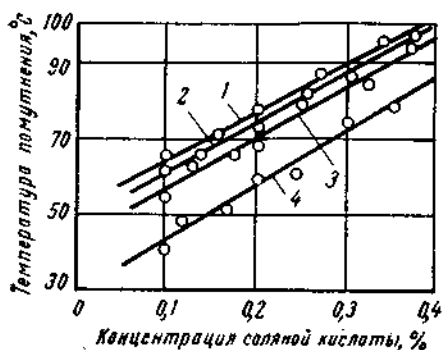


Рис. II-2. Зависимость температуры помутнения смеси от качества фенола: 1 — фенол химически чистый; 2—4 — фенол, полученный на разных заводах.

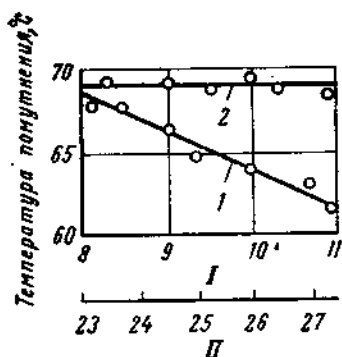


Рис. II-3. Зависимость температуры помутнения реакционной смеси от концентрации в ней метанола (I) и формальдегида (2):

шкала I — содержание метанола в формалине, %; шкала II — содержание формальдегида, % от общего количества фенола.

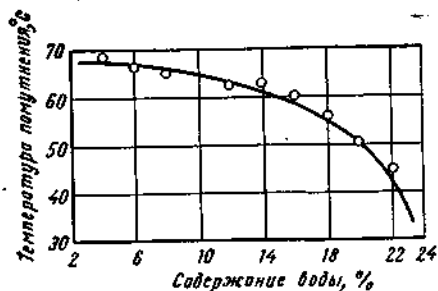


Рис. II-4. Зависимость температуры помутнения реакционной смеси от содержания воды.

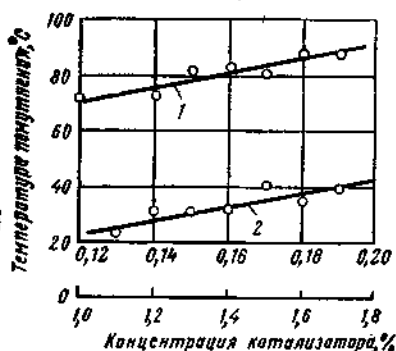


Рис. II-5. Зависимость температуры помутнения реакционной смеси от концентрации катализатора — соляной кислоты (1, верхняя шкала) и щавелевой кислоты (2, нижняя шкала).

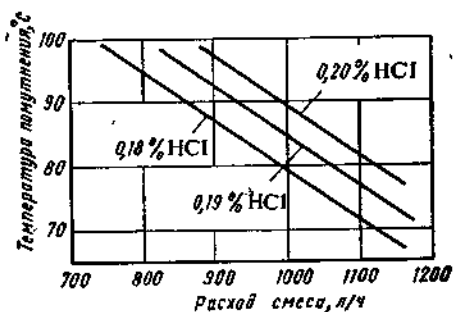


Рис. II-6. Зависимость температуры помутнения от скорости подачи (расхода) реакционной смеси при различном содержании катализатора (HCl).

Изменение соотношения фенола с формальдегидом не оказывает существенного влияния на процесс смолообразования в начальной стадии поликонденсации и соответственно на температуру помутнения смеси (см. рис. II-3).

С другой стороны, известно, что соотношение фенола и формалина в производстве феноло-формальдегидных смол является одним из факторов, оказывающих влияние на качество получаемого продукта, и, следовательно, температура помутнения определяет

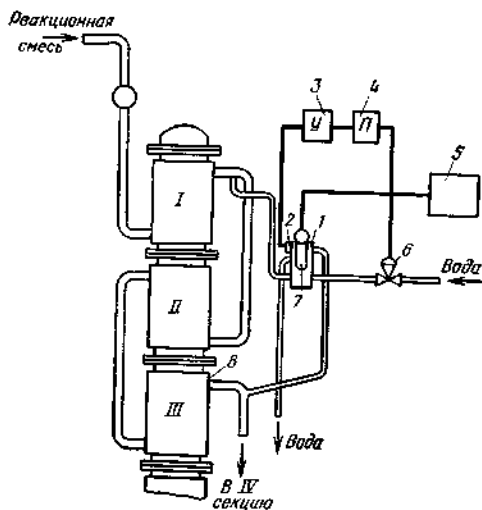


Рис. II-7. Схема установки основных блоков прибора для определения величины реакционной способности феноло-формалиновой смеси:

1 — датчик; 2 — фотоприемник; 3 — усилитель; 4 — преобразователь; 5 — регистрирующий прибор; 6 — клапан; 7 — термоприемник; 8 — реакционная колонна.

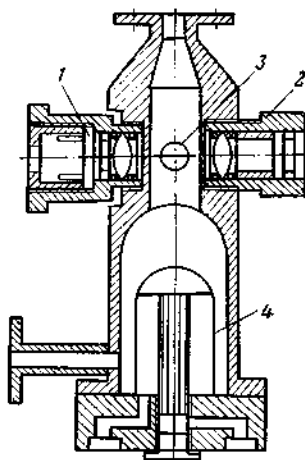


Рис. II-8. Датчик для непрерывного автоматического определения реакционной способности феноло-формалиновой смеси:

1 — фотосопротивление; 2 — осветитель; 3 — термопара; 4 — охлаждающая ячейка.

реакционную способность феноло-формалиновой смеси только при заранее заданном соотношении указанных компонентов.

Очевидно, что для реализации описанного метода измерения можно использовать приборы, основанные на нефелометрических или турбидиметрических методах измерения. Однако существующие нефелометрические и турбидиметрические концентромеры предназначены в основном для контроля концентрации частиц, взвешенных в среде. В рассматриваемом случае достаточно фиксировать момент помутнения смеси с одновременной регистрацией ее температуры. Ниже описывается разработанный в НИИПМ прибор для автоматического контроля реакционной способности феноло-формалиновой смеси [29]. Действие его основано на изменении температуры реакционной смеси в момент ее помутнения,

вызываемого принудительным охлаждением водой. Момент помутнения определяется фотометрически по изменению оптической плотности (прозрачности) смеси.

Прибор работает следующим образом: часть реакционной смеси (рис. II-7), выходящей из первой секции колонны, непрерывно протекает через фотометрический датчик и сливается в четвертую секцию колонны.

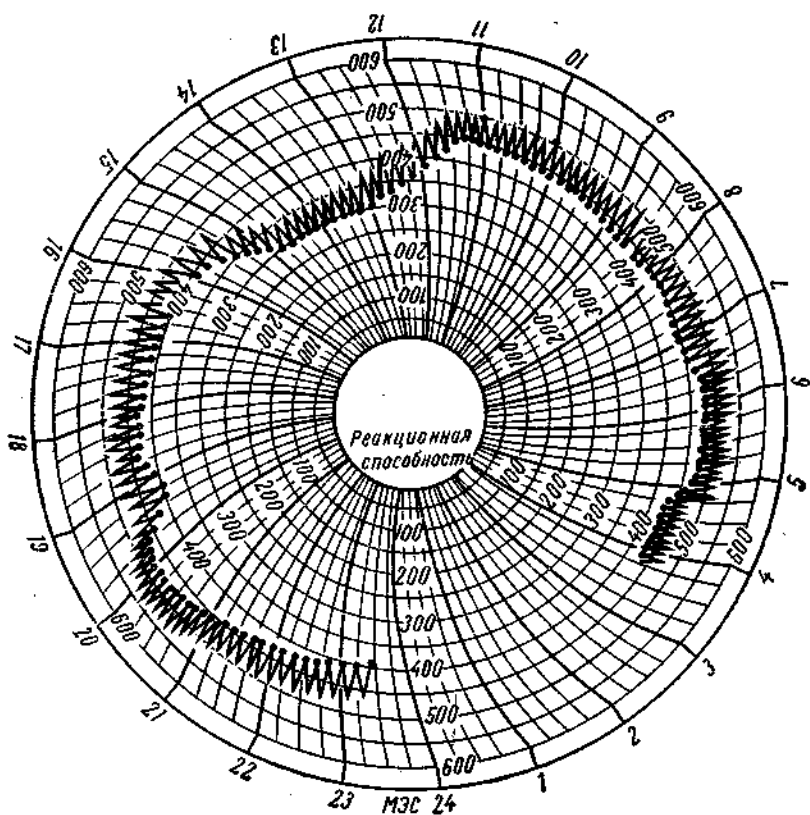


Рис. II-9. Диаграмма регистрации температуры помутнения реакционной смеси.

Основными элементами датчика (рис. II-8) являются фотосопротивление 1 с осветителем 2, термопара 3 и охлаждающая ячейка 4, внутрь которой подается холодная вода. За счет теплообмена через стенку ячейки реакционная смесь охлаждается и при достижении температуры, соответствующей данному состоянию смеси, мутнеет.

Момент помутнения фиксируется фотоприемником, который через усилитель 3 (рис. II-7) и пневмопреобразователь 4 посредством клапана 5 прекращает подачу охлаждающей воды. Темпера-

тура реакционной смеси вновь повышается, смесь становится прозрачной, после чего цикл повторяется. Термопара 7, установленная в зоне помутнения, фиксирует температуру помутнения, которая регистрируется автоматическим самопишущим потенциометром 5.

Диаграмма записи температуры помутнения смеси представлена на рис. II-9. Отмеченные на диаграмме точки характеризуют истинную температуру помутнения смеси.

Применение прибора для автоматического контроля температуры помутнения не ограничивается анализом реакционной способности феноло-формалиновой смеси. С помощью этого прибора можно определять температуру помутнения минеральных масел и других сред, критическую температуру растворения различных смесей (например, этиловый спирт — вода — дициклогексил) и температуру кристаллизации.

### **Автоматический контроль концентрации фенола в воде**

В процессах производства синтетических смол часто образуются двухкомпонентные растворы, которые через короткий промежуток времени расслаиваются, образуя двухфазную систему. При определении концентрации одного из компонентов раствора можно наряду с химическими методами контроля использовать физические методы, основанные на взаимной растворимости веществ.

Двухфазной системой, например, является так называемая фенольная вода, которая образуется в процессе сушки при непрерывном производстве феноло-формальдегидных смол. Фенольная вода, представляющая собой высококонцентрированный (до 45%) раствор фенола в воде, возвращается на стадию поликонденсации и используется в качестве фенольного сырья. Изменение концентрации фенола в фенольной воде необходимо учитывать при расчете соотношения исходных компонентов реакции. Кроме того, концентрация фенола в известной степени отражает ход процесса поликонденсации фенола с формальдегидом. Поэтому весьма важно иметь непрерывную информацию о содержании фенола в фенольной воде.

В процессе образования фенольной воды возникает феноло-водная эмульсия, которая быстро расслаивается на две фазы: верхнюю — раствор фенола в воде и нижнюю — раствор воды в феноле. Концентрация фенола в обеих фазах строго зависит от температуры, при которой проходило расслоение эмульсии. На этой закономерности основан способ определения концентрации фенола в фенольной воде, по которому концентрация фенола определяется соотношением объемов фаз, образовавшихся при расслоении [31].

Измерение концентрации проводится следующим образом (рис. II-10). В бюретку до уровня  $H$  заливается фенольная вода. После расслоения в объеме  $A$  находится раствор фенола в воде со строго постоянной при данной температуре концентрации фенола, а в объеме  $B$  — раствор воды в феноле также со строго постоянной концентрацией фенола при той же температуре. Обозначив количество фенола в объеме  $A$  через  $G'$ , а количество фенола в объеме  $B$  — через  $G''$ , имеем:

$$G' = (H - h) S m' \quad (II.2)$$

$$G'' = h S m'' \quad (II.3)$$

где  $H$  — полная высота слоя фенольной воды, см;  $h$  — высота слоя раствора воды в феноле, см;  $S$  — сечение бюретки, см<sup>2</sup>;  $m'$  — концентрация фенола в растворе фенола в воде (раствор  $A$ ) при данной температуре, % (об.);  $m''$  — концентрация фенола в растворе воды в феноле (раствор  $B$ ) при той же температуре, % (об.).

Количество фенола во всем объеме

$$G = S [(H - h) m' + h m''] \quad (II.4)$$

Общий объем раствора

$$V = HS \quad (II.5)$$

Тогда концентрация во всем объеме

$$C = G/V = m' + (m'' - m')h/H \quad (II.6)$$

Изменение содержания фенола в фенольной воде можно проводить при любой температуре, но не выше температуры взаимного растворения двух фаз. При этом в зависимости (II.6) необходимо подставить значения  $m'$  и  $m''$ , соответствующие температуре, при которой производилось измерение положения границы раздела. При 20 °C зависимость (II.6) принимает вид

$$C_n^{20} = 8,7 + 62,5h/H \quad (II.7)$$

Как видно из соотношений (II.6) и (II.7), для измерения концентрации фенола в фенольной воде достаточно иметь информацию об уровне границы раздела фаз. При высоких концентрациях фенола в фенольной воде (выше 70% при 20 °C) образуется только одна фаза — раствор воды в феноле. Чтобы измерить содержание фенола в фенольной воде при таких концентрациях, пробу фенольной воды разбавляют определенным количеством воды. Содержание фенола в фенольной воде в этом случае подсчитывают по уравнению:

$$C_n = \frac{H_1 m + h_1 (m'' - m')}{H_1 - h_1} \quad (II.8)$$

где  $h_1$  — высота добавляемого объема воды, см;  $H_1$  — суммарная высота пробы, см.

Фенольная вода, образующаяся в процессе сушки смол в непрерывных производствах, содержит формальдегид (до 3%), соляную кислоту (0,03—0,08%) и метанол (~10%). Исследования, проведенные с целью выяснения влияния каждого компонента на взаимную растворимость фенола и воды, показали, что формальдегид, соляная кислота и метанол в указанных количествах не влияют на взаимную растворимость фенола и воды.

Это подтверждено сравнительными испытаниями рассматриваемого и бромометрического (Коплешаара) способов. При испытаниях брали фенольную воду, получающуюся при сушке в непрерывном производстве феноло-формальдегидных смол, с разным содержанием формальдегида и соляной кислоты. Измерения проводили при 20 °С. Результаты испытаний (табл. II-1) показали полную применимость разработанного способа для быстрого и точного определения содержания фенола в промышленной фенольной воде (относительная погрешность не превышает ±1%).

Таблица II-1. Результаты измерений концентрации фенола в воде по высоте уровня границы раздела фаз

Высота уровня границы раздела фаз, см	Концентрация фенола, % (об.)		Примеси, % (об.)		Погрешность измерения, %	
	по предлагаемому способу	по способу Коплешаара	формальдегид	соляная кислота	абсолютная	относительная
8,0	13,70	13,78	1,2	0,03	0,08	0,59
12,4	16,50	16,41	0,8	0,03	0,09	0,55
14,7	17,20	17,15	0,9	0,05	0,05	0,29
21,2	21,90	22,04	1,4	0,07	0,14	0,64
35,8	31,10	31,10	1,2	0,03	0	0
42,4	35,20	35,25	1,5	0,04	0,05	0,14
56,0	43,60	42,71	1,2	0,08	0,11	0,25

Рассматриваемый способ контроля может быть применен и для измерения содержания фенола в фенольной воде концентрацией менее 8,7% (при 20 °С), когда имеется только раствор фенола в воде. В этом случае пробу фенольной воды предварительно разбавляют определенным количеством фенола; измерение производят аналогично описанной выше методике.

Большой интерес представляет определение зависимости погрешности измерения содержания фенола в фенольной воде от изменения температуры. Величина дополнительной относительной погрешности при изменении температуры от  $t$  до  $t_1$  подсчитывается по зависимости

$$\delta_c = (h_t - h_{t_1}) 100/h_t \quad (II.9)$$

где  $h_t$  и  $h_{t_1}$  — соответственно высоты границы раздела фаз при температуре  $t$  и  $t_1$ .



На рис. II-11 показана кривая, достаточно наглядно отражающая изменение величины относительной погрешности при изменении температуры от 20 до 30 °С.

В случае измерения содержания фенола в фенольной воде при температурах выше 30 °С относительная погрешность возрастает, поэтому измерение рекомендуется проводить при температуре не выше 30 °С. Это желательно еще и потому, что при 30 °С скорость расслаивания фаз наибольшая.

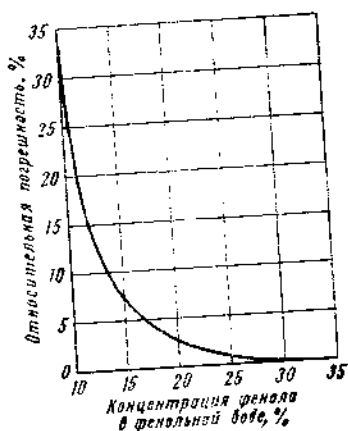


Рис. II-11. Зависимость температурной погрешности от концентрации фенола в фенольной воде.

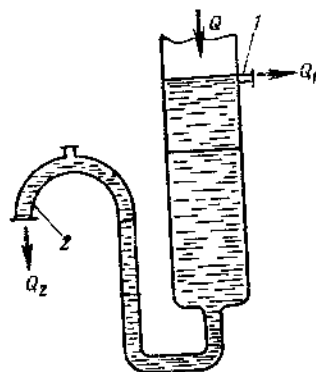


Рис. II-12. К непрерывному измерению концентрации фенола в фенольной воде.

Другой способ — непрерывного автоматического контроля концентрации фенола в фенольной воде — основывается на предположениях, рассмотренных при периодическом методе контроля.

Способ состоит в следующем [32]. Фенольная вода подвергается непрерывному разделению в устройстве типа флорентийского сосуда или сепаратора (рис. II-12). При этом происходит полное разделение раствора воды в феноле и раствора фенола в воде, которые отводятся соответственно через штуцеры 1 и 2. Как указывалось выше, концентрация фенола в обоих растворах может меняться только при изменении температуры. При непрерывном протекании фенольной воды через разделительное устройство справедливо равенство

$$Q = Q_1 + Q_2 \quad (II.10)$$

где  $Q$  — общий расход фенольной воды;  $Q_1$  — расход раствора фенола в воде;  $Q_2$  — расход раствора воды в феноле.

Содержание фенола в растворах, выходящих из устройства, соответственно равно:

$$q_1 = Q_1 m' \quad (II.11)$$

$$q_2 = Q_2 m'' = (Q - Q_1) m'' \quad (II.12)$$

где  $m'$  — концентрация фенола в растворе фенола в воде, % (об.);  $m''$  — концентрация фенола в растворе воды в феноле, % (об.).

Следовательно, общее количество фенола в фенольной воде, протекающее через разделительное устройство, равно

$$q = Q_1 m' + (Q - Q_1) m'' \quad (II.13)$$

В соответствии с (II.13) общая концентрация фенола в фенольной воде выражается зависимостью

$$C_n = (m' - m'') Q_1 / Q + m'' \quad (II.14)$$

Как видно из уравнения (II.14), для измерения содержания фенола в фенольной воде достаточно определить общий расход фенольной воды и расход раствора фенола в воде (или расход раствора воды в феноле).

Значения  $m'$  и  $m''$  определяют в соответствии с кривой растворимости фенола в воде. Применительно к температуре 20°C зависимость (II.14) принимает вид:

$$C_n^{20} = 71,3 - 62,5 Q_1 / Q \quad (II.15)$$

Очевидно, что все приведенные выше рассуждения относительно влияния колебания температуры и примесей на точность измерения справедливы и для этого случая.

Автоматическое измерение содержания фенола в фенольной воде проводится по схеме, представленной на рис. II.13. Непрерывное измерение расходов обеих фаз, вытекающих из разделительного устройства, осуществляется ротаметрами с пневматической передачей типа РПО. Пневматические сигналы, пропорциональные  $Q_1$  и  $Q_2$ , от ротаметров поступают на пневматические элементы, где осуществляется деление на  $k = 1/m'$  и  $k_1 = 1/m''$ . Суммирование значений  $Q_1/k$  и  $Q_2/k_1$  производится на блоке суммирования. Пневматический сигнал на выходе из суммирующего блока пропорционален общему расходу фенола с фенольной водой:

$$P_{\text{вых}} = k' q = k' (Q_1/k + Q_2/k_1) \quad (II.16)$$

где  $k'$  — коэффициент пропорциональности;  $q$  — расход фенола с фенольной водой.

Исследование точности измерения по приведенному методу выявило, что относительная погрешность при непрерывном измерении составляет  $\pm 3,5\%$ .

Другим методом, позволяющим контролировать концентрацию фенола в воде, является метод, основанный на зависимости растворимости фенола в воде от температуры. Очевидно, что пересыщение насыщенного раствора фенолом приведет к выделению последнего из раствора. При выделении фенола из раствора возник-

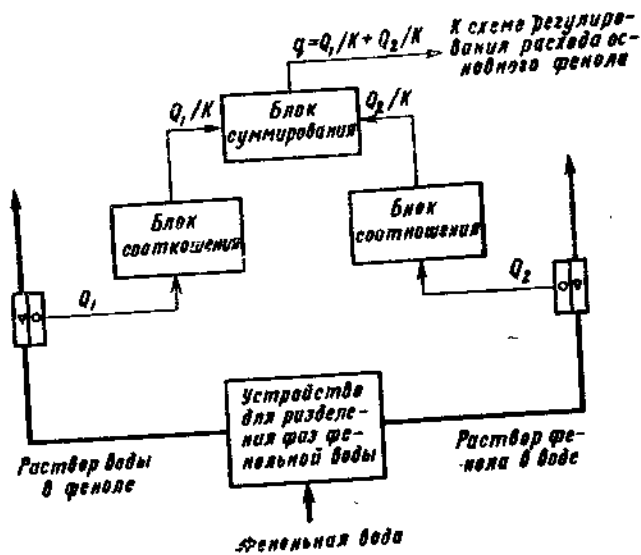


Рис. II-13. Блок-схема непрерывного автоматического измерения концентрации фенола в фенольной воде.

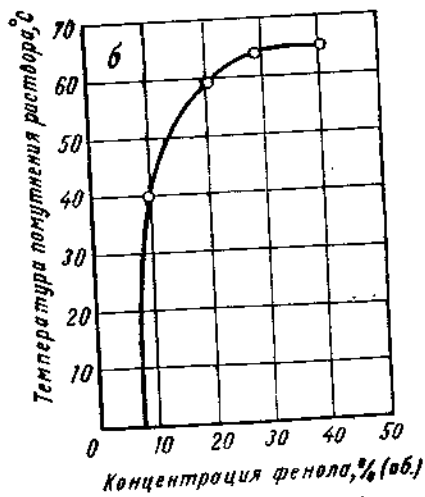
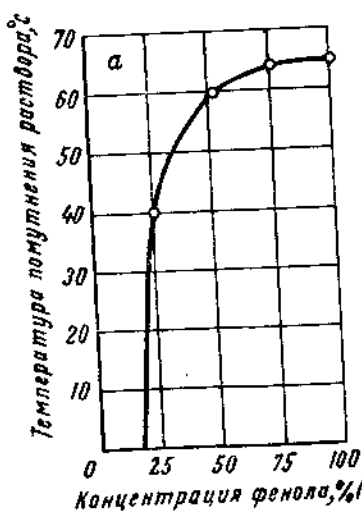


Рис. II-14. Зависимость температуры помутнения раствора от концентрации фенола:

а — при разбавлении раствора водой в соотношении 1:1,5; б — без разбавления.

кает нестойкая мелкодисперсная эмульсия, которая впоследствии быстро расслаивается. Вследствие рассеяния света на диспергированной фазе эмульсии (фенол) происходит резкое помутнение раствора, которое легко фиксируется визуально или простейшими фотоэлектрическими устройствами. Измерение осуществляется следующим образом [33].

Фенольная вода разбавляется водой в соотношении 1:1,5 и нагревается до температуры, при которой один компонент полностью растворяется в другом. При последующем охлаждении фенольная вода резко мутнеет. Содержание фенола в фенольной воде определяется по температуре помутнения раствора, которая находится в строгой зависимости от концентрации фенола в воде (рис. II-14, а). Если раствор не мутнеет, то опыт повторяется без разведения фенольной воды чистой водой. Концентрация фенола в воде в этом случае определяется по графику, представленному на рис. II-14, б.

Необходимость разбавления пробы обусловлена характером зависимости температуры помутнения от концентрации фенола (рис. II-15). Из графика видно, что каждой температуре помутнения соответствуют два значения концентрации: левая ветвь кривой

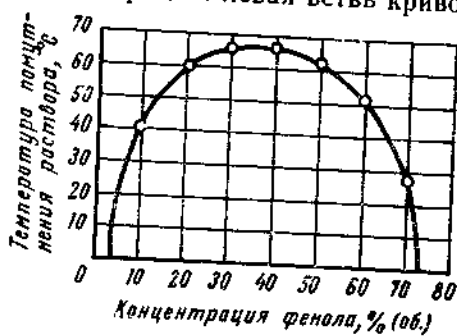


Рис. II-15. Зависимость температуры помутнения раствора от концентрации фенола в фенольной воде.

до точки перегиба соответствует выделению фенола из раствора фенола в воде, правая — выделению воды из раствора воды в феноле. При разведении пробы водой в отношении 1:1,5 концентрация фенола в водной фазе не может быть выше 40% (об.), поэтому для определения концентрации фенола в этом случае можно пользоваться только левой ветвью кривой.

Температуру помутнения раствора фенола в воде можно измерить с помощью датчика, аналогичного описанному для измерения реакционной способности феноло-формалиновой смеси.

В табл. II-2 даны результаты расчета погрешностей определения концентрации фенола в воде по предлагаемому способу. Из таблицы видно, что они практически совпадают с результатами, которые дает бромометрический метод Коппешаара, являющийся основным для промышленного и лабораторного определения содержания фенола в воде (относительная погрешность измерения не превышает  $\pm 1\%$ ).

Таблица 11-2. Результаты измерений концентрации фенола в воде по температуре помутнения

Температура помутнения, °С	Концентрация фенола в воде, % (об.)		Погрешность измерения, %	
	по предлагаемому способу	по способу Коптешаара	абсолютная	относительная
47,3	13,00	13,03	0,03	0,23
42,1	10,80	10,75	0,05	0,46
58,1	19,70	19,84	0,14	0,71
62,2	24,00	24,15	0,15	0,63
60,1	21,30	21,18	0,12	0,56
54,8	16,90	16,98	0,08	0,30
40,4	10,30	10,31	0,01	0,39
39,0	10,00	9,92	0,08	0,80
64,4	30,90	30,81	0,09	0,29
28,2	8,50	8,45	0,05	0,59

### Автоматический контроль плотности феноло-формальдегидных смол

Для обеспечения автоматического контроля плотности феноло-формальдегидных смол применяют [30, 34, 35] метод, по которому непрерывное измерение этого параметра производится одновременно с разделением смоло-водяной эмульсии, образующейся при конденсации. Принцип измерения основан на динамическом равновесии столбов смолы и надсмольной воды, непрерывно разделяющихся в U-образном устройстве с разными постоянными уровнями слива фаз.

Мерой плотности смолы служит положение границы раздела между смолой и надсмольной водой. Измерение производится с помощью устройства, схема которого представлена на рис. 11-16. Смоло-водяная эмульсия через штуцер 1 непрерывно поступает в измерительное устройство, где расслаивается на смолу 2 и надсмольную воду 5. Смола сливается с постоянного уровня А и отводится через штуцер 3, а надсмольная вода сливается с уровня В и отводится через штуцер 4. Установившийся при этом уровень границы раздела «смола — вода» характеризует плотность смолы.

Положение границы раздела фаз может быть найдено из условия гидростатического равновесия системы:

$$\rho_b h_b g = \rho_c h_c g \quad (11.17)$$

где  $\rho_b$  — плотность надсмольной воды,  $\text{кг/м}^3$ ;  $\rho_c$  — начальная плотность смолы,  $\text{кг/м}^3$ ;  $h_b$  и  $h_c$  — высоты столбов надсмольной воды и смолы относительно границы раздела фаз, м;  $g$  — ускорение свободного падения,  $\text{м/с}^2$ .

При изменении плотности смолы на величину  $\Delta \rho_c$  изменится условие равновесия системы:

$$(\rho_c + \Delta \rho_c) (h_c - \Delta h) = \rho_b (h_b - \Delta h) \quad (11.18)$$

где  $\Delta h$  — приращение уровней столбов жидкости относительно границы раздела фаз, м.

Решая уравнение (II.18) относительно  $\Delta h$  и  $\Delta \rho_c$  и подставляя в него из (II.17) значение  $h_c$ , получим

$$\Delta h = \rho_b h_b \Delta \rho_c / (\rho_c - \rho_a + \Delta \rho_c) \rho_c \quad (II.19)$$

$$\Delta \rho_c = \Delta h (\rho_c - \rho_b) / (h_b \rho_b / \rho_c - \Delta h) \quad (II.20)$$

Выразив новое значение плотности в виде  $\rho'_c = \rho_c + \Delta \rho_c$  с помощью (II.20), находим:

$$\rho'_c = \rho_b (h_a - \Delta h) / (h_b \rho_b / \rho_c - \Delta h) \quad (II.21)$$

Из зависимости (II.21) видно, что значение  $\rho'_c$  может быть легко измерено по  $\Delta h$ , так как остальные величины, входящие в (II.21), известны и постоянны. При рассмотрении зависимости (II.19) можно заметить, что если  $\rho_c \rightarrow \rho_b$ , то  $\lim \Delta h \rightarrow h$ . Таким образом, при близких значениях плотностей смолы и надсмольной воды приращение уровня границы раздела значительно даже в случае небольших изменений плотности смолы, что позволяет получить высокую чувствительность измерительного устройства. Уровень границы раздела фаз легко и с достаточной точностью может быть измерен с помощью серийных уровнемеров.

В табл. II-3 приведены результаты автоматического контроля плотности новолачной фенольной смолы описываемым методом ( $\rho_c$ ) и данные параллельных лабораторных определений плотности пикнометрическим методом ( $\rho_c^{пк}$ ), а также абсолютная  $\Delta \rho$  и относительная  $\delta \rho$  погрешности результатов при использовании рассматриваемого метода контроля плотности.

Эти данные свидетельствуют о высокой чувствительности и точности метода автоматического контроля плотности (максимальное значение  $\delta \rho$  не превышает 0,043%).

Таблица II-3. Результаты измерений плотности новолачной фенольной смолы

$\Delta h$ см	$\rho_c$ г/см <sup>3</sup>	$\rho_c^{пк}$ г/см <sup>3</sup>	$\Delta \rho$ г/см <sup>3</sup>	$\delta \rho$ %
0,8	1,1214	1,1214	0	0
4,3	1,1282	1,1282	0	0
5,4	1,1305	1,1308	0,0003	0,027
7,2	1,1347	1,1348	0,0001	0,009
10,1	1,1422	1,1422	0	0
14,5	1,1564	1,1569	0,0005	0,043
17,5	1,1684	1,1681	0,0003	0,026
18,4	1,1725	1,1727	0,0002	0,017
20,8	1,1848	1,1846	0,0002	0,017
21,4	1,1885	1,1888	0,0003	0,025
22,0	1,1922	1,1922	0	0
22,3	1,1939	1,1943	0,0004	0,033
22,9	1,1980	1,1982	0,0002	0,017
25,9	1,2210	1,2214	0,0004	0,033

Рассмотрим влияние изменения температуры на точность измерения плотности. Примем, что изменение температуры от  $t_0$  до  $t$

вызывает изменение плотности водной фазы от  $\rho_v$  до  $\rho_v^t$  и плотности смолы от  $\rho_c$  до  $\rho_c^t$ . При этом в измерительном устройстве устанавливается равновесие:

$$\rho_v^t h_v^t = \rho_c^t h_c^t \quad (11.22)$$

где  $h_v^t$  и  $h_c^t$  — высота столба соответственно надсмольной воды и смолы над уровнем границы раздела фаз при температуре  $t$ , м.

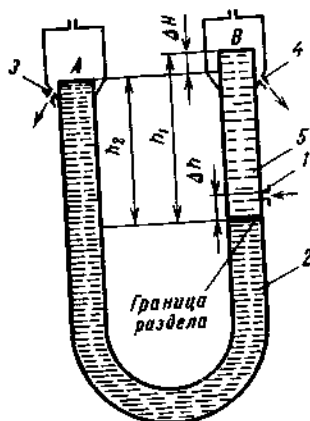


Рис. 11-16. Устройство для непрерывного измерения плотности жидкости: 1 — штуцер для ввода эмульсии; 2 — объем, занятый смолой; 3 — штуцер для вывода смолы; 4 — штуцер для вывода надсмольной воды; 5 — объем, занятый надсмольной водой.

Учитывая, что разность высот столбов жидкостей над границей раздела фаз при условии гидростатического равновесия в измерительном сосуде сохраняется неизменной и равной разности между постоянными разделными уровнями слива надсмольной воды и смолы (т. е.  $h_v^t - h_c^t = h_v - h_c$ ), из зависимости (11.22) находим

$$h_v^t = \rho_c^t (h_v - h_c) / (\rho_c^t - \rho_v^t) \quad (11.23)$$

Подставив в выражение (11.23) значение  $h_c$  из равенства (11.17), получим

$$h_v^t = h_v \rho_c^t / \rho_c (\rho_c - \rho_v) (\rho_c^t - \rho_v^t) \quad (11.24)$$

Плотности фаз при температурах  $t_0$  и  $t$  связаны соотношением

$$\rho_c^t = \rho_c / [1 + \beta_c (t - t_0)] \quad \rho_v^t = \rho_v / [1 + \beta_v (t - t_0)] \quad (11.25)$$

где  $\beta$  и  $\beta_v$  — коэффициенты объемного расширения соответственно смолы и надсмольной воды.

Учитывая, что  $\Delta t = t - t_0$ , окончательно имеем:

$$h_v^t = h_v \frac{(\rho_c - \rho_v) (1 + \beta_v \Delta t)}{\rho_c (1 + \beta_v \Delta t) - \rho_v (1 + \beta_c \Delta t)} \quad (11.26)$$

С помощью выражения (11.26) можно определить изменение положения границы раздела фаз  $\Delta h^t$  при изменении температуры:

$$\Delta h^t = h_v \frac{\rho_v \Delta t (\beta_c - \beta_v)}{\rho_c (1 + \beta_v \Delta t) - \rho_v (1 + \beta_c \Delta t)} \quad (11.27)$$

Анализируя зависимость (11.27), нетрудно установить, что если  $\beta_c \rightarrow \beta_v$ , то  $\lim \Delta h^t \rightarrow 0$ .

Для определения абсолютной  $\Delta_t$  и относительной  $\delta_t$  температурных погрешностей измерения плотности подставим в уравнение (II.20) значение  $\Delta h^t$  из выражения (II.27). После несложных преобразований находим:

$$\Delta_t = \frac{\rho_c \Delta t (\beta_c - \beta_b) (\rho_c - \rho_b)}{\rho_c (1 + 2\beta_b \Delta t - \beta_c \Delta t) - \rho_b (1 + \beta_c \Delta t)} \quad (\text{II.28})$$

$$\delta_t = \Delta_t / \rho_c = \frac{\Delta t (\beta_c - \beta_b) (\rho_c - \rho_b)}{\rho_c (1 + 2\beta_b \Delta t - \beta_c \Delta t) - \rho_b (1 + \beta_c \Delta t)} \quad (\text{II.29})$$

На рис. II-17 сплошной линией показано изменение относительной температурной погрешности в интервале 20—40 °С при следующих значениях переменных, входящих в зависимость (II.29):

$$\rho_c = 1,20 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho_b = 1,04 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3;$$

$$\beta_c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1};$$

$$\beta_b = 3,02 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}.$$

Функциональная связь относительной погрешности и температуры может быть линеаризована и для указанного интервала температур аппроксимируется уравнением

$$\delta_t = 2,02 \cdot 10^{-2} \Delta t \quad (\text{II.30})$$

Зависимость (II.30), которую нетрудно получить из уравнения (II.29) при  $\beta_c \ll 1$  и  $\beta_b \ll 1$ , показана на рис. II-17 пунктирной линией.

Таким образом, при небольших различиях коэффициентов объемного расширения фаз происходит естественная температурная компенсация, поэтому влияние изменений температуры на погрешность измерения плотности незначительно. Это позволяет отка-

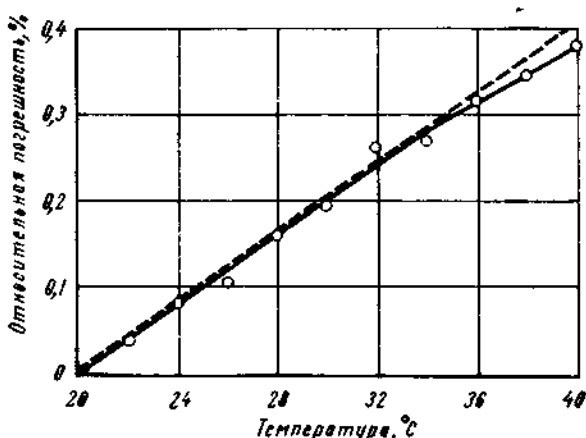


Рис. II-17. Зависимость относительной погрешности измерения плотности от температуры.



заться от строгого термостатирования пробы при измерении, что является преимуществом рассматриваемого метода перед известными.

Указанный метод целесообразно использовать и в ряде других производств, поскольку трудности организации непрерывного контроля плотности, аналогичные встретившимся в производстве фенольных смол, характерны для многих химико-технологических

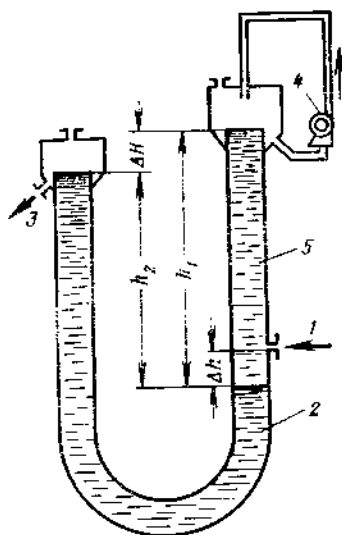


Рис. П-18. Устройство для измерения плотности с циркулирующей эталонной жидкостью:

1 — входной штуцер; 2 — измеряемая среда; 3 — выходной штуцер; 4 — циркуляционный насос эталонной жидкости; 5 — эталонная жидкость.

процессов синтеза полимеров. Метод может быть рекомендован также для измерения плотности гомогенных сред. Для этого необходимо подобрать эталонную жидкость, не смешивающуюся и не вступающую в химические реакции с данной жидкостью и отличающуюся от нее существенно величиной коэффициента объемного расширения. Для уменьшения расхода эталонной жидкости целесообразно организовать ее непрерывную циркуляцию (рис. П-18).

### Автоматический контроль вязкости

Вязкость как показатель технологических и реологических свойств полимеров

Вязкость является важнейшим технологическим параметром качества в производстве полимеров и различных продуктов на их основе. Это обусловлено тем, что вязкость зависит от молекулярной массы и концентрации вещества, а также от структуры его в расплаве или растворе [36, 37]. Поэтому в промышленности ши-

роко принято по результатам измерений вязкости контролировать ход отдельных стадий процессов получения и переработки полимеров [38, 39]. Кратко остановимся на основных закономерностях вязкого течения полимеров.

Связь между скоростью и напряжением сдвига определяется законом Ньютона

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (11.31)$$

где  $\tau$  — напряжение сдвига;  $\mu$  — коэффициент внутреннего трения (вязкость);  $\dot{\gamma}$  — градиент скорости (скорость сдвига).

В зависимости от соотношения между скоростью сдвига и скоростью релаксационных процессов, обусловленных перестройкой

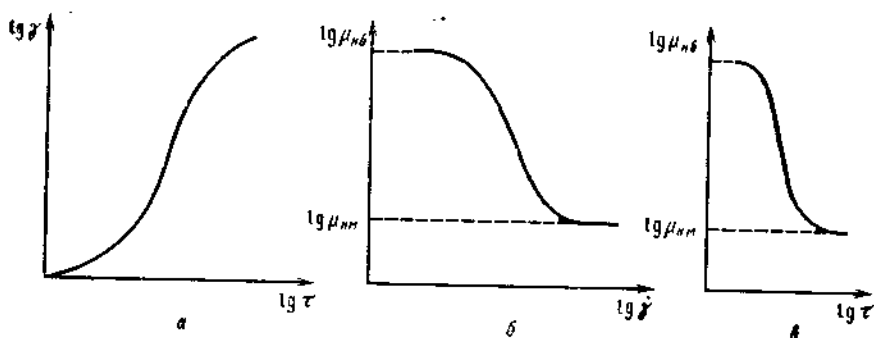


Рис. 11-19 Графическое представление вязкостных свойств неньютоновских жидкостей.

структуры под влиянием теплового движения, вязкость может быть либо постоянной величиной, не зависящей от режима деформирования (ньютоновские жидкости), либо зависящей от него (неньютоновские жидкости). Вязкость, меняющуюся в зависимости от напряжения и скорости сдвига, называют эффективной, или структурной, а само явление изменения вязкости — аномалией вязкости.

Типичная зависимость скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  от напряжения сдвига  $\tau$  (кривая течения) неньютоновской жидкости показана на рис. 11-19, а; для нее характерна S-образная форма. При низких и высоких значениях скоростей и напряжений эти величины связаны между собой прямой пропорциональной зависимостью, что соответствует наибольшей и наименьшей ньютоновской вязкостям  $\mu_{\text{нб}}$  и  $\mu_{\text{нн}}$  [37].

В расплавах и концентрированных растворах полимеров образуются сложные структуры [36—40], вследствие чего отдельные макромолекулы не могут перемещаться независимо друг от друга. Наибольшая ньютоновская вязкость  $\mu_{\text{нб}}$  отвечает таким состояниям полимерной системы, при которых структура существенно не меняется, т. е. в течении участвуют лишь те участки макромоле-

кулы, время релаксации которых мало. Наименьшая ньютоновская вязкость отвечает таким значениям  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$ , при которых интенсивность внешнего воздействия на систему намного превосходит влияние теплового движения, и при дальнейшем увеличении  $\dot{\gamma}$  и  $\tau$  не происходит изменений структуры. Нелинейный же участок кривой течения соответствует состояниям динамического равновесия между процессами изменения и восстановления структуры.

Наряду с кривыми течения пользуются вязкостно-скоростными кривыми зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига (рис. II-19, б) и от напряжения сдвига (рис. II-19, в). Все они эквивалентно описывают свойства полимерных систем, важнейшая характеристика которых — наибольшая ньютоновская вязкость, зависящая от молекулярной массы, концентрации и температуры.

Как известно [36—38], течение макромолекулы происходит путем перемещения сегментов, размер которых определяется лишь строением (гибкостью) полимера и термодинамическими условиями течения и не зависит от длины цепи. Для осуществления течения необходимо последовательное перемещение сегментов цепи, которое все более затрудняется по мере увеличения ее длины, особенно при наличии перепутанных цепей.

Экспериментально установлено [38, с. 91], что для всех полимеров со среднемассовой длиной цепи  $N_w$ , превышающей некоторую критическую длину  $N_{кр}$

$$\mu_{\text{нб}} = \Phi(T) \bar{N}_w^{3,4} \quad (\text{II.32})$$

где  $\Phi(T)$  — функция температуры.

Для олигомеров же с  $\bar{N} < \bar{N}_{кр}$  наблюдается приближенная пропорциональность  $\mu_{\text{нб}}$  величине  $N_w$  в более низкой степени.

Столь сильную зависимость вязкости от среднемассовой молекулярной массы  $\bar{M}_w$  при  $\bar{M}_w > \bar{M}_{кр}$  связывают с так называемыми «зацеплениями» макромолекул и их ассоциатов и образованием лабильной пространственной сетки.

При данном  $\bar{M}_w$  полимолекулярность не оказывает сильного влияния на величину  $\mu_{\text{нб}}$ , а с увеличением степени разветвленности макромолекул она понижается.

Зависимость вязкости концентрированных растворов полимеров от их молекулярной массы выражается, как и для самих полимеров, формулой (II.32), в которой  $\Phi$  зависит и от концентрации. Значение  $\bar{N}_{кр}$  для данного полимергомологического ряда изменяется обратно пропорционально концентрации, т. е. произведение  $v\bar{N}_{кр}$  (где  $v$  — объемная доля полимера в растворе) постоянно.

Что касается зависимости между концентрацией полимера в растворе и его вязкостью, то до настоящего времени она теоретически не установлена. Видимо, одной из причин этого является многообразие эффектов, возникающих при смешении полимера с растворителем, и как следствие — различие механизмов образова-

ния структуры при разных концентрациях полимера в растворе. Эта зависимость при высоких концентрациях чрезвычайно резка [41]. Известен [42] ряд эмпирических формул зависимости вязкости от концентрации. Одной из них, справедливой в достаточно широком интервале концентраций [40, с. 161], является

$$\lg \mu_{\text{вб}} = qc^a \quad (11.33)$$

где  $C$  — концентрация;  $a$  и  $q$  — постоянные для данной пары полимер — растворитель.

Тот факт, что выражение (11.32) может быть представлено в виде произведения двух функций, одна из которых зависит от температуры, а другая — от длины цепи, свидетельствует о том, что течение макромолекулы совершается путем активационного диффузионного перескока полимерных сегментов, являющегося общим для всех членов полимергомологического ряда. Этим и объясняется наличие общего температурного фактора для цепей различной длины [38].

При температурах, существенно превышающих температуру стеклования, когда свободный объем становится достаточно большим, определяющее влияние на зависимость вязкости жидкости (в том числе и полимерной) от температуры оказывает переход молекул из одного равновесного состояния в другое, связанный с преодолением потенциального барьера.

Активационная теория Френкеля — Эйринга приводит к следующему выражению для температурной зависимости вязкости, справедливому для не слишком широких интервалов температур:

$$\mu_{\text{вб}} = C \exp E/(kT) \quad (11.34)$$

где  $C$  — константа, зависящая от молекулярной массы;  $E$  — энергия активации вязкого течения;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура.

Влияние температуры  $T$  и среднечисловой длины цепи  $\bar{N}_n$  на величину  $E$  приближенно описывается эмпирическим уравнением [41, с. 529]

$$E = \frac{b}{T^a} \exp(-\beta/\bar{N}_n) \quad (11.35)$$

где  $a$ ,  $\beta$  и  $b$  — постоянные для данного типа полимера.

Исследования показали, что для полимеров с длинными цепями, у которых  $\bar{N}_w > \bar{N}_{\text{кр}}$ , а  $\bar{N}_n$  таково, что

$$\exp(-\beta/\bar{N}_n) \approx 1 \quad (11.36)$$

энергия активации течения практически не зависит от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения (рис. 11-20). Из рисунка видно, что при 160 °С и при 217 °С  $E$  очень слабо зависит от  $M$ , стремясь к асимптотическому пределу, который в данном случае достигается при  $M \approx 14\,000$  [41, с. 564].

Энергия активации  $E$ , зависящая от природы макромолекул, составляет от 25 до 250 кДж/моль (6—60 ккал/моль).

Температурная зависимость вязкости растворов полимеров также описывается формулой (II.34), в которой  $E$  определяется не только температурой, но и концентрацией, а предэкспоненциальная константа является функцией  $M$  и  $c$  [43].

Увеличение давления вызывает уменьшение свободного объема в полимерах и, следовательно, возрастание вязкости. Однако это становится заметным при давлениях выше 40 МПа (400 кгс/см<sup>2</sup>), причем проявляется сильнее всего в области ньютоновского тече-

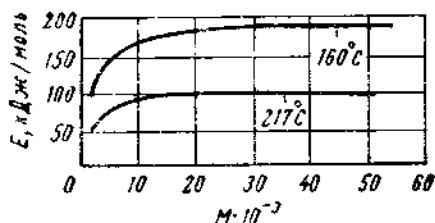


Рис. II-20. Изотермическая зависимость энергии активации ( $E$ ) фракций полистирола и их вязкости ( $\mu$ ) от молекулярной массы ( $M$ ).

ния, когда  $\mu = \mu_{\text{нб}}$ . Влияние давления на вязкость уменьшается с повышением температуры и увеличивается с возрастанием степени разветвленности [37, с. 268].

#### Принципы действия промышленных автоматических вискозиметров

Из вышесказанного понятно, сколь важен автоматический контроль вязкости в производстве синтетических смол. Предназначенные для этого промышленные вискозиметры должны обладать высокой надежностью и стабильностью, возможностью встраивания датчика непосредственно в трубопровод или реактор, взрывозащищенностью, стойкостью к агрессивным и температурным воздействиям окружающей среды, а также к промышленным вибрациям.

Для измерения вязкости применяют следующие основные методы [44, с. 340]: истечения, падающего тела, ротационный и вибрационный.

**Вискозиметры истечения (капиллярные).** Действие этих вискозиметров основано на законе Пуазейля для установившегося ламинарного течения ньютоновской жидкости по капилляру [45, с. 49]:

$$Q = \frac{\pi R^4}{8\mu l} \Delta P \quad (II.37)$$

где  $Q$  — объемная скорость;  $R$  — радиус капилляра;  $\Delta P$  — перепад давления на капилляре;  $\mu$  — вязкость;  $l$  — длина капилляра.

Приборы, работающие по этому принципу, конструктивно просты, но обладают узкими пределами измерения и применяются только для чистых низковязких продуктов. К ним относятся, на-

пример, отечественные вискозиметры типа ВАК-1 и АПВ-62В, а также зарубежные вискозиметры фирмы Hallikainen (Англия) и фирмы Askania Werke (ФРГ). Технические характеристики этих приборов приведены в табл. II-4.

В приборе для контроля вязкости вискозы [46] последняя продавливается дозирующим шестеренчатым насосом через капилляр и сливается в сосуд, находящийся под атмосферным давлением. Давление на входе капилляра, служащее мерой вязкости, измеряется пневматическим устройством, работающим по принципу силовой компенсации, и регистрируется вторичным прибором. Диапазон измерения 3—7 Па·с, погрешность  $\pm 3\%$ ; верхний предел измерения этих приборов не превышает 10 Па·с.

В ряде случаев возникают трудности при измерении перепада давления на капилляре, когда из-за особых свойств продукта (агрессивность, склонность к пленкообразованию или затвердеванию) и условий проведения технологического процесса (высокая температура или давление) сложно подобрать материал для необходимых разделителей сред и обеспечить требуемую чистоту продукта.

По указанным причинам вискозиметры истечения не получили широкого применения в производстве поликонденсационных смол.

**Вискозиметры с падающим телом.** Действие приборов этого типа основано на законе Стокса для свободного падения твердого сферического тела в однородной вязкой жидкости [45, с. 44], из которого следует

$$\eta = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho' - \rho) g r^2}{v} \quad (\text{II.38})$$

где  $\rho'$  и  $\rho$  — плотность материала шарика и жидкости;  $g$  — ускорение свободного падения;  $r$  — радиус шарика;  $v$  — скорость равномерного движения шарика.

На рис. II-21 схематически показано устройство автоматического вискозиметра дискретного действия [47]. Блок управления 9 периодически открывает клапан 1, и в мерной трубе 4, снабженной сеткой 2 и центрирующим устройством 6, создается восходящий поток исследуемой жидкости. Шарик 5 поднимается в верхнее положение. Через 5—15 мин клапан 1 закрывается, и шарик начинает падать в неподвижной среде. Измерение вязкости сводится к отчету времени, в течение которого шарик проходит определенное расстояние. При прохождении шариком верхней катушки 7 меняется ее индуктивность, и электронный блок 8 выдает сигнал на блок управления 9, который через реле включает пневматический интегратор 10, вырабатывающий линейно нарастающий сигнал. При прохождении шариком нижней катушки 3 электронный блок 8 выдает на блок управления 9 сигнал другой полярности; клапан 1 открывается, и шарик начинает подниматься потоком жидкости. Одновременно в пневматическом интеграторе заканчивается формирование выходного сигнала, его уровень запоминается и выдается на вторичный прибор 11. Через 5—15 мин цикл измерения

Таблица 11-4. Технические данные промышленных вискозиметров

Тип прибора	Принцип действия	Диапазон измерений, Па·с: для вибрационных вискозиметров (Па·с)/(г/см <sup>3</sup> )	Погрешность, %	Рабочая температура, °С	Рабочее давление, МПа	Примечание
Регулятор вязкости P-1005	Капиллярные	0—0,05	±2	До 150	До 0,5	Взрывозащищенный
Вискозиметр фирмы Halli-keinen (Англия)		0—0,25	±1	До 125	До 3,5	С высокожонным термостатом
Вискозиметр «Askania—Viskotmat» фирмы Askaniа Werke AG (ФРГ)		—	±3	—	—	—
Вискозиметр АПВ-62В		0,0025—0,01 0,06—0,25	±2,5	50 100	До 1,0	Взрывозащищенный, с термостатом
Вискозиметр фирмы Norcross (США)	Ротационный (шпиндр—цилиндр)	10 <sup>-3</sup> —10 <sup>3</sup>	±2	До 300	5,0	Взрывозащищенный
Вискозиметр «Viskontroler» фирмы Haake (ФРГ)		0,5—7500	±2,5	От —30 до +350	До 100,0	—
Вискозиметр фирмы Barton Instruments (США)		0—500 (с поддиапазонами)	±1	До 200	1,0	Взрывозащищенный
Вискозиметр фирмы Contagives (Швейцария)		10 <sup>-3</sup> —4,5·10 <sup>-6</sup>	±1	От —50 до +350	До 12,5	—
Вискозиметр RS фирмы VEB MLW (ГДР)		2·10 <sup>-3</sup> —500 с поддиапазонами	±2,5	От —60 до +300	1,6	С проточным датчиком

Вискозиметр КД фирмы VEB MLW (ГДР)		$2 \cdot 10^{-2} - 100$	$\pm 3$	От -60 до +300	До 2,5	С погружным датчиком
Вискозиметр ВР-2010	Ротационный (конус — плоскость)	1—100 с 10 поддиапазонами	$\pm 2$	До 200	До 1,6	Взрывозащищенный
Вискозиметр ВВН-1	Вибрационный (низкочастотный)	$10^{-2} - 5$ с поддиа- пазонами	$\pm 2,5$	До 60	До 1,0	Взрывозащищенный
Вискозиметр ВВН-3		$10^{-2} - 30$	$\pm 4$	До 100	До 1,0	Взрывозащищенный
Вискозиметр ВВ-2014		От $10^{-2} - 10^{-2}$ до 50—500	$\pm 2,5$	До 300	До 7,0	С пневмоприводом и пневматической систе- мой передачи показа- ний
Вискозиметр фирмы «Ven- dix Aviation Corp» (США)	Вибрационный (высокочастотный)	0—500 с пятью поддиапазонами	$\pm (2 - 5)$	До 343	До 7,0	Взрывозащищенный. Шкала квадратичная
Вискозиметр ВАВ-3		0—500 с пятью поддиапазонами	$\pm 5$	До 300	1,0	Взрывозащищенный. Шкала квадратичная
Вискозиметр УЗВ-61		0—500 (с пятью поддиапазонами)	$\pm 5$	120	1,0	Шкала квадратичная



повторяется. Вискозиметр предназначен для контроля вязкости вискозы в диапазоне 1—10 Па·с при давлении до 0,4 МПа (4 кгс/см<sup>2</sup>). Основная погрешность  $\pm 1\%$  от максимального значения шкалы.

Имеются и другие приборы подобного типа — отечественные [43, с. 345] и зарубежные [48], для прозрачных и непрозрачных сред, с различными способами фиксации продолжительности движения шарика в жидкости (оптический, электромагнитный, радиоизотопным). Диапазон измерения этих вискозиметров до 100 Па·с.

Иногда рабочим органом служит поршень. Известны также вискозиметры с падающим телом непрерывного действия. Так, в вискозиметре типа ВПШ применен принцип уравнивания шара во вращающейся относительно него проточной кольцевой трубе с исследуемой жидкостью. Верхний предел измерения  $0,5 \times 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с (0,5 Ст) при 50, 80 и 100 °С, основная погрешность  $\pm 2\%$ . Прибор конструктивно сложен и предназначен для неагрессивных жидкостей малой вязкости. В другом приборе [49] уравнивание тела около заданного уровня в восходящем потоке исследуемой жидкости достигается автоматическим регулированием производительности насоса. Прибор конструктивно сложен и очень инерционен.

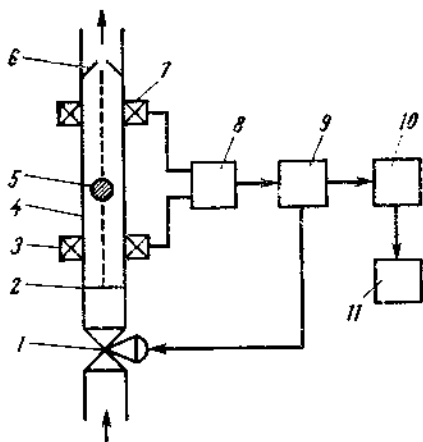


Рис. П-21. Автоматический вискозиметр с падающим шариком:

- 1 — клапан; 2 — сетка; 3, 7 — катушки;  
4 — мерная труба; 5 — шарик; 6 — центрирующее устройство; 8 — электронный блок;  
9 — блок управления; 10 — интегратор;  
11 — вторичный прибор.

Дискретность действия, значительная инерционность (постоянная времени порядка 10 мин), наличие насоса как составной части измерительного устройства (и в связи с этим определенные требования к чистоте продукта) препятствуют широкому применению в производстве полноконденсационных смол вискозиметров с падающим телом, несмотря на их удовлетворительные метрологические характеристики.

**Ротационные вискозиметры.** В приборах этого типа измеряют возникающий при вращении тела в вязкой жидкости тормозящий момент, обусловленный вязкостным сопротивлением. При постоянной угловой скорости  $\omega$  этот момент равен передаваемому жидкостью крутящему моменту  $M$  [44, с. 347], пропорциональному вязкости  $\mu$ :

$$M = K\omega$$

(П.39)

где  $K$  — постоянная прибора.

В частности, при установившемся течении жидкости в кольцевом зазоре высотой  $L$  между цилиндрическими поверхностями радиусов  $R_B$  и  $R_H$  ( $L \gg R_H$ )

$$K = 4\pi L \frac{R_H^2 R_B^2}{R_H^2 - R_B^2} \quad (11.40)$$

В качестве рабочего органа используют цилиндр, конус, шар, диск, а также пары: цилиндр — цилиндр, конус — конус, диск — диск, конус — плоскость и др. Две последние формы измерительных поверхностей часто применяют при измерении вязкости полимеров [50]. Ротационные вискозиметры характеризуются весьма широким диапазоном измерений (от 0,01 до 1000 Па·с), линейностью шкалы и возможностью проведения измерений при различных скоростях сдвига. Известны отвечающие современным требованиям ротационные вискозиметры с высокой точностью измерений во взрывобезопасном исполнении, пригодные для контроля вязкости различных агрессивных жидкостей. К ним относится, например, вискозиметр фирмы Contraves (Швейцария), вискозиметр типа «Viskontroller» фирмы Haake (ФРГ), вискозиметр типа KD (ГДР), типа ВР-2010 (СССР) и др.

Весьма перспективным для применения в производствах синтетических смол является ротационный вискозиметр типа DC-43 фирмы Contraves AG. Прибор предназначен для измерения вязкости расплавов полиамидов и может быть использован в других производствах поликонденсационных смол. Имеется вариант взрывобезопасного исполнения [51].

Изготовление ротационных вискозиметров весьма трудоемко, особенно привода и узлов подвода энергии в измерительную камеру и вывода сигнала из нее. К недостаткам следует отнести и наличие керновых опор измерительного тела, находящихся в исследуемой жидкости, поскольку это приводит к образованию застойных зон в жидкости. Этому недостатка лишен ротационный вискозиметр ВР-2010 [52] с рабочим органом типа конус — плоскость (рис. 11-22), который применяется для измерения вязкости жидких карбамидных смол. Диск 2 приводится во вращение синхронным двигателем. Когда жидкость находится в узкой щели между диском 2 и конусом 1, на последний действует крутящий момент, зависящий от вязкости жидкости. Конус жестко закреплен на коромысле 7. Действующий на конус момент вязкостного сопротивления заставляет коромысло поворачиваться относительно мембраны 6. Этот момент измеряется связанным с коромыслом пневмо- или электропреобразователем, работающим по принципу силовой компенсации. Измерительная часть прибора находится в герметичном корпусе из нержавеющей стали, стенки которого покрыты теплоизолирующим слоем фторопласта.

На рис. 11-23 показана схема вискозиметра типа АРВ-1, разработанного [53] применительно к условиям производства вязко-

ном корпусе 1. Чувствительный элемент 3, выполненный в виде вилки, охватывающей часть диска 2, закреплен с помощью плоской пружины 4 на опоре 5. Вертикальное перемещение чувствительного элемента под действием вязкостных сил измеряется с помощью дифференциально-трансформаторного преобразователя (ДТП) 6, помещенного в герметичном корпусе 7 из немагнитной

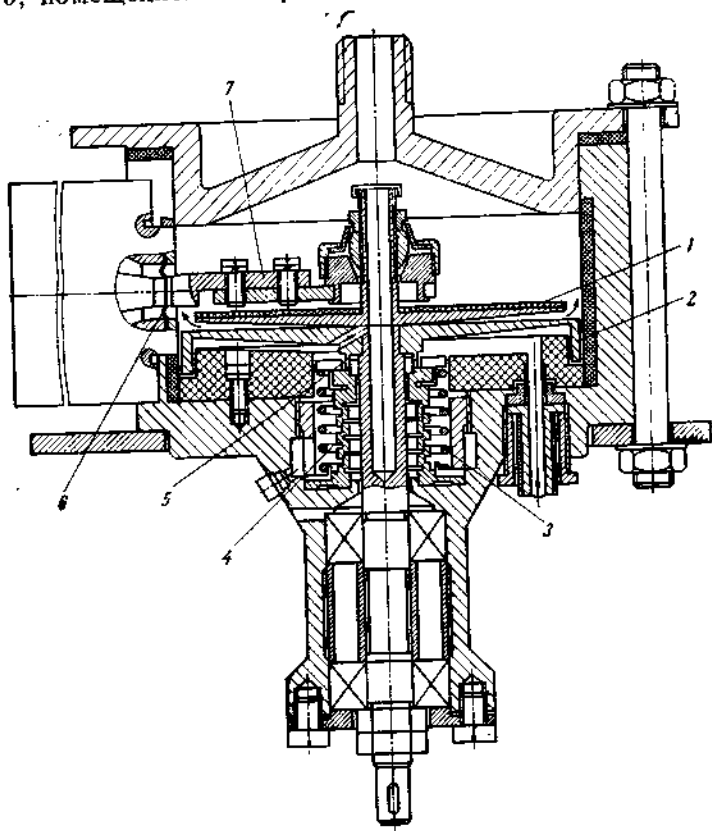


Рис. 11-22. Датчик вискозиметра типа ВР-2010:

1 — конус; 2 — диск; 3 — пружина; 4 — сильфон; 5 — кольцевой выступ; 6 — мембрана; 7 — корпус.

стали. Ферромагнитные сердечники 8 закреплены на чувствительном элементе и перемещаются вместе с ним. Датчик температуры 9 включен в схему термокомпенсации. Корпус вискозиметра устанавливается непосредственно в разрыв трубопровода, вследствие чего отпадает необходимость в дополнительном насосе, прокачивающем вязкую среду через прибор.

Диапазон измерений прибора 0—20 Па·с. Как показал опыт его эксплуатации, погрешность измерения не превышает  $\pm 2\%$ .

**Вибрационные вискозиметры.** От вязкости жидкости при колебаниях в ней твердого тела зависит степень изменения того или иного параметра колебательной системы; на этом основан принцип действия вибрационных вискозиметров. В жидкости возникают поперечные вязкостные волны, наиболее характерной особенностью которых является чрезвычайно быстрое (по закону экспонен-

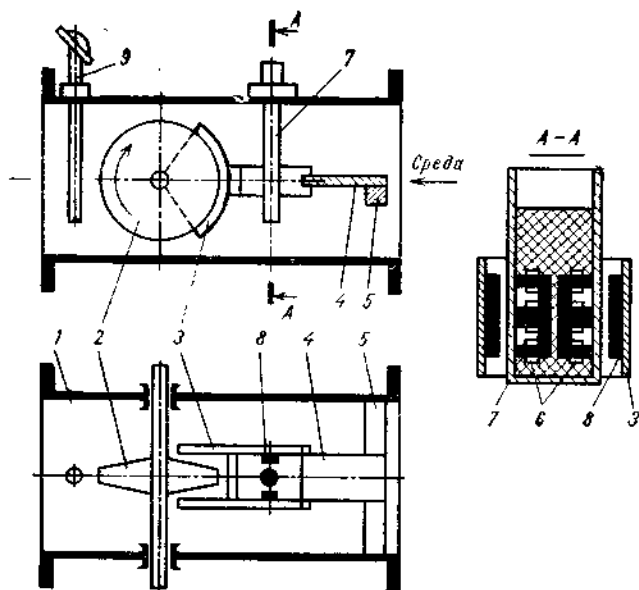


Рис. II-23. Ротационный вискозиметр АРВ-1:

1 — корпус; 2 — диск; 3 — вилка; 4 — пружина; 5 — опора; 6 — дифференциально-трансформаторный преобразователь; 7 — корпус ДТП; 8 — сердечник; 9 — датчик температуры.

ты) затухание в направлении, перпендикулярном колеблющейся плоскости [54]. Величину

$$\delta = \sqrt{2\omega\mu/\rho} \quad (\text{II.41})$$

(где  $\omega$  — частота колебаний,  $\rho$  — плотность жидкости), определяющую расстояние, на котором амплитуда волны убывает в  $e$  раз, называют «глубиной проникновения» волны. Поскольку на расстоянии  $5\delta$  амплитуда волны составляет лишь 0,007 ее начального значения, в большинстве случаев при применении этих приборов жидкость можно считать неограниченной средой. В этих условиях сила сопротивления ньютоновской жидкости на единицу поверхности

$$\tau = -\sqrt{\rho\omega\mu} U_0 \cos(\omega t + \pi/4) \quad (\text{II.42})$$

(где  $U_0$  — амплитуда колебательной скорости). Как видно, реакция среды зависит от произведения  $\rho\mu$ , причем эта зависимость квадратичная ( $\omega$  слабо зависит от  $\rho\mu$ ).

В вибрационных вискозиметрах применяют как импульсный, так и непрерывный режимы возбуждения вибратора. В первом случае мерой вязкости является частота или коэффициент затухания свободных колебаний вибратора, во втором — амплитуда, частота или фаза его вынужденных колебаний. Используют различные типы колебаний, причем вибратор может быть с распределенными параметрами (главным образом в высокочастотных приборах) и с сосредоточенными (в низкочастотных приборах).

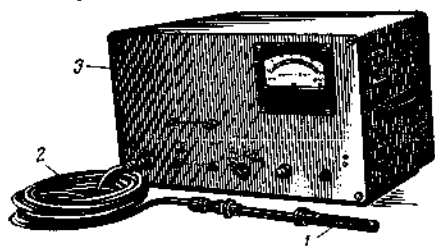


Рис. 11-24. Внешний вид вибрационного вискозиметра ВНД-60:  
1 — зонд; 2 — кабель; 3 — электронный блок.

Недостатком вибрационных вискозиметров является нелинейность шкалы и зависимость показаний от плотности среды. Их достоинство — простота конструкции датчиков (в частности, узлов подвода внешней энергии в камеру со статическим давлением и вывода полез-

ного сигнала), широта диапазона измерений, универсальность применения в различных условиях, быстродействие и удобство установки датчика непосредственно в реактор или трубопровод. Погрешность измерений находится в пределах 2—5%, диапазон измерений от 0,001 до 1000 (Па·с) ( $\text{г/см}^3$ ) [44, с. 351].

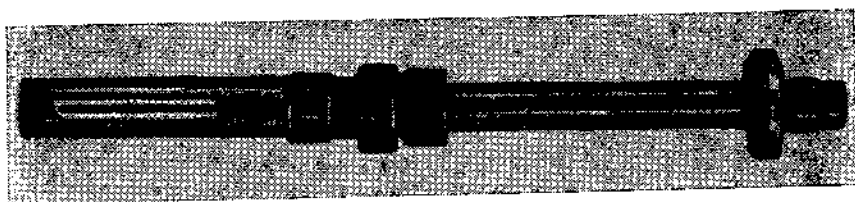


Рис. 11-25. Внешний вид зонда.

Применительно к условиям получения жидких смол в НИИПластмасс разработан [55] высокочастотный вибрационный вискозиметр (ВНД-60) с импульсным возбуждением датчика. Прибор (рис. 11-24) состоит из электронного блока и соединенного с ним кабелем погружного датчика — зонда. Последний (рис. 11-25) представляет собой полый цилиндр из нержавеющей стали, в дно которого впаяна полуволновая пластинка поперечным сечением  $0,35 \times 3,5$  мм. Одна ее половина (из нержавеющей стали) находится в жидкости, другая (из пермендюра марки К50Ф2 с точкой Кюри  $\sim 980^\circ\text{C}$ ) охвачена обмоткой возбуждения, размещенной в цилиндре. В пластинке импульсно возбуждаются продольные ко-

лебания (частота  $\sim 25$  кГц), постепенно затухающие вследствие демпфирующего действия окружающей зонд среды. Действие прибора сводится к непрерывному измерению коэффициента затухания пластинки  $\alpha$ , зависящего от вязкости жидкости  $\mu$  [55]:

$$\alpha \approx \sqrt{\rho_0 \omega} / 2 \sqrt{2} \rho_0 d \quad (\text{II.43})$$

где  $\rho_0$  — плотность материала пластинки;  $d$  — ее толщина.

Блок-схема прибора показана на рис. II-26. На зонд 1 с генератора 5 подаются кратковременные возбуждающие импульсы тока. Вследствие прямого магнитострикционного эффекта пластинка приходит в продольные собственные колебания, амплитуда которых экспоненциально убывает во времени по закону  $\exp(-\alpha t)$ . По тому же закону убывает и напряжение, индуцируемое колеблющейся пластинкой (обратный магнитострикционный эффект) в обмотке зонда. Это напряжение поступает на усилитель 2, ограничитель 3, интегратор и усилитель постоянного тока 4. Снимаемое с последнего напряжение управляет частотой повторения возбуждающих импульсов генератора 5. Прибор 7 измеряет средний ток (пропорциональный  $\alpha$ ), потребляемый генератором.

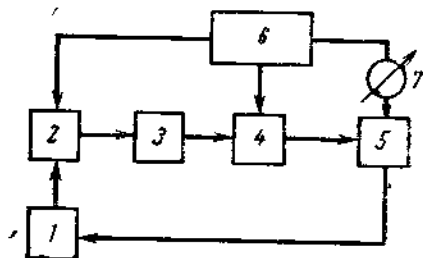


Рис. II-26. Блок-схема вискозиметра ВНД-60:

1 — зонд; 2 — усилитель; 3 — ограничитель; 4 — интегратор; 5 — генератор пилообразных колебаний; 6 — стабилизированный выпрямитель; 7 — измерительный прибор.

Вискозиметр ВНД-60 подробно описан в работах [55, 56]. После промышленной доработки его Ленинградским филиалом СКБ АНН и Ленинградским СКБ «Промприбор» был налажен серийный выпуск подобных приборов соответственно типа УЗВ-61 (для нефтепродуктов) [57] и типа ВАВ (общепромышленного назначения) [58].

Работами НИИПластмасс совместно с заводом «Карболит» доказана эффективность применения таких вискозиметров в производстве жидких резольных и резольно-эмульсионных феноло-формальдегидных смол периодическим [59] и непрерывным [60] способами. Эти продукты являются типичными жесткоцепными олигомерами с молекулярной массой не более 1000, ведущими себя как ньютоновские жидкости [61]. Использовался модернизированный вискозиметр типа ВИД-60/Т с электронным блоком, дополненным мостовой схемой для измерения температуры продукта малонерционным терморезистором. Для периодического процесса получения жидкого бакелита использовался специальный комбинированный зонд (рис. II-27), который монтировался непосредственно в реакторе (емкостью 5,5 м<sup>3</sup>) между лопастями якорной

мешалки, как показано на рис. II.28. Устройство зонда детально рассмотрено в работе [62].

Применительно к условиям непрерывного процесса получения смолы 248 и 227 использовались отдельные датчики температу-

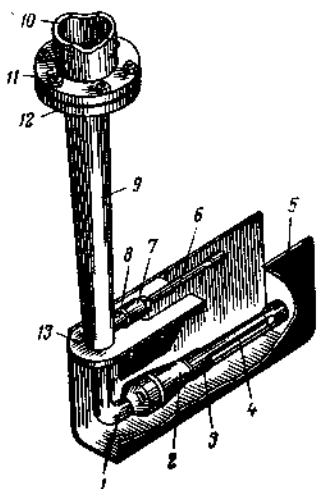


Рис. II-27. Устройство комбинированного зонда:

1 — трубка; 2 — корпус; 3 — защитный кожух; 4 — магнитострикционная пластинка; 5 — направляющий кожух; 6 — корпус датчика температуры; 7 — накидная гайка; 8 — патрубок; 9 — конусная труба; 10 — установочная труба; 11 — установочный фланец; 12 — фланец зонда; 13 — плата.

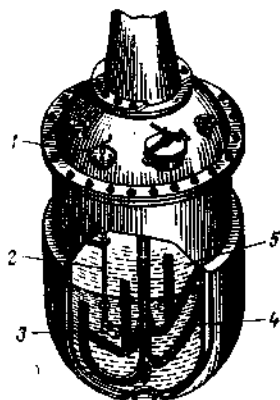


Рис. II-28. Расположение зонда в вакуум-аппарате:

1 — люк смотрового стекла; 2 — установочная труба; 3 — зонд; 4 — мешалка; 5 — реакционная масса.

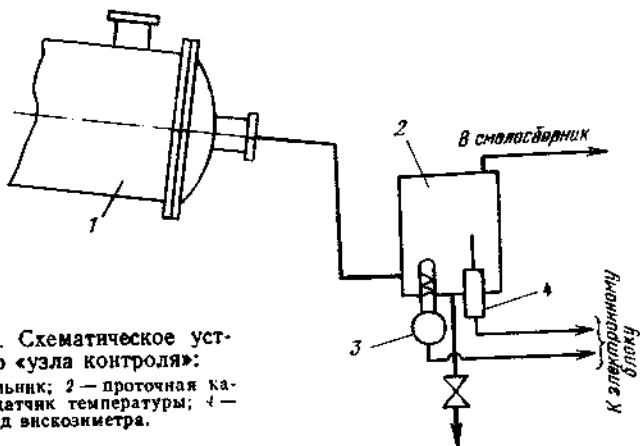


Рис. II-29. Схематическое устройство «узла контроля»:

1 — холодильник; 2 — проточная камера; 3 — датчик температуры; 4 — зонд вискозиметра.

ры и вязкости, которые монтировались в проточной камере, врезанной в смолопровод (рис. II-29). В обоих случаях вязкость продукта приводилась к заданной температуре (20 °C) с помощью

построенных по экспериментальным данным номограмм, изображенных на рис. II-30 и II-31. Методика их построения описана в работах [59, 60].

На номограмме (рис. II-30), предназначенной для контроля вязкости жидкого бакелита марки А, параметром семейства кривых служит температура, что удобно с точки зрения пользования номограммой, устанавливающей непосредственную связь между

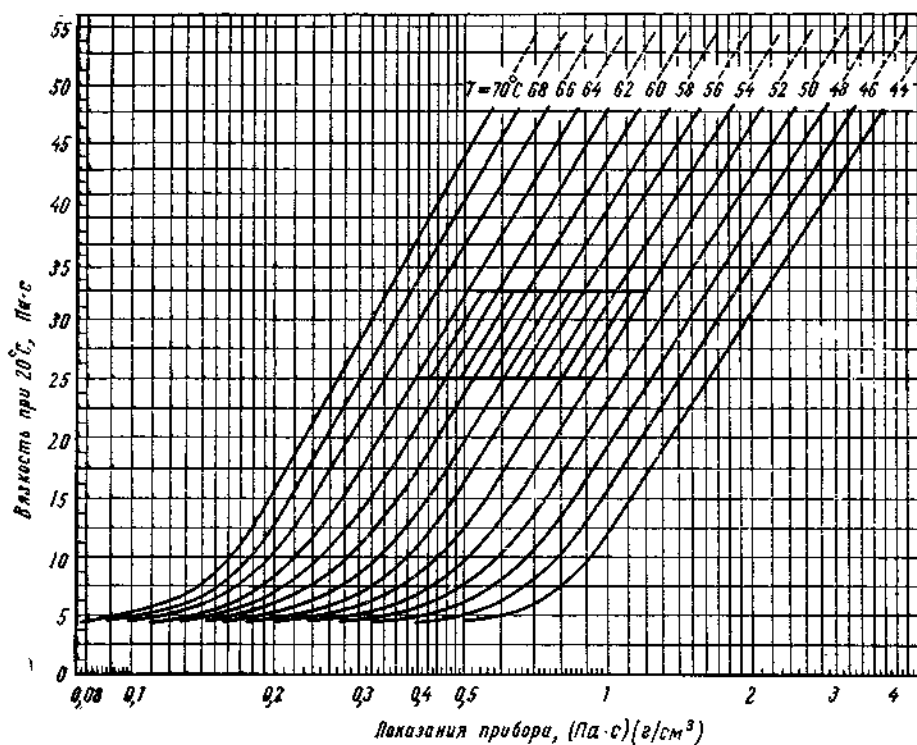


Рис. II-30. Номограмма для определения степени сушки жидких бакелитов; параметром служит температура.

вязкостью продукта при температуре сушки и его вязкостью при заданной ТУ температуре. Более частые кривые даны для области перехода от сушки к охлаждению [59]. На номограмме (рис. II-31), предназначенной для контроля вязкости смолы 248, параметром семейства кривых является приведенная к заданной температуре вязкость продукта. Как видно из рис. II-31, даже при изотермической сушке точка состояния смолы переходит с одной кривой на другую.

Вискозиметр типа ВНД-60 использовался также при обработке процесса непрерывного получения новолачных феноло-формальдегидных смол [63]. Имеются данные о возможности его примене-



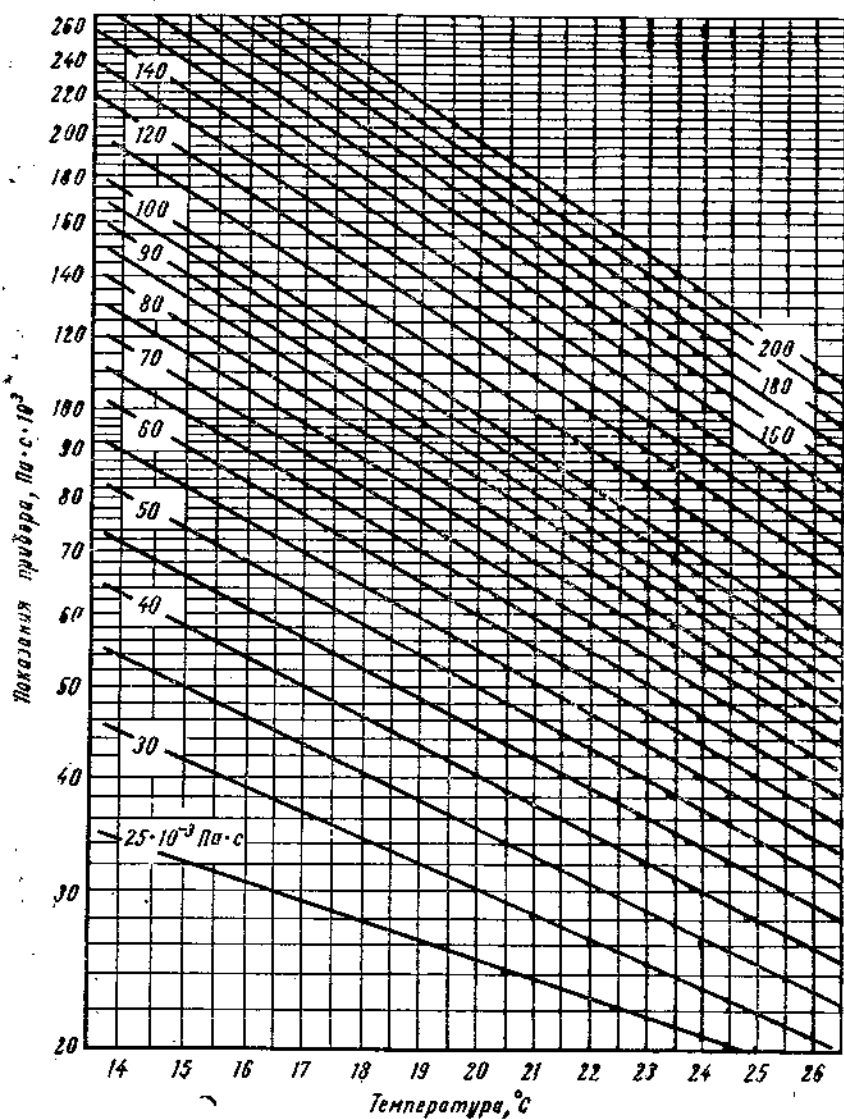


Рис. П-31. Номограмма для определения степени сушки смолы 248; параметром служит вязкость по Оствальду при 20 °С (см. ГОСТ 4559—49).

ния в производстве некоторых кремнийорганических жидкостей [64].

Сообщается [65] о производственных опытах использования модернизированного прибора типа ВАВ-3 для контроля удельной вязкости полиамидов непосредственно в автоклаве на Свердловском заводе пластмасс. О применении вискозиметров этого типа сказано также в работе [66].

Поскольку перестройка структуры полимерных продуктов характеризуется подчас значительным временем релаксации, для

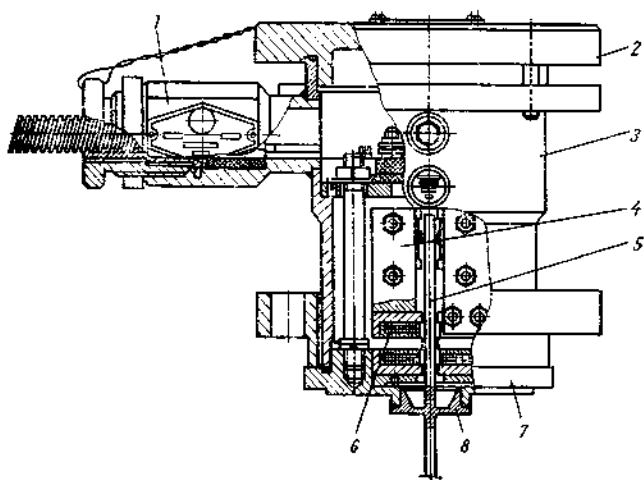


Рис. II-32. Датчик низкочастотного вибрационного вискозиметра ВВН-1: 1 — штуцер; 2 — крышка; 3 — корпус; 4 — возбуждающий преобразователь; 5 — зонд; 6 — приемный преобразователь; 7 — фланец; 8 — мембрана.

измерения их вязкости перспективны низкочастотные вискозиметры: чем ниже частота, тем меньше отличается статически и динамически измеренная вязкость  $\mu$  и  $\mu'$ . Один из таких приборов, разработанный Воронежским филиалом ОКБА — низкочастотный вибрационный вискозиметр типа ВВН-1, в котором используется принцип автогенератора с датчиком вязкости в цепи обратной связи [67].

Чувствительным элементом датчика (рис. II-32) является зонд 5, представляющий собой стержень, разделенный на две части мембраной 8. Часть зонда, погружаемая в исследуемую среду, выполнена из немагнитной нержавеющей стали и имеет форму поперечного сечения, близкую к эллипсу с осями 1 и 4 мм. Около мембраны поперечное сечение зонда переходит в круглое, что практически устраняет возникновение паразитных колебаний. Внутренняя половина зонда (цилиндрическая) изготовлена из нержавеющей магнитной стали 4Х13 и находится в корпусе 3. Обе части зонда жестко сварены, а мембрана 8 вварена во фланец 7.

Колебания зонда называются электромагнитным возбуждающим преобразователем 4. Регистрация колебаний осуществляется приемным преобразователем 6 такого же типа. Исполнение датчика — взрывобезопасное; он может устанавливаться на расстоянии до 200 м от электронного блока. Рабочая частота датчика ~ 400 Гц.

Блок-схема прибора представлена на рис. II-33. Ее составляют три основных узла: а — автогенератор, поддерживающий непрерывные гармонические колебания зонда и состоящий из фазовращателя 1, усилителя-ограничителя 2, согласующего каскада 3 и полосового фильтра 4 (в цепь обратной связи автогенератора включен датчик 5); б — измерительная схема, регистрирующая амплитуду напряжения на приемном преобразователе, состоящая из согласующего каскада 6 и выпрямителя 7; в — параметрический стабилизатор напряжения.

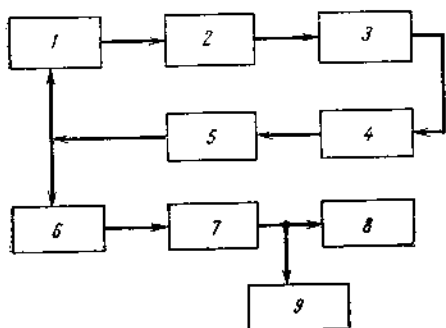


Рис. II-33. Блок-схема вискозиметра ВВН-1:

1 — фазовращатель; 2 — усилитель-ограничитель; 3, 6 — согласующие каскады; 4 — полосовой фильтр; 5 — датчик; 7 — выпрямитель; 8 — вторичный прибор; 9 — токовый преобразователь.

С приемного преобразователя напряжение синусоидальной формы, зависящее от вязкости среды, поступает на электронный подстраиваемый фазовращатель. После предварительного усиления оно преобразуется двухкаскадным усилителем в прямоугольные импульсы постоянной амплитуды, которые подаются на согласующий каскад. Первая гармоника, выделенная фильтром из этого сигнала, поступает на выходной трансформатор, напряжение вторичной обмотки которого питает возбуждающий преобразователь датчика.

Применение электронного подстраиваемого фазовращателя обеспечивает минимальную фазовую нестабильность амплитуды автоколебаний зонда, а использование полосового фильтра, прозрачного в окрестности резонансной частоты датчика, практически устраняет влияние вибраций и электромагнитных полей промышленной частоты на показания прибора.

Напряжение с приемного преобразователя поступает также на вторичный прибор 8, выполненный на базе автоматического потенциометра с пневматическим изодромным регулятором, это же напряжение подается на вход токового преобразователя 9 с выходом 0—5 мА.

Выпускаются две модификации прибора — ВВН-1А (для автоматического контроля вязкости в процессе полимеризации каучука СКД) и ВВН-1Б (для автоматического контроля концентрации каучука в растворе).

Недостатком прибора является обратная шкала. Чтобы обеспечить постоянную чувствительность и практическую линейность шкалы на большей части диапазона измерений, разработан [68] вискозиметр типа ВВН-3. В нем также используется автогенератор, в цепь обратной связи которого включен датчик, являющийся электромеханическим преобразователем. Однако измеряется зависящая от вязкости среды амплитуда возбуждающего напряжения, подаваемого на датчик, при постоянной амплитуде колебаний вибратора. Электрическая схема прибора состоит из автогенератора, нуля-индикатора и блока питания. Автогенератор содержит регулятор выходного напряжения, а ноль-индикатор — схему сравнения, источник опорного напряжения и модифицированный потенциометр, выполненный на базе прибора КСП-3.

Подобные приборы применяют в процессе непрерывного получения жидких карбамидных смол, при получении блочного полистирола, в производстве каучуков СКД и СКИ, и т. д.

На рис. II.34 приведена принципиальная схема пневматического вибрационного вискозиметра ВВ-2014 с рабочей частотой  $\sim 25-30$  Гц [69, 70] (опытный образец разработан Ленинанканским Опытным заводом аналитических приборов). Плоская пластина 1, закрепленная на конце стержня 2, колеблется в зазоре между двумя неподвижными стенками, заполненном исследуемой жидкостью. Стержень 2 соединен с корпусом 3 с помощью мембраны 4, выполняющей роль упругого вывода, и двух плоских пружин 5, которые устраняют влияние изменения давления жидкости на показания прибора и поляризуют колебания подвижной части. Генератором вынужденных колебаний является неуравновешенная воздушная турбина 6. С турбиной связана трубка, оканчивающаяся соплом 7, против которого установлено неподвижное приемное сопло 8. При вращении турбины с постоянной скоростью вся подвижная система (пластина 1, сопло 7, турбина 6) совершает вынужденные колеба-

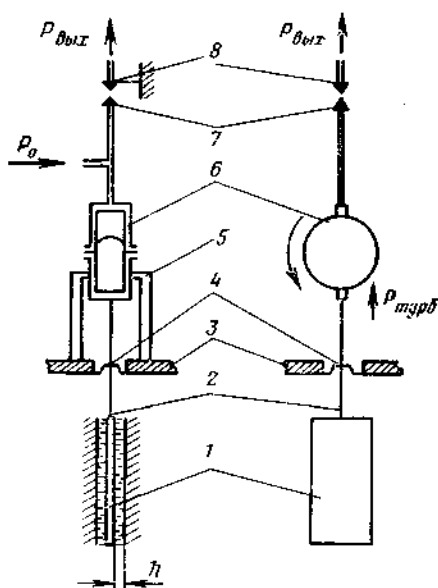


Рис. II.34. Схематическое устройство пневматического вибрационного вискозиметра ВВ-2014:

1 — пластина; 2 — стержень; 3 — корпус; 4 — мембрана; 5 — плоские пружины; 6 — турбина; 7 — сопло; 8 — приемное сопло.

ния с амплитудой, зависящей от вязкости контролируемой жидкости. Амплитуда измеряется струйным виброизмерителем, состоящим из сопел 7 и 8, который преобразует амплитуду колебаний в давление воздуха.

Прибор снабжен термостатирующей рубашкой. Все детали, соприкасающиеся с измеряемой средой, выполнены из нержавеющей стали.

При толщине зазора  $h \leq 0,7\sqrt{2\mu/\omega\rho}$  показания прибора не зависят от плотности жидкости.

Известны [71—73] и другие вибрационные вискозиметры (как с прямым преобразователем, так и компенсационные), не получившие пока промышленного применения.

Технические данные ряда отечественных и зарубежных вискозиметров приведены в табл. II-4.

#### Методы и устройства автоматической термокомпенсации

Полимерные продукты характеризуются очень большим температурным коэффициентом вязкости, достигающим 15% на 1°C [37, с. 254]. Поэтому даже сравнительно небольшие колебания температуры в точке контроля, всегда имеющие место в условиях производства, сильно искажают истинные значения вязкости. Поскольку вязкость зависит также от молекулярной массы и концентрации продукта, то для устранения возникающих в связи с этим трудностей в интерпретации результатов измерений необходимо приведение их в ходе контроля к определенной температуре с помощью автоматических термокомпенсаторов.

Следует отметить, что создание устройств автоматической термокомпенсации применительно к непрерывным технологическим процессам существенно облегчается тем, что в точке контроля не происходит глубоких изменений свойств продукта во времени. В том числе и температурного коэффициента вязкости  $\alpha$ , равного по определению

$$\alpha = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial T} \quad (II.44)$$

При этом в соответствии с (II.34)

$$\alpha = - \frac{E}{kT^2} \quad (II.45)$$

В подобных условиях действие устройств автоматической термокомпенсации основано в большинстве случаев на том, что их коэффициент передачи  $K(\lambda)$  зависит от температуры таким образом, что с той или иной точностью аппроксимирует функцию  $\bar{K}(\lambda)$ , обратную закону изменения вязкости в зависимости от температуры [74, с. 273]. Здесь  $\lambda = \Delta T/T_0$  — относительное отклонение температуры продукта от температуры приведения  $T_0$ .

Например, в термокомпенсаторе [75], разработанном фирмой «Bendix Aviation Corp» применительно к нефтепродуктам, используется равновесный мост с одним термозависимым плечом, находящийся в контролируемой жидкости. Значительная погрешность этого устройства в случае жидкостей с большим температурным коэффициентом вязкости ограничивает его применение для полимерных продуктов даже в узком интервале температур.

Известен [76] термокомпенсатор, разработанный применительно к жидкостям с большим температурным коэффициентом вяз-

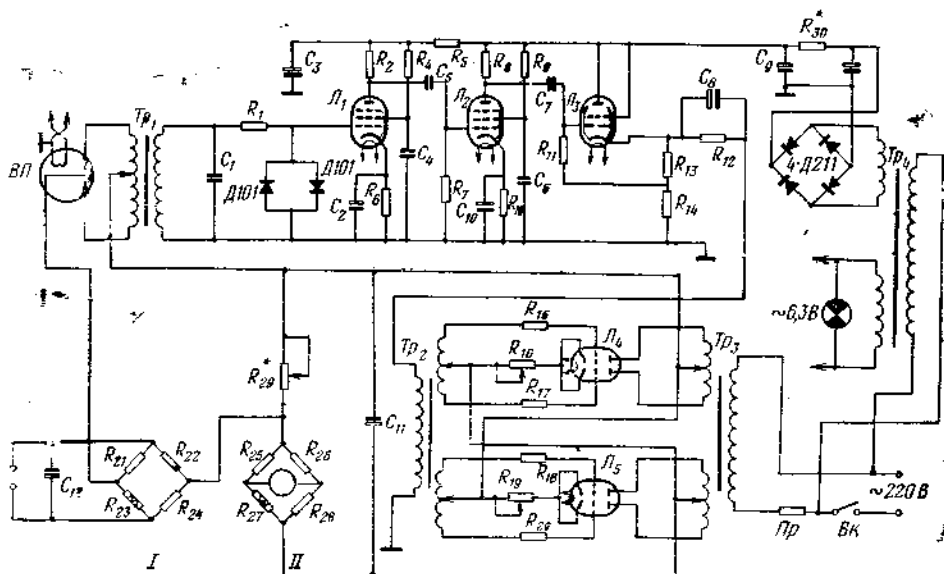


Рис. II-35. Принципиальная схема автоматического термокомпенсатора АТК-64/1.

кости, в котором применены два последовательно соединенных неравновесных моста, причем одним плечом каждого из них является термометр сопротивления, находящийся в контролируемой среде. Такая цепочка представляет собой линейный четырехполосник с температурно-зависимым коэффициентом передачи  $K(\lambda)$ , который при определенном соотношении плеч в мостах параболически аппроксимирует  $\bar{K}(\lambda)$  в интервале компенсации [77]. При этом скорректированный сигнал вискозиметра

$$\mu(\lambda) = \mu_0(1 - a\lambda^2 + b\lambda^3 + \dots) \quad (\text{II. 46})$$

где  $\mu_0$  — вязкость при температуре приведения;  $a$  и  $b$  — положительные коэффициенты, зависящие при заданных параметрах мостов от свойств жидкости и  $T_0$ .

Данный принцип использован в автоматическом термокомпенсаторе АТК-64/1, схема которого показана на рис. II-35.

Сигнал вискозиметра поступает на мост *I*. Для компенсации ослабления, вносимого мостами *I* и *II*, применен усилитель постоянного тока, работающий по схеме МДМ. Модулятором служит электромеханический вибропреобразователь типа ВПМ с входным трансформатором. Каскад усиления выполнен на лампах  $L_1$  и  $L_2$ . Нагрузкой согласующего каскада  $L_3$  является трансформатор  $Tr_2$ , во вторичную обмотку которого включены триоды  $L_4$  и  $L_5$  демодулятора. Трансформатор  $Tr_3$  служит для питания цепей управления демодулятора. Переменными резисторами  $R_{18}$  и  $R_{19}$  баланси-

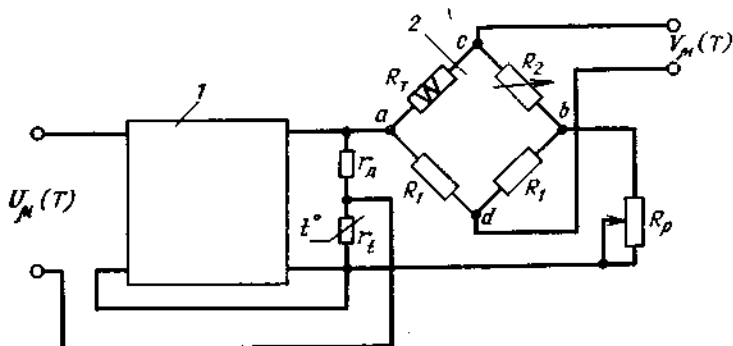


Рис. 11-36. Схема полупроводникового термокомпенсатора ATK-69:

1 — усилитель; 2 — неравновесный мост коррекции;  $r_{д}$  — температурно-независимое сопротивление делителя обратной связи;  $r_{т}$  — полупроводниковый терморезистор обратной связи;  $R_T$  — термометр сопротивления;  $R_1$  — температурно-независимые сопротивления;  $R_2$  — регулируемое плечо моста коррекции;  $R_p$  — регулировочное сопротивление.

руются начальные токи триодов  $L_4$  и  $L_5$ . Демодулятор нагружен на мост *II*, последовательно с которым включен резистор обратной связи  $R_{29}$ . С его помощью регулируется общий коэффициент усиления. Погрешность термокомпенсации для жидкости с  $\alpha = 10\%/^{\circ}\text{C}$  при  $T_0 = 300\text{ K}$  и  $\Delta T = 5\text{ K}$  не превышает 2,5%.

Этот компенсатор применим в производстве полимерных продуктов, но обеспечивает необходимую точность лишь в очень ограниченном интервале температур.

В термокомпенсаторе ATK-69 [79], разработанном для непрерывного производства жидких резольных смол, используется формальное сходство законов температурной зависимости вязкости жидкостей, описываемой соотношением (11.34), и электрического сопротивления полупроводниковых терморезисторов [80, с. 23]:

$$r_t = A \exp(B/T) \quad (11.47)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные терморезистора, причем последняя характеризует его температурный коэффициент сопротивления.

Термокомпенсатор (рис. 11-36) состоит из усилителя с глубокой температурно-зависимой отрицательной обратной связью и неравновесного моста коррекции с линейным термометром сопротивления в одном плече. Нескорректированный сигнал вискозиметра

$U_{\mu}(T)$  поступает на вход усилителя, а приведенный к заданной температуре  $T_0$  сигнал  $V_{\mu}$  снимается с диагонали  $cd$  моста дополнительной коррекции. Подобный усилитель как бы предварительно «распрямляет» определяющуюся свойствами продукта кривую  $U_{\mu}-T$  нескорректированного сигнала, после чего преобразованный усилителем сигнал с ослабленной температурной зависимостью поступает на диагональ  $ab$  моста. При определенном соотношении его плеч выходной сигнал  $V_{\mu}(T)$  в первом приближении зависит (в интервале компенсации) лишь от приведенной к заданной температуре вязкости  $\mu(T_0) = \mu_0$  [77]. Относительная погрешность приведения

$$\varepsilon = -g \left( \frac{g}{2} - 1 \right) \lambda^2 + g \left( \frac{g^3}{3} - 1 \right) \lambda^3 + \dots \quad (11.48)$$

где

$$g = 1/T_0 \left( \frac{E}{2k} - B \right) \quad (11.49)$$

Особенности устройства основных узлов описаны в работе [80]. Максимальная рабочая температура применения термокомпенсатора зависит от типа ПТР обратной связи. Основная погрешность термокомпенсации в интервале  $\pm 10^\circ\text{C}$  относительно температуры приведения  $T_0 = 300\text{ K}$  не превышает 1% для продукта с температурным коэффициентом вязкости  $10\%/^\circ\text{C}$ .

Прежде чем остановиться на использовании компенсатора, отметим, что с точки зрения принципиальной возможности осуществления автоматической термокомпенсации применительно к конкретному процессу получения того или иного продукта (особенно периодическим способом) важно выяснить степень изменения температурного коэффициента вязкости  $\kappa$  при изменении в ходе процесса молекулярной массы  $M$  и концентрации  $C$ . Если для полимеров с достаточно высокой молекулярной массой эти вопросы изучены теоретически и экспериментально, то для олигомеров они исследованы недостаточно. Поэтому приводим результаты экспериментального изучения влияния  $M$  и  $C$  на  $\kappa$  резольных смол.

Путем анализа одновременно отбирившихся в процессе периодической сушки проб смолы (жидкого бакелита марок В и А) и конденсата было установлено, что после осветления реакционной массы средний состав конденсата [ $\sim 4\%$  (масс) фенола и 96% (масс) воды] меняется мало.

Из-за влияния концевых групп и водородных связей утверждать, что  $E$  и, следовательно,  $\kappa$  [см. (11.45)] не зависит от  $M$ , в общем случае нельзя. Однако, учитывая реальные условия технологического процесса и некоторые особенности течения полимерных продуктов, можно ожидать, что это влияние не столь велико. Во-первых, в этих смолах разброс по молекулярной массе относительно невелик (что вообще свойственно поликонденсационным продуктам [2]). Во-вторых, в технических смолах всегда имеются начальные продукты конденсации. Поэтому, если влияние



отдельных длинных цепей на вязкость продукта и будет заметно (так как для олигомеров  $\mu \sim \bar{M}_w$ ), то влияние их на  $E$ , определяющееся  $\bar{M}_n$  (II.35), будет нивелировано. В-третьих, наличие в смоле летучих ослабляет, как и для полимеров, зависимость  $E = f(M)$ .

Для оценки влияния  $M$  на  $\kappa$  жидких резольных смол непосредственно из реактора в ходе сушки жидкого бакелита марки В

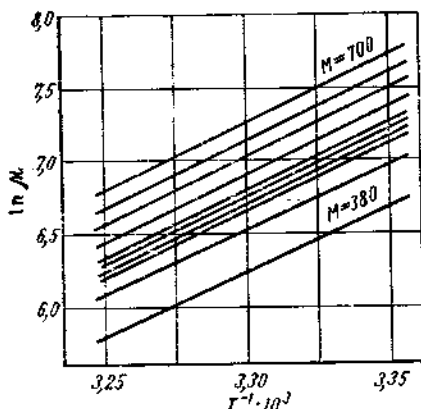


Рис. II-37. Зависимость вязкости образцов жидких резольных смол с разной молекулярной массой  $M$  (влажность 17,2%, содержание свободного фенола 10,3%) от температуры.

по наклону этих линий определяли  $E$ . Экспериментальные результаты для 11 образцов, приготовленных описанным способом из отбравшихся в ряде производственных партий проб смолы, представлены на рис. II-37.

Одновременно с приготовлением образцов часть каждой из отобранных проб выдерживалась под вакуумом при комнатной температуре для удаления летучих, главным образом воды. После этого содержание свободного фенола в них составляло 5—7,5%, а воды — 1,2—1,9% (масс).

Молекулярную массу  $M_n$  подготовленных таким образом проб определяли эбуллиоскопическим методом. Затем по формуле [81, с. 14], обобщенной для случая  $n$  низкомолекулярных компонентов, вычисляли истинную молекулярную массу  $M_n$  проб смолы

$$M_n = \frac{(1 - \sum q_i) \bar{M}_n}{1 - \sum q_i (M_n/m_i)} \quad (II.50)$$

где  $\bar{M}_n$  — экспериментально найденная молекулярная масса;  $n=2$  (фенол и вода);  $q_i$  — доля примеси с молекулярной массой  $m_i$ .

отбирались пробы смолы и проводился анализ на влажность и содержание свободного фенола. В наименее отсушенной пробе оказалось воды  $c_B = 17,2\%$  (масс), свободного фенола  $c_F = 10,3\%$  (масс). К последующим пробам смолы, в которых содержание летучих было меньше, чем в первой, добавляли фенол и воду в таких количествах, чтобы содержание летучих во всех пробах было таким, как в первой.

После тщательного перемешивания и взаимного растворения компонентов с помощью вискозиметра ВНД-60 снимались температурные кривые вязкости в интервале 25—35 °С при термостатировании с точностью  $\pm 0,05$  °С. Полученные данные изображались в системе координат  $\ln \mu - 1/T$  в виде прямых линий;

Анализ полученных данных для 11 отобранных в ходе сушки проб смолы показывает, что с увеличением  $M_n$  энергия активации вязкого течения  $E$  также монотонно возрастает, но весьма слабо. Так, молекулярная масса жидкого бакелита марки В увеличивается в ходе сушки с 380 до 700, т. е. более чем на 80%. При этом  $E$  для образцов с фиксированным содержанием в них летучих возрастает с 73 до 78 кДж/моль, т. е. примерно на 4%. Подобные результаты получены и для жидкого бакелита марки А. На этом основании можно сделать вывод об относительно слабом влиянии молекулярной массы на температурный коэффициент вязкости резольных смол.

Для оценки влияния концентрации на температурный коэффициент вязкости также отбирали пробы смолы в ходе сушки и определяли содержание в них свободного фенола и воды. Затем добавляли к ним фенол и воду, поочередно фиксируя концентрацию фенола и воды. Значение  $E$  находили аналогично описанному. Оказалось, что (как и для полимеров) количество летучих существенно влияет на величину  $E$ , т. е. в ходе сушки резольных смол температурный коэффициент вязкости определяется в основном содержанием летучих.

Термокомпенсатор АТК-69 был применен [82] в системе автоматического контроля вязкости резольной феноло-формальдегидной смолы 228, получаемой непрерывным методом. Температура приведения  $T_0$  составляла 40 °С (при этом  $\kappa_{40} \approx -7,6\%/^{\circ}\text{C}$ ). Как видно из рис. II-38, в процессе непрерывной сушки смолы  $\kappa$  меняется в некоторых пределах (хотя интервал этих изменений относительно невелик, что характерно для непрерывных процессов). В связи с этим в качестве расчетного было принято значение  $E_p$ , при котором для  $\Delta T = 10$  К максимальная общая погрешность термокомпенсации (т. е. при  $E_{\min}$  или  $E_{\max}$ ), определяющаяся погрешностью аппроксимации и тем, что  $E \neq E_p$ , составляет 2,5%.

Система контроля, изображенная на рис. II-39, состоит из анализатора вязкости 1 (вискозиметр ВНД-60), компенсатора 2, вспомогательного измерителя температуры 3 и снабженного вакуумным пробоотборником 4 проточного узла контроля 5 с установленными в нем датчиком температуры 6, полупроводниковым датчиком обратной связи 7, термометром сопротивления моста коррекции 8 и зондом вискозиметра 9. Узел контроля 5 врезан на выходе из холодильника 10 в смолопровод, ведущий в стандартизатор. Расхождение результатов измерения вязкости лабораторным спо-

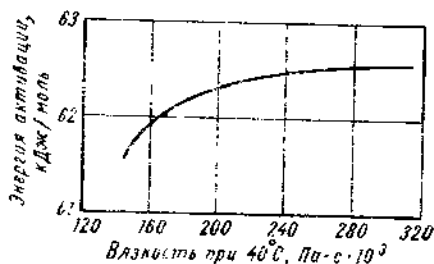


Рис. II-38. Зависимость энергии активации вязкого течения резольной смолы 228 от ее вязкости при 40 °С.

собрать и описанным не превышало 5%. Подобная система контроля создает предпосылки для автоматизации данного технологического процесса по качеству готового продукта.

В периодических процессах свойства реакционной смеси преобладают в каждой точке реактора существенные изменения по мере превращения исходных компонентов в готовый продукт. Поэтому в общем случае нельзя ожидать, что температурный коэффициент вязкости будет изменяться незначительно, однако иногда эти изменения могут быть сравнительно небольшими, например на тех стадиях процесса, где определяющим фактором является молекулярная перегруппировка, не осложненная побочными яв-

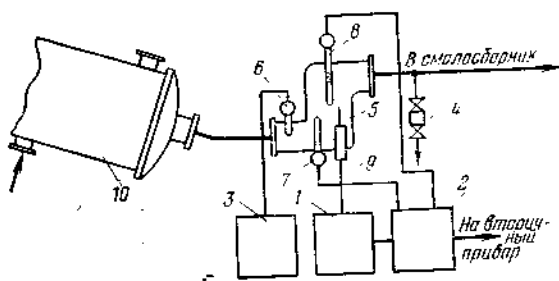


Рис. 11-39. Схема непрерывного контроля вязкости смолы 228 с автоматическим приведением к заданной температуре.

нениями, или же при полимеризации (поликонденсации) в низкоконцентрированном растворе и т. д.

Если при получении высокополимерного продукта одновременно меняются его молекулярная масса и концентрация, а интервал изменений температуры относительно невелик, то, как было показано выше,  $\eta$  будет зависеть лишь от концентрации. В этих условиях применим термокомпенсатор с автоподстройкой коэффициента передачи по концентрации [83] или по какому-либо другому, однозначно связанному с ней параметру.

При получении в аналогичных условиях олигомеров, для которых влияние  $M$  на  $\eta$  существенно и  $\eta$  перестает быть функцией лишь концентрации, применима схема термокомпенсации с блоком непрерывного определения  $\eta$  и автокоррекции коэффициента передачи компенсатора [84]. Однако схема сложна и требует прокачки продукта в точке контроля. Наконец, при изменениях температуры продукта в значительном интервале, когда устройства термокомпенсации, основанные на принципе аппроксимации, дают большую погрешность, возможно применение электронно-механических устройств дискретного действия [85].

## 2. АВТОМАТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА И СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

### Кондуктометрический метод анализа концентрации

Для технологического контроля состава и концентрации смеси в производствах синтетических смол часто применяют кондуктометрический метод, который относится к числу интегральных и не обеспечивает прямого избирательного измерения компонентов в сложных смесях, т. е. позволяет анализировать состав только бинарных растворов.

Область применения кондуктометрического анализа охватывает различные стадии технологических процессов, начиная от контроля концентрации катализатора в исходных реакционных смесях и кончая контролем качества готовой продукции. При этом контролируемые среды представляют собой часто загрязненные, агрессивные и легко налипающие вещества при различных температурах и давлениях. Необходимость проведения измерений в таких условиях явилась причиной создания многообразных конструктивных и схемных решений кондуктометрических датчиков.

В низкочастотных кондуктометрических приборах используют измерительные ячейки проточного или погружного типов с электродами различной конфигурации.

На рис. II-40 приведена конструкция трехэлектродного датчика, с помощью которого измерялась концентрация катализатора в непрерывном производстве феноло-формальдегидных смол [86, 87].

Электроды 4 датчика, выполненные из нержавеющей стали, зажимаются между изолирующими эбонитовыми втулками 3. С помощью фланцев 1 датчик монтируется непосредственно на технологическом трубопроводе. Измерение электропроводности с помощью такого датчика осуществляется посредством электронного автоматического моста, градуированного в единицах электропроводности или непосредственно в единицах концентрации. На рис. II-41 представлена зависимость электропроводности феноло-формалиновой смеси от количества катализатора, которая может быть использована при градуировке прибора.

Для измерения состава агрессивных жидкостей часто применяют бесконтактные низкочастотные кондуктометрические прибо-

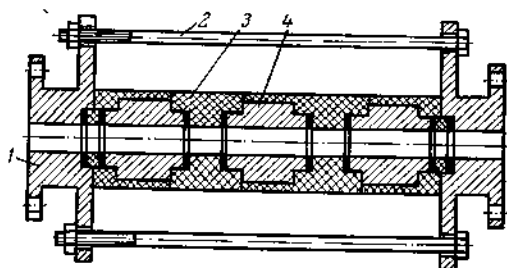


Рис. II-40. Датчик проточного типа для измерения концентрации катализатора:  
1 — фланец; 2 — шпилька; 3 — изолирующая втулка; 4 — электрод.

ры, чувствительный элемент которых состоит из двух трансформаторов (силового и измерительного), электрически связанных между собой жидкостным витком.

К приборам этого типа относится серийно выпускаемый промышленностью кондуктометрический концентратомер типа КНЧ-1М [88]. Принцип действия прибора основан на индукционном методе измерения сопротивления жидкостного витка, который образуется при погружении чувствительного элемента датчика в контролируемую среду. Измерение производится компенсационным

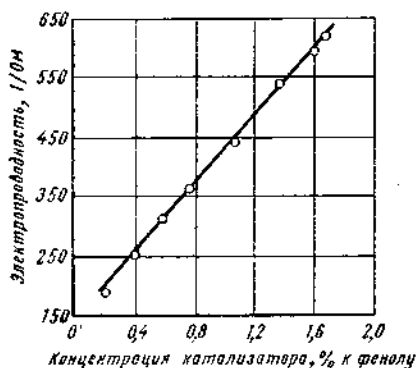


Рис. 11-41. Зависимость электропроводности феноло-формалиновой смеси от концентрации катализатора (щавелевой кислоты).

методом. Прибор имеет блочную конструкцию: датчик, блок питания и вторичный прибор. Принципиальная электрическая схема прибора приведена на рис. 11-42.

Прибор работает следующим образом. При погружении чувствительного элемента датчика в контролируемую среду магнитные потоки в сердечнике измерительного трансформатора, вызванные током жидкостного витка  $\Phi_1$  и током цепи подстройки температурной характеристики системы жидкостного витка  $\Phi_2$ , скомпенсированы магнитным потоком  $\Phi_3$ , вызванным током разбаланса системы основной и температурной компенсации.

При измерении электропроводности контролируемого раствора изменяется сопротивление жидкостного витка, что приводит к изменению магнитного потока  $\Phi_1$ , в результате чего в обмотке X возникает сигнал разбаланса. Компенсация этого сигнала обеспечивается дифференциально-трансформаторной системой вторичного прибора. В случае колебания температуры контролируемой среды изменяются сопротивление жидкостного витка и терморезистора R7, который служит датчиком системы температурной компенсации.

Концентратомер КНЧ-1М выпускается с датчиком погружного или проточного типа. Основным элементом обоих датчиков является чувствительный элемент, изготовленный из материалов, стойких к агрессивным средам. Общий вид проточного датчика приведен на рис. 11-43. В качестве вторичного прибора применен дифференциально-трансформаторный прибор типа КСД-3.

Технические характеристики выпускаемых концентратомеров типа КНЧ-1М приведены в табл. 11-5.

В СКБ АП разработан тип автоматических кондуктометрических анализаторов КК, включающий несколько модификаций [89].

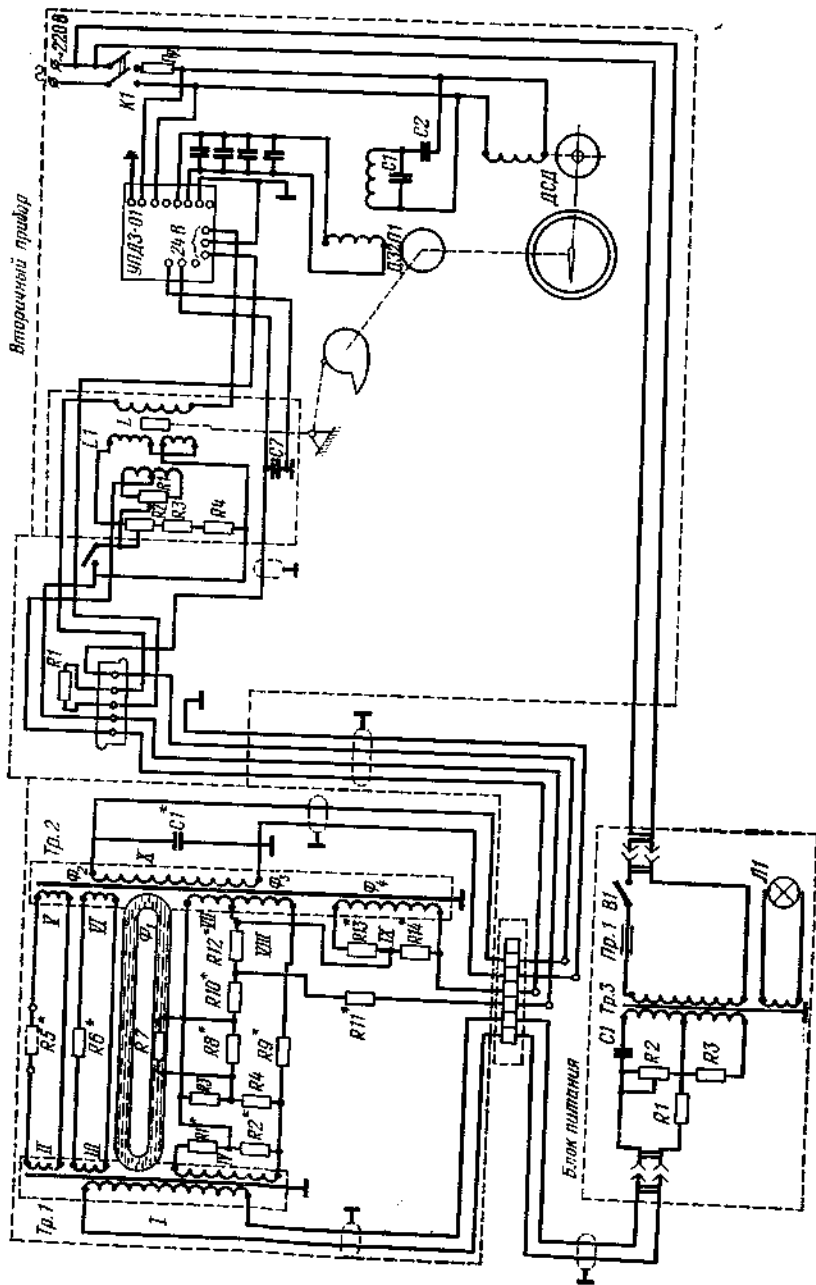


Рис. П-42. Принципиальная электрическая схема кондуктометрического концентратора КНЧ-1М.

Таблица 11-5. Технические характеристики автоматических кондуктометрических концентратометров

Тип прибора	Диапазон измерения	Погрешность измерения, %	Тип датчика	Характеристика измеряемой среды		
				агрессивность	T, °C	давление, 10 <sup>5</sup> Па
КНЧ-1М-1УЗ	95—99% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	±0,4	Погружной или проточный	Агрессивная	40—70	3
КНЧ-1М-2УЗ	93—96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	±0,4	То же	То же	40—70	3
КНЧ-1М-3УЗ	72—73% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	±0,4	»	»	40—70	3
КНЧ-1М-4УЗ	65—70% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	±0,4	»	»	40—70	3
КНЧ-1М-6УЗ	7—26% NaCl	±4,0	»	Неагрессивная	0—30	3
КНЧ-1М-7УЗ	3—6% HNO <sub>3</sub>	±4,0	»	Агрессивная	0—30	3
КНЧ-1М-10УЗ	1—8 г/л NaOH	±2,5	»	То же	55—85	3
KCO-4	92,5—99% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	±0,5	»	»	45—65	5
КК-1	1·10 <sup>-6</sup> —1·10 <sup>-8</sup> См/см	±2,5	Проточный	Неагрессивная	0—110	5
КК-2	1·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>-1</sup> См/см	±2,5	Проточный	Агрессивная	0—110	5
КК-3	1·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>-1</sup> См/см	±2,5	Погружной	»	0—110	5
КК-4	1·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>-3</sup> См/см	±2,5	Проточный	»	0—110	5
КК-5	1·10 <sup>-4</sup> —1·10 <sup>-2</sup> См/см	±2,5	Погружной	»	0—110	5
КК-6	1·10 <sup>-2</sup> —1 См/см	±2,5	Проточный	Сильно загрязненная, агрессивная	0—110	5
КК-7	1·10 <sup>-2</sup> —1 См/см	±2,5	Погружной	»	0—110	5
КК-8	1·10 <sup>-2</sup> —1 См/см	±2,5	Проточный	Агрессивная	0—110	5
КК-9	1·10 <sup>-2</sup> —1 См/см	±2,5	Погружной	»	100—120	10
СВЭ-254	0—50 мг/л	±4	»	»	50—60	10
СВЭ-154	0—70 мг/л	±4	»	»	140—200	40
СВЭ-156	0—1000 мг/л	±5	»	»	25—35	3
СЭМС-01	0—1 мг/л	±1,5	Погружной	»	45—55	3
СЭМС-02	0—5 мг/л	±1,5	Погружной или проточный	Агрессивная	0—100	2
ДКБ-1	1·10 <sup>-3</sup> —1,0 См/см	±1,5	Проточный	Неагрессивная	0—70	10
ДК-1М	2,5·10 <sup>-3</sup> См/см	±2,5	Проточный	»		

Анализатор КК-1 построен по дифференциальной схеме с двумя коаксиальными датчиками. Прибор позволяет контролировать электропроводность от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  См/см, причем дифференциальная схема обеспечивает измерение не только абсолютных значений электропроводности, но и приращений этой величины.

Для более концентрированных растворов с электропроводностью  $10^{-4}$ — $10^{-1}$  См/см разработан прибор КК-2(3). Для уменьшения погрешности показаний из-за поляризации в этом приборе используется четырехэлектродный датчик.

Автоматический контроль концентрации растворов с электропроводностью  $10^{-2}$ — $1$  См/см, вызывающих разрушение материала датчиков, обеспечивается анализатором КК-8(9). Измерительная схема прибора основана на принципе «жидкостного витка» (аналогично схеме прибора КНЧ); система температурной компенсации практически полностью исключает влияние колебаний температуры на показания прибора.

Кондуктометрический концентратомер КК-6(7) предназначен для работы в том же диапазоне значений электропроводности, что и КК-8(9), однако оригинальная конструкция датчика позволяет измерять электропроводность загрязненных и кристаллизующихся растворов.

Высокочастотный концентратомер КК-4(5), снабженный емкостным бесконтактным датчиком, предназначен для контроля растворов электропроводностью  $10^{-4}$ — $10^2$  См/см.

При необходимости сигнализации отклонения электропроводности от заданной величины предусмотрены кондуктометрические приборы КК-10(11) и КК-12(13), причем последний предназначен для контроля агрессивных сред.

Отечественной промышленностью выпускается ряд кондуктометрических приборов, предназначенных для контроля содержания солей в воде (СЭМС, СВЭ и др.). Однако иногда их можно использовать для автоматического контроля электропроводности в производствах синтетических смол.

Технические характеристики этих приборов, а также других кондуктометрических концентратомеров, выпускаемых промышленностью, приведены в табл. II-5.

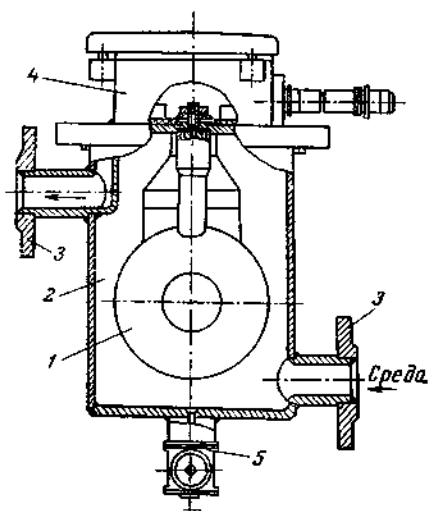


Рис. II-43. Общий вид проточного датчика концентратомера КНЧ-1М:

1 — чувствительный элемент; 2 — корпус; 3 — присоединительные фланцы; 4 — клеммная коробка; 5 — сливной штуцер.



## Автоматический контроль коэффициента рефракции

Одним из методов определения состава реакционных смесей является рефрактометрический метод, позволяющий измерять коэффициент (показатель) преломления (рефракции), который зависит от концентрации растворенного вещества. При измерении обычно сравнивают показатели преломления исследуемого и эталонного растворов.

Широкое применение рефрактометрических методов объясняется, с одной стороны, линейной зависимостью коэффициентов преломления от концентрации, а с другой — тем, что для многих веществ коэффициенты преломления подчиняются правилу аддитивности. Кроме того, рефрактометрический метод обеспечивает высокую точность измерения концентрации, достигающую в последних моделях 0,01—0,001%. Указанные причины позволяют применять рефрактометрический метод для анализа многокомпонентных смесей.

Недостатком рефрактометрических методов контроля является значительный температурный коэффициент показателя преломления. Однако разработанные в последнее время надежные методы температурной компенсации позволили создать автоматические приборы, чувствительность которых достигает  $0,5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-4}$  единиц относительного коэффициента преломления.

Наибольшее распространение получили автоматические рефрактометры с дифференциальной схемой измерения. Основным элементом датчика этих приборов является кюветный преобразователь. Чаще всего он представляет собой две полые призмы, через одну из которых протекает исследуемый раствор с неизвестным коэффициентом преломления, а другая заполнена сравнительной жидкостью с показателем преломления  $n$ .

На рис. II-44 изображена оптическая схема автоматического рефрактометрического прибора ДРП. Свет от источника  $I$  проходит через элементы 2—5 и в виде световой полоски проецируется на дифференциальном фоторезисторе 6. Каждая половина фоторезистора является плечом равновесного измерительного моста, диагональ которого подключена ко входу фазочувствительного усилителя. Выход усилителя нагружен управляющей обмоткой реверсивного двигателя, ось которого связана с узлом перемещения фоторезистора, стрелкой шкалы и преобразователем, служащим для передачи показаний на внешние устройства.

При изменении коэффициента рефракции измеряемой среды световая полоска на фоторезисторе смещается, изменяя тем самым освещенность активных плеч фоторезистора. Возникший при этом разбаланс измерительного моста компенсируется перемещением фоторезистора до восстановления начальной освещенности с помощью реверсивного двигателя. Одновременно двигатель перемещает стрелку шкалы и воздействует на преобразователь.

Кюветный преобразователь рассматриваемого прибора выполнен в виде двух полых призм, помещенных одна в другую. Сравнительная кювета 7 снаружи омывается измеряемой жидкостью и конструктивно выполнена в виде полудилиндра. Поворотом полудилиндра устанавливается требуемый диапазон измерения коэффициента рефракции (от  $20 \cdot 10^{-4}$  до  $1500 \cdot 10^{-4}$ ).

Внешний вид анализатора Д1РП приведен на рис. П-45. Прибор выполнен в пылебрызгозащищенном исполнении. Промыш-

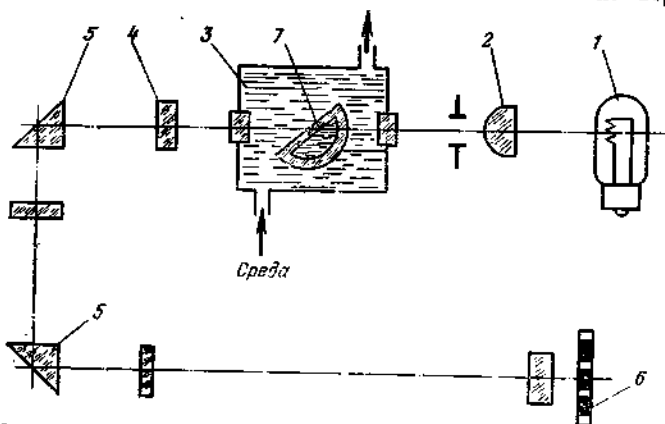


Рис. П-44. Оптическая схема автоматического рефрактометра Д1РП:  
1 — источник света; 2, 4 — линзы; 3 — кювета с измеряемой жидкостью; 5 — призмы; 6 — фоторезистор; 7 — кювета со сравнительной жидкостью.

ленностью выпускается также анализатор Д2РП во взрывобезопасном исполнении.

Принцип действия и конструкция этого рефрактометра и прибора Д1РП аналогичны. Приборы типа Д1РП и Д2РП предназначены для контроля коэффициента рефракции прозрачных и полупрозрачных жидкостей.

На рис. П-46 показана принципиальная схема прибора для измерения коэффициента рефракции непрозрачных и мутных жидкостей.

Луч света от источника 1 направляется на грань измерительной призмы 4, закрепленной на трубопроводе, по которому протекает измеряемая жидкость. Граница светотени отраженных лучей с помощью объектива 5 проецируется на два фоторезистора — 6 и 8.

Измерительная схема сбалансирована для коэффициента рефракции, соответствующего нулю шкалы. При изменении коэффициента границы светотени смещаются, соотношение освещенностей фоторезисторов 6 и 8 изменяется, появляется сигнал разбаланса. Компенсация измерительной схемы осуществляется в этом случае поворотом зеркала 7 с помощью реверсивного двигателя, сельси-на-датчика 10 и сельсина-приемника 9. Поворот зеркала восстанавливает начальную освещенность фоторезистора 8.

Автоматический рефрактометр типа РАЖ-451 (рис. II-47) предназначен для непрерывного измерения показателя преломления прозрачных и полупрозрачных жидкостей. Кювета прибора выполняется из сплавов 1X18H9T, H70M27Ф, что позволяет использовать прибор для контроля особо агрессивных сред.

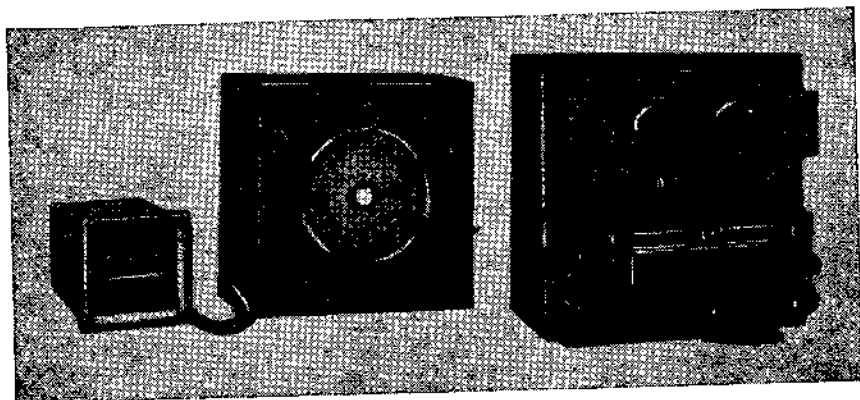


Рис. II-45. Внешний вид рефрактометра Д1РП.

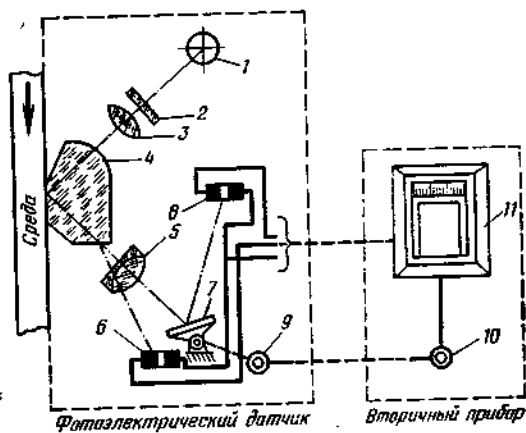


Рис. II-46. Принципиальная схема автоматического рефрактометра для мутных сред:

1 — источник света; 2 — светофильтр; 3 — конденсатор; 4 — измерительная призма; 5 — объектив; 6, 8 — фоторезисторы; 7 — зеркало; 9 — селен-приемник; 10 — селен-датчик; 11 — вторичный прибор.

Оптический тракт прибора построен по дифференциальной схеме (рис. II-48) с одним дифференциальным фоторезистором и оптической компенсацией. Световой поток, имеющий спектр излучения  $580-600 \cdot 10^{-3}$  мкм, выделяется из основного потока источника 1 (лампа СЦ98) с помощью светофильтра 3 и через конден-

сор 2, коллектив 4 и линзы 6 проецируется на пентапризму 7, которая делит поток на два — основной и контрольный.

Основной поток проходит через защитные стекла, кювету 9 с эталонной жидкостью, кювету 8 с измеряемой жидкостью и поа-

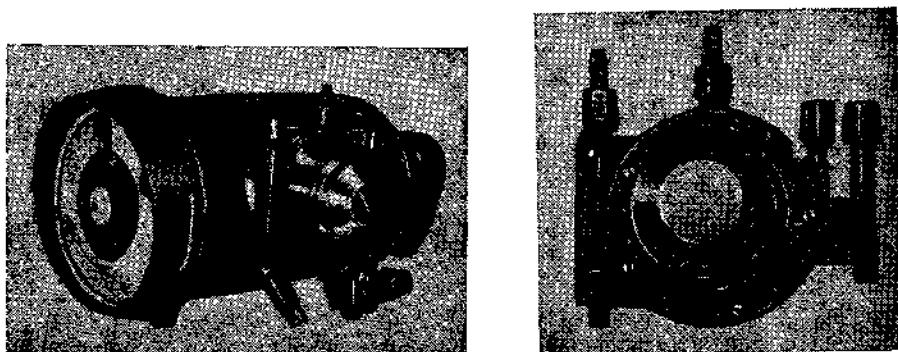


Рис. II-47. Рефрактометр РАЖ-451:  
а — внешний вид; б — кювета прибора.

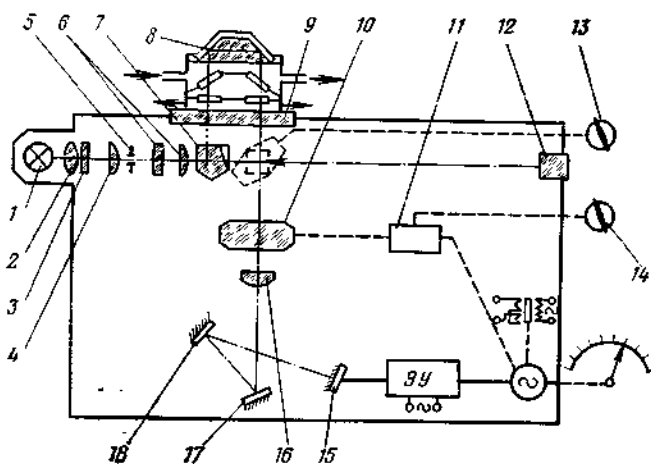


Рис. II-48. Оптическая схема рефрактометра РАЖ-451:

1 — источник света; 2 — конденсатор; 3 — светофильтр; 4 — коллектив; 5 — щель; 6 — линзы; 7 — пентапризма; 8 — измерительная кювета; 9 — образцовая кювета; 10 — компенсатор; 11 — механизм установки диапазона измерения; 12 — призма; 13, 14 — переключатели диапазонов; 15 — фоторезистор; 16 — объектив; 17, 18 — зеркала.

дает на оптический компенсатор 10. Далее световой поток через объектив 16 и зеркала 17 и 18 направляется на дифференциальный фоторезистор 15. Если показатели преломления измеряемой и эталонной жидкостей равны, то световой поток равномерно освещает обе половины фоторезистора. При изменении показателя

Таблица II-6. Основные типы автоматических рефрактометров, выпускаемых в СССР

Тип прибора	Предел измерения	Точность, %	Параметры контролируемой среды	
			температура, °С	давление, МПа
РАН-60В	(10—300) 10 <sup>-4</sup>	±3	0—150	0,01—0,5
РАН-62В	(10—200) 10 <sup>-4</sup>	±2,5	15—18	0,01—0,5
АР-3В-1,2	(5—1500) 10 <sup>-4</sup>	±2,5	25—70	0,3
АР-3	(5—4000) 10 <sup>-4</sup>	±2,5	30—40	0,03—0,05
РАП-1/2	9·10 <sup>-4</sup> —1,5·10 <sup>-1</sup>	±2,5	10—150	0,2
РАП-3/4	9·10 <sup>-4</sup> —5·10 <sup>-1</sup>	±2,5	10—150	0,2
РАЖ-451	0,02—0,1	±1,0	60	0,5
ФЗР-1	1,333—1,352	±0,1	100	0,1
Д1РП, Д2РП	5·10 <sup>-4</sup> —1,5·10 <sup>-1</sup>	±1,0	60	0,3

преломления измеряемой жидкости световой поток отклоняется на величину, пропорциональную разности показателей преломления эталонной и измеряемой жидкостей. В результате возникает неравномерность освещения обеих половин фоторезистора, и сигнал разбаланса через электронный усилитель приведет в действие реверсивный двигатель. Вращение реверсивного двигателя и связанного с ним оптического компенсатора 10 восстановит равномерность освещения фоторезистора, а угол поворота вала реверсивного двигателя явится мерой изменения показателя преломления. С валом двигателя связаны стрелка указателя и сердечник системы дистанционной передачи показаний.

Контрольный световой поток, минуя кювету, попадает на призму (смотровое окно) 12, что позволяет при работе прибора контролировать положение нити лампы относительно щели 5.

Прибор РАЖ-451 имеет три диапазона измерения (0,1; 0,06; 0,02), которые устанавливаются с помощью механизма 11 и ручки 14 путем изменения коэффициента передачи при перемещении компенсатора 10. Прибор выпускается во взрывобезопасном исполнении. В качестве вторичного прибора могут работать приборы дифференциально-трансформаторной системы.

В табл. II-6 даны основные типы и технические характеристики автоматических рефрактометров. Большинство приборов, представленных в табл. II-6, могут быть применены в различных технологических процессах производства синтетических смол.

### Автоматическое титрование

Автоматическое титрование является универсальным методом объемного анализа растворов в различных отраслях химической технологии. Одно из основных отличительных достоинств этого метода — избирательность. С помощью автоматических титраторов можно анализировать различные вещества, сложные органические и неорганические смеси, изучать кинетику реакций.

Титрование заключается в измерении объема раствора реактива известной концентрации (титранта), затраченного на реакцию с определяемым компонентом в анализируемой смеси при достижении эквивалентного соотношения реагирующих между собой вещества и титранта. Момент достижения эквивалентного соотношения реагирующих между собой веществ называется точкой эквивалентности и определяется по различным косвенным признакам, чаще всего по показаниям вспомогательного концентратометра (рН-метра, фотометра и др.).

Цикл автоматического титратора включает отбор пробы анализируемого раствора из технологического потока, дозирование пробы, подготовку титранта, титрование, регистрацию полученного результата в единицах концентрации титруемого компонента, слив оттитрованного раствора и промывку всей системы. В зависимости от химической реакции при титровании время одного цикла в автоматических титраторах колеблется от 3 до 10 мин.

Одним из недостатков автоматических титраторов является то, что большинство этих приборов предназначено для работы в условиях конкретного производства. Это обстоятельство сужает области применения отдельных типов автоматических титраторов. Однако наметившийся в последнее время блочно-модульный принцип построения автотитраторов позволяет устранить указанный недостаток. Приборы, построенные по этому принципу, дают возможность в широких пределах варьировать объемы отбираемой пробы анализируемого раствора и разбавителя, объем титранта, а также продолжительность отдельных процессов всего цикла титрования по заранее заданной программе. Отдельные блоки, входящие в комплект титрометра, могут быть использованы для самостоятельного измерения физико-химических параметров (оптической плотности, рН, рNa, светорассеяния и т. д.).

**Автоматический потенциометрический титрометр ТП-5** представляет собой стационарный автоматический промышленный прибор дискретного действия, предназначенный для определения концентрации кислот, оснований, солей в водных растворах, влаги в органических растворителях методом объемного титрования с потенциометрической и бипотенциометрической индикацией конечной точки титрования по заданному значению потенциала [90].

Взаимосвязь между отдельными элементами прибора показана на рис. П-49. Анализируемая смесь из технологического трубопровода поступает в дозатор 4, цикл работы которого определяется управляющим прибором 12. Титрующий раствор подается с помощью узла подачи 6. Дозаторы 1 и 3 необходимы, если методика анализа предполагает разбавление, подкисление или какие-нибудь другие подготовительные операции. Реактивы и титрующий раствор подаются в дозаторы из емкостей 16, находящихся под давлением сжатого азота. После заполнения дозаторов и узла подачи титрующего раствора командный прибор включает электродвигатели дозаторов. Происходит выдавливание реактивов и пробы в

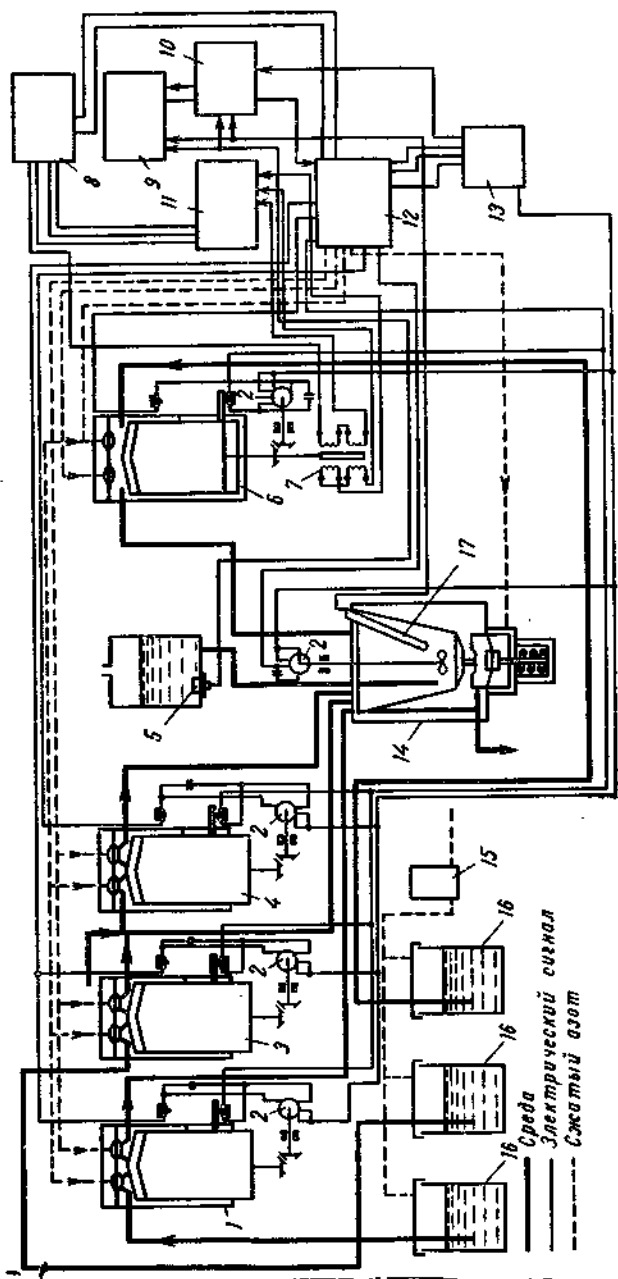


Рис. 11-49. Принципиальная схема автоматического титрометра ТП-5:

1, 3 — дозаторы реактивов; 2 — реверсивный двигатель; 4 — дозатор пробы; 5 — хлорсеребряный электрод; 6 — узел подачи титрующего раствора; 7 — дифференциальный трансформатор; 8 — блок управления; 9 — электронный усилитель; 10 — блок определения конечной точки; 11 — вторичный прибор; 12 — управляющий прибор; 13 — блок управления электродвигателями; 14 — ячейка; 15 — панель дистанционного управления; 16 — емкости; 17 — стеклянный электрод.

— Среды  
 - - - Электрический сигнал  
 - · - · Сжатый азот

ячейку 14. Затем включается электромеханическая мешалка. Находящиеся в ячейке реактивы интенсивно перемешиваются, и на электродах устанавливается начальная разность потенциалов, которая изменяется в процессе последующего титрования.

Разность потенциалов усиливается электронным усилителем 9 и подается на блок определения конечной точки 10, в котором непрерывно сравнивается с потенциалом задатчика.

В момент, когда измеряемый потенциал станет равным потенциалу задатчика, блок определения конечной точки 10 отключает электродвигатель узла подачи титрующего раствора, и процесс титрования заканчивается.

Чтобы исключить возможность перетитрования анализируемой смеси, в приборе предусмотрена схема дотитрования, которая за 0,25—1,0 единиц рН до наступления равновесия потенциалов переводит подачу титрующего раствора из непрерывной на пульсирующую. Со штоком узла подачи титрующего раствора связан подвижный сердечник дифференциального трансформатора 7. Положение сердечника определяется объемом вытесненного титрующего раствора. Изменение индуктивности трансформатора, пропорциональное расходу титрующего раствора, фиксируется вторичным прибором 11 (КСД-3), шкала которого градуируется в % измеряемого компонента смеси. Оттитрованный раствор сливается, ячейка промывается, и цикл повторяется.

Основным элементом датчика титрометра является ячейка 14, которая представляет собой фторопластовый сосуд, имеющий в нижней части запорное устройство для слива оттитрованного раствора. Подача исследуемой смеси в ячейку и управление запорным устройством осуществляется с помощью сжатого воздуха. Перемешивание раствора в ячейке производится мешалкой, приводимой во вращение электродвигателем 2.

Конечная точка титрования определяется с помощью электродов, установленных в ячейке.

Для градуировки прибора в соответствии с реальными средами (исследуемой жидкостью и титрующим раствором) следует рассчитать концентрацию титрующего раствора  $C_{T0}$ . В случае прибора с нулем в начале шкалы ( $C_{a0} = 0$ ) для этого используют зависимость

$$C_{T0} = C_{ак} (V_a/V_T) \quad (II.51)$$

В случае прибора с утопленным нулем ( $C_{a0} = C_1$ ) выражение (II.51) примет вид

$$C_{T0} = (C_{ак} - C_1) (V_a/V_T) \quad (II.52)$$

Однако в этом случае требуется предварительно определить концентрацию реактива  $C_{T1}$ , необходимого для доведения начальной концентрации анализируемой пробы до величины  $C_1$

$$C_{T1} = C_1 V_a/V_{T1} \quad (II.53)$$

В зависимостях (II.51)—(II.53) принято:

$C_{a0}$  — концентрация анализируемого компонента, соответствующая началу шкалы,



г-экв/л;  $C_{\text{ак}}$  — концентрация анализируемого компонента, соответствующая концу шкалы, г-экв/л;  $V_a$  — объем дозы анализируемой среды, л;  $C_{\text{т0}}$  — концентрация титрующего раствора, г-экв/л;  $C_{\text{т1}}$  — концентрация титрующего раствора, необходимого для предварительного доведения начальной концентрации до величины  $C_1$ , г-экв/л;  $V_7$  — объем титрующего раствора, л;  $V_{\text{т1}}$  — объем титрующего раствора для предварительного титрования, л.

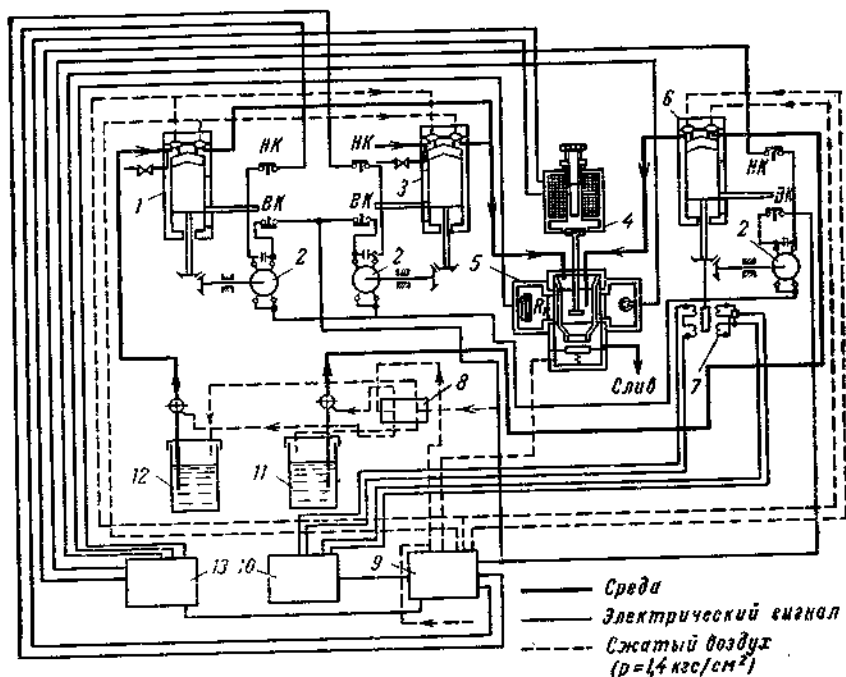


Рис. П-50. Принципиальная схема автоматического титрометра ТФ-2:

1 — дозатор реактива; 2 — реверсивные двигатели; 3 — дозатор пробы; 4 — вибротемалка; 5 — измерительная ячейка; 6 — дозатор титрующего раствора; 7 — дифференциальная индукционная катушка; 8 — распределитель сжатого воздуха; 9 — командный прибор; 10 — регистрирующий прибор; 11 — емкость с титрующим раствором; 12 — емкость с реактивом; 13 — блок определения конечной точки.

В качестве управляющего прибора 12, обеспечивающего заданную логику работы всех элементов титрометра ТП-5, используется прибор КЭП-12У.

Технические характеристики автоматического титрометра ТП-5 приведены ниже:

Диапазон измерения, %	0—100
Минимальная определяемая концентрация, % (масс)	0,0001
Минимальное время цикла измерения, мин	4
Погрешность дозаторов и узла подачи титрующего раствора, %	±1
Погрешность прибора, %	±4
Давление сжатого азота или воздуха, МПа	0,04±10%
Расход сжатого азота или воздуха за цикл, см <sup>3</sup>	40
Потребляемая мощность электрического тока (напряжение 220 В), Вт	300

**Автоматический фотометрический титратор ТФ-2** предназначен для анализа различных веществ методом объемного титрования и фотометрической индикацией конечной рабочей точки [90].

Прибор работает следующим образом (рис. П-50). Анализируемый раствор из технологического трубопровода поступает в дозатор пробы 3. Одновременно командный прибор 9, который определяет весь цикл работы титратора, снимает давление воздуха с впускных клапанов дозаторов пробы 3, реактива 1 и титрующего раствора 6 и включает электродвигатели 2 дозаторов. Дозаторы заполняются соответственно исследуемой жидкостью, реактивом и титрующим раствором. Реактив и титрующий раствор поступают в дозаторы из емкостей 12 и 11, находящихся под давлением сжатого воздуха, непрерывно подаваемого из воздушной магистрали.

После заполнения объема дозаторов, определяемого положением конечных выключателей, электродвигатели выключаются. По сигналу командного прибора 9 закрываются впускные клапаны дозаторов и из измерительной ячейки 5 сливается предыдущая проба. Затем открываются выпускные клапаны дозаторов пробы и реактива, включаются электродвигатели этих дозаторов и их содержимое заполняет измерительную ячейку 5. Командный прибор подключает блок определения конечной точки 13 и включает вибратор мешалки 4, которая интенсивно перемешивает смесь в ячейке 5. После перемешивания в ячейку из дозатора 6 начинает поступать титрующий раствор. Индикация точки эквивалентности осуществляется с помощью блока конечной точки 13 посредством фотометрической системы. Регистрация результатов титрования производится фиксацией количества титрующего раствора прибором 10 (типа КСД) аналогично тому, как это было описано выше для титратора ТП-5.

Датчик прибора ТФ-2 состоит из ячейки, вибратора, дозаторов пробы и реактива и узла подачи титрующего раствора. Конструк-

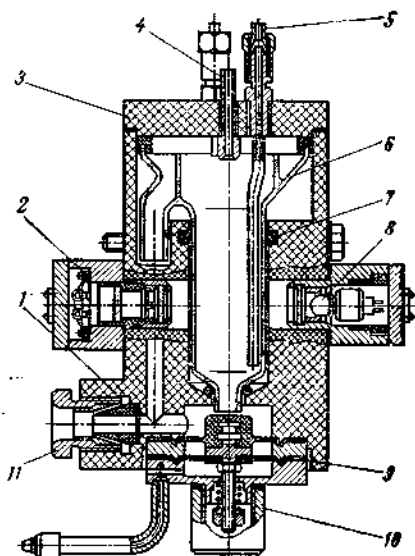


Рис. П-51. Измерительная ячейка титратора ТФ-2:

1 — блок кюветы; 2 — фотоприемник; 3 — крышка кюветы; 4 — штуцер для штока вибратора; 5 — штуцер для подачи реактивов; 6 — кювета; 7 — прокладка; 8 — осветитель; 9 — мембрана; 10 — пневмоклапан; 11 — сливной штуцер.

ция дозаторов и узла подачи титрующего раствора также аналогична описанной выше для титрометра ТП-5.

Ячейка (рис. II-51) состоит из трех блоков: блока кюветы 1, осветителя 8 и фотоприемника 2. Блок кюветы представляет собой корпус из материала, химически стойкого в данной среде, в котором находится кювета 6 из силикатного стекла. Сверху кювета закрывается крышкой 3, в которой имеются штуцер 5 для подачи реактивов и отверстие 4 для штока вибратора. В нижней части блока кюветы расположен пневматический клапан слива 10. Осветитель 8 и фотоприемник 2, в которых установлены соответственно лампа накаливания МН-14 и фоторезистор ФСК-1, крепятся к блоку кюветы. В корпусе кюветы имеется окно для визуального наблюдения за процессом титрования.

Технические данные титрометра ТФ-2 приведены ниже:

Шкала, % . . . . .	0—100
Основная погрешность, % . . . . .	±4
Минимальное время цикла, мин . . . . .	5
Температура среды на входе в прибор, °С . . . . .	5—50
Давление анализируемой среды, МПа . . . . .	0,01—0,1
Вязкость анализируемой среды, Па·с . . . . .	До 50
Допустимые размеры механических примесей 10 <sup>-3</sup> мкм, не более . . . . .	50

**Автоматический титрометр ТАД-2** предназначен для непрерывного контроля кислотного числа (КЧ) исследуемого продукта в различных производствах химической технологии. Чувствительным элементом прибора служит электродная пара, применяемая при контроле величины рН, поэтому он может быть использован для тех продуктов, у которых зависимость рН измеряемой среды от количества титрующего раствора определяется заданной кривой титрования [91, с. 122].

Принцип действия титрометра основан на потенциометрическом методе определения эквивалентной точки при титровании исследуемой среды раствором щелочи. Конструкция прибора допускает разбавление в случае необходимости исследуемой среды каким-либо растворителем. В частности, при использовании прибора для контроля процесса этерификации в производстве диоктилфталата контролируемый продукт разбавляют этиловым или метиловым спиртом. Кислотное число определяют в соответствии с расходом щелочи по зависимости:

$$\text{КЧ} = 1000VT/g \quad (\text{II-54})$$

где  $V$  — объем титрующего раствора щелочи, мл;  $T$  — титр раствора, г/мл;  $g$  — масса контролируемой пробы, г.

Титрометр работает следующим образом (рис. II-52). Анализируемый продукт из технологической магистрали через фильтр и клапан 2 поступает в аналитическую ячейку 4 и после измерения сливается в дренаж через клапан 19. В начале цикла клапан 2 закрывается, и дозатор 3 отсекает дозу анализируемого про-

дукта. Перед заполнением ячейка промывается чистым растворителем, который подается из бака 8 через клапан 10. После этого клапан 10 закрывается, открывается клапан 1, и растворитель выдавливает подготовленную для анализа пробу в ячейку. Необходимый объем растворителя определяется временем открытия клапана 1. Затем приводится в действие пневмомешалка 5, которая интенсивно перемешивает смесь в ячейке. Одновременно включаются устройство подачи титрующего раствора (бюретка) 18 и устройство отсчета времени 16. При подаче титрующего раство-

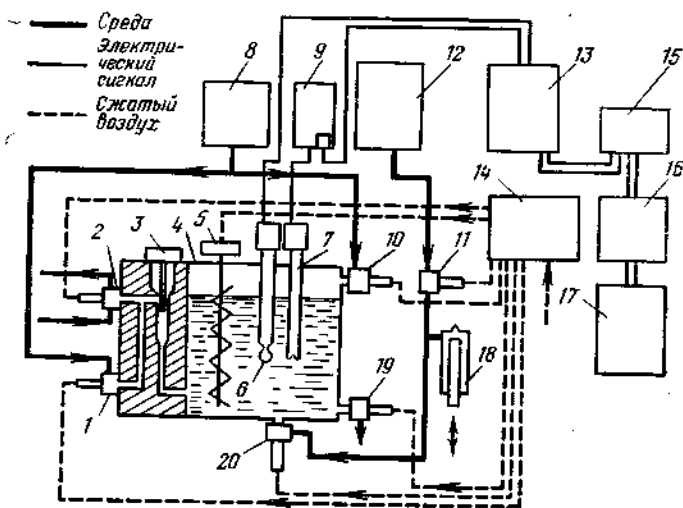


Рис. 11-52. Принципиальная схема потенциометрического титрометра ТАД-2:

1 — клапан подачи растворителя; 2 — клапан подачи пробы; 3 — дозатор пробы; 4 — аналитическая ячейка; 5 — пневмомешалка; 6 — стеклянный электрод; 7 — электролитический ключ; 8 — емкость с растворителем; 9 — каломельный электрод; 10 — промывной клапан; 11 — клапан подачи титранта в бюретку; 12 — емкость с титрующим раствором; 13 — преобразователь рН-метра; 14 — командный прибор; 15 — потенциометр ППР-4-05; 16 — отсчетное устройство; 17 — регистрирующий прибор; 18 — бюретка; 19 — сливной клапан; 20 — клапан подачи титранта.

ра в ячейку 4 через бюретку клапан 11 закрыт, а клапан 20 открыт.

Во время смешивания титрующего раствора с анализируемым происходит реакция нейтрализации, и рН анализируемого раствора увеличивается. В качестве датчика рН в аналитической ячейке используется электродная пара, состоящая из стеклянного электрода и каломельного электрода сравнения 9. При достижении эквивалентной точки потенциометр ППР-4 размыкает цепи двигателей бюретки и отсчетного устройства, подача титрующего раствора в ячейку прекращается, и выходной сигнал отсчетного устройства поступает на вход регистрирующего прибора.

Технические данные титромета ТАД-2 приведены ниже:

Диазоны измерения КЧ, ед. . . . .	0—110; 0—11
Погрешность измерения, %	
для диапазона 0—110 . . . . .	±6,0
для диапазона 0—11 . . . . .	±1,5
Цикл измерения, мин, не более . . . . .	5,0
Максимальная температура анализируемого продукта на выходе в прибор, °С . . . . .	60
Расход анализируемого продукта через прибор, см <sup>3</sup> /ч . . . . .	600

### Автоматический контроль плотности

Плотность жидких сред в производстве синтетических смол является широко распространенным источником информации о ходе технологических процессов и качестве получаемых продуктов. Однако, несмотря на большое число и разнообразие используемых методов измерения плотности, решение ряда конкретных задач непрерывного контроля этого параметра в производствах поликонденсационных синтетических смол часто затруднено. Это обусловлено специфическими свойствами исходных смесей и полупродуктов, а также готового продукта.

В некоторых технологических процессах реакционная смесь представляет собой двухфазную расслаивающуюся систему смола — надсмольная вода (например, при непрерывном производстве феноло-формальдегидных смол). В таких случаях при измерении плотности требуется предварительная подготовка пробы — тщательное отделение смолы от водяной фазы. Кроме того, в производствах синтетических смол трудность измерения плотности усугубляется довольно высокой вязкостью продукта, а также неизбежным отложением с течением времени слоя продуктов поликонденсации на поверхностях датчиков, соприкасающихся с измеряемой средой.

Наиболее часто в технологических процессах производства поликонденсационных синтетических смол плотность жидкостей измеряется с помощью весовых, поплавковых, гидростатических и радиоактивных плотномеров.

В *весовых* плотномерах плотность определяется по изменению массы постоянного объема контролируемой жидкости [92, 93]. На рис. П-53 приведена принципиальная схема весового плотномера ПХЩ-1 с пневматическим преобразователем. Принцип действия прибора основан на автоматическом взвешивании постоянного объема анализируемой жидкости с помощью системы пневматической силовой компенсации. Пикнометрическая труба 3, по которой протекает исследуемая жидкость, подвешена на крестообразных пластинчатых опорах 7. На трубе укреплены заслонка 2 и поршень жидкостного демпфера 4.

Пневматическая система силовой компенсации состоит из сопла 1, заслонки 2, пневмореле 18, узла обратной связи 8. Труба с анализируемой жидкостью начальной плотности уравнивается

противовесом 9. Величина выходного сигнала датчика регистрируется вторичным прибором 10.

При изменении температуры контролируемой среды показания прибора корректируются с помощью схемы термокомпенсации. В качестве датчика температуры в приборе применяется устройство, измеряющее усилие, вызванное упругими деформациями стру-

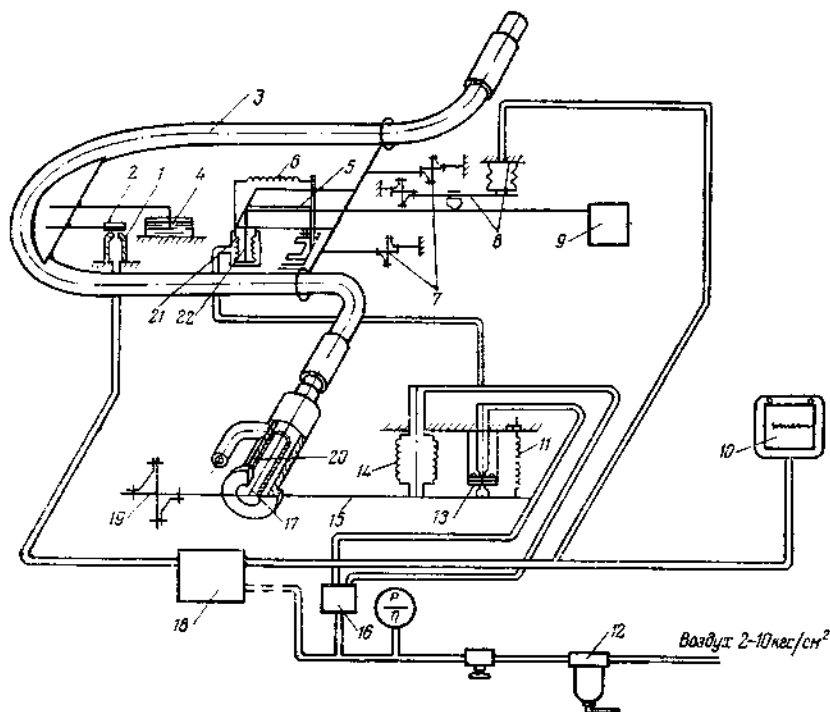


Рис. П-53. Принципиальная схема плотномера ПХЩ-1:

1 — сопло; 2 — заслонка; 3 — пикнометрическая труба; 4 — поршень демфера; 5 — керн; 6 — пружина; 7 — пластинчатые опоры; 8 — узел обратной связи; 9 — противовес; 10 — вторичный прибор; 11 — пружина; 12 — фильтр; 13 — заслонка; 14 — сильфон температурной компенсации; 15 — рычаг; 16 — пневмоусилитель; 17 — струна; 18 — пневмореле; 19 — опоры; 20 — корпус компенсатора; 21 — сильфон; 22 — шток.

ны при изменении температуры, возникающими вследствие разности между коэффициентами линейного расширения двух металлов (корпус 20 чувствительного элемента изготовлен из сплава Д-16 с коэффициентом линейного расширения  $\alpha = 24,7 \cdot 10^{-6}$ , струна 17 изготовлена из сплава ВТ1-1 с коэффициентом линейного расширения  $\alpha = 8,0 \cdot 10^{-6}$ ).

Прибор ПХЩ-1 предназначен для измерения плотности электролитической щелочи, однако удачная конструкция прибора и хорошая защита измерительных цепей от коррозии позволяют применять его в различных отраслях химической технологии, в том числе и в производстве пластических масс.

Технические характеристики плотномера ПХЩ-1, а также некоторых других весовых плотномеров, выпускаемых в СССР, приведены ниже:

Тип плотномера	ПХЩ-1	ПХЩ-1	ДУВ-3	ПЖК-1	ДУВ-ЭТК
Предел измерения плотности, г/см <sup>3</sup>	1,55—1,63	1,4—1,6	0,5—1,2	0,5—2,5	0,5—1,2
Диапазон измерения, г/см <sup>3</sup>	0,08	0,2	0,1	0,005	0,1
Градусирочная температура, °С	50	85	—	—	110
Пределы колебания температуры, °С	40—60	75—95	—	—	85—115
Рабочее давление, МПа	0,2	0,1	1,0	1,0	1,6
Основная погрешность, %	±4,0	±2,5	±1,0	±1,0	±1,5

В поплавковых плотномерах измерение плотности жидких веществ основано на измерении выталкивающей силы, действующей на поплавки и зависящей от плотности среды, в которой он находится [92—94].

Гидростатический метод измерения плотности реализован в выпускаемом промышленностью датчике-плотномере с силовой компенсацией типа ПЖС-П системы ГСП [95]. Датчик (рис. П-54) построен по блочно-модульному принципу и состоит из унифицированного пневмосилового преобразователя и измерительного блока. Принцип действия его основан на пневматической силовой компенсации. Измеряемая жидкость через входной штуцер поступает в установленный вертикально датчик. Измерение плотности среды преобразуется на чувствительных элементах измерительного блока — сильфонах 8 и 10 — в пропорциональное усилие, которое уравнивается силой, развиваемой давлением сжатого воздуха в сильфоне обратной связи 5. Это давление является одновременно выходным сигналом датчика.

Усилие, с которым измерительный блок воздействует на преобразователь, создает момент, вызывающий незначительное перемещение рычажной системы передаточного механизма и связанной с рычагом 6 заслонки 3 относительно неподвижного сопла 2. Возникший в линии сопла сигнал управляет давлением в пневмореле 1 и

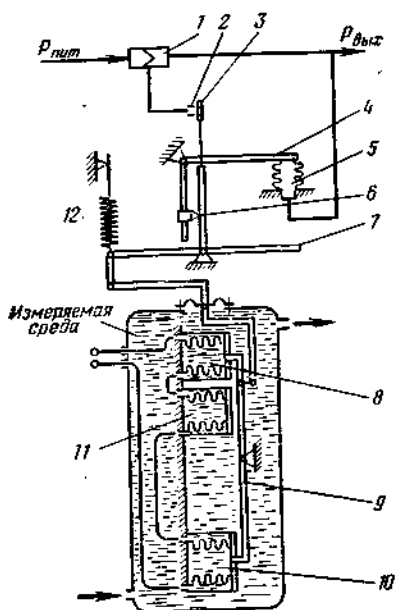


Рис. П-54. Принципиальная схема датчика плотномера ПЖС-П:

1 — пневмореле; 2 — сопло; 3 — заслонка; 4 — Г-образный рычаг с подвижной опорой; 5 — сильфон обратной связи; 6 — рычаг; 7 — Т-образный рычаг; 8, 10, 11 — сильфоны; 9 — коромысло; 12 — пружина корректора нуля.

в сиффоне обратной связи 5. Этот сигнал поступает также на вторичный прибор — показывающий, самопишущий или регулирующий. Компенсация температурной погрешности, вызываемой колебаниями температуры измеряемой жидкости, обеспечивается с помощью сиффона 11.

Каждый датчик плотности может быть настроен на необходимые номинальные диапазоны изменения плотности контролируемой жидкости. При изменении плотности от выбранного начального значения до максимального (на величину предельного номинального диапазона изменения плотности) выходной сигнал изменяется пропорционально изменению плотности от 0,02 до 0,1 МПа (от 0,2 до 1 кгс/см<sup>2</sup>).

Значения выходных сигналов датчиков в зависимости от изменения плотности контролируемой жидкости и соответствующего ей тарировочного давления определяются по формуле:

$$P_{\text{рас}} = 0,2 + 0,8H\Delta\rho/h_{\text{max}} \quad (\text{II.55})$$

где  $P_{\text{рас}}$  — расчетное значение выходного сигнала, кгс/см<sup>2</sup>;  $\Delta\rho$  — номинальный диапазон изменения плотности контролируемой жидкости, г/см<sup>3</sup>;  $H=600$  мм — расстояние (база) между центрами верхнего и нижнего измерительных сиффонов;  $h_{\text{max}}$  — предельное значение тарировочного давления, соответствующее предельному номинальному диапазону изменения плотности контролируемой жидкости, кгс/м<sup>2</sup>.

Технические характеристики датчиков-плотномеров ПЖС-П приведены ниже:

Предел измерения, г/см <sup>3</sup> . . . . .	0,5—2,5
Температура измеряемой среды, °С . . . . .	5—100
Максимальный расход измеряемой среды, л/мин . . . . .	7
Рабочее избыточное давление, МПа . . . . .	2,5
Давление воздуха в линии питания, МПа . . . . .	0,14±0,014
Вероятность безотказной работы за 2000 часов . . . . .	
по метрологическим отказам . . . . .	0,95
по внезапным отказам . . . . .	0,92
Срок службы датчиков, годы, не менее . . . . .	6
Материалы, контактирующие с измеряемой средой . . . . .	Сталь 36НХТЮ, Х18Н10Т; фторопласт Ф-4

Одной из разновидностей гидростатического способа измерения плотности является способ контроля плотности жидких фенолформальдегидных смол по границе раздела смола — вода. Этот способ подробно рассмотрен выше (стр. 38).

В радиоактивных промышленных плотномерах используется источник гамма-излучения, измерение плотности осуществляется по поглощению излучения контролируемой средой.



Поглощение происходит по экспоненциальному закону [96, с. 47].

$$I = I_0 e^{-m' d} \quad (II.56)$$

где  $I$  — интенсивность излучения после прохождения через измеряемую среду, Вт/м<sup>2</sup>;  $I_0$  — интенсивность излучения на выходе из излучателя, Вт/м<sup>2</sup>;  $d$  — толщина просвечиваемого слоя вещества, м;  $\rho$  — плотность просвечиваемого вещества, кг/м<sup>3</sup>;  $m'$  — массовый коэффициент ослабления, м<sup>2</sup>/кг.

Необходимым условием для контроля плотности жидкости радиоактивным методом является постоянство массового коэффициента ослабления во всем диапазоне измерения.

В радиоактивных плотномерх в качестве излучающего вещества используют <sup>137</sup>Cs с энергией излучения 0,663 МэВ. Для ряда элементов значения массовых коэффициентов ослабления приведены в литературе [97, с. 48], для других элементов его можно рассчитывать по приближенной формуле:

$$m' = \sigma_{\text{рв}} \frac{\rho}{11,34} \cdot \frac{207,2}{A} \cdot \frac{z}{82} \quad (II.57)$$

где  $\rho$ ,  $A$  и  $z$  — соответственно плотность, атомная масса и порядковый номер элемента, для которого определяется  $m'$ ;  $\sigma_{\text{рв}}$  — массовый коэффициент некоррентного излучения свинца, м<sup>2</sup>/кг.

Массовый коэффициент ослабления раствора, смеси или вещества сложного химического состава определяется по формуле:

$$m' = 0,01 \sum_{i=1}^n k_i m'_i \quad (II.58)$$

где  $m'_i$  — массовые коэффициенты ослабления составных частей раствора, смеси или вещества, м<sup>2</sup>/кг;  $k_i$  — количества составных частей, %.

Интересен результат расчета массовых коэффициентов ослабления для жидких феноло-формальдегидных смол различной концентрации (табл. II-7) [98, с. 60].

Таблица II-7. Расчет массового коэффициента ослабления для жидкой феноло-формальдегидной смолы

Вещество	Содержание элементов, % (масс)			Массовый коэффициент ослабления, м <sup>2</sup> /кг	Состав жидкой смолы, % (масс)		
	С	Н	О		М-1260	М-836	М-412
Фенол	76,6	6,4	17	0,085	5	20	40
Вода	—	—	—	0,089	20	20	20
Формальдегид	40	6,7	53,3	0,085	4	4	4
Смола	79	5,7	15,3	0,079	71	56	36
Массовый коэффициент ослабления, м <sup>2</sup> /кг . . . . .					0,081	0,082	0,083

Массовые коэффициенты ослабления для фенола, жидкой смолы, с различной молекулярной массой  $M$  воды и формальдегида предварительно определялись по формуле (II.57).

Как видно из табл. II-7, массовый коэффициент ослабления колеблется для различных составов феноло-формальдегидной жидкой смолы на  $0,002 \text{ м}^2/\text{г}$ . Выпускаемые в настоящее время радиоактивные приборы при измерении плотности в требуемом диапазоне  $1,12\text{--}1,22 \text{ г}/\text{см}^3$  имеют погрешность измерения  $\pm 0,025 \text{ г}/\text{см}^3$ . Кроме того, эта погрешность возрастает вследствие колебания коэффициента ослабления, вызванного нарастанием смолы на стенки аппарата.

Очевидно, что такая точность замера не обеспечит требуемой надежности показаний при контроле плотности жидких феноло-

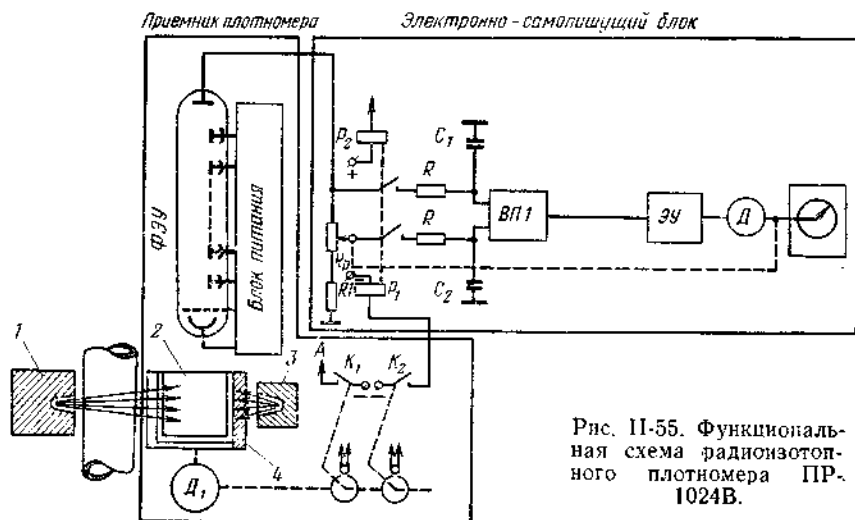


Рис. II-55. Функциональная схема радиоизотопного плотномера ПР-1024В.

формальдегидных смол. Несмотря на это, радиоактивный метод измерения можно рекомендовать для контроля плотности готового продукта, так как в этом случае вследствие однородности состава смолы колебания массового коэффициента ослабления существенно уменьшаются.

На основе изложенных выше теоретических предпосылок промышленностью разработаны и серийно выпускаются радиоизотопные плотномеры типа ПР-1024В, ПЖР-2М, ПЖР-5 [99].

Радиоизотопный плотномер ПР-1024В предназначен для бесконтактного непрерывного измерения и регистрации плотности жидкостей.

Прибор может измерять плотность в интервале от  $500 \text{ кг}/\text{м}^3$  до  $3000 \text{ кг}/\text{м}^3$ , с настройкой на любую ширину диапазона измерения плотности в интервале от  $50 \text{ кг}/\text{м}^3$  до  $500 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

Основная погрешность плотномера для диапазонов измерения, не превышающих  $15/D \text{ кг}/\text{м}^2$ , где  $D$  — толщина просвечиваемого слоя, не превышает  $\pm 2\%$ .

Источниками излучения в плотномере ПР-1024В служит  $^{137}\text{Cs}$ . Максимальная активность основного и контрольного источников равна соответственно 1,32 Ки и 6,25 Ки.

Принцип работы показан на рис. П-55. Гамма-лучи основного источника 1 проходят через контролируруемую среду и регистрируются приемником излучения — сцинтилляционным счетчиком 2. Кроме основного источника в приборе предусмотрен второй (контрольный) источник 3, гамма-лучи которого попадают на тот же приемник излучения, минуя контролируемую среду.

Излучение обоих источников регистрируется приемником излучения раздельно во времени. Для этого предусмотрен свинцовый полуцилиндр (прерыватель) 4, который, вращаясь с постоянной скоростью вокруг приемника излучения, попеременно «перекрывает» (ослабляет в 10—20 раз) потоки излучения таким образом, что в течение одного полупериода вращения приемником регистрируется излучение только основного источника, а в течение другого полупериода — излучение только контрольного источника.

Ток приемника излучения, величина которого в одном полупериоде пропорциональна потоку излучения основного источника, в другом полупериоде — потоку излучения контрольного источника, попеременно заряжает два конденсатора  $C_1$  и  $C_2$ , являющихся «запоминающими» элементами.

Сравнение потоков излучения производится путем измерения величины отношения напряжений на «запоминающих» конденсаторах.

При наличии разности напряжения на «запоминающих» конденсаторах разбаланс преобразуется в сигнал переменного напряжения, который усиливается электронным усилителем ЭУ.

Под действием сигнала разбаланса реверсивный двигатель Д (РД-09) электронно-самопишущего блока перемещает движок реохорда  $R_p$ , включенного в анодную нагрузку ФЭУ, до положения, когда напряжения на «запоминающих» конденсаторах уравниваются. Положение движка реохорда будет служить мерой плотности.

Технические характеристики радиоактивных плотномеров приведены ниже:

Тип плотномера . . . . .	ПР-1024	ПЖР-2М	ПЖР-5
Пределы измерения плотности, $\text{г/см}^3$ . . . . .	0,5—3	0,5—2,5	0,3—3,5
Толщина просвечиваемого слоя жидкости, мм	100—300	100—30	50—30
Толщина стенок трубопровода, мм . . . . .	20	20	20
Погрешность, % . . . . .	$\pm 2$	$\pm 5$	$\pm 2$
Расстояние между блоками источника и приемника излучения, мм	500	500	500
Температура окружающей среды, $^{\circ}\text{C}$ . . . . .	От $-5$ до $+40$	От $-30$ до $+35$	От $-30$ до $+35$
Влажность среды, % . . . . .	30—98	90	90

Основным достоинством радиоактивного метода измерения плотности является отсутствие контакта чувствительного элемента прибора с контролируемой средой. Поэтому радиоактивные плотнометры целесообразно применять для измерения плотности агрессивных или весьма вязких жидкостей. Эти свойства присущи как конечным, так и промежуточным продуктам при поликонденсации синтетических смол.

### Автоматический контроль концентрации водородных ионов

Концентрация водородных ионов является одним из наиболее важных технологических параметров производств поликонденсационных синтетических смол, который характеризует не только состояние и концентрацию продуктов реакций на промежуточных стадиях процессов, но часто является одним из основных параметров, определяющих качество готового продукта.

Величину pH чаще всего измеряют с помощью так называемого мембранного потенциала, который устанавливается на тонких мембранах, помещенных в раствор. В качестве такой мембраны используется тонкая (0,05 мм) стеклянная перегородка, с одной стороны которой находится раствор какой-либо соли или кислоты (постоянной концентрации), а с другой — исследуемый раствор. На границе стекло — раствор появляется разность потенциалов, зависящая от концентрации водородных ионов в растворе. Поскольку концентрация раствора соли и кислоты постоянна, разность потенциалов между внутренним и исследуемым растворами пропорциональна логарифму концентрации водородных ионов в исследуемом растворе.

Мембранный потенциал чаще всего измеряется стеклянным электродом, основным элементом которого является шарик из электродного стекла. Внутренняя полость электрода заполнена 0,05-нормальным раствором бромистоводородной кислоты. В кислоту погружен бромсеребряный контактный электрод [100, 101].

В табл. II-8 представлены типы стекол, из которых изготовляют стеклянные электроды для промышленных датчиков pH, а также приведены рекомендуемые условия применения этих электродов [102].

Таблица II-8. Технические характеристики стекол, применяемых для изготовления стеклянных электродов типа 5079

Тип стекла	Состав, мол. %						Сопротивление R, МОм	Предел измерения pH при +20 °C	Диапазон рабочих температур, °C
	SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Cs <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
КСТ	65	26	—	5	—	4	500	0—11	15—100
ЩВТ	64	24	2	4	2	4	500	3—14	50—100
УНТ	66	28	—	—	2	4	400	0—12	0—20
УСТ	64	26	—	4	2	4	500	3—13	15—50

В качестве вспомогательных электродов в промышленных рН-метрах применяют проточный хлорсеребряный электрод (типа С-15.684-02/04) либо непроточный хлорсеребряный электрод (типа 5268). Непроточные электроды повышают надежность работы датчиков и в ряде случаев облегчают эксплуатацию рН-метров, однако при измерении рН с помощью этих электродов достигается точность не более 0,2—0,3 рН. В тех случаях, когда требуется более высокая точность контроля, а также при контроле рН растворов с малой электропроводностью применяют датчики с проточным вспомогательным электродом.

Технические характеристики вспомогательных электродов представлены ниже:

Тип электрода . . . . .	5268	С-15.684-02/04
Рабочая температура контролируемого раствора, °С . . . . .	0—100	0—100
Сопротивление электрода, кОм . . . . .	2—18	4—10
Номинальный потенциал относительно насыщенного каломельного электрода при 20 °С, мВ . . . . .	—40,6	—40,6
Диффузионный потенциал, мВ . . . . .	До 30,0	До 2,0
Температурный коэффициент потенциала, мВ/°С . . . . .	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$
Расход раствора хлористого калия, мл/сутки . . . . .	0	15—3
Отклонение значений потенциалов отдельных электродов от номинальной величины, мВ . . . . .	До $\pm 6,0$	До $\pm 3,0$

В промышленных рН-метрах рассмотренные электродные системы комплектуются в погружные датчики типа ДПг либо в проточные датчики типа ДПр, причем погружные датчики выпускаются двух типов: ДПг-5274 — для установки на крышках закрытых аппаратов и ДПг-5275 — для установки на стенке аппарата.

В табл. II-9 приведены технические характеристики датчиков ДПг и ДПр.

Стеклоянные электроды имеют значительное сопротивление, достигающее в некоторых системах порядка  $10^9$  Ом. В связи с этим входное сопротивление измерительной схемы должно быть не менее  $10^{11}$  Ом, а во избежание поляризации электрода ток должен быть не выше  $10^{-12}$ — $10^{-11}$  А. Поэтому для измерения э. д. с. пользуются компенсационными методами, используя электронные потенциометры с высокоомным входом.

В настоящее время для измерения рН выпускается преобразователь повышенной точности типа рН-261. Принцип действия его основан на сравнении электродвижущей силы электродной системы  $E_x$  с напряжением, развиваемым оконечным каскадом электронного усилителя. Для компенсации изменения крутизны характеристики электродной системы с изменением температуры контролируемого раствора в преобразователе предусмотрена температурная компенсация, которая осуществляется либо автоматически, либо с помощью термокомпенсатора ТКР-2. Отсчет рН про-

Таблица 11-9. Технические характеристики датчиков ДПг и ДПр

Тип датчика	Крепление ДПг или способ соединения с магистралью ДПр	Условный проход	Вспомогательный электрод	Материалы деталей, соприкасающихся с контролируемым раствором
ДПг-5274/01—03	Фланцевое	—	С-15.684-62	Сталь Х18Н9Т, фторопласт
ДПг-5274/04—06	Фланцевое	—	С-15.684-02	Сталь гуммированная, декоррозит
ДПг-5274/07—15	Фланцевое	—	5268-52	Сталь Х18Н9Т, сталь гуммированная, декоррозит
ДПг-5275/01—03	Бортовое	—	С-15.684-02	Сталь Х18Н9Т, декоррозит
ДПг-5275/04—09	Бортовое	—	С-15.684-02	Сталь Х18Н9Т
ДПр-5315/01—04	Резиновые шланги	22	С-15.684-04	Сталь Х18Н9Т, декоррозит, полиэтилен
ДПр-5315/02—05	Приварные штуцеры	22	С-15.684-04	Сталь Х18Н9Т, фторопласт 4, полиэтилен
ДПр-5315/03—06	Фланцы	32	С-15.684-04	Сталь Х18Н9Т, декоррозит, полиэтилен
ДПр-5315/07—10	Резиновые шланги	22	5268-52	Сталь Х18Н9Т, резина, полиэтилен
ДПр-5315/08—11	Приварные штуцеры	22	5268-52	То же
ДПр-5315/09—12	Фланцы	32	5268-52	»

Примечание. Все модификации датчиков типа ДПг выпускаются для наибольшей глубины погружения 0,8; 1,2 и 1,6 м.

изводится по шкале, отградуированной непосредственно в единицах измеряемой величины. При необходимости регистрации показаний к преобразователю может быть подключен любой из промышленных автоматических потенциометров с диапазоном измерения 0—50 мВ.

Для измерения рН во взрыво- и пожароопасных производствах промышленностью освоен выпуск преобразователя в искробезопасном исполнении (рН-261-И). Метрологические и технические характеристики преобразователей рН-261-И и рН-261 аналогичны.

#### Автоматический контроль состава технического формалина

При автоматическом контроле качества ряда продуктов производств синтетических смол требуется создание специальных схем, которые позволили бы определять концентрацию одного или нескольких компонентов в смеси. Часто встречаются также случаи определения качества по одному комплексному параметру. Примерами такого подхода к автоматическому контролю качества многокомпонентных смесей является контроль состава технического формалина.

Основные качественные характеристики готового формалина оцениваются по содержанию в нем формальдегида и метанола. Эти показатели определяют весьма сложными и трудоемкими хи-

мическими и физическими методами [103, 104]. Поэтому на практике для оценки качества формалина используют косвенные параметры: коэффициент рефракции и плотность.

Для определения концентрации растворов, содержащих от 0 до 50% формальдегида и от 0 до 100% метанола, пользуются треугольной диаграммой, построенной по данным Натта и Баккарета, и экспериментальными таблицами. Одним из существенных недостатков этого способа является необходимость обработки данных по треугольной диаграмме.

В рассматриваемом способе непрерывного автоматического контроля исходным материалом служит построенная по экспериментальным данным диаграмма плотность — коэффициент рефракции — концентрация. Диаграмма построена для системы формальдегид — метанол — вода в пределах от 35 до 45% формальдегида и от 5 до 1,5% метанола.

Рассмотрение диаграммы показывает, что линии постоянной плотности являются прямыми, линии постоянных коэффициентов рефракции имеют форму плавно изменяющихся кривых с достаточно большими радиусами кривизны и в условиях данной задачи легко могут быть линейаризованы [105]. Преобразованная таким образом диаграмма представлена на рис. II-56. Полученные семейства прямых «концентрация — плотность» и «концентрация — коэффициент рефракции» определяются системой уравнений, представленной в общем виде:

$$(C_{\phi} - C_{\phi}^0) - \lg \alpha_1 (C_M - C_M^0) = (d_x - d_0) k_1 \quad (\text{II.59})$$

$$(C_{\phi} - C_{\phi}^0) - \lg \alpha_2 (C_M - C_M^0) = (n_x - n_0) k_2 \quad (\text{II.60})$$

где  $C_{\phi}$  и  $C_M$  — текущие значения концентрации формальдегида и метанола;  $C_{\phi}^0$  и  $C_M^0$  — значения концентраций формальдегида и метанола, соответствующие началу координат;  $\alpha_1$  — угол наклона прямых плотности,  $\alpha_2$  — угол наклона прямых коэффициентов рефракции;  $d_x$  и  $n_x$  — текущие значения плотности и коэффициента рефракции;  $d_0$  и  $n_0$  — значения плотности и коэффициента рефракции, соответствующие началу координат;  $k_1$  и  $k_2$  — масштабные коэффициенты.

Исследования полученного семейства прямых показывают, что данные зависимости являются линейными в двух направлениях: в направлении постоянства значений плотности и коэффициентов рефракции и в направлении постоянства одной из концентраций компонентов.

На рис. II-57 приведен график зависимости плотности и коэффициента рефракции от концентрации формальдегида при постоянном содержании метанола, а на рис. II-58 — график зависимости плотности и коэффициента рефракции от концентрации метанола при постоянном содержании формальдегида.

В конкретных условиях определения состава формалина в пределах 35—45% формальдегида и 5—15% метанола совместное решение уравнений

$$C_{\phi} - 35 = 0,6068 (C_M - 5) + (d_x - 1,0893) \cdot 408 \quad (\text{II.61})$$

$$C_{\phi} - 35 = -0,1388 (C_M - 5) + (d_x - 1,3705) \cdot 1000 \quad (\text{II.62})$$

дает следующие выражения:

$$C_{\text{Ф}} = 813,56n_x + 75,38d_x - 1162,07 \quad (\text{II.63})$$

$$C_{\text{М}} = 1341,0n_x - 547,0d_x - 1237,0 \quad (\text{II.64})$$

Автоматический контроль концентрации формальдегида и метанола производится следующим образом. Информация о коэффициенте рефракции  $n_x$  и плотности  $d_x$ , полученная при помощи типовых автоматических устройств, в виде электрических или пневматических сигналов поступает в функциональные блоки (рис. II-59), в которых величины сигналов умножаются на соответствующие постоянные коэффициенты. Последующие действия алгебраического сложения производятся в суммирующих блоках. Сигналы на выходе из суммирующих блоков соответствуют концентрациям формальдегида и метанола в формалине. В случае необходимости контроля содержания воды  $C_{\text{В}}$  добавляется еще один суммирующий блок, в котором решается уравнение

$$C_{\text{В}} = 100 - C_{\text{В}} - C_{\text{М}} \quad (\text{II.65})$$

Значения концентрации формальдегида, метанола и воды регистрируются стандартными пневматическими или электрическими вторичными приборами.

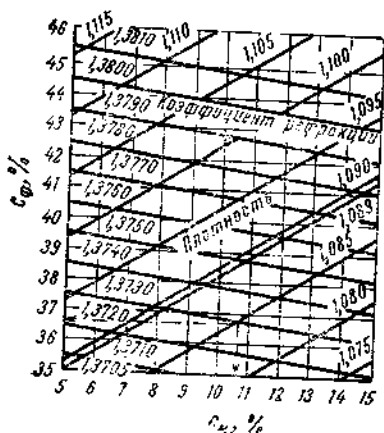


Рис. II-56. Диаграмма концентраций для системы формальдегид — метанол — вода.

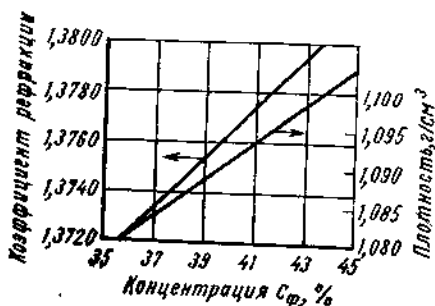


Рис. II-57. Зависимость плотности и коэффициента рефракции от концентрации формальдегида при содержании метанола 1,2 г/л.

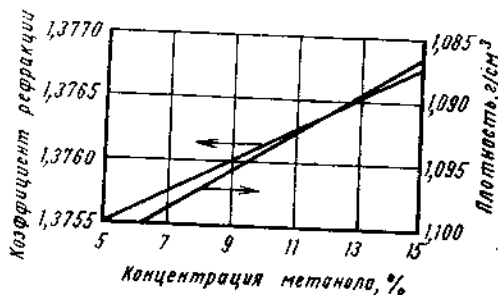


Рис. II-58. Зависимость плотности и коэффициента рефракции от концентрации метанола при содержании формальдегида 4 г/л.



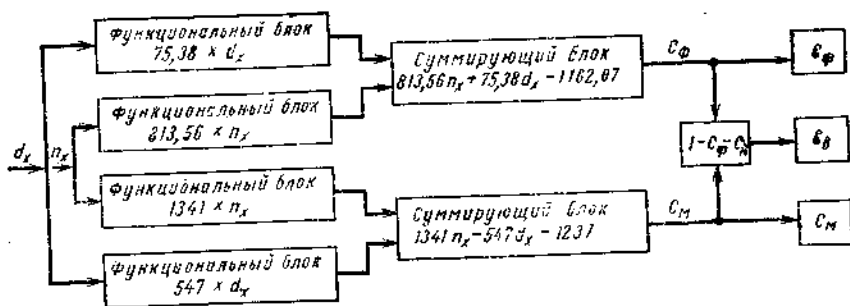


Рис. II-59. Блок-схема устройства для непрерывного автоматического контроля качества формалина.

### Автоматический контроль температуры вспышки

В некоторых производствах пластических масс (например, в производстве пластификаторов типа ДОФ) одним из показателей качества готового продукта является температура вспышки пробы

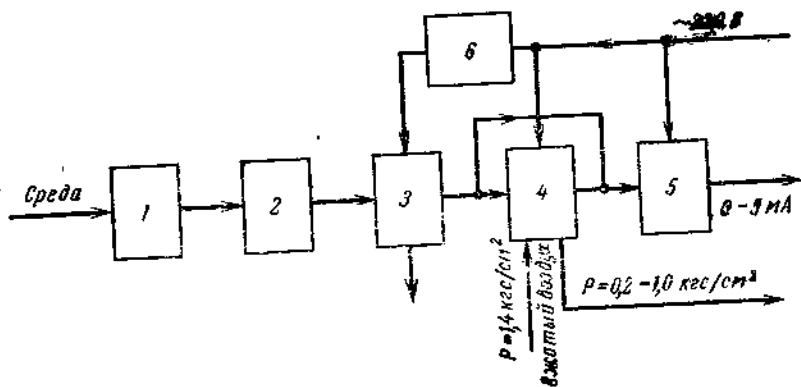


Рис. II-60. Структурная схема анализатора температуры вспышки:  
1 — фильтр; 2 — блок подготовки пробы; 3 — датчик; 4 — вторичный прибор; 5 — нормирующий преобразователь; 6 — стабилизатор напряжения.

вещества. Этот комплексный параметр характеризует не только глубину химического превращения продукта, но и содержание летучих компонентов в продукте. Для автоматического контроля этого параметра может быть применен разработанный СКБ АНН анализатор вспышки нефтепродуктов типа АВН-70 В2Т4/В [106].

Действие анализатора заключается в непрерывном автоматическом регулировании температуры вспышки продукта, протекающего через датчик, на уровне наименьшей температуры, при которой происходит вспышка смеси паров продукта и воздуха. Анали-

затор имеет блочную конструкцию; структурная схема его приведена на рис. II-60.

Измерение температуры вспышки производится следующим образом. Отобранный для анализа продукт очищается от механических примесей, при необходимости охлаждается или подогревается в блоках 1 и 2 и подается через редуктор давления жидкости на вход датчика 3, в котором измеряется температура вспышки.

Результаты измерений преобразуются в унифицированный пневматический сигнал 0,02—0,1 МПа (0,2—1 кгс/см<sup>2</sup>) для подачи в схему автоматического управления, а в случае необходимости

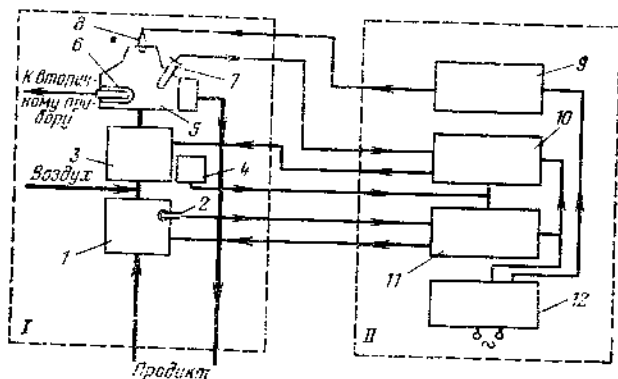


Рис. II-61. Структурная схема датчика анализатора температуры вспышки:

I — технологический блок: 1 — вспомогательный нагревательный элемент; 2 — термоконтактное устройство; 3 — основной нагревательный элемент; 4 — устройство блокировки; 5 — камера вспышки; 6 — измерительная термопара; 7 — термопара основного регулятора; 8 — свеча; II — блок управления: 9 — генератор импульсов; 10 — регулятор основного нагрева; 11 — регулятор вспомогательного нагрева; 12 — блок питания.

они преобразуются нормирующим преобразователем 5 в унифицированный токовый сигнал 0—5 мА для подачи на ЭВМ.

Структурная схема датчика приведена на рис. II-61. Анализируемый продукт последовательно проходит элементы 1, 3, 5 и сбрасывается в сборную емкость.

Вспомогательный элемент 1 подогревает проходящий через датчик продукт до тех пор, пока температура не достигнет заданной термоконтактом 2. При этом на регулятор вспомогательного нагрева 11 поступает сигнал на отключение электропитания элемента 1. Таким образом осуществляется двухпозиционное регулирование температуры протекающего через элемент продукта. В предварительно подогретый продукт дозируется необходимое количество воздуха. Смесь поступает в основной нагревательный элемент 3, подогревается и подается в камеру вспышки 5. Если температура поступившего в камеру продукта достигла температуры вспышки, то от электрической искры, создаваемой периодически, через равные промежутки времени, свечой 8, происходит вспышка паровоздушной смеси. Момент вспышки фиксируется тер-

мопарой 7 — датчиком основного регулятора. Сигнал с термопары подается на вход регулятора основного нагрева 10, который отключает электропитание основного нагревательного элемента 3.

Включение элемента 3 произойдет не раньше, чем будет подана искра, следующая за искрой, вызвавшей вспышку. Если произойдет несколько вспышек подряд, элемент 3 все это время останется отключенным и включится вновь после первой искры, при которой не было вспышки.

Таким образом осуществляется регулирование температуры протекающего через камеру 5 анализируемого продукта на уровне наименьшей температуры, при которой происходит вспышка. Температура продукта в камере непрерывно измеряется термопарой 6, являющейся датчиком электронного потенциометра.

Конструктивно датчик анализатора состоит из двух блоков — технологического и блока управления. В технологическом блоке датчика расположены элементы, непосредственно соприкасающиеся с анализируемым продуктом.

### **3. ОСОБЕННОСТИ АВТОМАТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ОБЩЕТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ**

Получение необходимой информации о ходе технологического процесса, выбор каналов управления процессами, определение необходимых технико-экономических показателей невозможны без автоматического контроля так называемых общетехнологических параметров: температуры, расхода, давления, уровня и т. д.

Приборы для контроля указанных параметров выбирают исходя из конкретных требований по точности, быстродействию, надежности. Кроме того, при определении возможности применения какого-либо типа приборов необходимо учитывать характеристики измеряемой среды, тип и состояние технологического оборудования, параметры окружающей среды, пожаро- и взрывоопасность производства, уровень автоматического контроля физико-химических параметров и т. д. Выбор средств автоматического контроля общетехнологических параметров определяется также структурой и организацией систем автоматического контроля, которые были положены в основу разработки принципиальной схемы автоматизации конкретного производства, а также систем контроля, принятых на данном предприятии.

При автоматическом контроле общетехнологических параметров чаще всего бывает достаточна точность измерения 1,5—2,5%. В некоторых случаях, особенно при необходимости создания многоконтурных систем автоматического регулирования, требуемая точность возрастает до 0,5—1,5%.

В связи со специфическими свойствами продуктов реакций в производствах поликонденсационных синтетических смол большое значение имеют вопросы защиты чувствительных элементов приборов от агрессивного действия среды, от налипания на них вяз-

ких и кристаллизующихся сред. Это обстоятельство часто приводит к тому, что даже при контроле таких параметров, как расход и давление, приходится разрабатывать специальные датчики и устройства, обеспечивающие требуемую точность и надежность измерения.

Наибольшее распространение в производствах синтетических смол получили приборы пневматической и электрической ветвей ГСП. Пневматические устройства в среднем на 30% дешевле электрических и в ряде случаев, особенно в условиях пожаро- и взрывоопасности, их применение является предпочтительным. Использование пневматических приборов ограничено при значительной длине соединительных пневмотрасс (свыше 200—300 м), поскольку возникает существенное запаздывание при передаче сигналов, что может привести к ухудшению качества контроля и управления.

При больших расстояниях между технологическими аппаратами и щитами управления более целесообразно использование электрических средств автоматизации, которые зачастую превосходят пневматические не только по быстродействию, но и по точности. Кроме того, применение электрических приборов упрощает внедрение в практику автоматизации вычислительных машин различного назначения.

**Контроль температуры.** В производствах синтетических смол пределы контролируемых температур лежат в диапазоне от  $-20^{\circ}\text{C}$  (холодильные установки) до  $+500^{\circ}\text{C}$ . Для измерения температуры используют терморезисторы, термометры сопротивления и манометрические термометры.

В качестве вторичных приборов для работы с терморезисторами и термометрами сопротивления обычно применяют автоматические самопишущие приборы типа КС и КВ (КСМ, КВМ — автоматические мосты, КСП, КВП — автоматические потенциометры). Эти приборы разработаны с широким использованием унифицированных деталей, что существенно облегчает их эксплуатацию, обслуживание и ремонт. На ряде производств успешно эксплуатируются также приборы типа ЭМД, ЭПД, ЭМВ, ЭПВ, МС, ПС, ЭМП и ЭПП, однако постепенно эти приборы заменяются приборами типа КС.

В некоторых случаях для контроля температуры применяют манометрические термометры расширения, однако вследствие недостаточной точности и надежности число их постоянно уменьшается.

**Измерение давления и вакуума.** В производствах синтетических смол для контроля давления и разрежения применяют манометры, мановакуумметры и вакуумметры общепромышленного назначения типа МПД, МСК, МЭД и др., а также приборы, входящие в систему ГСП.

В ряде случаев приходится контролировать давление вязких смол, которые при попадании в измерительную систему манометра

застывают и выводят его из строя. Поэтому при измерении давления смол используются разделительные устройства, предохраняющие чувствительные элементы датчиков от смолообразных продуктов.

На рис. II-62 изображен мембранный разделитель, который применяется для контроля давления жидкой феноло-формальдегидной смолы в диапазоне 0,1—0,6 МПа (1—6 кгс/см<sup>2</sup>). Разделительным элементом в этом устройстве служит вялая мембрана 2, изготовленная из фторопласта-4, толщиной 0,4—0,7 мм. Мембрана зажата между двумя фланцами 1 и 3. Пространство между мембраной и измерительной системой манометра

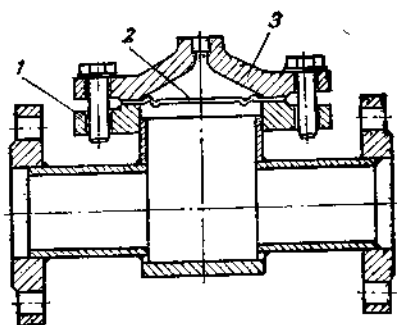


Рис. II-62. Мембранный разделитель для контроля давления смолы.

заполняется кремнийорганической жидкостью. Возможно также применение для этой цели различных жидких масел.

Достоинствами разделителя такой конструкции является то, что, во-первых, за счет малой жесткости мембраны потери давления на преодоление ее упругости минимальны, а дополнительная погрешность вследствие недостаточно хорошего заполнения разделительной жидкостью не превышает  $\pm 0,5\%$ , и, во-

вторых, применение фторопласта-4, обладающего малой адгезией, предотвращает зарастание подмембранной полости разделителя смолообразными продуктами.

На рис. II-63, а представлено мембранное разделительное устройство типа РМ модели 5321, которое состоит из двух фланцев 1 и 7, соединенных между собой болтами. Между фланцами устанавливается корпус 2 с приваренной к нему мембраной 4. Для измерения давления особовязких и кристаллизующихся сред применяют мембранные разделители типа РМ модели 5322 с открытой мембраной (рис. II-63, б). В случае особо агрессивных сред мембрана в этих разделителях может быть изолирована пленкой фторопласта.

Мембранные разделители типа РМ предназначены для измерения давления в диапазонах 0,025—2,5 МПа (модели 5319 и 5320) и 4—60 МПа (модели 5321 и 5322). В качестве разделительной в этих устройствах используется кремнийорганическая жидкость № 2.

Для контроля давления расплавов синтетических смол ЦПКБ казанского завода «Теплоконтроль» разработаны преобразователи давления пластмасс типа ДДП-1 и ПДП-1 [107]. Преобразователи измеряют давление сред вязкостью до  $10^7$  сПз в диапазоне 0—40 МПа (ДДП-1) и до  $5 \cdot 10^5$  сПз в диапазоне 0—16 МПа (ПДП-1) с точностью  $\pm 2,5\%$ . Конструкция преобразователей

обеспечивает выдачу пневматического унифицированного сигнала 0,02—0,1 МПа (0,2—1 кгс/см<sup>2</sup>), пропорционального измеряемому давлению.

**Контроль уровня.** На заводах, производящих поликонденсационные синтетические смолы, применяют различные типы выпускаемых промышленностью уровнемеров (пьезометрические, буйковые, поплавковые, электронные, радиоактивные) и сигнализаторов уровня, принцип действия которых достаточно широко описан в литературе [108, 109].

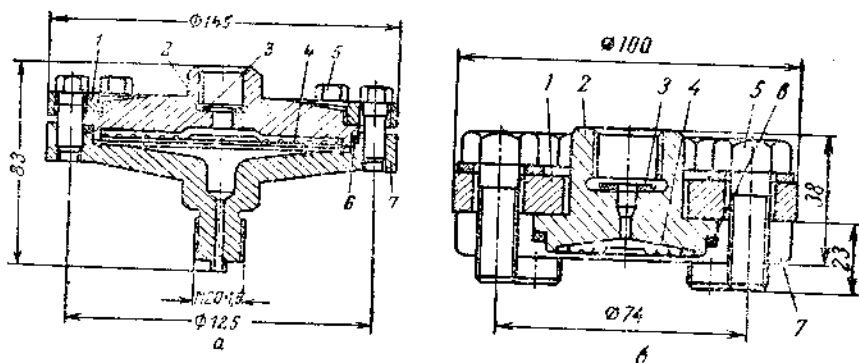


Рис. II-63. Мембранный разделитель РМ:

а — модель 5319; б — модель 5322; 1 — верхний фланец; 2 — корпус; 3 — прокладка; 4 — мембрана; 5 — болт; 6 — прокладка; 7 — нижний фланец.

При измерении уровня с помощью приборов, чувствительный элемент которых находится в постоянном контакте с измеряемой средой, необходимо учитывать не только ее возможное агрессивное действие, но и склонность большинства продуктов реакций к налипанию.

Типы и основные технические характеристики наиболее распространенных уровнемеров и сигнализаторов уровня приведены в табл. II-10.

**Измерение расхода.** Диапазон измерения расходов в производствах синтетических смол охватывает значения от сотен миллилитров (дозировка катализаторов) до нескольких десятков кубометров в час. Таким широким диапазоном измерения и определяется многообразие типов приборов, применяемых для контроля расхода (переменного и постоянного перепада давления, переменного уровня, электромагнитных).

Наибольшее распространение получили расходомеры переменного перепада давления. Такие расходомеры при использовании стандартных сужающих устройств (диафрагма, сопло и труба Вентури) не требуют индивидуальной градуировки, состоят из унифицированных и взаимозаменяемых элементов [110]. К недостаткам расходомеров переменного перепада следует отнести невозможность измерения малых расходов жидкостей, а также отсут-

Таблица 11-10. Основные технические характеристики  
уровнемеров и сигнализаторов уровня

Тип	Пределы измерения, м	Принцип действия	Примечание
<b>Уровнемеры</b>			
УДУ-5м, УДУ-5п	0—12	Поплавковый	
УБ-ЭВ4	0—6	Буйковый	Материал буйка Ст.20
УБ-11	0,4—10	»	Материал буйка сталь
УБ-12	0,4—0,8	»	1X18H10T
УБ-13	0,4—1,0	»	Материал буйка сталь 0X17H16M3ДТ
УР-8	2—10	Радиоактивный	
УДАР-5	0,4—15	»	
ЭТВУ	1—120	Тензометрический	Допустимое давление
ЭИУ-2	0,01—10	Электронный	2,5 МПа (25 кгс/см <sup>2</sup> )
ДУЕ-1	0,1—2	»	Для электропроводящих сред
ДУЕ-2	0,1—2	»	Для диэлектриков
КИФ	10	»	
РАУС-1	0—0,5	Пневматический	На давлении до 32
РУП 26-32	0—0,6	»	МПа (320 кгс/см <sup>2</sup> )
УВД 600/320	0—0,6	»	То же
<b>Сигнализаторы</b>			
МЭСУ 11	±0,015	Электронный	
С-57-1, С-57-2	0,25—5	»	
СНР-106	—	Электрический	
ЭРСУ-2	0,1—2	»	Для электропроводящих сред
КСФ-1	±0,005	Электронный	Для диэлектриков
КСФ-2	±0,010	»	»
КСФ-3	±0,015	»	»
ПРУ-4, ПУ-5	±0,035	Поплавковый	
ГР-6, ГР-7, ГР-8	в зависимости от свойств среды	Радиоактивный	Во взрывозащищенном исполнении выпускаются приборы ГР-6с, ГР-7с, ГР-8с
РТР-1	То же	»	
7В-1	—	Электрический	Для электропроводящих сред

стве линейной зависимости между перепадом давления и расходом [111].

Расходомеры постоянного перепада (ротаметры) обладают высокой чувствительностью, что позволяет применять их для измерения весьма малых расходов, линейной зависимостью между измеряемым расходом и ходом поплавка, значительным диапазоном измерения, хорошими динамическими характеристиками. Основным недостатком ротаметров является необходимость индивиду-

альной градуировки при измерении конкретной среды, а также отсутствие надежных методов расчетной градуировки, что делает практически невозможным пересчет шкал, полученных в результате градуировки, например, на воде.

В последнее время широкое распространение получили электромагнитные расходомеры [112], которые могут быть использованы для измерения расхода электропроводящих жидкостей (электропроводностью не менее  $10^{-3}$ — $10^{-5}$  См/м). На показания электромагнитных расходомеров, в отличие от расходомеров переменного и постоянного перепада, не влияют твердые включения, а также изменение таких свойств среды, как температура, вязкость, плотность. Конструкция датчиков этих приборов такова, что при монтаже профиль трубопровода не меняется, поэтому у них практически отсутствует дополнительное гидравлическое сопротивление. Это обстоятельство позволяет использовать электромагнитные расходомеры для контроля расхода вязких и кристаллизующихся жидкостей.

Весьма перспективны для контроля процессов производства поликонденсационных синтетических смол тепловые расходомеры [113]. Принцип их действия основан на связи между расходом контролируемого потока и тепловым состоянием приемного преобразователя, содержащего источник тепла [114].

На рис. II-64 приведена схема теплового расходомера с наружным нагревателем  $R_n$  и двумя термометрами  $t_1$  и  $t_2$ .

Одним из видов тепловых расходомеров являются калориметрические расходомеры, в которых используется вспомогательный теплоноситель [115], например жидкость при температуре, отличающейся от температуры контролируемого потока. В этом случае датчик калориметрического расходомера может быть выполнен в виде теплообменника (рис. II-65), уравнение теплового баланса которого будет иметь вид [116]:

$$G_n = W_n \Delta t_n / c_n \Delta t_n \quad (II.66)$$

где  $G_n$  — расход потока, кг/с;  $c_n$  — удельная теплоемкость потока, Дж/(кг·град);  $W_n$  — водяной эквивалент теплоносителя, Дж/(с·град);  $\Delta t_n$  — разность температур потока, град;  $\Delta t_n$  — разность температур теплоносителя, град.

Если обеспечить стабилизацию водяного эквивалента теплоносителя (или вводить коррекцию при его изменении), то при постоянной теплоемкости потока в уравнении (II.66) получим:

$$G_n = A \Delta t_n / \Delta t_n \quad (II.67)$$

где  $A = W_n / c_n = \text{const}$ .

Из уравнения (II.67) видно, что при принятых ограничениях расход потока пропорционален отношению разностей температур теплоносителя и потока.

Опытные образцы калориметрических расходомеров позволяют получить линейную шкалу при наиболее простом схемном и аппаратурном оформлении [115, с. 35].



Отличительными свойствами расходомеров с вспомогательным теплоносителем, на основании которых можно сделать вывод о применимости их для производства пластических масс, являются:

1. Возможность получения градуировочной характеристики расходомера расчетным путем; для этого достаточно измерять отношение разностей температур теплоносителя и потока.

2. Зависимость показаний расходомера только от расхода и изменения теплоемкости потока. Нестабильность всех остальных

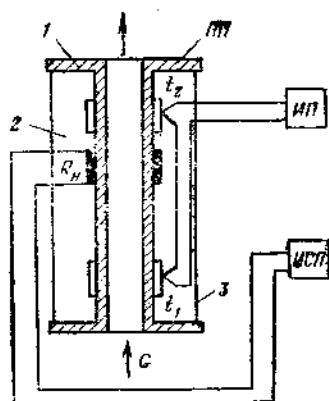


Рис. II-64. Тепловой расходомер:

ПП — первичный преобразователь; ИСП — источник стабилизированного напряжения нагревателя;  $R_n$  — нагреватель; ИП — измерительный прибор;  $t_1$  и  $t_2$  — термодатчики; 1 — корпус; 2 — изоляция; 3 — кожух.

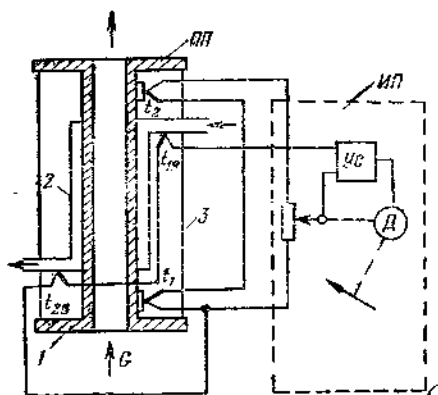


Рис. II-65. Колориметрический расходомер:

ПП — первичный преобразователь; ИП — измерительный прибор; Ус — усилитель; Д — реверсивный двигатель;  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_{1в}$ ,  $t_{2в}$  — термодатчики; 1 — корпус; 2 — теплообменник; 3 — кожух.

параметров (температура, вязкость, плотность и т. д.), а также условий теплообмена (зарастание стенок, появление газовой фазы в жидкости и т. д.) приводит к изменению количества тепла, участвующего в теплообмене между потоками. Показано [115, с. 74], что при этом изменение разностей температур потоков, появляющееся в результате этого, не нарушает их отношения, поскольку оба потока связаны между собой через уравнение теплового баланса.

Опытные образцы колориметрических расходомеров с вспомогательными потоками успешно эксплуатируются при измерении расхода многофазных, сильноагрессивных, кристаллизующихся и загрязненных жидкостей [115—117]. Погрешность измерения тепловых расходомеров не превышает  $\pm 1-3\%$ .

При выборе конкретного типа расходомера необходимо руководствоваться метрологическими возможностями прибора и реальными свойствами измеряемой среды. В табл. II-11 приведены основные эксплуатационные характеристики серийных расходомеров жидкостей.

Таблица II-11. Основные эксплуатационные характеристики автоматических расходомеров жидкостей

Принцип измерения	Переменного перепада	Постоянного перепада	Индукционный	Тахометрический	Калориметрический
Типы приборов	Дифманометр в комплекте с сужающим устройством (ДМПС, ДП, ДКОФМ, ДМПИ)	РПФ, РПО, РЭВ	ИР	Автоматические (ШЖУА, ШХАО, УИЖХ, ШЖО)	Промышленностью не выпускается. Опытные образцы разработаны ЛТИ им. Ленсовета.
Пределы измерения	От 0,063 до 2500 кгс/м <sup>2</sup>	100—25000 л/ч	0,5 л/ч—400 м <sup>3</sup> /ч	0,5—36 м <sup>3</sup> /ч	Не ограничены
Точность измерения, %	1,5—4	2,5	2,5	1,5	2,5
Пределные параметры среды	500	100	120	100	Ограничивается стойкостью материала датчика
температура, °С	32,0	2,5	4,0	6,4	40,0
давление, МПа					
Возможность эксплуатации при					
застоянии	Невозможно	Невозможно	Невозможно	Невозможно	Возможно
абразивном износе	Возможно	»	»	»	»
попадании твердых частиц	Невозможно	»	Возможно	»	»
попадании газа	»	»	Невозможно	»	»
агрессивности среды	Возможно	Возможно	Возможно	»	»
Контакт чувствительных элементов со средой	Есть	Есть	Есть	Есть	Нет

## ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ КАК ОБЪЕКТЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ

Одним из путей повышения производительности труда и улучшения качества выпускаемой продукции в производстве поликонденсационных синтетических смол является применение вычислительной техники при проектировании, управлении и прогнозировании технологических процессов. Поэтому важнейшим этапом исследования процессов производства смол в последнее время стало построение математических моделей процессов.

Математические модели процессов позволяют решать такие задачи, как изучение технологического процесса, выявление взаимосвязи параметров; прогнозирование хода процесса и разработка рекомендаций воздействия на его ход; определение режимов работы оборудования; построение систем автоматического регулирования отдельными стадиями и всем процессом; построение систем оптимального управления процессом; оптимизация работы действующего технологического оборудования; оптимальное проектирование при создании новых технологических процессов; создание автоматизированных систем управления технологическими процессами (АСУТП).

Построение математической модели включает следующие этапы: 1 — формализация изучаемого процесса, сбор и исследование информации, выбор определяющих параметров и каналов управления; 2 — построение и исследование математической модели; 3 — проверка адекватности полученной модели реальному процессу.

При построении математических моделей с помощью экспериментально-статистических методов часто для систематизации параметров процесса его представляют в виде так называемого «черного ящика». В этом случае весь комплекс параметров, который в той или иной степени определяет ход технологического процесса и может быть использован при построении математической модели, обычно подразделяют на:

- $X_1, \dots, X_n$  — входные (управляющие) параметры;
- $Y_1, \dots, Y_n$  — выходные (управляемые) параметры;
- $Z_1, \dots, Z_n$  — контролируемые возмущения;
- $f_1, \dots, f_n$  — неконтролируемые возмущения;
- $X_{m1}, \dots, X_{mn}$  — промежуточные параметры.

## 1. ВЫБОР ОСНОВНЫХ КАНАЛОВ УПРАВЛЕНИЯ

Процессы производства поликонденсационных синтетических смол являются сложными физико-химическими процессами и с точки зрения автоматического управления представляют собой многоемкостные объекты регулирования, т. е. объекты с большим числом входных и выходных параметров.

Входные параметры ( $X_i$ ) характеризуют качество, количество и соотношение исходных компонентов, их температуру и давление. Все входные параметры должны непрерывно или периодически контролироваться. Часть параметров может быть использована в качестве управляющих воздействий.

Выходные параметры ( $Y_i$ ) характеризуют в основном качество образующегося продукта, его физическое и химическое состояние и являются в большинстве управляемыми параметрами. Следует отметить, что в силу специфики процессов производства поликонденсационных пластических масс (инерционность и многостадийность) выходные параметры одной стадии часто являются входными для другой. Кроме того, довольно часто как среди входных, так и среди выходных параметров встречаются так называемые комплексные параметры, характеризующие сразу группу каких-либо показателей.

Одним из наиболее сложных вопросов при изучении процессов как объектов автоматического управления является выявление определяющих параметров (как входных, так и выходных). Выбор их обычно производится путем детального изучения физико-химического механизма процесса, его технологии, применения различных экспериментальных методов исследования. Однако такой объективной информации часто бывает недостаточно. В то же время у научных и производственных коллективов и отдельных специалистов имеется богатый практический опыт в данной области. Поэтому при комплексном изучении определяющих параметров процессов целесообразно использовать субъективные данные о процессе, которые могут представить технологи, исследователи и операторы, в достаточной степени изучившие данный процесс. Обработка и оценка достоверности полученной таким образом информации позволит решить вопрос о возможности использования тех или иных параметров в системах автоматического управления. Кроме того, применение этих методов исследования позволит значительно уменьшить общий объем исследования и более обоснованно выбрать возможные каналы управления.

При использовании такого метода исследования объекта значительно облегчается не только принятие решений, но и обсуждение результатов уже проведенных исследований. Часто специалиста упрекают в том, что он не использовал при выборе определяющих параметров тот или иной фактор, который играет важную роль при проведении процесса. В нашем случае появляется возможность привлекать коллективное мнение различных групп исследователей, проектантов и производственников.

## Элементы теории ранговой корреляции

Некоторые авторы с целью формализации априорной информации при выборе определяющих параметров и возможных каналов регулирования рассматривают схемы формализации, основанные на мнении одного специалиста [118]. По этой схеме выбор определяющих факторов производится визуально, после построения матрицы субъективных коэффициентов корреляции. Как показывает опыт, такая схема не позволяет объективно оценить информацию о процессе. Поэтому для выявления определяющих параметров процесса целесообразно применить метод ранговой корреляции, разработанный М. Кендалом [119].

Этот метод позволяет расположить выбранные параметры по степени их влияния на заранее определенный качественный или количественный признак. Для этого собирается и обрабатывается информация, полученная от специалистов, работающих в данной области. Степень согласованности мнений специалистов определяется по величине коэффициента конкордации  $W$ . Кендалом была разработана методика определения надежности коэффициента  $W$ , которая позволяет судить об объективности полученной ранжировки.

Рассмотрим некоторые общие вопросы теории ранговой корреляции. Если  $n$  объектов совокупности  $N$  пронумерованы в соответствии с возрастанием или убыванием какого-либо признака  $X$ , то считают, что объекты ранжированы по признаку  $X$  (признак  $X$  количественно неизмерим). Ранг  $x_i$  указывает то место, которое занимает  $i$ -й объект среди других  $n$  объектов, расположенных в соответствии с признаком  $X$  ( $i=1, 2, \dots$ ). Статистикой связи для ранжированных объектов служит коэффициент ранговой корреляции  $\Gamma$  [120, с. 4], который оценивает связь между качественными признаками объектов, не поддающимися точной количественной оценке.

В зависимости от полученных значений коэффициента  $\Gamma$  можно сделать следующие выводы:

$\Gamma = 0$  — признаки  $X$  и  $Y$  для объектов независимы;

$\Gamma = +1$  — ранжирование объектов по признаку  $X$  полностью совпадает с ранжированием этих объектов по признаку  $Y$ ;

$\Gamma = -1$  — ранжирование объектов по признакам  $X$  и  $Y$  полностью противоположно.

Различают коэффициент ранговой корреляции по Кендалу ( $\tau$ ) и по Спирмену ( $\rho$ ):

$$\tau = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} b_{ij}}{1/2 \cdot n \cdot (n-1)} = \frac{S}{1/2 \cdot n \cdot (n-1)} \quad (\text{III.1})$$

$$\rho = 1 - \frac{6S(d^2)}{n(n^2-1)} \quad \text{где } S(d^2) = \sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2. \quad (\text{III.2})$$

Оценка значимости коэффициента ранговой корреляции состоит в том, чтобы, зная коэффициент связи между признаками  $X$  и  $Y$  для выборки из  $n$  объектов, сделать заключение о наличии такой связи между признаками  $X$  и  $Y$  для генеральной совокупности, к которой относятся  $n$  ранжируемых объектов. Оценка значимости производится по исследованию распределения частот  $f$  появления значения  $\tau$  или  $\rho$ .

Следует отметить, что в практике чаще применяют коэффициент ранговой корреляции по Спирмену  $\rho$ . Это обусловлено прежде всего тем, что коэффициент  $\rho$  имеет при одинаковом уровне значимости несколько большую мощность, чем коэффициент  $\tau$ . (За мощность критериев принимают вероятность отбрасывания гипотезы независимости, тогда признаки действительно являются зависимыми.) Кроме того, определение коэффициента  $\tau$  требует большей вычислительной работы, чем определение  $\rho$ . В последующем изложении будем применять коэффициент ранговой корреляции по Спирмену ( $\rho$ ).

Одним из наиболее интересных практических применений ранговой корреляции является вопрос о рассмотрении корреляционной связи нескольких ранжированных рядов. Это соответствует случаю, когда  $m$  исследователей ранжируют  $n$  объектов в соответствии с присущим им в разной степени качеством  $X$ . При этом коэффициент ранговой корреляции (в данном случае коэффициент конкордации  $W$ ) определяется следующим образом:

$$W = \frac{S(d^2)}{S_m(d^2)} = \frac{12S(d^2)}{m^2(n^2 - n)} \quad (\text{III.3})$$

$$S(d^2) = \sum_{i=1}^n \left\{ \sum_{j=1}^m (x_{ji}) - 1/2 \cdot m(n+1) \right\}^2 \quad (\text{III.4})$$

где  $m$  — число ранжирующих исследователей;  $n$  — число ранжируемых факторов.

Если исследователи приписывают двум или нескольким факторам один и тот же ранг, т. е. ранжировки содержат совпавшие ранги, то

$$W = \frac{S(d^2)}{1/12 \cdot m^2(n^2 - n) - m \sum_{j=1}^m T_j} \quad (\text{III.5})$$

$$T_j = 1/12 \sum_{t_j} (t_j^3 - t_j) \quad (\text{III.6})$$

где  $t_j$  — число повторений каждого ранга в  $j$ -том ряду.

Коэффициент конкордации  $W$  определяет степень согласия мнений ранжирующих специалистов: если  $W=0$ , то связи между

мнениями специалистов нет; если  $W = 1$ , то мнения всех специалистов совпали.

Значимость коэффициента конкордации оценивается по распределению частот  $W$  для  $(n!)^m$  возможных сочетаний ранжировок объектов в предположении, что между исследователями не существует согласия. Распределение частот  $W$  приводится в соответствующих таблицах [120, с. 21].

При  $n > 7$  используют критерий  $\chi^2$ . Для этого определяют число степеней свободы  $\nu = n - 1$  и величину

$$\chi_{\text{расч}}^2 = \frac{S(d^2)}{\frac{1}{12} mn(n+1) - \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^m T_i} \quad (III.7)$$

Затем  $\chi_{\text{расч}}^2$  сравнивают с  $\chi_{\text{табл}}^2$ , выбранной для соответствующего уровня значимости (обычно 5%) [120, с. 7].

Интересным при вычислении коэффициента конкордации бывает случай, когда представляется возможным ранжирование самих исследователей по их компетентности в интересующей области. Имея сравнительную характеристику (ранжировку) исследователей, при обработке их мнений можно ввести вес каждого исследователя в суммарную ранжировку исследуемых объектов. С учетом весов исследователей выражение для коэффициента конкордации  $W$  примет вид

$$W = \frac{S(d^2)}{\left[ \frac{1}{12} m^2 (n^3 - n) - m \sum_{i=1}^m T_i \right] \sum_{j=1}^m \beta_j / m} \quad (III.8)$$

где  $\beta_j$  — вес  $j$ -го исследователя.

### **Выявление определяющих параметров в некоторых процессах производства поликонденсационных смол**

**Стадия конденсации в непрерывном процессе производства феноло-формальдегидных смол.** Основной стадией большинства технологических процессов получения поликонденсационных синтетических смол является стадия конденсации, в ходе которой происходят основные химические превращения, характеризующие свойства и качество получаемого продукта.

Стадия конденсации большинства непрерывных технологических процессов чаще всего аппаратно оформляется в виде каскада реакторов идеального смешения. Поэтому представляется целесообразным в первую очередь рассмотреть выявление определяющих параметров на этой стадии как наиболее типичной для различных процессов производства синтетических смол.

Стадия конденсации в непрерывном процессе производства феноло-формальдегидных смол протекает в четырехсекционной реак-

ционной колонне — разновидности каскада реакторов. Реакционная колонна является сложным многоемкостным объектом регулирования, т. е. объектом со многими входами и выходами. Введем следующие условные обозначения (рис. III-1):

$X_i$  — входные переменные;

$X_1 = C_{\text{ФФ}}$  — соотношение фенола и формальдегида в смеси, определяется числом массовых частей формальдегида, приходящихся на 100 массовых частей фенола;

$X_2 = C_{\text{K}}^{\text{I}}, X_3 = C_{\text{K}}^{\text{II}}, X_4 = C_{\text{K}}^{\text{III}}, X_5 = C_{\text{K}}^{\text{IV}}$  — концентрация катализатора в смеси, подаваемой соответственно в I, II, III и IV секции реакционной колонны; определяется отношением (в %) количества ка-

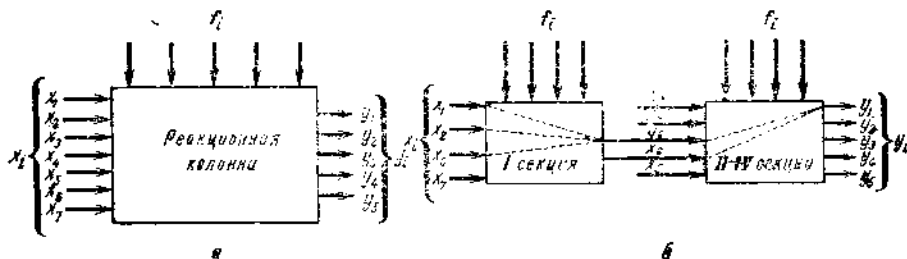


Рис. III-1. Структурная схема реакционной колонны.

тализатора, подаваемого в данную секцию, к общей подаче смеси в колонну;

$X_6 = Q$  — скорость протекания реакционной смеси, отнесенная к объему одной секции, 1/ч;

$X_7 = t$  — температура смеси в реакционной колонне (поскольку реакция проводится при температуре кипения, то с некоторым приближением можно считать, что  $X_7$  постоянна).

Колебания входных параметров  $X_1 - X_6$  могут быть легко стабилизированы, однако вследствие ряда технологических причин их можно рассматривать во времени как случайные процессы с постоянным математическим ожиданием.

$Y_i$  — выходные переменные (управляемые параметры), характеризующие качество образующейся смолы;

$Y_1 = \mu$  — вязкость смолы, Па·с (сП);

$Y_2 = \rho$  — плотность смолы, г/см<sup>3</sup>;

$Y_3 = M$  — молекулярная масса смолы;

$Y_4 = C_{\text{Фс}}$  — концентрация свободного фенола в смоле, %;

$Y_5 = C_{\text{Фв}}$  — концентрация свободного фенола в надсмольной воде, %;

$f_i$  — неконтролируемые возмущающие воздействия (например, изменение температуры кипения смеси, изменение коэффициента теплопередачи вследствие зарастания стенок колонны и др.).

Реакция колонны на управляющие воздействия характеризуется большим чистым (1—2 ч) и емкостным (1—1,5 ч) запаздыва-



нием. Выше указывалось, что изменение качества смолы на выходе IV секции колонны однозначно характеризуется изменением качества на выходе I секции. С другой стороны, известно [29], что ход стадии конденсации после I секции реакционной колонны может контролироваться новым комплексным параметром — реакционной способностью смеси  $R=Y_6$ . При этом запаздывание по каналу  $X_1-R$  будет меньше в 3—4 раза.

Резюмируя сказанное, можно представить структурную схему реакционной колонны в виде двух последовательно соединенных звеньев (рис. III-1, б). При этом выходной параметр  $Y_6$  первого звена (I секция) является одним из входных параметров второго звена (II, III и IV секции).

Для сбора мнений специалистов, занимающихся разработкой и освоением непрерывного процесса производства феноло-формальдегидных смол, составлялись две анкеты — по регулирующим, входным параметрам и по качественным, выходным параметрам. В ранжировке указанных параметров принимали участие 16 высококвалифицированных специалистов [121].

С целью получения более обширной и объективной информации анкеты были разосланы представителям различных организаций, занимающихся исследованием, проектированием и эксплуатацией непрерывного процесса производства феноло-формальдегидных смол. Всего на анкеты ответили 16 специалистов.

Специалистам было предложено проранжировать входные параметры в порядке убывания их регулирующего воздействия, а выходные параметры — в порядке убывания их значения, характеризующего глубину конденсации. В столбце «Ранг» анкет нужно было проставить цифры, соответствующие месту, отведенному специалистом данному параметру в ранжировочном ряду. В случае, если специалист затруднялся отдать предпочтение одному из двух или нескольких параметров, им присваивалось одно и то же значение, которое затем преобразовывалось при вычислении.

Результаты опроса специалистов представлены в виде матриц в табл. III-1 и III-2.

Для учета компетентности опрашиваемых специалистов была проведена ранжировка самих специалистов. Для этого специалисты 2, 5, 6 и 9 проранжировали всех остальных специалистов. При этой ранжировке учитывались квалификация, стаж и опыт работы на непрерывном производстве феноло-формальдегидных смол. Полученная при этом сравнительная характеристика специалистов позволила ввести вес ( $\beta$ ) каждого специалиста в ранжировку исследуемого объекта.

Результаты ранжировки специалистов по их компетентности представлены в табл. III-3.

Для получения нормальной ранжировки матрица рангов специалистов была преобразована таким образом, чтобы сумма рангов каждой строки равнялась  $n(n+1)/2$ . Для этого ранжируемым специалистам, имеющим одинаковые ранги, приписывались ранги,

### Анкета по входным, регулирующим параметрам

№№ пп.	Параметр	Условн. обозн.	Операционное определение	Ранг
1	Расход смеси в реакционную колонну	$X_1$	Определяет время пребывания смеси в реакционной колонне и общую производительность. Легко автоматически контролируется и регулируется. Изменение расхода смеси вызывает изменение производительности	
2	Количество катализатора, подаваемого в первую секцию реакционной колонны	$X_2$	Определяет скорость реакции в колонне. Автоматически дозируется, непрерывно автоматически контролируется. Возможно дистанционное изменение количества подаваемого катализатора. Изменение количества катализатора не изменяет производительности	
3	То же, во вторую секцию	$X_3$	»	
4	То же, в третью секцию	$X_4$		
5	То же, в четвертую секцию	$X_5$	»	
6	Соотношение фенола и формальдегида	$X_6$	Определяет ход реакции. Задается при отладке режима. Дистанционное автоматическое изменение соотношения затруднительно	

### Анкета по выходным, регулируемым качественным параметрам

№№ пп.	Параметр	Условн. обозн.	Операционное определение	Ранг
1	Вязкость жидкой смолы	$Y_1$	Определяет глубину конденсации, измеряется после IV секции реакционной колонны. Возможно измерение вязкости ультразвуковым или ротационным вискозиметром	
2	Молекулярная масса	$Y_2$	Наиболее полно определяет глубину конденсации. Автоматический метод контроля отсутствует.	
3	Плотность жидкой смолы	$Y_3$	Определяет глубину конденсации. Измеряется после разделения смолы и воды (после флорентийского сосуда). Возможно изменение непосредственно во флорентийском сосуде	
4	Концентрация свободного фенола в смоле	$Y_4$	Измерение следует проводить после разделения смолы и воды. Автоматический контроль проводится косвенно после замера концентрации фенола в фенольной воде	
5	Концентрация фенола в надсмольной воде	$Y_5$	То же	

Таблица III-1. Матрица рангов входных параметров

Специалисты	Параметры					
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>
1	1	2	4	4	4	3
2	2	3	4	4	3	1
3	2	2	3	4	5	1
4	3	1	2	2	2	4
5	1	5	4	3	2	6
6	3	1	4	5	6	2
7	3	2	4	5	6	1
8	6	1	2	3	4	5
9	1	4	4	2	3	5
10	2	3	4	5	6	1
11	3	2	4	5	6	1
12	2	3	4	5	6	1
13	2	2	3	4	5	1
14	4	2	3	3	1	5
15	3	1	4	5	6	2
16	2	1	1	1	1	3

Таблица III-2. Матрица рангов выходных параметров

специалисты	Параметры				
	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>
1	1	4	5	2	3
2	1	4	1	2	3
3	1	2	3	2	4
4	2	5	3	1	4
5	2	1	3	4	4
6	1	5	2	3	4
7	1	1	1	1	1
8	1	2	3	4	5
9	1	4	2	4	3
10	1	5	4	3	2
11	1	5	2	3	4
12	1	5	2	4	3
13	1	5	2	4	3
14	1	4	2	3	5
15	2	3	1	4	4
16	1	2	2	2	2

равные среднему арифметическому значению мест, которые они поделили между собой (табл. III-4).

В столбце  $\Sigma t$  приведено число повторений каждого ранга в каждой строке.

Средняя сумма рангов

$$a_{\text{ср}} = t(n+1)/2 = 34$$

где  $t$  — число ранжирующих специалистов;  $n$  — число ранжируемых специалистов.

Таблица III-3. Матрица рангов специалистов

Ранжирующие специалисты	Ранжируемые специалисты															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
2	14	12	14	15	1	2	4	13	3	5	7	6	9	10	8	11
5	14	9	15	13	2	5	7	16	3	1	10	6	8	12	4	11
6	16	9	15	14	3	5	7	13	2	1	10	8	6	11	4	12
9	9	7	9	11	1	6	7	12	2	4	9	7	5	10	3	8

Таблица III-4. Преобразованная матрица рангов специалистов

Ранжирующие специалисты	Ранжируемые специалисты																Σr
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
2	14,5	12	14,5	16	1	2	4	13	3	5	7	6	9	10	8	11	2
5	14	9	15	13	2	5	7	16	3	1	10	6	8	12	4	11	0
6	16	9	15	14	3	5	7	13	2	1	10	8	6	11	4	12	0
9	12	8	12	15	1	6	8	16	2	4	12	8	5	14	3	10	3+3
$\sum_{j=1}^4 a_{ij}$	56,5	38	56,5	58	7	18	26	58	10	11	39	28	28	47	19	44	—
$d = \sum_{j=1}^4 a_{ij} - a_{cp}$	22,5	4	22,5	24	-27	-16	-8	24	-24	-23	5	-6	-6	13	-15	10	—
$d^2$	506	16	506	576	729	256	64	576	576	529	25	36	36	169	225	100	4925

В строке  $\sum_{j=1}^4 a_{ij}$  приведена сумма рангов, а в строке  $d = \sum_{j=1}^4 a_{ij} - a_{cp}$  — разность между суммой рангов и средней суммой рангов  $a_{cp}$ .

После этого определяли  $S(d^2) = 4925$  и рассчитывали коэффициент конкордации для случая с совпавшими рангами:

$$T_2 = 1/12 \cdot (2^8 - 2) = 1/2;$$

$$T_3 = 0; T_6 = 0; T_9 = 1/12 \cdot 2 \cdot (3^2 - 3) = 4$$

$$W = \frac{4925}{1/12 \cdot 4^2 (16^2 - 1) 16 - 4 (1/2 + 4)} = 0,910$$

Оценим значимость коэффициента конкордации по критерию  $\chi^2$ :

$$\chi^2_{расч} = m(n-1)W = 4 \cdot 15 \cdot 0,910 = 54,6$$

Для 1%-ного уровня значимости при  $\nu = n - 1 = 15$  степенях свободы величина  $\chi^2_{табл} = 30,578$ , т. е.

$$\chi^2_{табл} < \chi^2_{расч}$$

Таким образом, с вероятностью 99% можно утверждать, что существует согласованность ранжирующих специалистов относительно компетентности ранжируемых специалистов.

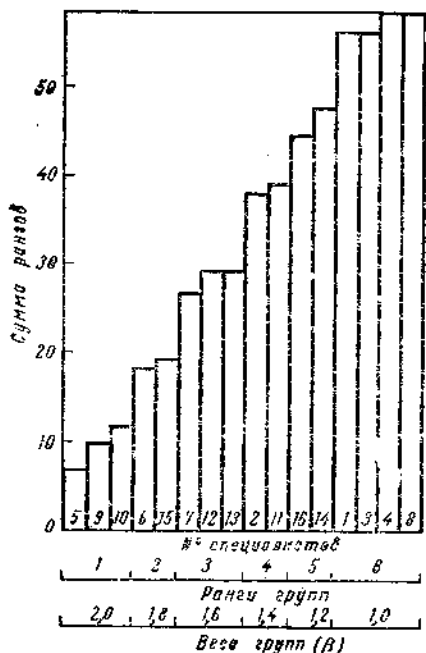


Рис. III-2. Гистограммы ранжировки специалистов.

На рис. III-2 приведена гистограмма ранжировки специалистов. Специалисты, имеющие равные или близкие суммы рангов, объединены в группы, и каждой группе приписывается вес  $\beta$  в зависимости от ее места в ранжировочном ряду. Вес  $\beta$  определяется пропорционально рангу группы специалистов, при этом  $\beta$  считается максимальным и равным двум для самых опытных специалистов и минимальным и равным единице для наименее опытных.

Получив ранжировку специалистов, преобразуем матрицы рангов входных и выходных параметров аналогично тому, как это делалось в табл. III-4 (см. табл. III-5 и III-6).

Сумма рангов каждого параметра  $\sum_{j=1}^{16} \beta_j$  определяется с уче-

том веса специалистов. Средняя сумма рангов в этом случае определяется по выражению  $a_{ср} \frac{n+1}{2} \sum_{i=1}^m \beta_i$ . При отсутствии ранжировки

специалистов  $\sum_{i=1}^m \beta_i = m$ , и выражение для средней суммы принимает

$$\text{вид } a_{ср} = m(n+1)/2.$$

Рассчитанная таким образом средняя сумма рангов для входных параметров равна 82,6, а для выходных 70,8. Коэффициент конкордации при ранжировке с учетом веса специалистов рассчитывается по выражению (III.8).

Для входных и выходных параметров  $T_j$  равно соответственно 12 и 14,5.

Таблица III-5. Преобразованная матрица рангов для входных параметров

Специалисты	Параметры						Ранг опенна-листа	Вес специа-листа β	Σf
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
1	1	2	5	5	5	3	6	1,0	3
2	2	3,5	5,5	5,5	3,5	1	4	1,4	2+2
3	2,5	2,5	4	5	6	1	6	1,0	2
4	5	1	3	3	3	6	6	1,0	3
5	1	5	4	3	2	6	1	2,0	0
6	3	1	4	5	6	2	2	1,8	0
7	3	1	4	5	6	2	6	1,0	0
8	3	1	4	5	6	2	6	1,0	0
9	1	4,5	4,5	2	3	6	1	2,0	2
10	2	3	4	5	6	1	1	2,0	0
11	3	2	4	5	6	1	4	1,4	0
12	2	3	4	5	6	1	3	1,6	0
13	2,5	2,5	4	5	6	1	3	1,6	2
14	5	2	3,5	3,5	1	6	5	1,2	2
15	3	1	4	5	6	2	2	1,8	0
16	5	2,5	2,5	2,5	2,5	6	5	1,2	4
$\sum_{i=1}^{16} a_{ij}\beta$	61,3	60,2	95,1	101,9	109,9	67,2	—	—	—
d	-21,3	-22,6	+12,5	+19,3	+27,3	-15,4	—	—	—
d <sup>2</sup>	453,7	510,8	156,3	372,5	745,3	237,2	—	—	—

$$T_j \text{ вх} = 12; S(d^2) = 2475,8.$$

По данным табл. III-5 и III-6 определяем коэффициенты конкордации для входных и выходных параметров:

$$W_{\text{вх}} = \frac{2475,8}{[1/12 \cdot 256 (36 - 1) 6 - 16 \cdot 12] (23,6/16)^2} = 0,27$$

$$W_{\text{вых}} = \frac{2421,6}{[1/12 \cdot 256 (25 - 1) 5 - 16 \cdot 14,5] (23,6/16)^2} = 0,50$$

Оценка значимости по критерию  $\chi^2$  дает:

для входных параметров

$$\chi^2 = m(n_{\text{вх}} - 1) W_{\text{вх}} = 18 \cdot 5 \cdot 0,27 = 21,6$$

$\chi^2_{\text{табл}}$  для  $\nu = n - 1 = 5$  степеней свободы равна 15,086 для 1%-ного уровня значимости, т. е.

$$\chi^2_{\text{табл}} < \chi^2_{\text{вх}}$$

для выходных параметров

$$\chi^2_{\text{вых}} = 18 \cdot 4 \cdot 0,5 = 36;$$

$\chi^2_{\text{табл}}$  для  $\nu = 4$  степеней свободы равна 13,277 для 1%-ного уровня значимости, т. е.

$$\chi^2_{\text{табл}} < \chi^2_{\text{вых}}$$

Оба коэффициента конкордации значимы.

Таблица III-6. Преобразованная матрица рангов для выходных параметров

Специальности	Параметры					Ранг специалиста	Вес специалиста $\beta$	$\Sigma I$
	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$			
1	1	4	5	2	3	6	1,0	0
2	1,5	5	1,5	3	4	4	1,4	2
3	1	2,5	4	2,5	5	6	1,0	2
4	2	5	3	1	4	6	1,0	0
5	2	1	3	4,5	4,5	1	2,0	2
6	1	5	2	3	4	2	1,8	0
7	3	3	3	3	3	3	1,6	5
8	1	2	3	4	5	6	1,0	0
9	1	4,5	2	4,5	3	1	2,0	2
10	1	5	4	3	2	1	2,0	0
11	1	5	2	3	4	4	1,4	0
12	1	5	2	4	3	3	1,6	0
13	1	5	2	4	3	3	1,6	0
14	1	4	2	3	5	5	1,2	0
15	2	3	1	4,5	4,5	2	1,8	2
16	1	3,5	3,5	3,5	3,5	5	1,2	3
$\sum_{j=1}^{16} a_{ij}\beta_i$	32,3	92,7	61,1	80,8	87,1	—	—	—
$d$	-38,5	+21,9	-9,7	+10,0	+16,3	—	—	—
$d^2$	1482,2	479,6	94,1	100,0	265,7	—	—	—

$$\Sigma \beta = 23,6; T_{f \text{ вых}} = 14,5; S(d^2) = 2421,6.$$

Таким образом, вероятность того, что согласованность мнений специалистов в отношении оценки важности параметров процесса конденсации фенола с формальдегидом существует, составляет не менее 99%. Эта согласованность процесса оценивается коэффициентом конкордации для входных параметров  $W_{\text{вх}} = 0,27$ , а для выходных  $W_{\text{вых}} = 0,50$ .

На рис. III-3, а и б приведены гистограммы ранжировок соответственно входных и выходных параметров.

При рассмотрении гистограмм можно сделать следующие выводы.

1. Распределение на обеих гистограммах неравномерное. Это наиболее благоприятная ситуация, так как в этом случае возможно отсевание ряда параметров.

2. Входные параметры разделились на две группы.

В первую группу, наиболее сильно влияющую на ход процесса конденсации, попали  $X_2$ ,  $X_1$  и  $X_6$  (количество катализатора, подаваемого в первую секцию колонны, расход смеси и соотношение фенола и формальдегида).

3. Определяющими среди выходных параметров оказались  $Y_1$  и  $Y_3$  (вязкость и плотность смолы).

Молекулярная масса смолы, которая на первый взгляд является одним из основных параметров при оценке глубины конденсации, оказалась на последнем месте, поскольку измерение молекулярной массы — довольно сложная и трудоемкая операция, выполняемая в лабораторных условиях; автоматический метод контроля этого параметра отсутствует. Поэтому использование молекулярной массы в системе автоматического контроля качества смолы невозможно. Это обстоятельство и было, очевидно, учтено большинством исследователей при ранжировании.

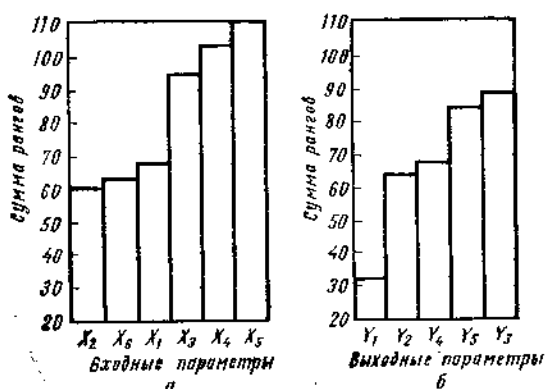


Рис. III-3. Гистограммы ранжировки входных (а) и выходных (б) параметров на стадии концентрации новолачных смол.

**Стадия сушки жидких резольных смол.** При автоматизации завершающей стадии процесса получения жидких резольных фенолоформальдегидных смол — стадии сушки — определяющие параметры также находили с помощью метода ранговой корреляции. Основными качественными параметрами, в той или иной степени характеризующими свойства жидких резольных смол после сушки, являются: содержание свободного фенола, сухой остаток, скорость желатинизации, вязкость, средняя молекулярная масса, коэффициент рефракции, плотность, содержание метилольных групп.

Сбор мнений специалистов осуществлялся путем их опроса с помощью анкеты, которая была разослана в различные организации, занимающиеся промышленным получением, разработкой технологии и исследованием свойств жидких резольных смол. Анкета была направлена на семь заводов, в НИИ и в учебный институт. Всего в ранжировке параметров приняло участие 35 специалистов.

Специалистам было предложено проранжировать указанные в анкете параметры в порядке убывания целесообразности осуществления их автоматического контроля на заключительном этапе сушки с учетом объема информации, поставляемой каждым па-



**Анкета по качественным параметрам жидкой резольной смолы  
на заключительном этапе сушки**

№№ пара-метра	Параметр	Операционное определение	Ранг
1	Содержание свободного фенола	Зависит прежде всего от глубины и характера поликонденсации. Связано также со степенью сушки. Определяют бромометрическим (длительным, сугубо лабораторным) анализом проб смолы. Возможен лабораторный экспресс-анализ (~ 40 мин)	
2	Сухой остаток	Непосредственно характеризует степень сушки. Определяют путем длительного лабораторного анализа проб смолы. Автоматизация контроля затруднительна	
3	Скорость желатинизации	Зависит в основном от содержания метилольных групп, степени и характера поликонденсации, слабее — от содержания летучих. Характеризует скорость начальной стадии отверждения смолы, т. е. в конечном счете ее перерабатываемость. Определяют сугубо лабораторным способом. Автоматический метод контроля отсутствует	
4	Вязкость	Сильно зависит от ММР смолы, ее структуры и содержания в ней летучих. Характеризует пропитывающую способность смолы и ее перерабатываемость. Определяют путем лабораторного анализа периодически отбираемых проб. Возможен непрерывный автоматический контроль в условиях производства	
5	Средняя молекулярная масса	Непосредственно характеризует степень поликонденсации. Прямое определение возможно лишь чрезвычайно длительным многостадийным лабораторным анализом. Автоматический метод контроля отсутствует	
6	Коэффициент рефракции	В основном зависит от содержания летучих, слабее — от ММР смолы. Определяют путем лабораторного анализа периодически отбираемых проб. В отдельных случаях может быть использован для косвенного экспресс-определения (~ 15 мин) сухого остатка. Возможен автоматический непрерывный контроль	
7	Плотность	Слабо зависит от ММ смолы и содержания летучих, главным образом от последнего фактора. Возможен непрерывный автоматический контроль в условиях производства	
8	Содержание метилольных групп	Характеризует реакционную способность смолы и, следовательно, ее перерабатываемость. Определяют длительным многостадийным химическим анализом проб смолы, автоматизация которого практически невозможна	

раметром, и реальной возможности непрерывного измерения его в ходе процесса.

Результаты опроса специалистов представлены в виде матрицы (табл. III-7).

Таблица III-7. Матрица рангов параметров

Специалисты	Параметры							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	3	4	1	2	8	7	5	6
2	2	2	2	1	3	3	4	2
3	5	4	7	1	2	6	8	3
4	3	1	2	1	3	4	3	4
5	1	3	1	1	4	3	3	2
6	7	2	3	1	3	5	4	6
7	7	3	5	1	6	2	4	8
8	3	5	3	1	2	2	4	6
9	8	4	5	1	6	3	2	7
10	7	3	1	1	5	2	4	6
11	8	4	3	1	6	2	5	7
12	3	4	1	2	8	7	6	5
13	2	3	3	1	3	3	3	3
14	2	3	1	1	4	5	6	5
15	2	2	1	1	3	3	3	3
16	4	2	2	1	5	2	6	3
17	4	1	2	1	5	1	6	3
18	2	1	1	2	3	1	3	3
19	1	2	3	1	2	2	3	4
20	2	2	3	1	2	2	3	4
21	2	2	3	1	1	1	2	4
22	3	4	6	2	8	1	5	7
23	3	5	2	1	4	7	6	8
24	5	5	2	1	5	4	3	5
25	2	3	1	1	4	6	6	5
26	1	2	3	1	4	2	4	4
27	3	4	2	1	6	7	8	5
28	5	3	2	1	4	1	6	5
29	2	3	3	1	3	2	3	3
30	2	2	1	1	5	4	3	3
31	2	3	1	1	4	4	3	3
32	1	2	1	3	5	7	6	4
33	4	2	3	1	8	5	7	6
34	1	4	1	1	3	5	6	2
35	2	5	1	1	4	3	4	6

Для получения нормальной ранжировки матрица рангов была преобразована так, что сумма рангов каждой строки (табл. III-8) равнялась  $1/2n(n+1)$ .

Математическая обработка собранного статистического материала проводилась аналогично описанной выше. Было получено: средняя сумма рангов  $a_{ср}=157,5$ ; коэффициент конкордации  $W=0,45$ ; критерий  $\chi^2=110$ .

Для 1%-ного уровня значимости при  $\nu=n-1=7$  степенях свободы  $\chi_{табл}^2=18,475$ , т. е.  $\chi_{табл}^2 < \chi_{расч}^2$ . Поэтому можно утверж-

Таблица III-8. Преобразованная матрица рангов параметров

Специаль- сты	Параметры								Σt	T <sub>j</sub>
	1	2	3	4	5	6	7	8		
1	3	4	1	2	8	7	5	6	0	0
2	3,5	3,5	3,5	1	6,5	6,5	8	3,5	4+2	5,5
3	5	4	7	1	2	6	8	3	0	0
4	5	1,5	3	1,5	5	6,5	5	7,5	2+3+2	3
5	2	6	2	2	8	6	6	4	3+3	4
6	8	2	3,5	1	3,5	6	5	7	2	0,5
7	7	3	5	1	6	2	4	8	0	0
8	4,5	7	4,5	1	2,5	2,5	6	8	2+2	1
9	8	4	5	1	6	3	2	7	0	0
10	8	4	1,5	1,5	6	3	5	7	2	0,5
11	8	4	3	1	6	2	5	7	0	0
12	3	4	1	2	8	7	6	5	0	0
13	2	5,5	5,5	1	5,5	5,5	4,5	5,5	6	17,5
14	3	4	1,5	1,5	5	6,5	8	6,5	2+2	1
15	3,5	3,5	1,5	1,5	6,5	6,5	6,5	6,5	2+2+2	6
16	6	3	3	1	7	3	8	5	3	2
17	6	2	4	2	7	2	8	5	2	2
18	4,5	2	2	4,5	7	2	7	7	2+3+3	4,5
19	1,5	4	6,5	1,5	4	4	6,5	8	2+3+2	3
20	3,5	3,5	6,5	1	3,5	3,5	6,5	8	2+4	5,5
21	5	5	7	2	2	2	5	8	3+3	4
22	3	4	6	2	8	1	5	7	0	0
23	3	5	2	1	4	7	6	8	0	0
24	6,5	6,5	2	1	6,5	4	3	6,5	4	5
25	3	4	1,5	1,5	5	7,5	7,5	6	2+2	1
26	1,5	3,5	5	1,5	7	3,5	7	7	2+2+3	3
27	3	4	2	1	6	7	8	5	0	0
28	6,5	4	3	1,5	5	1,5	8	6,5	2+2	1
29	2,5	6	6	1	6	2,5	6	6	2+4	10,5
30	3,5	3,5	1,5	1,5	8	7	5,5	5,5	2+2+2	1,5
31	3	5	1,5	1,5	7,5	7,5	5	5	2+3+2	3
32	1,5	3	1,5	4	6	8	7	5	2	0,5
33	4	2	3	1	8	5	7	6	0	0
34	2	6	2	2	5	7	8	4	3	2
35	3	7	1,5	1,5	5,5	4	5,5	8	2+2	1
$\sum_{j=1}^m x_{ij}$	146	143	116	54	202,5	166	214,5	218	—	—
$d_i$	-11,5	-14,5	-41,5	-103,5	45	8,5	57	60,5	—	—
$d_i^2$	132,25	210,25	1722,25	10712,25	2025	72,25	3449	3660,25	—	—

$$\bar{X} = 157,5; \quad \sum_1^m T_j = 88,5; \quad S(d^2) = 21783,5.$$

дать, что существует неслучайная согласованность мнений специалистов относительно ранжировки параметров, гистограмма которой показана на рис. III-4.

Оценим согласованность мнений среди специалистов институтов:

Параметры . . . . .	1	2	3	4	5	6	7	8
Сумма рангов . . . . .	72,5	61	47	22,5	84	75,5	86,5	91
Ранжировка . . . . .	4	3	2	1	6	5	7	8

Строка *Сумма рангов* получена суммированием 1—11 и 32—35 строк табл. III-8. Коэффициент конкордации  $W_H=0,41$ .

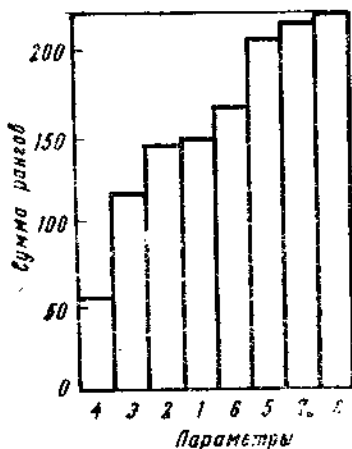


Рис. III-4. Гистограмма ранжировки параметров на стадии сушки резольных смол технологами и специалистами в области автоматизации.

Оценим согласованность мнений среди специалистов заводов:

Параметры . . . . .	1	2	3	4	5	6	7	8
Сумма рангов . . . . .	73,5	82	69	31,5	118,5	90,5	128	127
Ранжировка . . . . .	3	4	2	1	6	5	8	7

Строка *Сумма рангов* получена суммированием 12—31 строк табл. III-8. Коэффициент конкордации  $W_3=0,508$ .

Из сопоставления  $W_H$  и  $W_3$  видно, что степень согласованности в каждой группе специалистов относительно ранжировки данных параметров приблизительно одинакова. Оба коэффициента значимы по 1%-ному уровню значимости (по критерию  $\chi^2$ ).

Чтобы оценить степень связи средних ранжировок, данных специалистами институтов и заводов, был рассчитан коэффициент ранговой корреляции по Кендалу [122], при наличии совпавших рангов равный

$$\tau = \frac{S_\tau}{\sqrt{\left[ \frac{1}{2} n(n-1) - T \right] \left[ \frac{1}{2} n(n-1) - U \right]}} \quad (III.9)$$

Здесь

$$S_r = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} b_{ij}, \quad i < j$$

(где  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  — связь между рангами, данными соответственно специалистами институтов и заводов);

$$r = \frac{1}{2} \sum_t t(t-1); \quad U = \frac{1}{2} \sum u(u-1)$$

(где  $t$  и  $u$  — числа повторений каждого ранга в каждом из указанных рядов).

В рассматриваемом случае  $S=24$ ; следовательно,  $\tau=0,857$ .

При  $n=8$   $P\{|S| \leq 24\} = 0,999$ . Коэффициент  $\tau=0,857$  оказался достаточно большим и значимым, с 1%-ным уровнем значимости. Таким образом, степень согласованности по ранжировке параметров среди специалистов, а также между институтами и заводами достаточно велика.

Рассмотрим результаты средней ранжировки ( $W=0,450$ ) параметров (см. рис. III-4).

1. Распределение на гистограмме неравномерное. Это наиболее благоприятная ситуация, когда возможно отсеивание ряда параметров.

2. Первое место (с большим отрывом от остальных параметров) отдано подавляющим большинством специалистов параметру 4 (вязкости). Видимо, такое положение обусловлено тем, что данный параметр, значение которого сильно меняется в ходе сушки, тесно связан [123] со структурой, концентрацией и молекулярно-массовым распределением продукта, а также может автоматически контролироваться в ходе процесса.

3. Параметры 5, 7 и 8, занявшие три последних места (и имеющие весьма близкие суммы рангов), могут быть отсеяны. Два из них — 5 (средняя молекулярная масса) и 8 (содержание метильных групп) — хотя и содержат сравнительно важную информацию о качестве продукта, но определяют их — трудоемкая и, что самое главное, длительная операция, выполняемая в лабораторных условиях. Третий параметр — 7 (плотность), автоматический контроль которого в ходе сушки принципиально возможен, мало чувствителен и несет весьма ограниченную информацию.

4. Из оставшихся четырех параметров (3, 2, 1 и 6) второе место отдано большинством специалистов параметру 3 (скорости желатинизации). По-видимому, это вызвано тем, что данный параметр, по мнению специалистов, существенно характеризует изменение качества продукта по мере его сушки.

Параметры 2 (сухой остаток), 1 (содержание свободного фенола) и 6 (коэффициент рефракции) получили соответственно третье, четвертое и пятое места.

Здесь следует отметить, что подавляющее большинство специалистов (28 из 35) — технологи. Этим, на наш взгляд, объяс-

няется сравнительно высокое место, отведенное в ранжировочном ряду параметру 1. Содержание свободного фенола — традиционно контролируемый в заводской практике параметр — с одной стороны, косвенно характеризует экономичность процесса, а с другой — некоторые свойства смолы, важные при ее переработке. Однако этот действительно важный качественный параметр очень слабо меняется на заключительном этапе сушки жидких резольных смол, поэтому использование его для получения информации о ходе процесса весьма затруднительно.

Представляло интерес рассмотрение также и результатов ранжировки тех же параметров специалистами в области автоматизации:

Параметры . . . . .	1	2	3	4	5	6	7	8
Сумма рангов . . . . .	35,5	22	19	5,5	26,5	12,5	22	37
Ранжировка . . . . .	7	4,5	3	1	6	2	2,5	8

Строка *Сумма рангов* получена суммированием 7—11 строк табл. III-8.

Коэффициент конкордации  $W_a = 0,698$ .

$W_a$  значим по 1%-ному уровню значимости (по критерию  $\chi^2$ ), т. е. согласованность мнений специалистов по данному вопросу не случайна.

Результаты ранжировки представлены на рис. III-5 в виде гистограммы. Сопоставление ее с гистограммой рис. III-4 отчетливо показывает основное различие ранжировок, данных специалистами, большинство из которых (28 из 35) являются технологами, и специалистами по автоматизации. Последние, естественно, большее значение придавали возможности (пусть даже и принципиальной) осуществления автоматического контроля ранжируемого параметра, безусловно принимая во внимание и важность поставленной им информации. Из гистограммы рис. III-5 видно следующее.

1. Распределение, как и на рис. III-4, неравномерное, т. е. возможно отсеивание ряда параметров.

2. Первое место (также с большим отрывом от остальных параметров) отдано параметру 4 (вязкости).

3. Параметр 1 (содержание свободного фенола) вследствие слабого изменения на заключительном этапе сушки и отсутствия методов его автоматического контроля получил лишь седьмое место (вместо четвертого на гистограмме рис. III-4).

4. Параметр 6 (коэффициент рефракции), находившийся на гистограмме рис. III-4 лишь на пятом месте, занял, несмотря на низкую информативность, второе место, что, вероятно, обусловлено наличием хорошо разработанных методов и средств его автоматического контроля, хотя осуществление последнего в условиях производства смол сопряжено с некоторыми трудностями.

5. Параметры 5 (средняя молекулярная масса), 1 (содержание свободного фенола) и 8 (содержание метилольных групп), заняв-

шие три последних места, можно отсеять по изложенным выше причинам.

6. Параметр 3 (скорость желатинизации) переместился со второго места (на гистограмме рис. III-4) на третье.

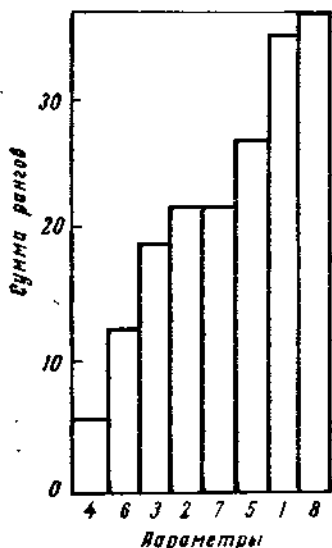


Рис. III-5. Гистограммы ранжировки параметров на стадии сушки резольных смол специалистами в области автоматизации.

7. Оставшиеся два параметра (2 и 7), имеющие равные суммы рангов, делят между собой четвертое и пятое места. Видимо, это объясняется следующими причинами. Параметр 2 (сухой остаток), являющийся важным показателем качества смолы, характеризуется отсутствием прямых методов автоматического контроля. Следует отметить, что на заключительном этапе сушки информация, содержащаяся в этом параметре, по существу аналогична поставляемой параметром 6. Это обусловлено слабым (на данной стадии процесса) влиянием молекулярной массы смолы на величину коэффициента рефракции [124], а также незначительным изменением содержания в ней свободного фенола.

Наоборот, параметр 7 (плотность) непрерывно контролируется, однако он является гораздо менее важным качественным показателем.

Несмотря на несколько различный подход к ранжировке параметров технологами и специалистами по автоматизации, между их средними ранжировками все же имеется определенная связь:

Параметры . . . . .	1	2	3	4	5	6	7	8
Ранги, данные технологами . . . . .	4	3	2	1	6	5	7	8
«автоматчиками» . . . . .	7	4,5	3	1	6	5	4,5	8

Действительно, подставляя в уравнение (III.9)  $S=15$ ,  $T=1$  и  $U=0$ , получаем  $\tau=0,545$ . Дисперсия предельного нормального распределения частот  $f$  по  $S$  для коэффициента  $\tau$  равна

$$\sigma_S = \sqrt{\frac{1}{18} (7 \cdot 7 \cdot 21 - 2 \cdot 1 \cdot 9)} = 8,021$$

Откуда  $S/\sigma_S = 1,87$ .

По таблице нормального распределения (табл. 5 в работе [120]) находим:  $P\{S/\sigma_S \leq 1,87\} = 0,9693$ , т. е. коэффициент ранговой корреляции  $\tau=0,545$  является значимым.

Таким образом, из полученных данных следует, что на заключительном этапе сушки жидких резольных фенолоформальдегидных смол определяющими выходными параметрами являются в первую очередь вязкость, во вторую — скорость желатинизации или коэффициент рефракции.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕКОТОРЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОДУКТОВ

### Общие положения

Как указывалось выше, в связи со сложностью физико-химических процессов производств пластических масс основными методами получения математических моделей являются экспериментально-статистические методы. В тех случаях, когда по условиям проведения технологического процесса искусственное внесение возмущений может вызвать нежелательные изменения хода процесса и получение бракованной продукции, сбор данных для расчета математических моделей организуют, используя методы *пассивного эксперимента*. При проведении пассивного эксперимента контроль параметров процесса производят в режимах нормальной эксплуатации, без внесения каких-либо искусственных возмущений.

Эксперимент, при котором сбор данных для расчета модели проводят во время осуществления технологического процесса посредством изменения параметров по заранее составленному плану, называют *активным экспериментом*, а подготовку к такому эксперименту — *планированием эксперимента*. При активном эксперименте за счет планомерного внесения возмущений по заранее выбранным каналам существенно уменьшается объем информации для последующего расчета.

Известны различные методы планирования эксперимента для получения математического описания процессов [125, с. 173]. Наиболее широкое применение в практике нашло центральное композиционное планирование (ЦКП).

Матрица экспериментального плана ЦКП представляет собой композицию линейного двухуровневого факторного плана и некоторого числа дополнительных точек, расположенных в центре плана и на расстоянии  $\pm\alpha$  от центра по осям координат. Эксперименты в осевых точках ( $\pm\alpha$ ) и в центре могут проводиться повторно.

Различают два вида ЦКП — ортогональное и ротатабельное. Различие этих планов заключается в выборе величины  $\alpha$  и числа точек повторов [126]. Ортогональное ЦКП более простое, однако при ротатабельном планировании значение выходной переменной, предсказанной по уравнению регрессии, оценивается с постоянной дисперсией для всех точек, равноудаленных от центра плана.

При проведении пассивного или активного эксперимента большое значение имеет правильный выбор интервала периодичности



регистрации параметров и необходимого числа данных для расчета. Кроме того, нужно учитывать также динамические свойства объекта исследования.

**Выбор интервала периодичности регистрации параметров** (квантование по времени). При выборе интервала  $\Delta t$  необходимо выполнить основное условие применимости регрессионного и корреляционного анализа — стохастическую независимость наблюдений. В практике для непрерывных технологических процессов величина  $\Delta t$  выбирается на основе расчета автокорреляционных функций всех параметров процесса, при этом значение  $\Delta t$  должно быть равно или больше максимального времени затухания корреляционной функции:

$$\Delta t \geq \tau_{0i \max} \quad (III.10)$$

где  $\tau_{0i \max}$  — время корреляции переменной  $x_i$ .

Величина  $\tau_{0i \max}$  определяется из условия затухания корреляционной функции  $R_{xi}(\tau_{0i})$ :

$$R_{xi}(\tau_{0i}) \leq (0,03 - 0,05) R_{xi0} \quad (III.11)$$

Если при подготовке эксперимента автокорреляционные функции не рассчитывались, то величину  $\Delta t$  можно определить по записи случайного процесса. Для этого на записи случайного процесса проводят примерное среднее значение (математическое ожидание случайного процесса) и подсчитывают число пересечений  $N_0$  этой записи с линией математического ожидания за время  $t$ . Имеющиеся в литературе рекомендации [127] указывают, что среднее число пересечений  $n_0 = N_0/t$  достигается при усреднении по времени  $t$ , в течение которого  $N_0 = 40 - 70$ . В этом случае  $\tau_{0 \max} = 2/n_0$ .

Всегда при определении  $\Delta t$  необходимо учитывать технико-организационные возможности эксперимента (постоянные времени измерительных приборов, точность синхронизации работы приборов, длительность лабораторных анализов, материальные затраты на проведение эксперимента).

**Необходимое число данных для расчета** основано на получении гарантированной точности статистических оценок (при этом следует также учитывать характер изменения во времени всех технологических параметров процесса).

Методика определения необходимого числа наблюдений или времени наблюдения состоит в следующем.

Реализацию случайного стационарного процесса (рис. III-6) разбивают на ряд квантов  $v_i$ , величину которых выбирают в соответствии с метрологическими свойствами применяемой измерительной аппаратуры. Выбирают вероятность  $P$ , с которой переменная  $x$  в течение времени наблюдения будет отличаться от генерального значения не более чем на величину заданной ошибки  $\Delta$ . Обычно принимают  $P = 0,95 - 0,99$ .

В соответствии с выбранным  $P$  определяют значение некоторого параметра  $\lambda$ :

$P$ . . . . .	0,94	0,95	0,96	0,97	0,98	0,99
$\lambda$ . . . . .	3,52	3,68	3,90	4,19	4,60	5,30

Затем по формуле:

$$N = \lambda/\nu \quad (III.12)$$

рассчитывают число наблюдений  $N$ . Величина  $\nu$ , характеризующаяся средним числом попаданий  $a$  переменной в крайний квант реализации, может быть определена из массива наблюдений, предшествующих постановке эксперимента.

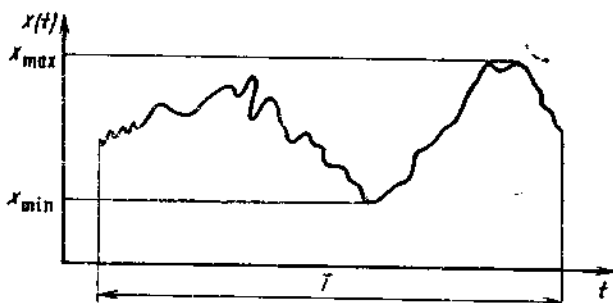


Рис. III-6. Реализация случайного процесса.

Для ориентировочных расчетов числа опытов часто пользуются зависимостью

$$(N - n)/n \approx 20 \quad (III.13)$$

где  $N$  — число опытов;  $n$  — число параметров.

С целью повышения надежности полученной информации о параметрах во время эксперимента необходимо исключить из выборки шумы, т. е. значения, для которых абсолютное отклонение от средней величины составляет

$$\Delta \leq 3 \sqrt{[\sum (x_i - M_{xi})^2]/N} \quad (III.14)$$

где  $x_i$  — текущее значение параметра;  $M_{xi}$  — математическое ожидание  $x_i$ ;  $N$  — число измерений.

Кроме того, из выборки исключают также параметры, для которых величина  $\Delta \delta$  не соответствует неравенству [128, с. 24]

$$\Delta \delta = 50 \sqrt{3} (x_{i \max} - x_{i \min}) / \Delta x A_x < 7 - 8 \quad (III.15)$$

где  $x_{i \max}$  — максимальное значение параметра;  $x_{i \min}$  — минимальное значение параметра;  $\Delta x$  — относительная погрешность измерительного прибора;  $A_x$  — верхний предел измерения прибора.

Основным параметром, который надо определить при подготовке эксперимента в ходе предварительного анализа динамических

свойств объекта, является инерционность (время запаздывания) исследуемого процесса. Инерционность процесса определяют экспериментально или расчетным путем. Однако если при определении этими методами времени запаздывания физико-механических процессов достигается достаточная для последующих расчетов точность, то они становятся практически непригодными в случае сложных физико-химических процессов, когда время запаздывания определяют путем расчета переходных процессов объекта [127].

### Статистическая модель стадии конденсации фенола с формальдегидом в аппарате идеального смешения

Как следует из предыдущего, основным параметром поликонденсации фенола с формальдегидом в непрерывном колонном аппарате идеального смешения, определяющим качество смолы, является вязкость. Указано также, что в ходе процесса поликонденсации вязкость зависит от ряда входных параметров — расхода реакционной смеси, концентрации катализатора, соотношения фенола и формальдегида в смеси, качества фенола и формалина. В свою очередь, качество фенола и формалина, расход реакционной смеси и концентрация катализатора, подаваемого в I секцию колонны, характеризуются промежуточным комплексным параметром — реакционной способностью смеси.

Таким образом, определение статистической модели на стадии поликонденсации целесообразно проводить относительно основного качественного параметра — вязкости смолы — и промежуточного параметра — реакционной способности смеси. Необходимо учитывать, что вязкость смолы зависит и от реакционной способности смеси, причем связь между вязкостью и реакционной способностью и другими параметрами может быть лишь статистической.

Реакционная колонна, в которой протекает стадия поликонденсации, представляет собой существенно зашумленный объект (из-за большого числа неконтролируемых параметров  $f_i$ ). Реакция колонны на входной шум обуславливает возникновение в выходных сигналах случайной составляющей (т. е. сигнала, являющегося однозначной функцией контролируемых входов  $X$ ). Это затрудняет исследование статических и динамических характеристик путем нанесения небольших скачкообразных возмущений. Увеличение амплитуды скачкообразного возмущения может вызвать переход в нелинейную область, нарушение хода технологического процесса и получение неконтролируемой продукции. Поэтому в качестве основного метода изучения характеристик пришлось использовать пассивное наблюдение за реакционной колонной в режиме нормальной эксплуатации с последующей обработкой результатов наблюдений методами математической статистики и статистической динамики.

Ставилась задача определения трех основных зависимостей — трех статистических моделей (обозначения  $Y_i$  и  $X_i$  см. на стр. 113):

$$Y_1 = (X_1; X_2; X_3; X_4; X_5; X_6) \quad (III.16)$$

$$Y_6 = (X_2; X_6) \quad (III.17)$$

$$Y_1' = (Y_6; X_1; X_3; X_4; X_5) \quad (III.18)$$

Для построения указанных моделей применяли методы регрессионного и корреляционного анализа. Исходные данные для расчета были получены в результате длительного измерения и регистрации основных параметров процесса с учетом времени запаздывания при нормальных режимах работы опытно-промышленной установки на одном из заводов пластических масс.

Одним из наиболее простых методов корреляционного анализа, при котором решение поставленной задачи может производиться вручную без применения специальной вычислительной техники, является метод нелинейной множественной корреляции, предложенный Брандоном [129, 130]. Сущность его заключается в следующем. Ставится задача определения зависимости одного основного параметра от других параметров:

$$Y = (X_1, X_2, X_3, \dots, X_j) \quad (III.19)$$

Предполагается, что  $Y$  есть произведение функций некоторых параметров:

$$Y = \bar{Y} f_1(X_1) f_2(X_2) f_3(X_3) \dots f_j(X_j) \bar{k} \quad (III.20)$$

где  $Y = (\sum Y_i)/m$ ;  $m$  — число наблюдений;  $i = 1, 2, 3, \dots, j$  — число параметров.

В уравнении (III.20) каждая функция  $f_n(X_n)$  принимается линейной

$$f_n(X_n) = a_n + b_n X_n \quad (III.21)$$

Возможно использование и нелинейной зависимости; строго говоря, это допущение может привести к искажению результатов расчета.

Определение  $f_n(X_n)$  и  $k$  проводят путем выявления наиболее вероятной линии регрессии

$$Y_n - X_n, \text{ где } Y = Y_{n-1}/f_n(X_n)$$

Расчет проводят по следующему алгоритму. Определяют зависимость  $Y$  от  $X$ . На графике  $Y=f(X_1)$  строят корреляционное поле точек, из которых методом наименьших квадратов выявляют вероятную линию регрессии

$$Y = f_1(X_1) = a_1 + b_1 X_1$$

Затем рассчитывают значения нового приведенного параметра  $Y_1$ , который уже не зависит от  $X_1$ , а определяется только параметрами  $X_2, X_3, \dots, X_n$ :

$$Y_1 = Y/f_1(X_1) = k f_2(X_2) f_3(X_3) \dots f_n(X_n)$$

Далее строят новый график зависимости  $\bar{Y}_1$  от  $\bar{X}_2$ , по которому определяют уравнение линии регрессии  $f_2(X_2)$ . Затем рассчитывают значение следующего приведенного параметра  $\bar{Y} = Y_1/f_2(X_2)$ ,

и по графику зависимости  $Y_2$  от  $X_3$  определяют уравнение линии регрессии  $f_3(X_3)$ . Эта процедура продолжается до тех пор, пока не будут определены все функции  $f_i(X_i)$  и коэффициент  $k$ .

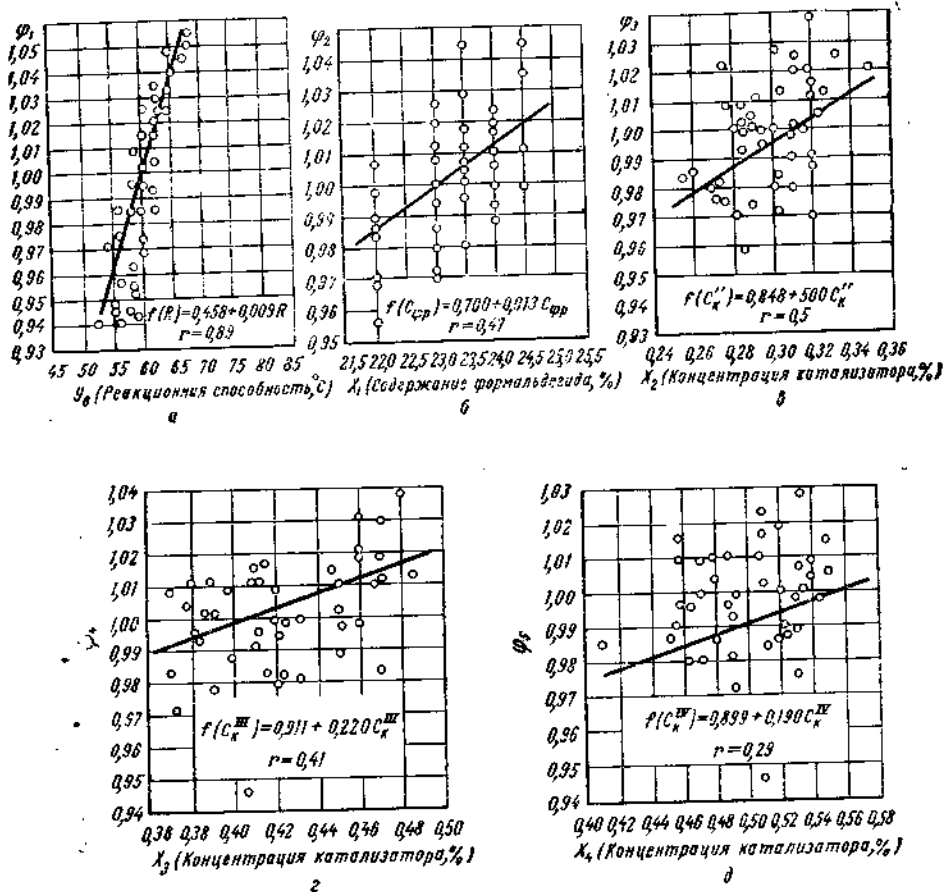


Рис. III-7. К расчету зависимости вязкости и реакционной способности от остальных параметров (метод Брандона):  
 $r$  — коэффициент парной корреляции.

В соответствии с изложенным выше математическая зависимость вязкости смолы ( $Y_1$  и  $Y'_1$ ) и реакционной способности смеси ( $Y_0$ ) от основных параметров процесса представляется в следующем виде:

$$Y_1 = f_1(X_0) f_2(X_1) f_3(X_2) f_4(X_3) f_5(X_4) \quad (\text{III.22})$$

$$Y_0 = f_1(X_0) f_2(X_1) \quad (\text{III.23})$$

$$Y'_1 = f_1(Y_0) f_2(X_1) f_3(X_2) f_4(X_3) f_5(X_4) \quad (\text{III.24})$$

При применении метода Брандона большое значение имеет порядок следования функций  $f_n(X_n)$  в зависимостях (III.22) — (III.24). Чем весомее переменная  $X_n$ , т. е. чем значительнее ее влияние на выход, тем меньше должен быть порядковый номер  $f_n$ .

Для определения местоположения каждой функции  $f_n$  и, следовательно, для определения порядка расчета могут быть, например, использованы результаты ранжирования параметров. В рассматриваемом случае порядок следования функций был определен в результате ранжирования входных переменных.

Рассмотрим подробно определение искомым уравнений на примере зависимости (III.24). Определяем среднее значение  $\bar{Y}_1 = 856.6$ . Разделив каждое значение  $Y_i$  на  $\bar{Y}_1$ , получим значение приведенного параметра  $\varphi_1$ , после этого строим корреляционное поле  $\varphi_1 - Y_6$  и методом наименьших квадратов находим наиболее вероятную линию регрессии  $\varphi_1 - Y_6$  (рис. III-7а):

$$f_1(Y_6) = 0,458 + 0,009Y_6 \quad (\text{III.25})$$

По уравнению (III.25) рассчитываем все значения  $Y_6$  и определяем величину нового приведенного параметра:

$$\varphi_2 = Y_1 / f(Y_6)$$

Вновь строим корреляционное поле  $\varphi_2 - X_1$  и определяем линию регрессии  $\varphi_2 - X_1$  (рис. III-7б):

$$f_2(X_1) = 0,700 + 0,013X_1 \quad (\text{III.26})$$

Аналогично находим

$$f_3(X_3) = 0,848 + 0,500X_3 \quad (\text{рис. III-7в}) \quad (\text{III.27})$$

$$f_4(X_4) = 0,911 + 0,220X_4 \quad (\text{рис. III-7г}) \quad (\text{III.28})$$

$$f_5(X_5) = 0,899 + 0,190X_5 \quad (\text{рис. III-7д}) \quad (\text{III.29})$$

Затем определяем все значения коэффициентов  $k_i$ :

$$k = \frac{Y_i}{\bar{Y} f_1(Y_6) f_2(X_1) f_3(X_3) f_4(X_4) f_5(X_5)}$$

и рассчитываем среднее значение  $\bar{k} = 1,01$ . Отклонения  $k_i$  от единицы могут служить оценкой правильности выбранной аппроксимации.

Подставляя полученные функции  $f_i(X_i)$  в (III.24), с учетом принятых обозначений получаем

$$\mu = 856,6 (0,458 + 0,009R) (0,700 + 0,013C_{\text{ФР}}) (0,848 + 0,500C_{\text{K}}^{\text{II}}) (0,911 + 0,220C_{\text{K}}^{\text{III}}) (0,899 + 0,190C_{\text{K}}^{\text{IV}}) \quad (\text{III.30})$$

После преобразований получим

$$\mu = 0,0021 (R + 51,6) (C_{\text{ФР}} + 53,8) (1,696 + C_{\text{K}}^{\text{II}}) (4,141 + C_{\text{K}}^{\text{III}}) (4,732 + C_{\text{K}}^{\text{IV}}) \quad (\text{III.31})$$

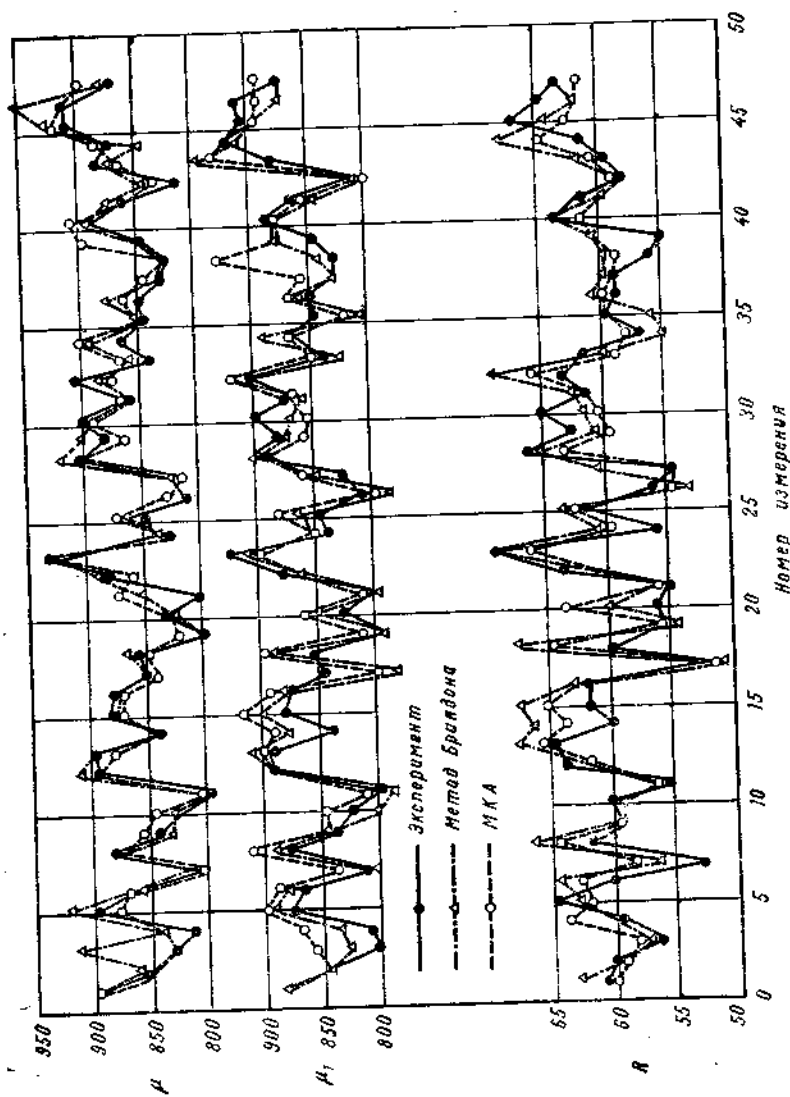


Рис. 111-8. Реализации статистики для стадии конденсации производства феноло-формальдегидных смол по непрерывному методу.

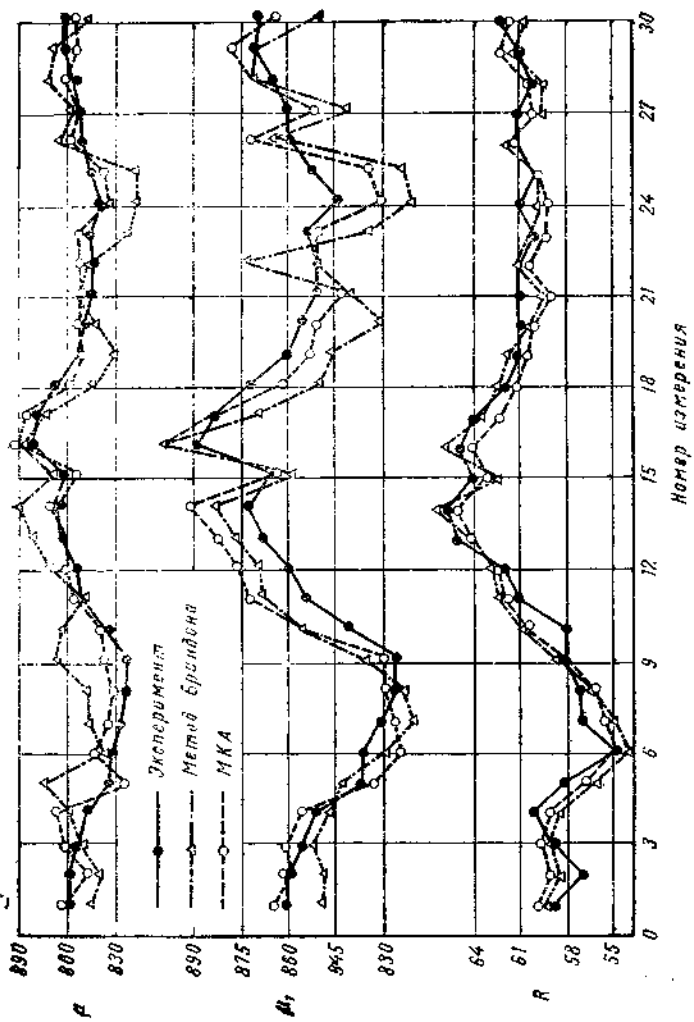


Рис. III-9. Реализации статистики для стадии конденсации производства фенол-формальдегидных смол по непрерывному методу (проверка адекватности).



Аналогично были получены зависимости

$$R = 79,9 (3,99 - Q) (0,264 + C_k^I) \quad (III.32)$$

$$\begin{aligned} \mu_1 = & 0,07 (0,449 + C_k^I) (6,16 - Q) (24,1 + C_{\text{фр}}) (2,139 + \\ & + C_k^{II}) (6,240 + C_k^{III}) (6,133 + C_k^{IV}) \end{aligned} \quad (III.33)$$

Таким образом, в результате использования метода нелинейной множественной корреляции получены зависимости, связывающие в статике вязкость смолы ( $Y_1$  и  $Y'_1$ ) и реакционную способ-

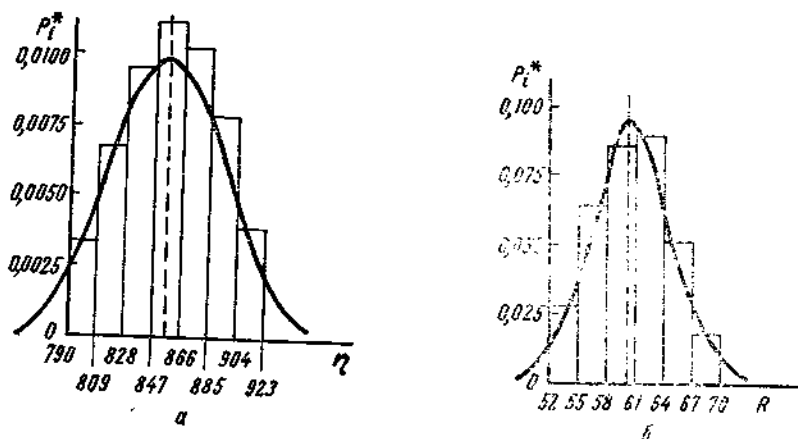


Рис. III-10. Гистограммы распределения и выравнивающие кривые для вязкости (а) и реакционной способности (б):

$P_i^*$  — частота показаний параметра в  $i$ -м интервале.

ность смеси ( $Y_6$ ) с остальными параметрами процесса. Для проверки адекватности полученных зависимостей сравнивали реализации, определенные по построенным моделям (III.31)—(III.33), с реализациями, снятыми на объекте. При этом соблюдали такую последовательность:

1. Сравнивали расчетную реализацию с исходной, по которой производился расчет моделей. Как видно из рис. III-8, расчетная реализация хорошо аппроксимирует экспериментальную.

2. В целях получения новых входных и выходных реализаций проводили новый эксперимент.

3. По моделям (III.31)—(III.33) с новыми входными данными получали новую выходную расчетную реализацию.

4. Сравнивали расчетную реализацию (п. 3) с новой экспериментальной реализацией (п. 2, рис. III-9). Как видно из рис. III-9, расчетная реализация также хорошо аппроксимирует новую экспериментальную реализацию.

Такой подход к исследованию адекватности полученных моделей был вызван тем, что до последнего времени отсутствуют кор-

ректные статистические оценки надежности получаемых коэффициентов уравнений, определенных по методу Брандона. Кроме того, структура многочленов уравнений выбиралась при рассмотрении корреляционных полей произвольно, причем единственной оценкой ее правильности являлись коэффициенты парной корреляции.

В связи с вышеизложенным представляет интерес для построения статических моделей (III.22) — (III.24) применить также методы расчета, позволяющие производить статистические оценки получаемых результатов. С этой целью можно, например, применить более сложный для вычисления метод расчета — метод корреляционного анализа [131—133].

Основное условие, позволяющее применить метод корреляционного анализа при пассивном эксперименте, состоит в нормальности распределения переменных. Оно является необходимым и достаточным условием линейности объекта [134, с. 10].

Определение закона распределения выходных параметров (вязкости и реакционной способности) производилось путем построения гистограмм (рис. III-10) распределения и расчета выравнивающих кривых [135, с. 136].

Известно [134, с. 10], что при нормальном распределении переменных для эффективного использования метода корреляционного анализа необходимо, чтобы соблюдались следующие условия эксперимента.

1. Все воздействия на входах и выходах являются стационарными, эргодическими функциями времени.

2. Промежутки времени между соседними возмущениями по входам больше времени затухания переходного процесса в объекте, т. е. отдельные результаты измерения по выходной переменной статистически независимы:

$$t_{\text{экс}} + t_{\text{пер. макс}} < T_{\text{мин}} \quad (\text{III.34})$$

где  $t_{\text{экс}}$  — время, необходимое для проведения эксперимента;  $t_{\text{пер. макс}}$  — максимальное время переходного процесса;  $T_{\text{мин}}$  — минимальное время между двумя соседними возмущениями, воспринимаемыми объектом.

Очевидно, что при выполнении указанного условия реальный объект (подразумевается, что объект устойчив) можно рассчитывать как безынерционный объект, у которого  $W(p) = k$ .

3. Входные величины ( $X_i$ ) не связаны функциональной зависимостью. В случае коррелированных входных величин взаимные коэффициенты корреляции между ними  $r_{ij}$  малы.

4. Отдельные результаты измерения по каждой из входных переменных статистически независимы.

Метод корреляционного анализа позволяет вычислить коэффициенты ( $b_i$ ) уравнения

$$Y = \bar{Y} + b_1 (X_1 - \bar{X}_1) + \dots + b_n (X_n - \bar{X}_n) \quad (\text{III.35})$$

представляющего собой линейную статическую аппроксимацию реальной зависимости между переменными в окрестности точки с ко-



В приведенных зависимостях приняты следующие условные обозначения:  $n$  — число входных переменных;  $i, u$  — номер входной переменной  $a_i$ ;  $\bar{a}_i$  — оценки коэффициентов нормированного уравнения регрессии;  $\bar{X}_i$  — средние значения переменных;  $S_i$  — средние квадратичные отклонения переменных;  $r_{iu}$  — коэффициенты корреляции.

Решая систему уравнений (III.37), находят  $a_i$ , а по уравнению (III.44) находят  $b_i$ , причем для системы координат, центр которой перенесен в точку с координатами  $(X_1, \dots, X_n)$ ,  $b_0 = \bar{Y}$ .

Полученные в результате расчета коэффициенты  $b_i$  являются статистическими оценками истинных коэффициентов  $\beta_i$  и могут существенно отличаться от последних. Для выявления достоверности полученных значений  $b_i$  определяют их значимость.

Дальнейший ход вычисления может проводиться по направлению решения задачи исследования объекта или задачи управления. В первом случае находят коэффициенты  $b_i$ , определяемые только свойствами самого объекта и не искаженные наличием незначимых входных переменных, связанных со значимыми корреляционной связью. При решении этой задачи определяют интервал, в котором с вероятностью  $\gamma$  находится истинное значение измеряемой величины.

Во втором случае коэффициенты  $b_i$  определяют так, чтобы при управлении переменными можно было, используя полученную зависимость, наиболее точно предвидеть значение выходной переменной. В этом случае объект рассматривается во взаимосвязи с окружающей средой, и значимые коэффициенты  $b_i$  должны в какой-то мере учесть влияние незначимых входных переменных, что возможно благодаря наличию корреляционной связи между ними.

На основании изложенных выше теоретических предпосылок, алгоритма расчета и программы вычисления по статистическим данным зависимостей (III.16) — (III.18) на ЭВМ «Эллиот-803» с помощью метода корреляционного анализа были получены уравнения связи, форма которых соответствует форме зависимости (III.35):

$$\mu^y = 856,6 + 6,31 (R - 60,5) + 16,40 (C_{\text{фр}} - 23,13) \quad (\text{III.45})$$

$$\mu^{\bar{I}} = 856,6 - 178,6 (Q - 2,02) + 12,2 (C_{\text{фр}} - 23,13) + 174,1 (C_{\text{к}}^{\text{I}} - 0,124) \quad (\text{III.46})$$

$$\mu^{\text{II}} = 856,6 + 6,27 (R - 60,5) + 18,06 (C_{\text{фр}} - 23,13) + 196,4 (C_{\text{к}}^{\text{II}} - 0,299) + 139,0 (C_{\text{к}}^{\text{III}} - 0,425) + 138,6 (C_{\text{к}}^{\text{IV}} - 0,504) \quad (\text{III.47})$$

$$\begin{aligned} \mu_1^{\text{II}} = & 856,6 - 183,6 (Q - 2,02) + 13,4 (C_{\text{фр}} - 23,13) + \\ & + 1642,17 (C_{\text{к}}^{\text{I}} - 0,124) + 216,5 (C_{\text{к}}^{\text{II}} - 0,299) + \\ & + 28,13 (C_{\text{к}}^{\text{III}} - 0,425) + 69,4 (C_{\text{к}}^{\text{IV}} - 0,504) \end{aligned} \quad (\text{III.48})$$

$$R^{\text{II}} = 60,5 - 21,0 (Q - 2,02) + 160,0 (C_{\text{к}}^{\text{I}} - 0,124) \quad (\text{III.49})$$

Преобразовывая эти зависимости к удобному виду, получим:

$$\mu^y = 96,1 + 6,31R + 16,4C_{\text{фр}} \quad (\text{III.50})$$

$$r = 0,74$$

$$\mu^I = 719,5 + 1741,0C_K^I - 178,7Q + 12,2C_{\text{фр}} \quad (\text{III.51})$$

$$r = 0,75$$

$$\mu^u = 6,27R + 18,06C_{\text{фр}} + 196,4C_K^{II} + 139,0C_K^{III} + 138,6C_K^{IV} - 127,9 \quad (\text{III.52})$$

$$r = 0,77$$

$$\mu_I^u = 602,3 + 1642,2C_K^I - 183,6Q + 13,4C_{\text{фр}} + 216,5C_K^{II} + 28,1C_K^{III} + 69,4C_K^{IV} \quad (\text{III.53})$$

$$r = 0,75$$

$$R^u = 83Q + 160,0C_K^I - 21,0 Q \quad (\text{III.54})$$

$$r = 0,51$$

Зависимости (III.52) — (III.54) были определены в соответствии с рассмотренной выше задачей исследования, а (III.50) и (III.51) — с задачей управления; иными словами, при определении уравнений (III.50) и (III.51) производился пересчет уравнений (III.52) и (III.53), при котором значимые коэффициенты регрессии в какой-то мере учитывали незначимые коэффициенты при переменных, не вошедших в зависимости (III.50), (III.51).

Надежность полученных коэффициентов определялась в соответствии с разобранной выше методикой по критерию Стьюдента. Достаточно высокий уровень значимости (5%) полученных коэффициентов регрессии характеризует реальность определенных зависимостей. В качестве практического контроля адекватности уравнений (III.50) — (III.54) исследуемым процессам сравнивались действительные реализации с рассчитанными. На рис. III-8 нанесена реализация, полученная в результате применения метода корреляционного анализа (МКА). Видна хорошая сходимость реализаций, рассчитанных по методу Брандона и МКА, и опытной реализации, по которой производился расчет. На рис. III-9 представлено сравнение рассчитанных реализаций и новой реализации, полученной в результате проведенного повторного эксперимента. В этом случае мы видим также достаточно хорошее совпадение результатов расчета и эксперимента.

Анализируя полученные уравнения связи (III.50) — (III.54) в отношении химизма процесса конденсации, можно сделать следующие выводы.

1. Влияние входных параметров на выход ( $\mu$ ,  $R$ ) хорошо согласуется с сущностью протекающих процессов, так как знаки при соответствующих коэффициентах уравнения регрессии совпадают с направлением физико-химического воздействия каждой переменной на выход.

2. Полученные в результате расчета зависимости вязкости ( $\mu$ ) от остальных параметров — уравнения (III.52) и (III.53) — характеризуются относительно большим коэффициентом парной корре-

ляции  $r_{\mu} = 0,82$  и незначительными коэффициентами  $r = 0,04 - 0,1$  между  $\mu - C_k^{II}$ ,  $\mu - C_k^{III}$ ,  $\mu - C_k^{IV}$ .

Это еще раз подтверждает выводы о возможности регулирования вязкости по реакционной способности смеси при постоянном соотношении фенола и формальдегида.

3. Связь реакционной способности  $R$  с концентрацией катализатора  $C_k'$  и подачей  $Q$  характеризуется невысоким (по сравнению с другими зависимостями) коэффициентом множественной корреляции  $r_R = 0,51$ . Это является, очевидно, следствием значительного шума, обусловленного наличием неконтролируемых переменных  $f_i$ . Действительно, как указывалось выше (гл. II, рис. II-3), реакционная способность не зависит от соотношения формальдегида и фенола  $C_{фр}$ . Однако, поскольку формальдегид вводится в реакционную смесь в виде формалина, а концентрация воды и метанола в последнем колеблется, это некоторым образом влияет на величину реакционной способности (рис. II-4). Эти параметры и являются неконтролируемыми переменными, действием которых объясняется относительно небольшая величина коэффициента множественной корреляции.

4. При пересчете уравнений (III.49) — (III.53) в соответствии с поставленной задачей управления оказались незначимы коэффициенты при переменных  $C_k^{II}$ ,  $C_k^{III}$  и  $C_k^{IV}$ . Это хорошо согласуется с технологическим процессом (см. гл. I), так как изменение концентрации катализатора, подаваемого во II, III и V секции колонны, влияет на вязкость значительно меньше, чем изменение концентрации катализатора в I секции. Иными словами, коэффициенты усиления по каналам  $C_k^{II} \rightarrow \mu$ ,  $C_k^{III} \rightarrow \mu$ ,  $C_k^{IV} \rightarrow \mu$  значительно меньше коэффициента усиления по каналу  $C_k^I \rightarrow \mu$ .

5. В результате сравнения расчета по методу Брандона и МКА показана возможность применения метода Брандона для получения статической модели объектов регулирования средней сложности. Использование в этом случае метода Брандона позволяет при относительно небольшом числе входных переменных производить расчет без применения ЭВМ. При необходимости получения оценок надежности полученных коэффициентов регрессии применение метода Брандона становится нерациональным. В этом случае при проведении пассивного эксперимента обязательно применение метода корреляционного анализа.

### **Определение динамических свойств колонного аппарата идеального смешения**

Исследование процесса конденсации фенола с формальдегидом методом ранговой корреляции, а также определение и анализ статических характеристик процесса показали, что возможными каналами регулирования качества смолы является канал  $C_k^I \rightarrow R$ . Однако при регулировании по данному каналу обязательно произойдет изменение основного качественного параметра — вязкости

смолы. Возникший при этом переходный процесс по существу и является оценкой качества системы регулирования. Поэтому целесообразно определить динамические свойства реакционной колонны по следующим основным каналам:

$$C_k^I \longrightarrow R; C_c^I \longrightarrow \mu; R \longrightarrow \mu$$

В силу причин, подробно рассмотренных в предыдущем разделе настоящей главы, исходный экспериментальный материал для расчета динамических свойств реакционной колонны был получен при проведении пассивного эксперимента в ходе нормальной эксплуатации технологического процесса.

Динамические свойства объектов по статистическим данным определяют чаще всего посредством импульсной переходной функции. В этом случае отпадает необходимость в сложных интегральных преобразованиях случайных процессов. В результате этих преобразований накапливаются ошибки и уменьшается достоверность получаемых результатов.

В литературе достаточно подробно описаны методы определения импульсных переходных функций (ИПФ) по статистическим данным. В рассматриваемом случае для расчета применен так называемый интерполяционный метод [134, с. 80], позволяющий найти динамические характеристики без предварительного определения корреляционных функций или спектральных плотностей. Применение для вычислений рекуррентных формул существенно упрощает алгоритм расчета.

Интерполяционный метод позволяет определить импульсную переходную функцию объекта  $k(\tau)$  в виде аппроксимирующего аналитического выражения:

$$k(\tau) = a_1 e^{-\tau/T_c} + a_2 e^{-2\tau/T_c} + \dots + a_n e^{-n\tau/T_c} \quad (III.55)$$

где  $a_1, a_2, \dots, a_n$  — коэффициенты;  $T_c$  — ориентировочное значение основной постоянной времени объекта.

В основе вычислений лежит метод наименьших квадратов. При расчете принимается [143, с. 83]:

$$T_{\min} \cong 3T_c \quad (III.56)$$

$$T_{\max} > 2n\lambda_i T_{\min} \quad (III.57)$$

$$\lambda_i = 1 - 3 \quad (III.58)$$

где  $T_{\min}$  — время затухания переходного процесса;  $T_{\max}$  — длина реализации;  $n$  — число входных переменных.

При проведении предварительных физико-химических исследований и эксперимента на объекте были получены примерные значения времени переходного процесса  $T_c$  и чистого запаздывания  $\tau$ :

$$\text{по каналу } C_k^I \longrightarrow R: \quad T_c' = 15 \text{ мин}, \quad \tau' = 6 \text{ мин};$$

$$\text{по каналу } C_k^I \longrightarrow \mu: \quad T_c'' = 30 \text{ мин}, \quad \tau'' = 40 \text{ мин};$$

$$\text{по каналу } R \longrightarrow \mu: \quad T_c''' = 35 \text{ мин}, \quad \tau''' = 30 \text{ мин}.$$

Время эксперимента определялось в соответствии с уравнением (III.57) и возможностями проведения эксперимента на дейст-

вующем объекте;  $T_{\max} = 800$  мин. Интервал квантования  $\Delta$  выбран равным 4 мин. Результаты эксперимента приведены на рис. III-11.

В результате расчета на ЭВЦМ «Эллиот» были получены следующие выражения для импульсных переходных функций:

$$\text{канал } C_K^I \rightarrow R \quad k_1(\tau) = 111e^{-\tau/12} \quad (\text{III.59})$$

$$\text{канал } C_K^I \rightarrow \mu \quad k_2(\tau) = 97e^{-\tau/30} - 94e^{-\tau/12} \quad (\text{III.60})$$

$$\text{канал } R \rightarrow \mu \quad k_3(\tau) = 0,23e^{-\tau/35} \quad (\text{III.61})$$

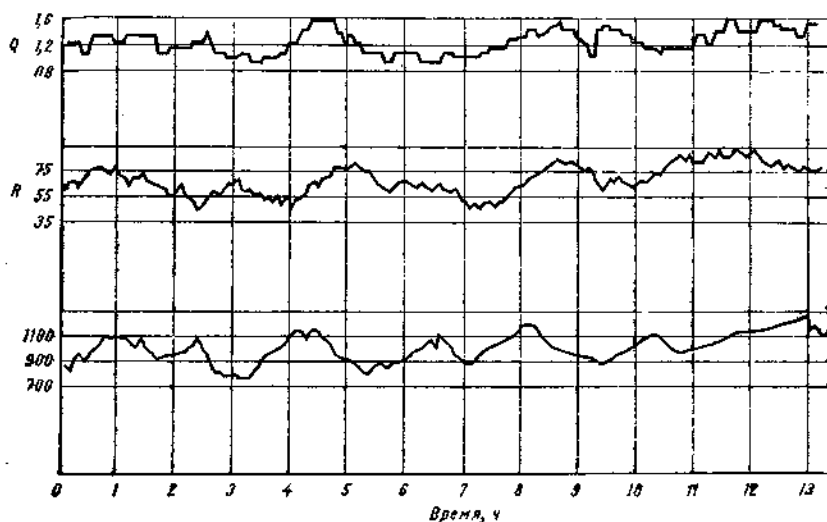


Рис. III-11. Реализации динамики для стадии конденсации производства феноло-формальдегидных смол по непрерывному методу.

Передаточные функции, соответствующие полученным импульсным характеристикам, имеют следующий вид [138]:

$$W_1'(p) = \frac{167}{15p + 1} \quad (\text{III.62})$$

$$W_2'(p) = \frac{1450}{(30p + 1)(15p + 1)} \quad (\text{III.63})$$

$$W_3'(p) = \frac{80}{35p + 1} \quad (\text{III.64})$$

Окончательно с учетом чистого запаздывания получим

$$W_1(p) = \frac{167e^{-6p}}{15p + 1} \quad (\text{III.65})$$

$$W_2(p) = \frac{1450e^{-40p}}{(30p + 1)(15p + 1)} \quad (\text{III.66})$$

$$W_3(p) = \frac{8e^{-30p}}{35p + 1} \quad (\text{III.67})$$



Анализ полученных передаточных функций (III.65)—(III.67) подтверждает справедливость представления реакционной колонны в виде двух последовательно соединенных звеньев (см. рис. III-1). Действительно, учитывая, что передаточные функции получены по конечным реализациям случайных процессов, можно считать справедливым следующее равенство:

$$W_2(p) = W_1(p) \cdot W_3(p) \quad (\text{III.68})$$

Полученные передаточные функции позволяют перейти к построению структурной схемы регулирования и расчету замкнутого контура стабилизации качества.

### Построение математической модели непрерывного процесса производства пластификаторов

Для выявления входных и выходных параметров процесса производства пластификаторов его представляли в виде структурной схемы (рис. III-12), в соответствии с которой строили математические модели каждой стадии процесса. Учитывая существенную зашумленность процесса, его инерционность, а также невозможность нанесения возмущений, необходимых при проведении активного эксперимента, основным методом исследования был выбран метод пассивного эксперимента.

Для получения объективных данных предварительно определяли скорости изменения параметров  $n_{\text{ср}}$ , после чего рассчитывали дискретность  $\Delta t$  и время регистрации  $T$ . Результаты расчета для стадий растворения и отдувки приведены ниже:

	$X_1$	$X_6$	$X_7$	$X_8$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$
$n_{\text{ср}}$	0,24	0,31	0,37	0,167	0,056	0,278	0,252
$\Delta t$	0,625	0,485	0,41	0,97	2,68	0,536	0,595
$T$	83	64,5	54	120	357	72	79,5
	$X_{16}$	$X_{17}$	$X_{18}$	$Y_9$	$Y_{10}$	$Y_{11}$	
$n_{\text{ср}}$	0,089	0,176	0,130	0,063	0,153	0,111	
$\Delta t$	1,7	0,85	1,15	2,4	0,98	1,35	
$T$	225	100	154	317	130	190	

В соответствии с приведенными данными замеры параметров необходимо проводить через 0,85 ч в течение 357 ч.

На рис. III-13 приведены статистические данные ряда входных и выходных параметров. Расчет эквивалентного времени запаздывания между входными и выходными параметрами, числа необходимых наблюдений и времени между замерами проводился с помощью автокорреляционных и взаимокорреляционных функций, определенных на основе реализаций случайных процессов.

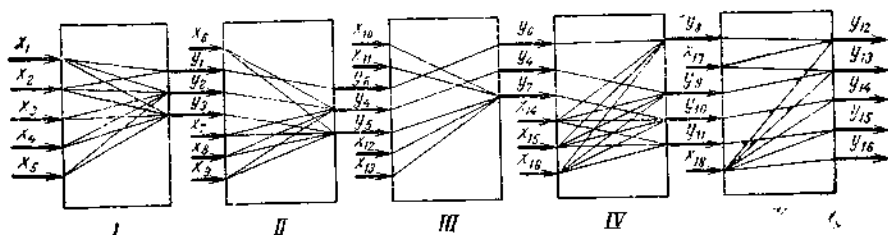


Рис. III-12. Структурная схема процесса производства пластификаторов:

Стадия	Параметры	Обозначение	Стадия	Параметры	Обозначение
I. Растворение	Входные		IV. Отдувка	Температура в нейтраллизаторе	$X_{12}$
	Подача спирта	$X_1$		Уровень	$X_{13}$
	Подача фталевого ангидрида	$X_2$		Выходные	
	Температура спирта на входе	$X_3$		Кислотное число	$Y_7$
	Температура в растворителе	$X_4$		Входные	
	Вакуум в растворителе	$X_5$		Температура на входе в колонну	$X_{14}$
	Выходные			Подача пара	$X_{15}$
	Цвет	$Y_1$		Температура в колонне	$X_{16}$
	Плотность	$Y_2$		Выходные	
Кислотное число	$Y_3$	Цвет	$Y_8$		
II. Эфиризация	Входные		V. Осветление и фильтрация	Плотность	$Y_9$
	Температура верха	$X_6$		Кислотное число	$Y_{10}$
	Температура на выходе	$X_7$		Температура вспышки	$Y_{11}$
	Вакуум	$X_8$		Входные	
	Подача азота	$X_9$		Подача глины	$X_{17}$
	Выходные			Уровень	$X_{18}$
Плотность	$Y_4$	Выходные			
Кислотное число	$Y_5$	Цвет	$Y_{12}$		
Цвет	$Y_6$	Кислотность	$Y_{13}$		
III. Нейтрализация	Входные		Кислотное число	$Y_{14}$	
	Подача щелочи	$X_{10}$	Температура вспышки	$Y_{15}$	
	Подача эфира	$X_{11}$	Удельное сопротивление	$Y_{16}$	

Для расчета интервалов времени между замерами использовали автокорреляционные функции параметров с самой низкой средней скоростью изменения на данной стадии. На стадиях растворения и эфиризации таким параметром является величина вакуума ( $X_8$ ), на стадиях отдувки и осветления — плотность продукта.

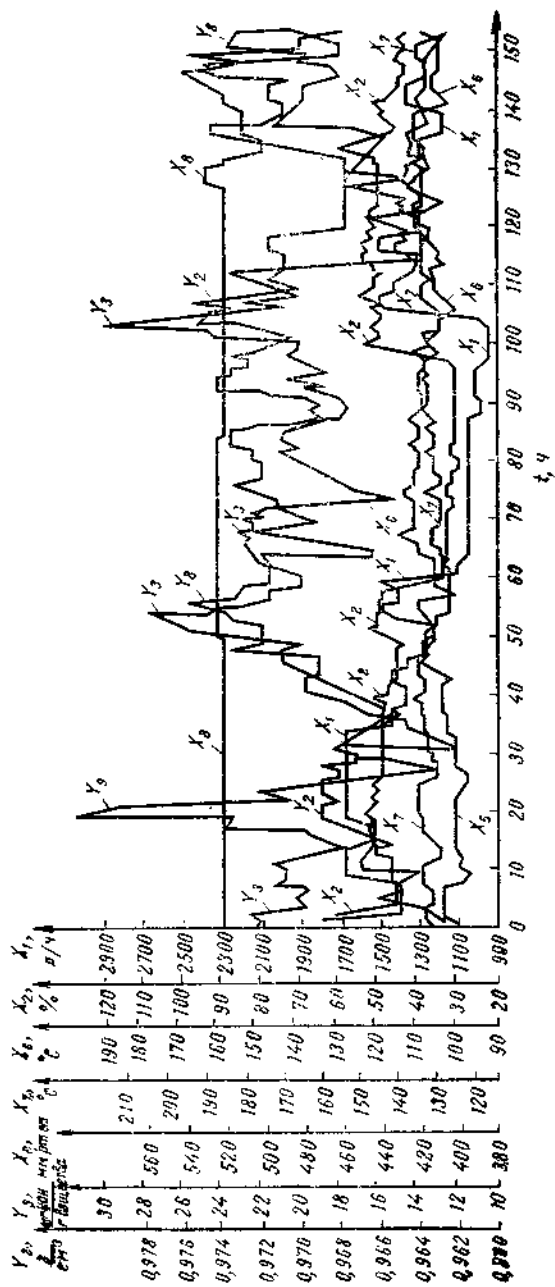


Рис. III-13. Реализация случайных процессов на этапах растворения в производстве пластификаторов.

Для стадии нейтрализации средняя скорость изменения параметров не рассчитывалась, однако сравнение диаграмм для стадий нейтрализации и эфиризации показывает, что все параметры на стадии нейтрализации изменяются быстрее, чем вакуум на стадии эфиризации.

Из сущности автокорреляционной функции следует, что параметры, имеющие более «узкую» автокорреляционную функцию (т. е. меньшее время корреляции), изменяются с большей средней скоростью, чем параметры с более «широкой» автокорреляционной функцией. Это соображение позволяет рассчитывать для каждой стадии процесса автокорреляционные функции только для одного параметра, что сокращает объем промежуточных вычислительных работ.

Эквивалентные значения времени запаздывания между входными и выходными параметрами, определяемые как абсциссы максимумов взаимокорреляционной функции, приведены ниже:

Параметр . . . . .	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$	$X_8$	$Y_2$	$Y_3$
Эквивалентное время запаздывания, ч . . . . .	1,5	1,5	7,5	1,5	1,5	7	10	7	7	7
Параметр . . . . .	$X_{10}$	$X_{11}$	$X_{12}$	$Y_7$	$X_{24}$	$X_{14}$	$X_{15}$	$X_{16}$	$X_{17}$	$Y_9$
Эквивалентное время запаздывания, ч . . . . .	1	1	1	1	1	3	11	4	2	10

Необходимое число наблюдений для каждой стадии процесса определяют исходя из наибольшей меры изменчивости при принятой вероятности  $P=0,99$  того, что отклонение от действительного значения определяемых зависимостей не превышает допустимого.

В соответствии с полученными значениями времени запаздывания и числа наблюдений проводился пассивный эксперимент. Обработка результатов пассивного эксперимента заключалась в расчете уравнений множественной регрессии, связывающих каждый выходной параметр со всеми входными на каждой стадии процесса. Поскольку исследования проводились в установившемся режиме технологического процесса, когда изменения большинства параметров процесса были незначительны, связь между входными и выходными переменными принималась линейной. Это позволило применить для расчета уравнений множественной регрессии метод корреляционного анализа. Расчет производился на машине «МИР». В результате расчета были получены приведенные ниже уравнения регрессии в стандартизированном масштабе.

Для стадии растворения:

$$Y_2 = -0,115X_1 - 0,232X_2 - 0,030X_3 - 0,060X_4 + 0,017X_5 \quad (III.69)$$

$$Y_3 = 0,281X_1 - 0,392X_2 + 0,340X_4 + 0,249X_5 + 0,037X_6 \quad (III.70)$$

Для стадии эфиризации:

$$Y_4 = -0,194X_1 + 0,192X_5 - 0,127X_7 + 0,148X_8 + 0,291Y_2 \quad (\text{III.71})$$

$$Y_5 = 0,421X_1 + 0,146X_5 - 0,102X_7 + 0,056X_8 + 0,234Y_2 \quad (\text{III.72})$$

Для стадии нейтрализации:

$$Y_7 = 0,098X_{10} + 0,155X_{12} + 0,170X_{13} + 0,380X_{18} \quad (\text{III.73})$$

Для стадии отдувки:

$$Y_9 = 0,117X_{14} - 0,059X_{16} + 0,081X_{18} \quad (\text{III.74})$$

$$Y_{10} = 0,146X_{14} + 0,036X_{15} + 0,019X_{18} \quad (\text{III.75})$$

$$Y_{11} = 0,410X_{14} + 0,246X_{15} + 0,068X_{18} \quad (\text{III.76})$$

## СИСТЕМЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО ДОЗИРОВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

---

Для нормального ведения технологических процессов в производстве поликонденсационных синтетических смол очень важно обеспечить требуемый расход жидких сред, а при смешении жидких сред — заданное соотношение компонентов. От этого во многом зависят качество продукции и технико-экономические показатели производства. Особые трудности возникают при необходимости управления материальными потоками агрессивных, кристаллизующихся, содержащих взвеси и вязких сред. При этом аппаратура должна обеспечивать высокую точность и надежность в течение длительного времени эксплуатации в пожаро- и взрывоопасных условиях.

Наибольшее распространение получили замкнутые системы автоматического регулирования (САР) расхода, которые обычно включают три основных элемента: датчик расхода, регулирующее устройство и исполнительный механизм. Такой способ регулирования расхода обладает рядом достоинств (универсальностью, надежностью, возможностью перестройки режимов и использования в сложных схемах управления и т. д.). В то же время системы автоматического регулирования обладают большими статическими и динамическими ошибками из-за нелинейностей и погрешностей датчиков расхода и дроссельных регулирующих органов. Вследствие нелинейностей системы, устойчивые в одном режиме, могут стать неустойчивыми в другом режиме, например при изменении нагрузки.

Применение замкнутых САР расхода во многих случаях не является обязательным, поскольку технологический процесс можно спроектировать так, чтобы не было источников внешних возмущений. Более того, когда процесс устойчив, использование замкнутой системы регулирования расхода ухудшает управление процессом, поскольку за счет нелинейностей и погрешностей датчика расхода и регулирующего органа возникают автоколебания большой амплитуды. Поэтому на последующих стадиях технологического процесса приходится вводить автоматические регуляторы соответствующих параметров. Кроме того, САР принципиально непригодны для регулирования малых и чрезвычайно малых расходов жидкостей.

Перечисленные недостатки САР расхода обусловлены не только трудностями при конструировании и выборе дроссельных регулирующих органов, но также и тем, что воздействие со стороны регулятора на систему начинается только после появления в системе отклонения расхода. Такой принцип оказывается неприемлемым в тех случаях, когда недопустимо даже кратковременное колебание количества подаваемой жидкости (например, для малоинерционных непрерывных процессов).

В последнее время в системах автоматической стабилизации расхода стали применять автоматические дозаторы, которые могут быть разделены на две большие группы: дозаторы истечения и насосы-дозаторы. В дозаторах истечения для выдачи дозы жидкости используется потенциальная энергия самого потока. В насосах-дозаторах выдача дозы жидкости осуществляется за счет дополнительной внешней энергии [139—143].

Наиболее перспективны для применения в промышленности поликонденсационных синтетических смол частотно-импульсные системы автоматического дозирования, так как они могут обеспечить требуемую точность дозирования [142—147].

Кроме того, в этих системах дозирования создаются условия для разрушения наростов при управлении потоками кристаллизующихся жидкостей, а также легко достигаются турбулентные режимы течения, что важно при управлении потоками жидкостей, содержащих взвеси.

В этих системах средний расход  $Q_{ср}$  пропорционален числу выдаваемых в единицу времени строго определенных доз жидкости, которые при постоянном  $Q_{ср}$  могут распределяться во времени как равномерно, так и неравномерно:

$$Q_{ср} = k_n f V_0 \quad (IV.1)$$

где  $V_0$  — объем дозы;  $f$  — средняя частота импульсов;  $k_n$  — коэффициент периодичности (для однополупериодных исполнительных устройств  $k_n=1$ , для двухполупериодных  $k_n=2$ ).

В общем случае частотно-импульсная система дозирования состоит из следующих блоков (рис. IV-1). Исполнительное устройство (блок дозатора) выдает объемные порции дозируемой жидкости с частотой, определяющей средний расход. Управляющее устройство посылает импульсы нужной частоты. Для получения информации о качестве дозирования в системе могут быть предусмотрены блоки контроля, регистрации и сигнализации. В этих дозирующих устройствах оперирование с непрерывной величиной заменяется оперированием с дискретными величинами. Пульсация потока незначительна (в большинстве технологических процессов) или с помощью простых устройств может быть уменьшена до приемлемой величины.

Сравнение импульсных систем автоматического дозирования с автоматическими регуляторами расхода показывает преимущество первых перед вторыми, особенно в случае небольших расходов —

порядка десятков литров в час, т. е. при дозировании катализаторов, пластификаторов, ингибиторов и других продуктов, которые необходимо подавать с высокой точностью.

Известно, что одним из недостатков дроссельных регулирующих органов является нелинейность их характеристик. Необходи-

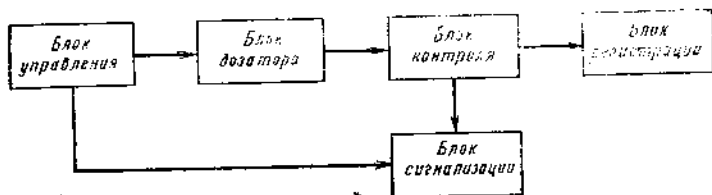
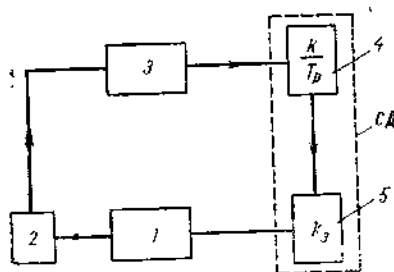


Рис. IV-1. Блок-схема частотно-импульсной системы дозирования.

мо отметить также, что при измерении небольших расходов проходное сечение  $a$  этих регулирующих органов составляет несколько единиц или десятков квадратных миллиметров, и небольшие отклонения от номинала вызывают значительные ошибки в величине

Рис. IV-2. Структурная схема регулирования с использованием частотно-импульсного дозатора:

1 — объект регулирования; 2 — чувствительный элемент; 3 — регулятор; 4, 5 — управляющее и исполнительное устройства системы дозирования (СД).



расхода. Следует иметь в виду, что в производстве пластических масс возможны изменения диаметра проходного сечения  $\Delta a$  в процессе эксплуатации (увеличение размеров вследствие коррозионности и абразивности среды, уменьшение из-за отложения нерастворимых осадков и т. д.). Поэтому в некоторых случаях исполнительные устройства системы автоматического дозирования могут быть использованы в качестве регулирующих органов со строго линейной и стабильной характеристикой (рис. IV-2).

Сравним точность регулирования в случае регулирующего клапана и исполнительного устройства системы дозирования. Относительная ошибка в расходе для регулирующих клапанов:

$$\delta Q_p = 2\Delta a \sqrt{p} / \sqrt{Q/k_1} \quad (IV.2)$$



Относительная ошибка объемных дозаторов, являющихся исполнительными устройствами систем автоматического дозирования, равна

$$\delta Q_d = 3\Delta b / \sqrt[3]{Q/k_n f} \quad (IV.3)$$

где  $\Delta b$  — изменение размера исполнительного устройства, определяющего объем  $V_0$ .

Если принять  $\Delta a = \Delta b = \Delta$ , то из (IV.2) и (IV.3) получим коэффициент эффективности метода  $m = \delta Q_p / \delta Q_d$ :

$$m = k\rho^{1/4} f^{-1/3} Q^{-1/6} \quad (IV.4)$$

Укажем, что материал считается стойким в агрессивной среде, если химическая коррозия за год не превышает  $\Delta = 0,1$  мм. На

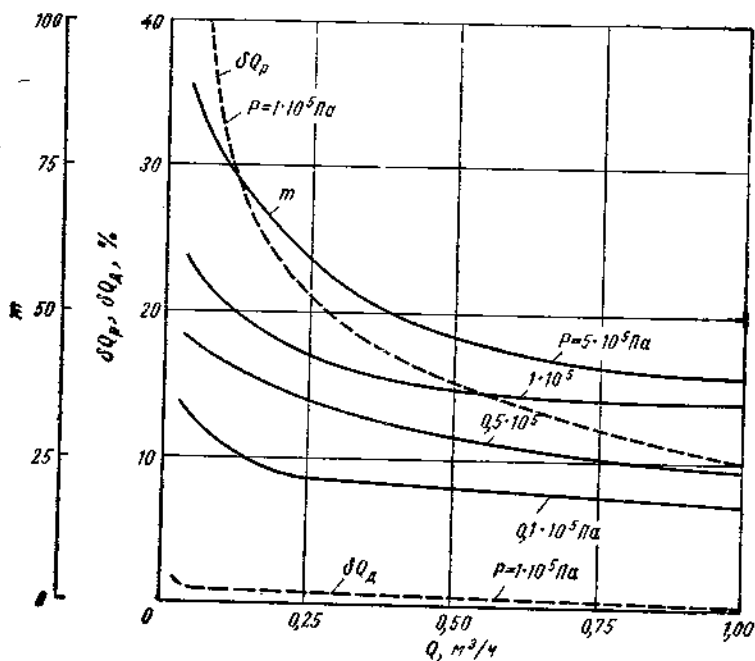


Рис. IV-3. Сравнительная эффективность методов дозирования:  
 $\Delta = 0,1$  мм;  $f = 1/30$  Гц.

рис. IV-3 даны графики коэффициента  $m$ . Для расходов порядка десятков литров в час, когда обычно необходима высокая и устойчивая точность (при управлении расходом катализаторов, ингибиторов, пластификаторов и т. д.),  $m$  достигает 50—75. Следует иметь в виду, что обычно  $\Delta b < \Delta a$ , поэтому коэффициент  $m$  соответственно увеличивается.

Одной из разновидностей частотно-импульсных систем дозирования является устройства с мерной емкостью [156]. Эти устрой-

ства работают под атмосферным давлением, и для достижения их производительности порядка 700—1500 л/ч требуется значительный гидростатический напор, что создает неудобства при конструировании и изготовлении всей системы. Кроме того, такая конструкция не позволяет подавать дозируемую среду в линию, находящуюся под давлением, так как истечение жидкости из дозирующего устройства происходит под гидростатическим напором. В этом случае для улучшения временной характеристики устройства и подачи дозируемой среды в линию под давлением применяют схему включения дозирующего устройства с мерной емкостью и принудительным выдавливанием дозируемой жидкости. Для этого используется сжатый воздух или газ (азот, аргон), которые в зависимости от условий эксплуатации могут отсекаться или непрерывно поступать через дроссель. Последняя схема наиболее проста.

На рис. IV-4 показана система дозирования типа ДНПВ-1 с мерной емкостью и принудительным выталкиванием дозируемой жидкости сжатым воздухом, разработанная в НИИПМ [149].

Дозируемая жидкость из напорной линии нагнетается насосом 1 или поступает самотеком в мерную емкость 3. При этом впускной клапан 2 и отсекающей 7, установленные соответственно на линии нагнетания и на циркуляционной линии, открыты, а выпускной клапан 9 и перепускной 4 закрыты. Клапан 9 управляет выходом дозируемой среды в рабочую линию, а клапан 4 выдает сжатый воздух из ресивера. Сжатый воздух в ресивер поступает непрерывно из воздушной магистрали через дроссель 6. Дозируемая жидкость целиком заполняет мерную емкость. Постоянство объема жидкости в мерной емкости обеспечивается клапаном 7. После заполнения мерной емкости впускной и отсекающей клапаны закрываются, а выпускной и перепускной клапаны последовательно открываются.

В момент открытия перепускного клапана сжатый воздух вытесняет жидкость в рабочую линию через выпускной клапан. Изменяя соответствующим образом давление сжатого воздуха, можно подавать дозируемую среду в линию, находящуюся под значительным избыточным давлением. В рассматриваемой конструкции допустимое рабочее давление клапанов 0,4 МПа (4 кгс/см<sup>2</sup>). Клапаны 2, 4, 7 и 9 управляются сжатым воздухом с помощью управ-

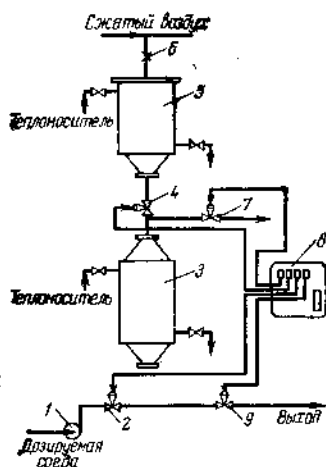


Рис. IV-4. Принципиальная схема дозирования с принудительным выталкиванием:

- 1 — насос; 2 — впускной клапан; 3 — мерная емкость; 4 — перепускной клапан; 5 — ресивер; 6 — дроссель; 7 — отсекающий клапан; 8 — управляющий прибор; 9 — выпускной клапан.

ляющего устройства 8. В качестве управляющего устройства, формирующего пневматические импульсы требуемой частоты, применяются электропневматический прибор МКП. Возможно также применение дискретного вариатора или специального устройства, обеспечивающего автоматический ввод задания, что позволяет использовать системы дозирования в сложных САР.

Работа клапанов обеспечивается соответствующей настройкой кулачков прибора МКП. Схема настройки приведена на рис. IV-5. В зависимости от угла поворота кулачкового вала золотники прибора подают на клапан давление от 1 до 4 кгс/см<sup>2</sup>, соответствующее закрытому положению клапанов. Предотвращение прямого протекания жидкости через дозатор обеспечивается перекрытием клапанов.

Конструкции отсечных клапанов приведены на рис. IV-6.

Как указывалось выше, улучшение временных характеристик в системе дозирования ДНПВ-1 достигается поддавливанием дозируемой жидкости воздухом, азотом, аргоном, в зависимости от свойств жидкости. Для предотвращения избыточных расходов газов иногда в мерную емкость помещают разделительные диафрагмы [150]. Однако при производительности выше 100 л/ч объем рабочей камеры, при котором в приемлемом диапазоне частот обеспечивается нужная временная характеристика, обуславливает слишком большие конструктивные размеры дозирующего устройства. Все это усложняет технологическую обработку деталей устройства и работу разделительной мембраны и приводит к снижению надежности и точности работы всей дозирующей системы.

В этих случаях целесообразно использовать специальную глущую дополнительную емкость, схема подключения которой показана на рис. IV-7. Когда клапаны  $K_1$  и  $K_4$  открыты, мерная емкость  $V_0$  и объем  $V_3$  дополнительной емкости  $V_{\text{доп}}$  заполняются жидкостью (газ в незаполненной части дополнительной емкости сжимается до давления  $p_1$ ). После переключения клапаны  $K_1$  и  $K_4$  закрываются, клапаны  $K_2$  и  $K_3$  открываются (снимается давление  $P$ ), и на выход выдается доза жидкости  $V_0$ . При заполнении клапаны  $K_1$  и  $K_4$  открываются одновременно: сначала открывается клапан  $K_1$ , и часть жидкости под действием давления  $p_1$  сжатого газа поступает в мерную емкость  $V_0$ , затем открывается клапан  $K_4$ , и вновь происходит заполнение. Для обеспечения такой логики работы в пневматической схеме управления предусмотрен дополнительный элемент запаздывания.

В рассматриваемой схеме нижний предел величины  $V_{\text{доп}}$  ограничивается тем, что при минимальном давлении на входе  $p_2$  заполнение мерной емкости  $V_0$  осуществляется с достаточной скоростью, а верхний предел величины  $V_{\text{доп}}$  ограничивается тем, что объем  $V_3$  при максимальном давлении на выходе  $p_1$  не превышает  $V_0$  (т. е. что вся жидкость из дополнительной емкости может вылиться в  $V_0$ ). Здесь правая газовая трубка всегда подводится к емкости на выходе дозатора [148].

Рис. IV-5. Диаграмма настройки кулачков командного прибора.

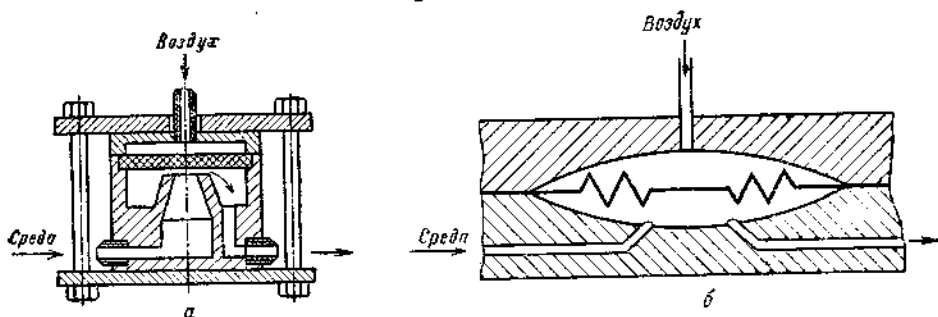
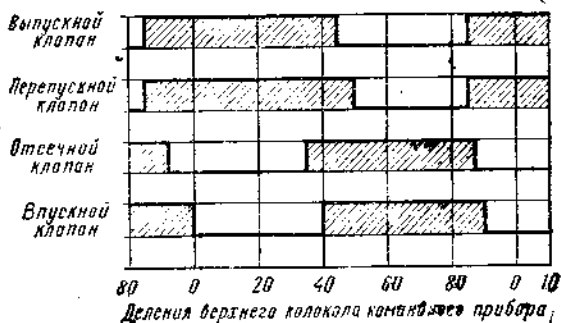


Рис. IV-6. Мембранный запорный элемент:  
а — для  $d_y > 10$  мм; б — для  $d_y < 10$  мм.

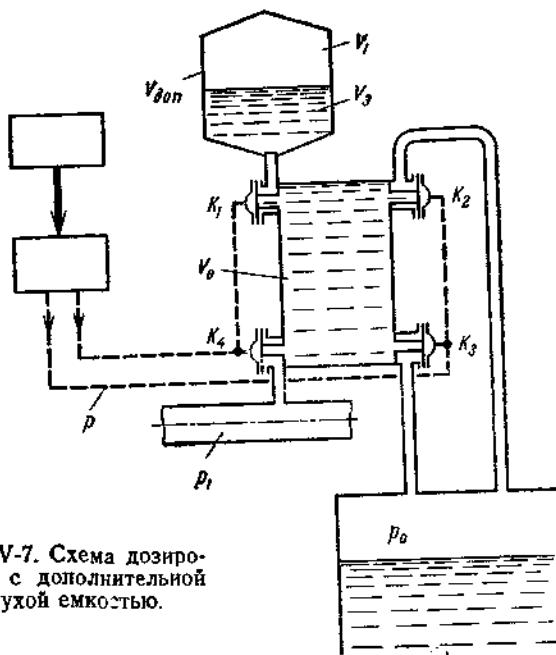


Рис. IV-7. Схема дозирования с дополнительной глухой емкостью.

После опорожнения объем газа (при давлении на выходе  $p_0$ , в частности  $p_0 = 1 \text{ кгс/см}^2$ ) равен

$$V_{\text{общ}} = V_0 + V_{\text{доп}} \quad (\text{IV.5})$$

После заполнения газ сжимается давлением  $p_1$  до объема

$$V_1 = V_{\text{доп}} - V_3 \quad (\text{IV.6})$$

Подставляя указанные величины в выражение  $V_1 = pV_{\text{общ}}/p_1$ , получим:

$$V_3 = V_{\text{доп}} - (V_0 + V_{\text{доп}}) p_0/p_1 \quad (\text{IV.7})$$

Как указывалось, должно соблюдаться условие

$$V_3 \leq V_0 \quad (\text{IV.8})$$

Примем заполненную часть объема при наибольшем давлении  $p_1$

$$V_{3 \text{ макс}} = \alpha V_0 \quad (\text{IV.9})$$

где  $\alpha$ , учитывая (IV.8), находится в пределах от 0—1.

Подставляя выражение (IV.9) в выражение (IV.7), получим расчетную формулу для объема дополнительной емкости:

$$V_{\text{доп}} = V_0 (p_1 \alpha + p_0) / (p_1 - p_0) \quad (\text{IV.10})$$

Чем больше  $\alpha$  при заданном  $p_1$ , тем быстрее заполняется объем  $V_0$ , но тем больше нужно брать  $V_{\text{доп}}$ . Если после выбора  $V_{\text{доп}}$  давление на выходе равно минимальному ( $p_2$ ), то будет заполнена меньшая часть объема дополнительной емкости  $V_{3 \text{ мин}}$ .

Обозначим

$$V_{3 \text{ мин}} = \beta V_0 \quad (\text{IV.11})$$

причем  $\beta < \alpha$ .

Так как уравнение (IV.10) действительно и для этого случая, то

$$V_{\text{доп}} = V_0 (p_1 \alpha + p_0) / (p_1 - p_0) = V_0 (\beta p_2 + p_0) / (p_2 - p_0) \quad (\text{IV.12})$$

откуда

$$\beta = [\alpha p_1 (p_2 - p_1) - p_0 (p_1 - p_2)] / p_2 (p_1 - p_0) \quad (\text{IV.13})$$

$$\alpha = [\beta p_2 (p_1 - p_0) - p_0 (p_1 - p_2)] / p_1 (p_2 - p_0) \quad (\text{IV.14})$$

Расчет проводят в следующем порядке.

1. Зная наибольшее ( $p_1$ ) и наименьшее ( $p_2$ ) давление в трубопроводе и значение  $\beta$ , при котором достаточна скорость заполнения мерной емкости  $V_0$ , находим коэффициент  $\alpha$  по уравнению (IV.14).

2. Если полученное значение  $\alpha \leq 1$ , находим объем дополнительной емкости в соответствии с выражением (IV.10).

Для ориентировки в выборе возможных соотношений давлений на входе дозатора найдем связь между их граничными значениями. Величина  $\beta$  не может быть меньше 0, а величина  $\alpha$  не может быть больше 1. Подставив эти значения в выражение (IV.13), по-

лучим зависимость минимально допустимого давления в трубопроводе  $p_2$  от его наибольшего значения

$$p_2 = 2p_1 / (p_1 + p_0) \quad (IV.15)$$

В соответствии с выражением (IV.15) на рис. IV-8 построена граничная кривая I (давления здесь избыточные). Здесь же приведена кривая II для  $\alpha=0,9$  и  $\beta=0,2$  в соответствии с уравнениями (IV.13) и (IV.14). Для частного случая при давлении в трубопроводе  $p_1 = 1,5 \cdot 10^5$  Па давление  $p_2 = 0,7 \cdot 10^5$  Па (точка A на графике). Объем дополнительной емкости  $V_{\text{доп}} = 2,16 V_0$  (для  $\alpha=0,8$  величина  $V_{\text{доп}} = 2 V_0$ , а для  $\alpha=1$  величина  $V_{\text{доп}} = 2,34 V_0$ ).

В исполнительных устройствах с мерной емкостью требования надежности, предъявляемые к импульсным системам дозирования, соблюдены наиболее полно, так как нет движущихся деталей, работающих в условиях трения и подверженных химико-механическому износу. Наиболее ответственным узлом пневматических исполнительных устройств являются мембранные клапаны, сочетающие в себе функции пневмопривода и запирающего элемента.

На рис. IV-6 представлены конструкции мембранных запирающих элементов для различных  $D_y$  [149]. В этих элементах перекрытие проходного сечения осуществляется при подаче управляющего давления от 0,03—0,4 МПа (0,3—4 кгс/см<sup>2</sup>) в надмембранную полость. Обеспечивая полную изоляцию рабочей полости от внешней среды, мембранные запирающие элементы надежно перекрывают напорную линию, полностью исключая протечки через клапан, защищают седло от разрушения и не требуют тщательной обработки рабочей поверхности.

На рис. IV-9, а показана конструкция исполнительного устройства типа ДМП-5 [145] с мерной емкостью объемом 75 см<sup>3</sup> для соляной кислоты. Конструкция исполнительного устройства представляет собой блок из органического стекла I, в котором выполнены расточки под мерную емкость 2 и клапаны 3, соединенные между собой каналами 4, обеспечивающими полный слив дозируе-

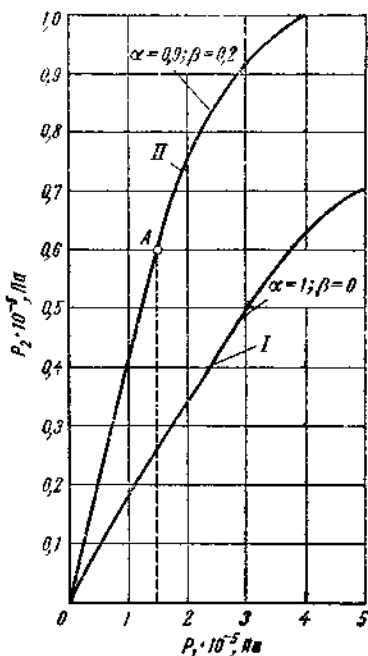


Рис. IV-8. Зависимость  $P_2$  от  $P_1$  для систем дозирования с глухой дополнительной емкостью.

мой жидкости. Максимальная производительность такого исполнительного устройства 20 л/ч.

На рис. IV-9, б показана конструкция исполнительного устройства типа ДМП-3 [145], предназначенного для дозирования серной кислоты производительностью 120 л/ч. В этой конструкции клапа-

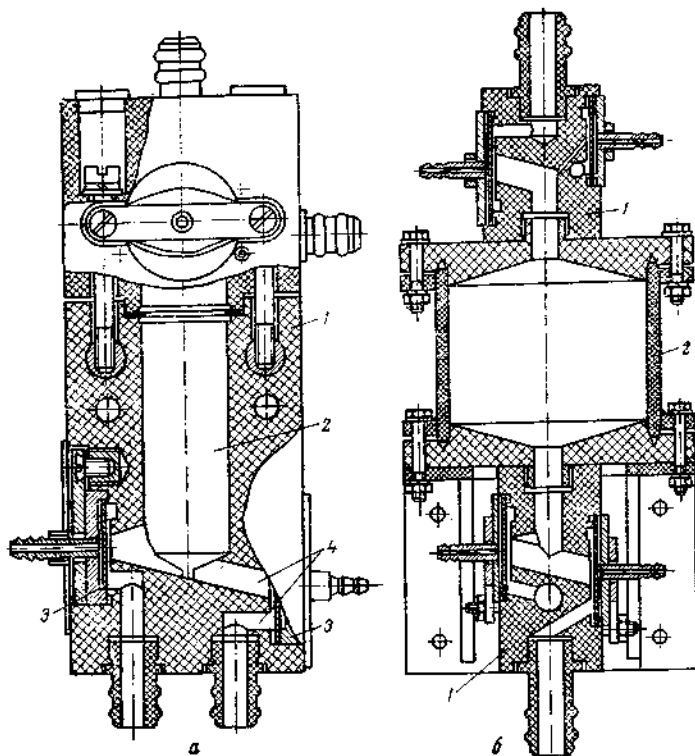


Рис. IV-9. Исполнительное устройство дозаторов типа ДМП-5 (а) и ДМП-3 (б).

ны 1 выполнены из эбонита, а мерная емкость 2 — из винипласта. Запирающие клапаны трехслойные: два слоя фторопластовой пленки толщиной 0,25 мм и слой кислотостойкой резины.

На рис. IV-10 приведен внешний вид опытного образца исполнительного устройства дозатора ДНПВ-1, изготовленного из нержавеющей стали и предназначенного для дозирования фенола и формалина в непрерывном процессе производства феноло-формальдегидных смол. Для предотвращения кристаллизации среды дозатор фенола снабжен паровой рубашкой. В НИИПМ разработано исполнительное устройство дозатора типа ДНПВ-2 из органического стекла, предназначенное для дозирования глубокообесесоленной воды. Конструкция исполнительного устройства ДНПВ-1 и ДНПВ-2 аналогична.

Технические характеристики пневматических исполнительных устройств, разработанных ЛТИ им. Ленсовета и НИИПМ, приведены в табл. IV-1.

Насосы-дозаторы обеспечивают получение нужного давления и собственно дозирование. Наиболее широкое применение в промышленности пластических масс получили плунжерные и мембранные насосы-дозаторы. На рис. IV-11 приведена принципиальная схема плунжерного насоса типа НД, выпускаемого заводом Ригакхиммаш [151]. Вращение от электродвигателя 1 передается через червячную пару 2 кривошипно-шатунному механизму 3, приводящему в движение плунжер 4 дозирующего насоса 5. Изменение производительности осуществляется регулированием хода плунжера с помощью эксцентрика кривошипа 3. Насосы-дозаторы серии НД выпускаются производительностью 10—2500 л/ч на давление 1—40 МПа (10—400 кгс/см<sup>2</sup>) и предназначаются для объемного дозирования чистых нейтральных и агрессивных жидкостей. Класс точности приборов 2,5.



Рис. IV-10. Внешний вид дозатора ДНПВ-1 конструкции НИИПМ.

Мгновенная подача плунжерного насоса-дозатора изменяется по синусоидальному закону, поэтому для сглаживания пульсации в линии нагнетания устанавливаются демпфирующие устройства. Для получения непрерывного (без пульсации) расхода жидкости в плунжерных микродозаторах можно использовать двойные двухплунжерные насосы, работающие в противофазе по линейному закону.

Мембранные насосы-дозаторы не имеют сальниковых устройств. Мембрана отделяет рабочую камеру от привода дозатора, что позволяет использовать их для дозирования токсичных, агрессивных, радиоактивных сред, а также расплавов различных веществ. Мембранные насосы-дозаторы могут быть выполнены с электрическим, пневматическим и гидравлическим приводом. Производительность их составляет от долей литра до сотен литров в час. Погрешность 0,5—2%. Отдельные конструкции могут создавать давления до 10 МПа (100 кгс/см<sup>2</sup>).

Отличительным свойством насосов-дозаторов наряду с высокой точностью дозирования является возможность подачи дозируемой среды под давлением. Это свойство часто используется при создании частотно-импульсных систем дозирования, в которых насосы-дозаторы применяются в качестве исполнительных устройств.



Таблица IV-1. Исполнительные устройства систем автоматического дозирования

Тип	Макс. производи- дент., м/ч	Объем дозы V <sub>б</sub> , л	Условный проход D <sub>у</sub> , мм	Местное сопротивление	Дозирuemая среда	Материал	Допустимый перепад ΔP, 10 <sup>5</sup> Па
<b>Электрические</b>							
ДЦЭ-2	—	0,333	16	26	Агрессивная	IX18H9T	1,2
ДЦЭ-7	—	0,566	10	14	Слабоагрессивная	IX18; 2X13	2,0
ДЦЭ-9	—	0,333	5	10	»	IX18	10,0
ДЦЭ-10	—	0,333	5,5	11	Кристаллизующаяся	IX18H9T	20,0
ДЦЭ-4	400	0,566	16	11	—	IX18H9T	1,2
ДЦЭ-5	400	0,566	16	11,4	Вязкость свыше 50 сП	IX18H9T	1,2
ДЦЭ-6	400	0,566	16	11,2	То же	IX18H9T	1,2
ДНЭ-2	—	0,566	16	16,1	—	IX18H9T	1,2
ДНЭ-4	—	0,566	16	20	—	IX18H9T	1,2
<b>Пневматические</b>							
ДП-2	—	0,333	16	30	—	IX18H9T	1,0
ДП-4	—	0,263	16	18	Соляная кислота	Оргстекло	1,2
ДМП-3	120	0,5	16	18	Серная кислота	Эбонит	1,2
ДМП-5	20	0,075	10	10	Соляная кислота	Оргстекло	1,2
ДМП-6	—	1,22	25	12	То же	»	1,2
ДМП-7	1200	10,0	36	12	Серная кислота	Винилпласт	1,2
ДМП-8	—	5,0	5	15	Соляная кислота	Оргстекло	1,2
ДНПМ-1	5	0,02	4	15	То же	»	1,2
ДНПМ-2	5	0,02	4	15	Особоагрессивная	Фторопласт	1,2
ДНПМ-3	30	0,12	8	15	»	»	1,2
ДНПМ-4	6	0,025	4	15	Соляная кислота	Оргстекло	1,2
ДНПВ-1	1500	8,0	32	12	Фенол, формалин	IX18H9T	4,0
ДНПВ-2	1500	8,0	32	12	Обессоленная вода	Оргстекло	4,0
НДМП-1	6,3	3,5·10 <sup>-3</sup>	6	15	Агрессивная	IX18H9T, фторопласт	1,2
		—0,5·10 <sup>-3</sup>					

На рис. IV-12 представлена система автоматического дозирования с использованием мембранного насоса-дозатора, предназначенная для дозирования катализатора в непрерывном процессе производства феноло-формальдегидных смол [152, 153]. Согласно технологическому регламенту расход катализатора в реакционную смесь должен составлять 0,5—0,6 л/ч. Подача катализатора до последнего времени осуществлялась с помощью системы регулирования (с применением в качестве исполнительного устройства регулирующего клапана типа ПРК) или системы подачи по давлению

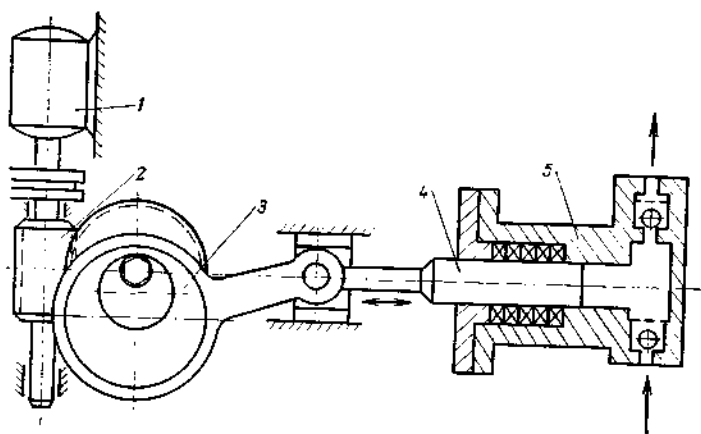


Рис. IV-11. Схема плунжерного насоса-дозатора.

нию сжатого воздуха над зеркалом жидкости. В качестве чувствительного элемента использовался датчик электропроводности реакционной смеси [87].

Производственные испытания системы показали, что точность регулирования при такой схеме подачи катализатора не превышает  $\pm 5\%$ , что обусловлено погрешностью при измерении электропроводности, значительной погрешностью в работе исполнительного устройства и величиной расхода катализатора.

Применение для указанного процесса автоматических частотно-импульсных систем дозирования позволило достичь точности дозирования  $\pm 1\%$  и отказаться от сложной схемы контроля и регулирования по электропроводности.

Исполнительным устройством системы служит мембранный насос-дозатор типа ДНПМ-4, который состоит из корпуса 10 с двумя клапанами 7 и 11. В корпусе находится сферическая рабочая камера 9, определяющая объем выталкиваемой дозы. Корпус дозатора выполнен из двух пластин, разделенных между собой упругой рабочей мембраной 8.

Дозируемая жидкость через штуцер 12 при открытом входном клапане 11 поступает в полость А камеры 9 и заполняет весь объ-

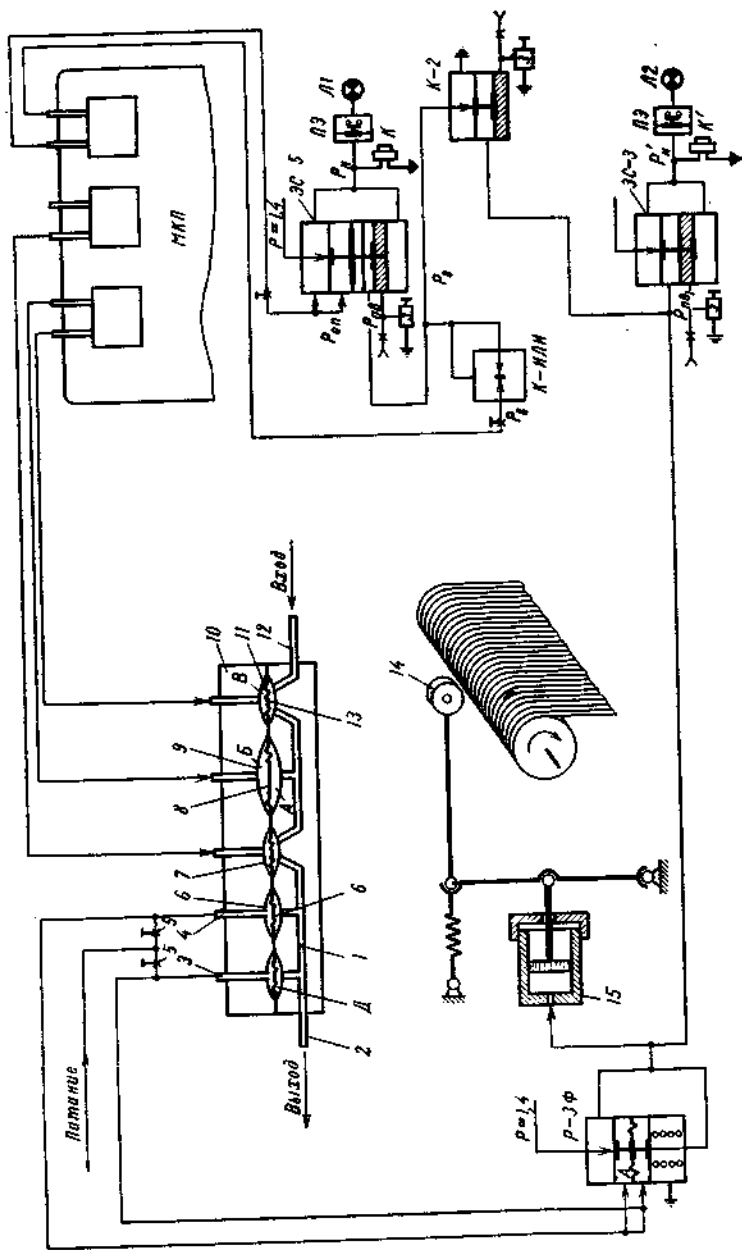


Рис. IV-12. Схема пневматической частотно-импульсной системы для дозирования катализатора в непрерывном процессе производства феноло-формальдегидных смол.

1 — дроссель; 2 — выходной штуцер; 3, 4 — штуцеры отбора нипульса лозы; 5 — редуктор; 6 — разделительный сосуд; 7, 11 — клапаны; 8 — рабочая мембрана; 9 — входной штуцер; 10 — корпус; 12 — печатающая каретка; 14 — манометр; 15 — сигнальная лампа.

ем камеры. В этот момент полость *Б* соединена с атмосферой, поэтому мембрана *8* плотно прижата к верхней стенке камеры. После заполнения рабочей камеры дозируемой жидкостью клапан *11* закрывается, открывается клапан *7*, и в полость *Б* подается сжатый воздух, который через штуцер *2* вытесняет дозируемую жидкость в линию нагнетания. Напор жидкости, подаваемой насосом-дозатором, пропорционален давлению воздуха в полости *Б*. Регулируя соответствующим образом давление сжатого воздуха,

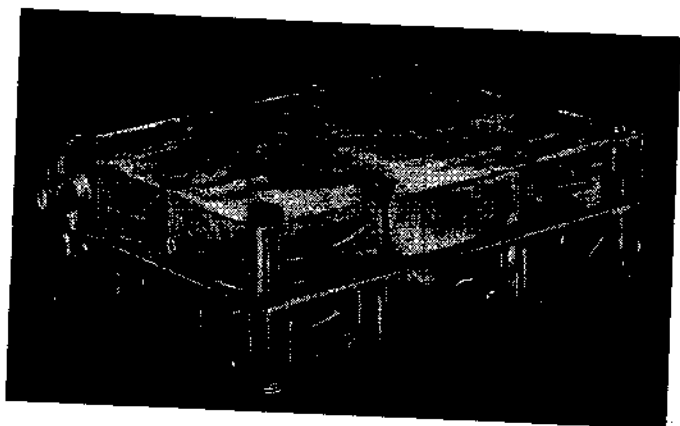


Рис. IV-13. Внешний вид мембранного насоса-дозатора типа ДНПМ-4.

можно в широких пределах изменять напор дозируемой жидкости на выходе из дозатора.

Открытие и закрытие клапанов осуществляется управляющим устройством путем подачи сжатого воздуха в полость *В*, ограниченную запорной мембраной *13*.

Клапаны надежно перекрывают поток жидкости при разности давлений управляющего воздуха и дозируемой жидкости  $0,3 \text{ кгс/см}^2$ . Открытие клапанов обеспечивается при давлении жидкости  $0,15\text{--}0,2 \text{ кгс/см}^2$ . При закрытии выпускного клапана вытесняется дополнительный объем жидкости (около 1 мл), однако на точность дозирования это практически не влияет, так как вариация этого дополнительного объема невелика.

Внешний вид насоса-дозатора приведен на рис. IV-13.

В качестве управляющего устройства был применен командный электропневматический прибор МКП. На рис. IV-14 представлена диаграмма положения золотников в зависимости от угла поворота управляющего вала прибора при работе с насосом-дозатором ДНПМ-4.

Давление  $p=0$  соответствует открытому положению клапанов или заполнению рабочей камеры дозатора; давление  $p=1,4 \text{ кгс/см}^2$  соответствует закрытому положению клапанов или выталкиванию

дозы. Для предотвращения возможности прямого проскока жидкости через дозатор необходимо, чтобы выпускной клапан закрывался на время  $\tau$  раньше, чем откроется впускной клапан. Соответственно впускной клапан должен закрываться на время  $\tau$  раньше, чем откроется выпускной. При этом подача давления на выдавливание дозы начнется позже открытия выпускного клапана на время  $\tau$  и закончится позже его закрытия также на время  $\tau$ . Этим обеспечивается необходимое условие разгрузки входного клапана при выдаче дозы и предотвращается возможность обратного засасывания жидкости в рабочую камеру дозатора из вы-

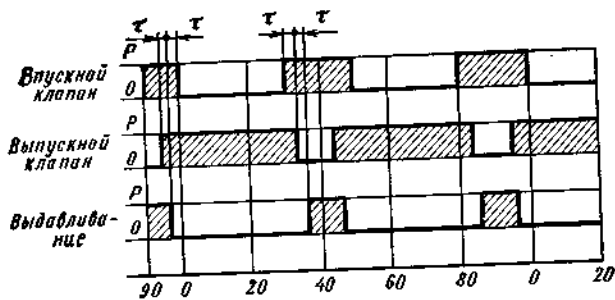


Рис. IV-14. Циклограмма управления клапанами насоса-дозатора типа ДНПМ-4.

ходных каналов. Время  $\tau$  выбирается равным 3—4 делениям верхнего колокола прибора, что при минимальном времени одного оборота 30 с составляет 0,9—1,2 с.

Кинематическая схема командного электропневматического прибора после незначительной переналадки зубчато-храпового механизма привода позволяет получить максимальную угловую скорость вращения барабана прибора  $\omega = 2 \text{ мин}^{-1}$ . Обеспечивая настройку кулачков прибора, соответствующую двум циклам работы дозатора за один оборот барабана, можно получить минимальный цикл управляющего прибора  $T_{\text{мин}} = 15 \text{ с}$ .

Одним из основных недостатков использования электропневматического прибора в качестве управляющего устройства является то, что невозможен автоматический ввод задания; это не позволяет использовать его в замкнутой схеме автоматического управления. Указанного недостатка лишен генератор импульсов, кинематическая схема которого показана на рис. IV-15 [154].

Генератор импульсов формирует пневматические импульсы, управляющие работой дозатора, причем специальное устройство позволяет дистанционно изменять их частоту.

Вращение от синхронного двигателя 1 через зубчатые передачи сообщается ведущим шестерням 2 и 3. Шестерня 2 имеет собачку 4, которая неподвижным упором 5 вводится в зацепление с храповым колесом 6. Подвижный упор 7 выводит собачку из за-

цепления. Таким образом, угол поворота храпового колеса за каждый оборот зависит от положения подвижного упора 7.

Средняя скорость вращения выходного вала с диском 21 представляет собой результат сложения на дифференциале 16 постоянной скорости вращения шестерни 3 и изменяющейся средней скорости храпового колеса 6. Диски с выступами 18 и 19 через

заслонки 22 и 23 воздействуют на пневматические датчики 20 и 21. Положение храпового колеса фиксируется пружиной 17.

Установка подвижного упора в нужное положение производится сильфоном 8. Сильфон сжимается под действием давления  $p_c$  и через рейку 9 и зубчатые передачи поворачивает на определенный угол (соответственно давлению  $p_c$ , пропорциональному заданному значению концентрации катализатора) диск 10, на котором установлены подвижной упор 7 и шкала 11. Положение диска 10 фиксируется защелкой 12, которая освобождается сильфоном 13 через трехплечий рычаг 14 при подаче управляющего давления  $p_a$ .

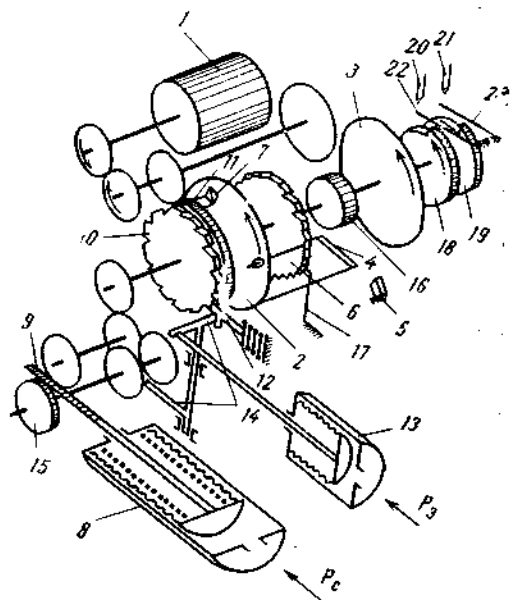


Рис. IV-15. Кинематическая схема генератора пневматических импульсов.

Число фиксирующих впадин на диске 10 равно числу зубцов храпового колеса 6, положение которого контролируется по шкале 11. В приборе предусмотрен также ручной ввод задания с помощью рукоятки 15.

Перспективно также применение в качестве управляющих устройств унифицированных вариаторов, угол поворота выходной оси которых служит для формирования прямоугольных электрических или пневматических импульсов с помощью соответствующих преобразователей.

Частотно-импульсная система дозирования обеспечивает необходимую точность и надежность подачи катализатора. Однако относительно высокая скорость реакции конденсации и сложность происходящих в ходе этой реакции химических превращений требуют непрерывной информации о работе дозирующего устройства. В частотно-импульсной системе, приведенной на рис. IV-12, конт-

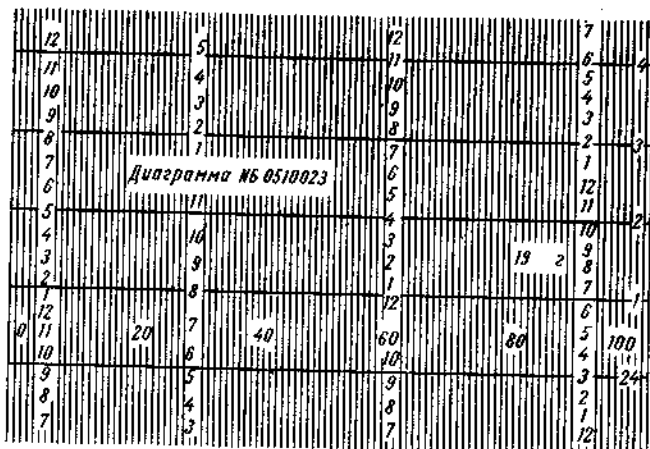
роль за качеством дозирования осуществляется измерением перепада давления на дросселе 1. Чтобы предотвратить попадание агрессивной дозируемой среды в индикаторное устройство системы, применяют разделительные сосуды 6 с неупругой мембраной. Конструктивно дроссель 1 и разделители выполняются в одном блоке с насосом-дозатором.

Принцип действия устройства контроля основан на использовании системы сопло — заслонка. В качестве заслонки используется разделительная мембрана, которая управляется действием дозируемой жидкости. Регистрирующее устройство системы контроля монтируется на базе лентопротяжного механизма автоматического потенциометра. Печать осуществляется с помощью печатающей каретки 14 и пневмоцилиндра 15, управляемых реле Р-3Ф системы УСЭППА. Диаграмма регистрации каждой дозы, полученная при такой схеме контроля, приведена на рис. IV-16, а. На этой диаграмме приведены результаты одновременного дозирования по четырём каналам (в каждую секцию реакционной колонны в непрерывном процессе производства феноло-формальдегидных смол). Для того, чтобы получить одновременную регистрацию нескольких каналов дозирования, в регистрирующем устройстве, приведенном на рис. IV-12, монтируется в соответствии с числом каналов необходимое число пневмоприводов 15 и печатающих кареток 14.

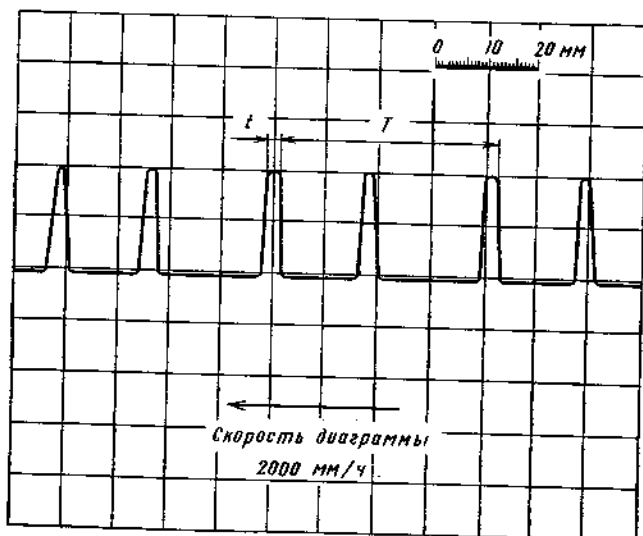
В некоторых случаях [153] целесообразно регистрировать результаты дозирования с помощью стандартных измерительных и самопишущих приборов. На рис. IV-16, б приведена диаграмма записи, полученная с помощью дифманометра ДМПК-100 и самопишущего прибора системы СТАРТ. Дифманометр подключался непосредственно к штуцерам 3 и 4 (рис. IV-12).

Кроме регистрации прохождения каждой дозы жидкости, в системе предусмотрена также оперативная сигнализация прекращения подачи или непрерывного протекания жидкости через дозатор. Схема сигнализации устроена так, что после каждого цикла дозирующего устройства специальный опрашивающий импульс  $P_{оп}$  проверяет состояние схемы, предварительно взведенной импульсом  $P_{в}$ . Импульсы  $P_{оп}$  и  $P_{в}$  формируются управляющим устройством. Схема построена на двух элементах ЭС-5 и ЭС-3 и элементах К-2 и К-ИЛИ системы УСЭППА. Схема обеспечивает также сигнализацию возможных неисправностей системы дозирования: засорения подводящих линий, несрабатывания клапанной системы и т. д.

В качестве исполнительных устройств частотно-импульсной системы, приведенной на рис. IV-12, могут быть использованы насосы-дозаторы, разработанные в НИИПМ и показанные на рис. IV-17, — ДНПМ-1, выполненный из оргстекла, а также ДНПМ-2 и ДНПМ-3, выполненные из фторопласта. Производительность насосов-дозаторов ДНПМ-1 и ДНПМ-2 равна 5 л/ч, ДНПМ-3 — 30 л/ч. Технические характеристики этих насосов-дозаторов приведены в табл. IV-1.



а



б

Рис. IV-16. Диаграммы регистрации результатов дозирования:  
а — четырехканальное дозирование; б — одноканальное дозирование.



Одной из основных конструктивных особенностей мембранных насосов-дозаторов типа ДНПМ является возможность создания блочных насосов-дозаторов, собранных из базовых элементов

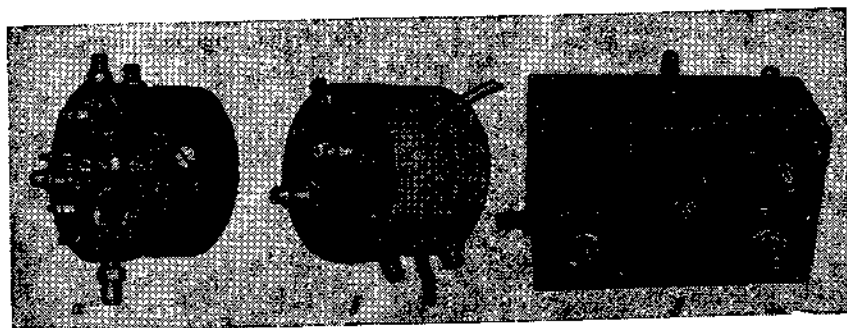


Рис. IV-17. Пневматические насосы-дозаторы, разработанные в НИИПМ:  
а — ДНПМ-1; б — ДНПМ-2; в — ДНПМ-3.

(рис. IV-18). Так, насос-дозатор ДНПМ-3 (рис. IV-19) представляет собой блок, состоящий из трех стандартных элементов. Такое конструктивное решение обеспечивает широкие возможности изменения производительности насосов-дозаторов, а также позволя-

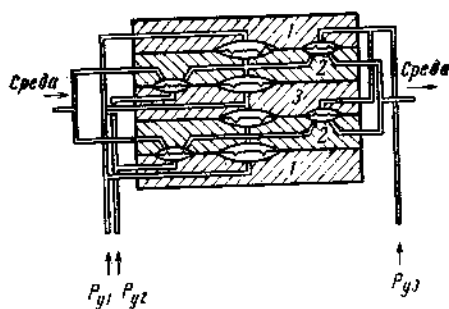


Рис. IV-18. Схема блочного насоса-дозатора, собранного из базовых элементов:  
1 — наружный воздушный блок; 2 — внутренний воздушный блок; 3 — внутренний жидкостный блок.

ет решать задачи многоканального дозирования и подачи различных сред в строго определенном соотношении.

В некоторых случаях в соответствии с требованиями технологических процессов и специфическими свойствами дозируемых продуктов целесообразно регулировать количество дозируемой жидкости. Это возможно не только при изменении частоты управляющих импульсов, но и при варьировании объема мерной емкости. На рис. IV-20 приведена принципиальная схема мембранно-

го насоса-дозатора типа ДНПМ-1 с регулируемым объемом мерной емкости [155]. Дозатор работает следующим образом. Дозируемая жидкость подается через нижний штуцер клапанного блока, в это время входной клапан 1 открыт ( $p_1=0$ ), а выходной клапан 7 закрыт ( $p_2=p_{шт}$ ). Разделительная мембрана 3 пружинной 4 отжимается до упора 4, перемещая рабочую мембрану 2 влево ( $p_m=0$ ). Дозируемая жидкость заполняет мерную ем-

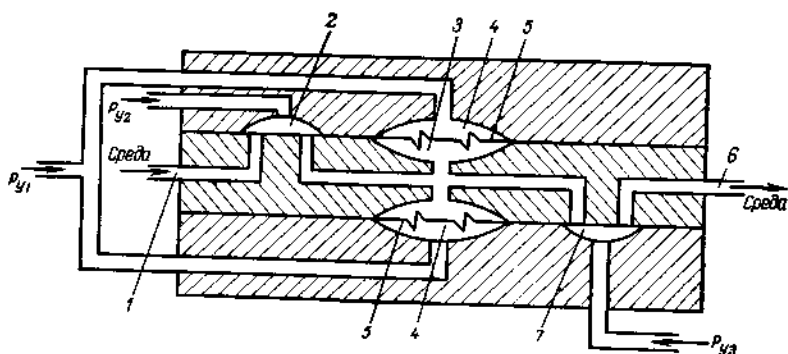


Рис. IV-19. Схема блочного насоса-дозатора типа ДНПМ-3:  
 1 — входной штуцер; 2 — выпускной клапан; 3 — жидкостная полость; 4 — воздушная полость;  
 5 — разделительные мембраны; 6 — выпускной штуцер; 7 — выпускной клапан.

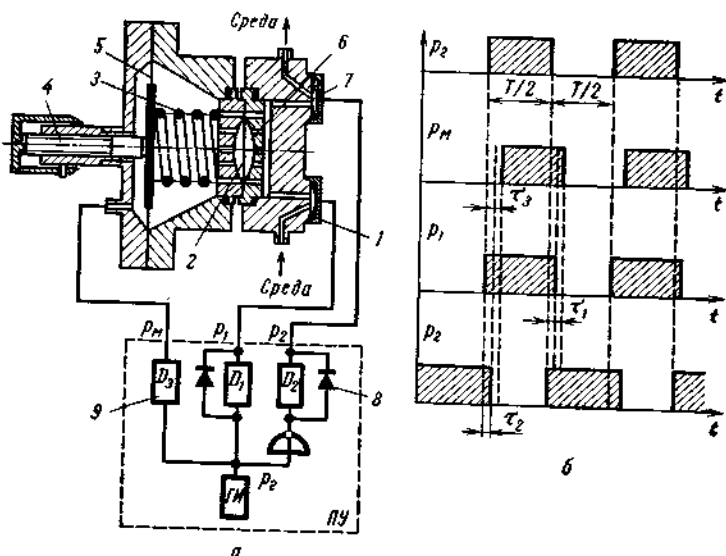


Рис. IV-20. Пневматический насос-дозатор с регулируемым объемом мерной емкости:

а — принципиальная схема; 1 — выпускной клапан; 2 — рабочая мембрана; 3 — пружина;  
 4 — упор; 5 — разделительная мембрана; 6 — мембранная коробка; 7 — выпускной клапан;  
 8 — обратный клапан; 9 — элемент задержки; б — цикловая диаграмма.

кость. При подаче управляющего импульса ( $p_2 = p_{штт}$ ) через обратный клапан сразу же закрывается входной клапан 1 ( $p_1 = p_{штт}$ ). Затем через время  $\tau_2$ , определяемое линией задержки 3, открывается выходной клапан 7 ( $p_2 = 0$ ). После открытия выпускного клапана через время  $\tau_3$  (задержка 3<sub>2</sub>) давление подается на разделительную мембрану ( $p_m = p_{штт}$ ), и она посредством промежуточной жидкости прижимает рабочую мембрану 2 к образующей

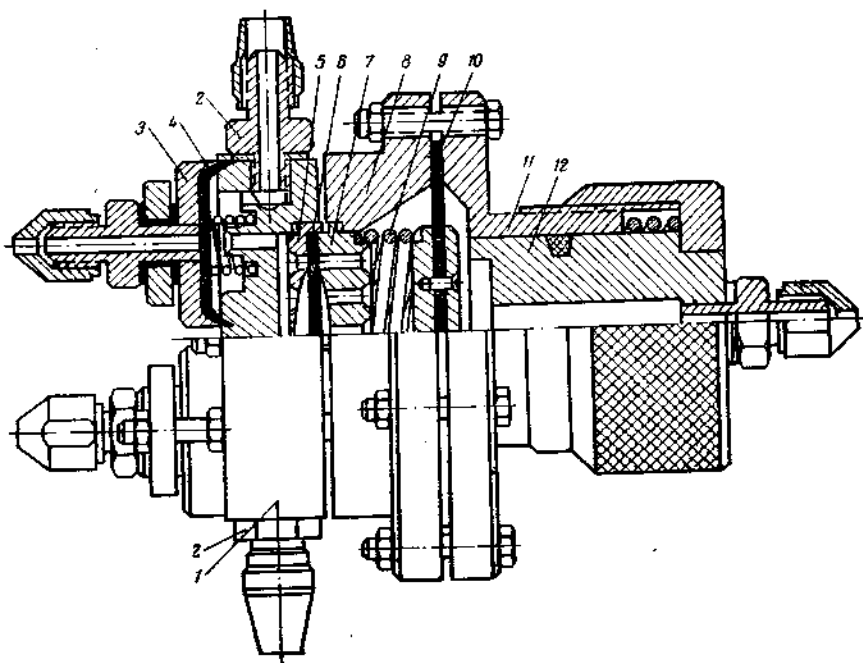


Рис. IV-21. Конструкция насоса-дозатора с регулируемым объемом мерной емкости:

1 — клапанный блок; 2 — штуцер; 3 — клапанная коробка; 4, 6, 10 — мембраны; 5, 7 — решетки; 8 — корпус; 9 — пружинка; 11 — крышка; 12 — устройство регулирования дозы.

мембранной коробки. Дозируемая жидкость вытесняется через клапан 7.

При подаче следующей команды от прибора управления сразу же закрывается выходной клапан 7, а через время  $\tau_1$  (задержка 3<sub>1</sub>) открывается входной клапан 1. После этого с задержкой 3<sub>2</sub> давление  $p_m$  стравливается до нуля. Под действием пружины 9 мембрана 2 перемещается влево, и за счет образовавшегося разрежения происходит засасывание очередной дозы. Величина дозы может регулироваться и определяется ходом разделительной мембраны, который ограничивается упором 4. Положение упора 4 устанавливается микрометрическим винтом или по индикатору.

Конструкция дозатора приведена на рис. IV-21. Клапанный блок и все детали мерной емкости, соприкасающиеся с дозируемой жидкостью, изготовлены из нержавеющей стали марки IX18H9T. В качестве материала рабочей мембраны б может быть использована фторопластовая пленка толщиной 0,1—0,2 мм или фторированная резина толщиной 1—1,5 мм.

Производительность частотно-импульсных систем автоматического дозирования определяется допустимой частотой выдачи от-

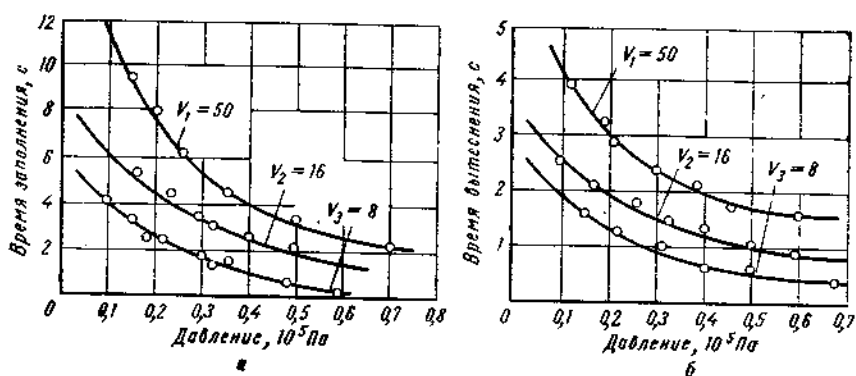


Рис. IV-22. Зависимость времени заполнения (а) и вытеснения (б) от давления.

дельных доз жидкости или минимальным временем одного цикла  $\tau_{ц}$ :

$$\tau_{ц} = t_1 + t_2 + t_3 + t_4$$

где  $t_1$  — время заполнения рабочего объема дозатора;  $t_2$  — время выдачи дозы;  $t_3$  — время срабатывания клапана;  $t_4$  — время перекрытия клапанов, т. е. время одновременного закрытия двух клапанов, необходимое для предотвращения прямого проскока дозируемой жидкости.

Для систем с электрическим управлением  $t_3 + t_4 = 0,3—0,5$  с [144]. Для систем с пневматическим управлением  $t_3 + t_4 = 1—2$  с [98].

Значения  $t_1$  и  $t_2$  могут быть определены по зависимостям, выведенным и подробно исследованным А. Л. Гуревичем и М. В. Соколовым [144]. Однако для расчета по методике, предложенной указанными авторами, необходимо знать режим движения жидкости, гидравлическое сопротивление дозатора и другие характеристики, что в некоторых случаях не представляется возможным. Тогда величины  $t_1$  и  $t_2$  определяют экспериментально.

Рассмотрим определение  $t_1$  и  $t_2$  для системы дозирования с мембранным насосом-дозатором (рис. IV-12), для которого  $t_3 + t_4 = 2—3$  с. Очевидно, что время заполнения рабочего объема дозатора при прочих равных условиях есть функция двух переменных:

$$t_1 = f(V, p) \quad (IV.16)$$

где  $V$  — рабочий объем;  $p$  — давление жидкости на входе дозатора.

### Аналогично время выталкивания

$$t_2 = f[V, (p_1 - p_2)] \quad (\text{IV.17})$$

где  $p_1$  — давление сжатого воздуха на мембрану;  $p_2$  — давление в аппарате, в который подается дозируемая жидкость.

На рис. IV-22, *a* представлены экспериментальные зависимости времени заполнения от давления для дозаторов с различными рабочими объемами. Аналогичные зависимости для времени вытеснения представлены на рис. IV-22, *б*. Анализ полученных характеристик показывает, что для дозаторов, у которых  $V \leq 50$  мл, при давлении  $p \geq 0,5$  кгс/см<sup>2</sup> время заполнения  $t < 3$  с, время вытеснения  $t_2 < 2$  с. Поэтому для таких дозаторов можно принять:  $t_1 + t_2 = 5$  с.

Окончательный расчет максимальной часовой производительности системы можно провести только после определения минимального времени одного цикла управляющего устройства  $T$  (в с). В случае, если  $T > \tau$ , для максимальной часовой производительности  $Q$  получаем (в л/ч):

$$Q_{\text{макс}} = 3600V/T$$

Если  $T < \tau$ , то

$$Q_{\text{макс}} = 3600V/\tau$$

В рассматриваемой системе дозирования катализатора для задачи в I, II, III и IV секции реакционной колонны применяли дозаторы с  $V_1 = 5$  мл;  $V_2 = 11$  мл;  $V_3 = 16$  мл и  $V_4 = 25$  мл. Расчет максимальной производительности дозатора проводили по  $T_{\text{мин}} = 15$  с, при этом  $Q_{\text{макс}}$  дозаторов равнялась соответственно (в мл/ч):

$$Q_1 = 1200; \quad Q_2 = 2650; \quad Q_3 = 3850; \quad Q_4 = 6000.$$

## СИСТЕМЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССАМИ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ

---

### 1. СИСТЕМЫ АВТОМАТИЗАЦИИ НЕПРЕРЫВНЫХ ПРОЦЕССОВ

Одним из путей интенсификации технологических процессов синтетических смол является переход к высокопродуктивным непрерывным процессам. Такое совершенствование производств связано с их автоматизацией, так как управление сложными каталитическими реакциями и строгое соблюдение технологических режимов может быть обеспечено только автоматическими управляющими устройствами. При этом часто требуется разрабатывать новые системы получения информации о ходе процесса и средств автоматического управления. Некоторые непрерывные процессы вообще неосуществимы при ручном управлении.

Таким образом, автоматизация непрерывных процессов производств синтетических смол является важным, а нередко и основным способом существенного улучшения условий эксплуатации действующих производств и обеспечения возможности создания новых, высокоэффективных технологических процессов.

#### Автоматизация непрерывного процесса производства феноло-формальдегидных смол

Многостадийность технологического процесса производства феноло-формальдегидных смол по непрерывному методу (см. стр. 14) обусловила необходимость создания систем автоматизации каждой стадии. Блок-схема системы автоматизации непрерывного процесса производства феноло-формальдегидных смол представлена на рис. V-1. Рассмотрим систему по отдельным стадиям процесса.

##### Дозировка сырья

Как указывалось в главе I, основным сырьем для получения феноло-формальдегидных смол являются фенол, формалин и катализатор. В соответствии с принятой технологией возможны следующие варианты схем подачи фенола и формалина в реакционную колонну.

1. Предварительное смешение компонентов и их последующая совместная подача в колонну. В этом случае соотношение фенола

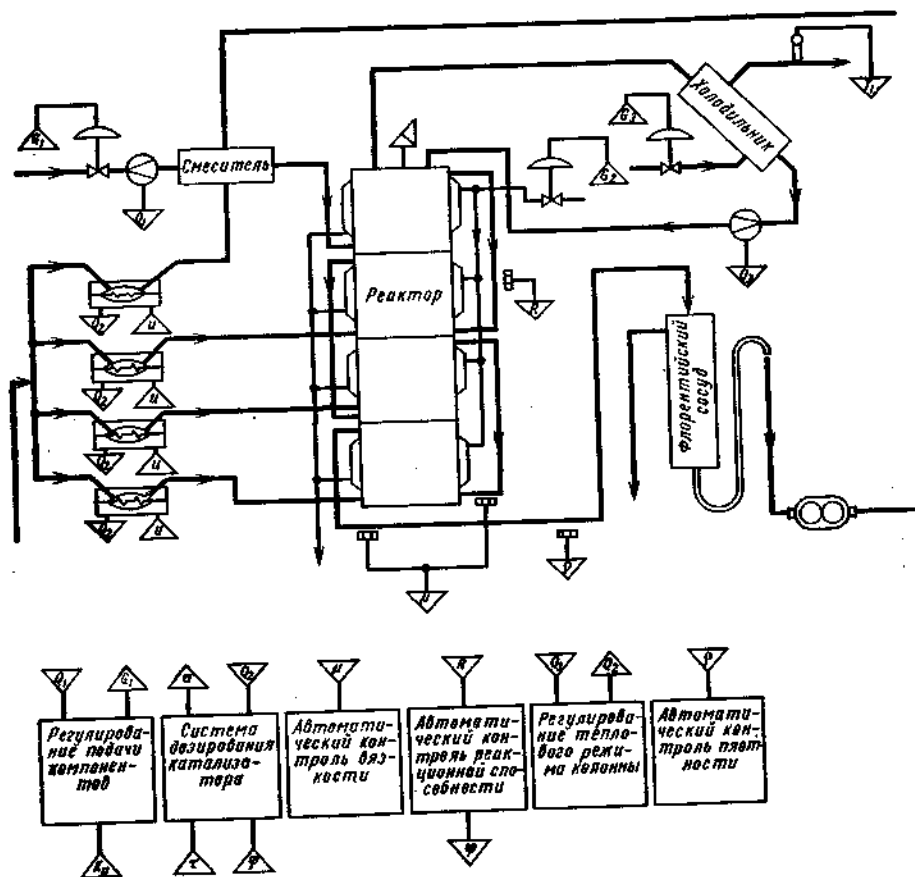
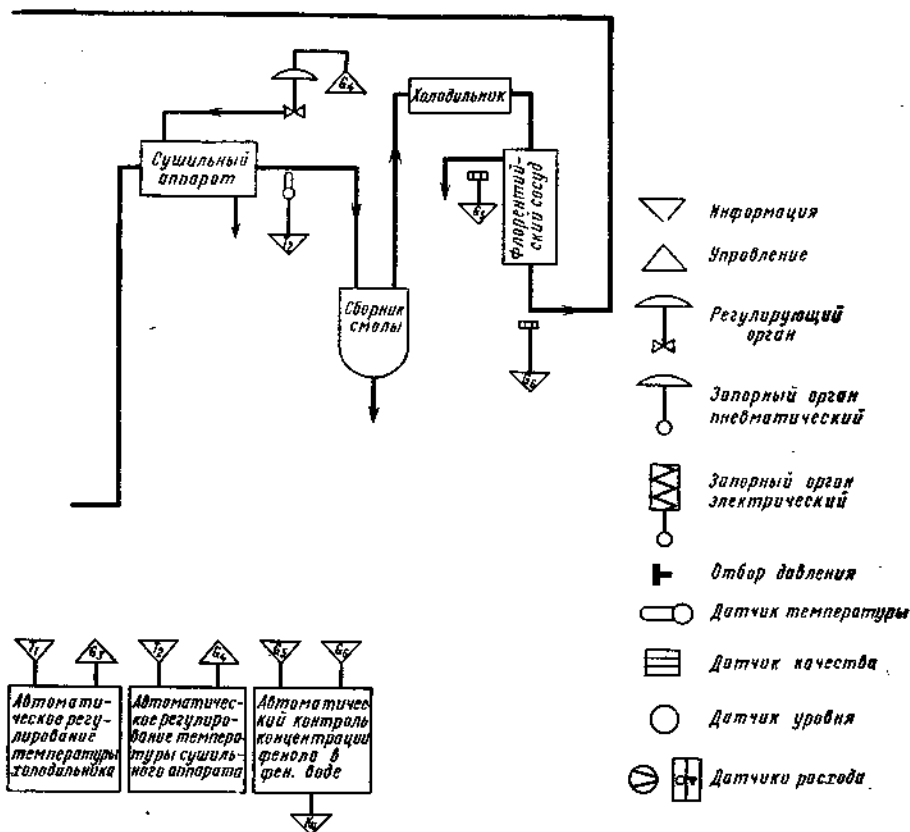


Рис. V-1. Блок-схема автоматизации непрерывного процесса  
 T — температура; Q — расход; G — количество;  $\mu$  — вязкость;  $\rho$  — плотность; R — реакцион-

с формальдегидом задается во время приготовления исходной смеси, а регулирование расхода осуществляется системой, состоящей из фотометрического датчика расхода и типового регулятора в комплекте с мембранным исполнительным механизмом. Достоинством данной схемы является постоянство соотношения фенола с формальдегидом, недостатком — необходимость периодического приготовления смеси и, следовательно, нарушение непрерывности процесса.

2. Раздельная подача фенола и формалина с помощью дозирующих насосов. При такой схеме соотношение компонентов задается при отладке процесса и в дальнейшем, как и подача, поддерживается насосами. Достоинство схемы — стабильная раздельная подача исходных компонентов, недостатки — пульсация, которая не позволяет осуществлять автоматический контроль за вели-



производства феноло-формальдегидных смол:  
 ная способность; т — время; к — коррекция; и — импульс; ф — управляющее воздействие.

чиной расхода, сложность дистанционного управления, невысокая точность поддержания соотношения ( $\pm 5\%$ ), а также необходимость высокоточного регулирования температуры фенола. Последнее обусловлено тем, что фенол с целью предотвращения его кристаллизации дозируется при температуре порядка  $60-70^\circ\text{C}$ . Очевидно, при объемной дозировке поршневыми насосами достаточная точность дозирования может быть достигнута только при постоянной температуре фенола (коэффициент объемного расширения фенола  $\beta = 0,834 \cdot 10^{-3}$ ). Поэтому стабилизация температуры фенола является необходимым условием применимости данной схемы подачи компонентов.

3. Раздельная подача фенола и формалина центробежными насосами с использованием серийных приборов в качестве регуляторов расхода и соотношения. Достоинства этой схемы — возможность оперативного вмешательства в ход процесса, недостатки —



ненадежность работы датчиков расхода фенола (вероятность кристаллизации последнего), необходимость стабилизации температуры фенола.

Анализ работы перечисленных систем показал, что наиболее целесообразна схема с предварительным смешением компонентов.

Дозирование катализатора в рассматриваемом процессе является одной из основных операций, от которой зависит не только ход стадии конденсации, но и качество готового продукта.

Согласно технологическому регламенту, катализатор необходимо разделять подавать в каждую секцию реакционной колонны с расходом в диапазоне 0—6 л/ч. Конструкция устройств, дозирующих катализатор в I секцию колонны, должна обеспечивать возможность включения их в замкнутую САР. Сложность технологического процесса конденсации фенола с формальдегидом обусловливает жесткие требования, предъявляемые к устройствам дозирования:

высокая точность дозирования ( $\pm 1,0\%$ );

подача малых количеств катализатора (0—6 л/ч);

повышенная надежность;

возможность подачи катализатора под давлением;

стойкость деталей дозирующего устройства к агрессивному действию соляной кислоты;

взрыво- и пожаробезопасность.

Первые три требования обусловлены особенностями технологического процесса: небольшое отклонение расхода дозируемого катализатора может вызвать значительные необратимые изменения дальнейшего хода процесса и привести к окончательному браку большого количества готовой продукции. В ходе процесса конденсации в реакционной колонне может возникнуть избыточное давление (2—4 м вод. ст.), в результате реакционная смесь попадет в линии, подводящие катализатор. Вследствие высокой концентрации соляной кислоты в трубопроводах в них образуются нерастворимые продукты реакции, которые постепенно забивают проходное сечение линии, и подача катализатора прекращается. Это и определяет необходимость подачи катализатора под напором.

Указанным требованиям полностью удовлетворяет пневматическая частотно-импульсная система дозирования (см. стр. 163), которая используется для автоматического дозирования катализатора.

Другим важным вопросом при осуществлении автоматического регулирования на стадии дозировки сырья является подача фенольной воды. При решении этого вопроса была необходима информация о концентрации фенола в фенольной воде. Для этого использовалась разработанная в НИИПМ схема автоматического контроля на блоках системы АСУ (см. стр. 36).

Главный вопрос управления процессом на стадии поликонденсации — стабилизация качества продукта. На этой стадии основным регулируемым качественным параметром является величина реакционной способности феноло-формалиновой смеси. Управление этим параметром позволяет также стабилизировать определяющий качественный параметр процесса — вязкость смолы — и существенно уменьшить запаздывание регулирования.

Несмотря на это, воздействие неконтролируемых возмущений может вызвать колебание вязкости смолы и при неизменной реакционной способности смеси. Поэтому стабилизировать качество смолы целесообразно путем регулирования реакционной способности с коррекцией ее по конечной вязкости жидкой смолы.

Величину реакционной способности смеси можно стабилизировать путем регулирования качества фенола и формалина, скорости подачи смеси и количества катализатора, поступающего в I секцию колонны. Однако оперативное изменение качества фенола и формалина невозможно (оно зависит от предприятия-поставщика), а изменение скорости подачи (времени пребывания в аппарате) смеси нежелательно вследствие нарушения в этом случае установленного режима работы производства. Таким образом, основным каналом регулирования качества является канал концентрация катализатора, подаваемого в I секцию ( $C_k$ ), — реакционная способность смеси ( $R$ ) с коррекцией по вязкости.

Схема автоматического регулирования реакционной способности смеси показана на рис. V-2. В качестве исполнительного устройства применен мембранный насос-дозатор типа ДНПМ-4. В качестве управляющего устройства может быть применен генератор пневматических импульсов, подробно рассмотренный в главе IV (см. рис. IV-15).

Узел ввода задания (рис. V-3) обеспечивает дистанционное управление генератором импульсов в зависимости от заданного значения реакционной способности. Он обеспечивает многопозиционное регулирование подачи катализатора в зависимости от величины управляющего пневматического сигнала, поступающего из регулирующего прибора [154].

Для простоты рассмотрим схему, состоящую из трех каскадов. Каждый каскад схемы построен из двух пневматических реле Р-3Н системы УСЭППА. В соответствии с управляющим сигналом  $P_y$

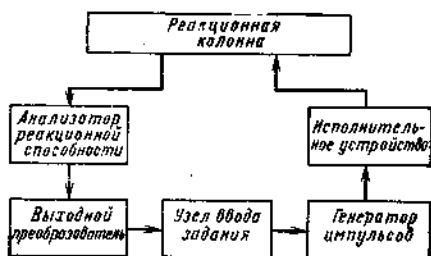


Рис. V-2. Блок-схема автоматического регулирования реакционной способности феноло-формалиновой смеси.

узел ввода задания выдает дискретные импульсы сжатого воздуха  $p_c$ , величина которых определяется исходя из необходимого количества катализатора и характеристики дозатора.

Управляющий сигнал  $p_y$  подается одновременно в камеры  $A$  реле 2, 6 и 8. В камеры  $B$  этих реле подается давление подпора  $p_{пi}$  ( $i$  — номер каскада). Величина  $p_{пi}$  выбирается в соответствии

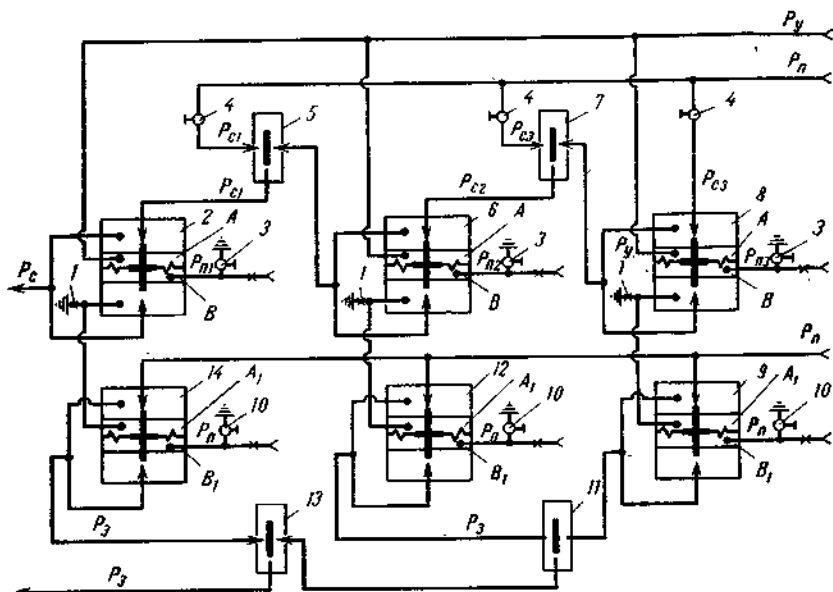


Рис. V-3. Узел ввода задания:

1 — дроссель; 2, 6, 8, 9, 12, 14 — пневматические реле; 3, 10 — пневмоемкость; 4 — редукторы; 5, 7, 11, 13 — элементы К-ИЛИ.

с пределом пропорциональности управляющего прибора. При отсутствии управляющего сигнала реле 2, 6 и 8 заперты.

Когда управляющий сигнал  $p_y$  превысит давление подпора реле  $p_{пi}$ , реле откроется, и импульс  $p_c$  поступит на генератор. Величина импульса  $p_c$  задается с помощью редукторов 4. Элементы 5 и 7 (К-ИЛИ) блокируют реле 2, 6 и 8.

При уменьшении величины управляющего сигнала на генератор импульсов необходимо подать также сигнал  $p_3=0,14$  МПа (1,4 кгс/см<sup>2</sup>) для отключения защелки. Эту операцию выполняют реле 9, 12 и 14. В камеры  $B_1$  этих элементов подается давление подпора  $p_{пi}=0,02$  МПа (0,2 кгс/см<sup>2</sup>). Когда управляющий сигнал  $p_y$  станет меньше давления подпора  $p_{пi}$ , соответствующее реле (2, 6 или 8) под действием  $p_{пi}$  закроется. После стравливания  $p_c$  в атмосферу через дроссель 1 откроется реле 9, 12 или 14 ( $p_{пi}=0,2$  кгс/см<sup>2</sup>), и на сиффон управления защелкой подается  $p_3=$

$= 1,4 \text{ кгс/см}^2$ . Длительность воздействия  $p_a$  также определяется временем срабатывания  $p_{ci}$  и является достаточной для срабатывания системы, изменяющей частоту импульсов генератора. Элементы 11 и 13 служат для разделения выходных цепей реле 9, 12 и 14.

Как указывалось выше, узел ввода задания обеспечивает многопозиционное регулирование путем соответствующего преобразования непрерывного пневматического сигнала от регулятора к генератору импульсов. При необходимости непосредственного регу-

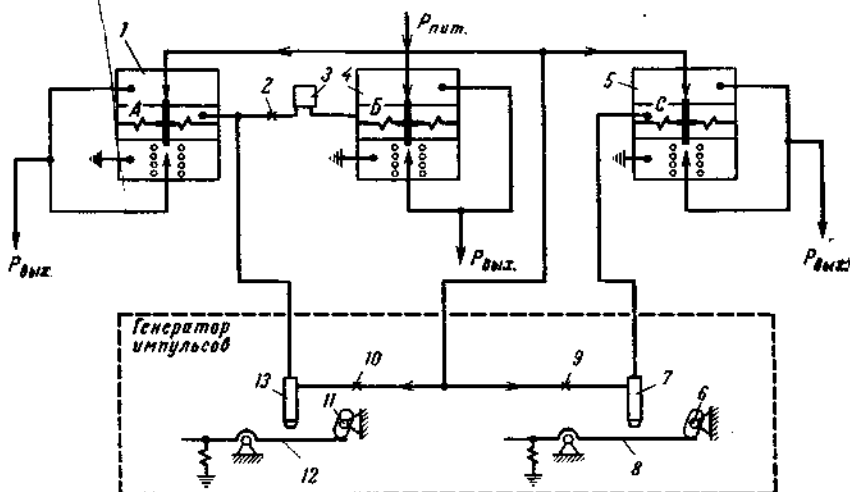


Рис. V-4. Схема выходного преобразователя:

1, 4, 5 — пневматические реле; 2, 9, 10 — дроссели; 3 — емкость; 6, 11 — кулачки; 7, 13 — сопла; 8, 12 — заслонки.

лирования по выбранному закону в линии связи регулятора и узла ввода задания устанавливаются пневмотумблеры, которые обеспечивают непосредственное прохождение сигнала от регулятора к генератору импульсов, а также сигнала  $p_a = 1,4 \text{ кгс/см}^2$  на отключение защелки.

**Выходной преобразователь** приводится в действие от узла сопло — заслонка генератора импульсов и обеспечивает выдачу необходимых для работы дозаторов пневматических импульсов в соответствии с нужной последовательностью, представленной на рис. IV-14. Схема выходного преобразователя приведена на рис. V-4, а его внешний вид — на рис. V-5.

Преобразователь работает следующим образом. При отведенных от сопел заслонках 8, 12 давление питания через регулируемые дроссели 9 и 10 и открытые сопла 7 и 13 стравливается в атмосферу. При этом давление на выходе реле 1, 4, 5 равно нулю.

Когда заслонка 12, управляемая кулачком 11, закроет сопло 13, давление в камере А реле 1 повышается, реле 1 открывается и  $p_{\text{вых}} = 0,14 \text{ МПа}$  (1,4 кгс/см<sup>2</sup>). Так как импульс от сопла 13 подается в камеру Б реле 4 через дроссель 2 и пневмоемкость 3, то реле 4, управляемое тем же импульсом, что и реле 1, открывается

с запаздыванием, величина которого регулируется переменным дросселем 2.

Реле 5 работает аналогично реле 1 от кулачка 6 и управляет выпускным клапаном дозатора. Реле 1 и 4 управляют соответственно выпускным клапаном и подачей сжатого воздуха на выдавливание дозы. Схема преобразователя работает так, что запаздывание  $\tau$  в подаче воздуха на выдавливание определяется дросселем 2, а время перекрытия клапанов — соответствующим профилем и установкой кулачка 6.

Таким образом, применение генератора импульсов с узлом

Рис. V-5. Внешний вид выходного преобразователя.

ввода задания и выходным преобразователем позволяет использовать частотно-импульсную систему дозирования в качестве исполнительного элемента регулятора реакционной способности. Преимуществом данной системы является и то, что при переходе на ручное управление она, в отличие от регулирующих клапанов, обеспечивает непрерывное дозирование катализатора.

Выберем закон регулирования, определим и исследуем настройки регулятора реакционной способности. При исследовании реакционной колонны как объекта управления была определена передаточная функция по каналу концентрация катализатора — реакционная способность (см. стр. 145).

Эти данные позволяют построить блок-схему системы регулирования качества (рис. V-6).

Для регулирования качества феноло-формальдегидной смолы в соответствии с выбранным каналом управления система регулирования должна стабилизировать на заданном уровне реакционную способность  $R$  с коррекцией по конечной вязкости жидкой смолы. Как указывалось выше, регулирование реакционной спо-

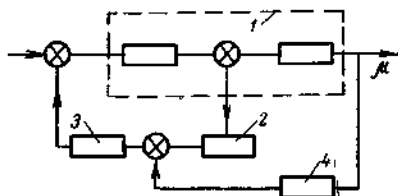


Рис. V-6. Блок-схема системы регулирования качества:

1 — реакционная колонна; 2 — регулятор реакционной способности; 3 — система подачи катализатора; 4 — корректирующий регулятор вязкости.

способности осуществляется путем изменения количества катализатора, подаваемого в реакционную колонну.

Для построения структурной схемы автоматического регулирования рассмотрим передаточные функции отдельных элементов системы [157].

Собственно дозатор является исполнительным механизмом для регулирования количества катализатора, подаваемого в реакционную колонну. Поэтому по аналогии с регулирующими клапанами

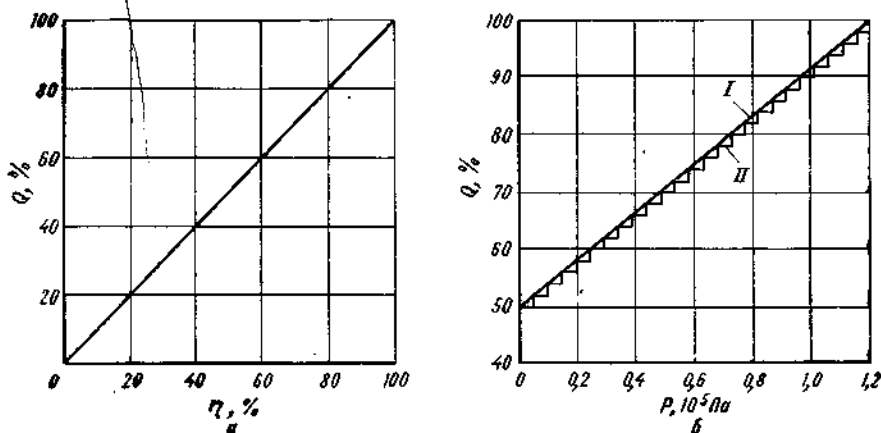


Рис. V-7. Расходная характеристика дозатора:  
 а — идеальная; б — при работе с генератором импульсов.

рассматривают расходную характеристику дозатора. Применительно к дозаторам частотно-импульсной системы при идеальной расходной характеристике предполагается зависимость между расходом жидкости  $Q$ , подаваемой дозатором, и частотой повторения управляющих импульсов  $\nu$  (рис. V-7, а). Очевидно, что в реальных условиях эту характеристику можно считать линейной и непрерывной только тогда, когда  $\nu_{\text{мин}} > \nu_{\text{доп}}$ . Допустимая частота  $\nu_{\text{доп}}$  определяется в зависимости от демпфирующих свойств объекта и подводных линий, расхода среды и величины дозы. В противном случае характеристика дозатора становится импульсной. Практически при дозировании катализатора в реакционную колонну непрерывность достигается при  $\nu_{\text{доп}} = 0,033 \text{ с}^{-1}$  ( $Q = 0-6 \text{ л/ч}$ ,  $V = 5-20 \text{ мл}$ ).

Однако при работе дозатора с генератором импульсов вид его расходной характеристики существенно меняется (рис. V-7, б). Это изменение обусловлено следующими двумя причинами (так как в этом случае речь идет о расходной характеристике системы дозатор — генератор импульсов, то указанная характеристика рассматривается в координатах управляющее давление — расход).

1. Угловая скорость выходного вала  $\omega_B$  генератора импульсов представляет собой сумму (кривая I):

$$\omega_B = \omega_K + \omega_{\text{рег}} \quad (\text{V.1})$$

где  $\omega_K$  — постоянная составляющая угловой скорости;  $\omega_{\text{рег}}$  — регулируемая составляющая угловой скорости.

Иными словами, генератор импульсов позволяет изменять частоту только от  $\nu_1$  до  $\nu_{\text{макс}}$ , причем  $\nu_1 \neq 0$ . Частота  $\nu_1$  задавалась при разработке кинематической схемы генератора и была определена в соответствии с  $\nu_{\text{доп}}$  ( $\nu_1 = \nu_{\text{доп}} = 0,033 \text{ с}^{-1}$ ).

При  $\nu_1 = \nu_{\text{доп}} = 0,033 \text{ с}^{-1}$  система дозирования обеспечивает подачу половины максимального расхода. Поэтому в соответствии с рис. V-7 (кривая I) связь расхода с управляющим давлением будет иметь вид:

$$Q = 50 + 45,5p \quad (\text{V.2})$$

где  $Q$  — расход;  $p$  — управляющее давление.

2. При включении в схему узла ввода задания (при многопозиционном регулировании или ручном дистанционном управлении) характеристика становится нелинейной типа зоны нечувствительности второго рода (рис. V-7, кривая II). Это обусловлено конструкцией фиксирующего устройства генератора импульсов.

Учитывая сказанное, а также то, что дозатор представляет собой сложный импульсный элемент, можно с некоторым приближением считать его усилительным звеном с коэффициентом усиления  $k=1$ ; тогда

$$W(p)_1 = 1 \quad (\text{V.3})$$

Выходной преобразователь также представляет собой простейшее усилительное звено с  $k=1$ ; тогда

$$W(p)_2 = 1 \quad (\text{V.4})$$

Генератор импульсов является звеном чистого запаздывания. Запаздывание генератора импульсов обусловлено тем, что для перехода в новое установившееся положение при изменении входного давления шестерня 3 (рис. IV-15) должна повернуться на угол  $\varphi$ . Время  $\tau_2$  поворота на угол  $\varphi$  и является чистым запаздыванием генератора.

Очевидно, что  $\tau_2 = \varphi / \omega_K$  ( $\omega_K = 0,208 \text{ с}^{-1}$  определена конструкцией генератора). При единичном изменении входного давления  $\varphi = 330^\circ = 1,83\pi$ . Следовательно  $\tau_2 = 28 \text{ с}$ .

Таким образом передаточная функция генератора импульсов может быть представлена в виде

$$W(p)_3 = e^{-0,42p} \quad (\text{V.5})$$

Учитывая (V.3) и (V.4), для системы дозирования имеем

$$W(p)_4 = e^{-0,42p} \quad (\text{V.6})$$

Передаточная функция анализатора реакционной способности является передаточной функцией звена чистого запаздывания с  $\tau = 75 \text{ с}$ :

$$W(p)_5 = e^{-1,26p} \quad (\text{V.7})$$

Такой вид передаточной функции анализатора реакционной способности обусловлен его конструктивными особенностями. Действительно, средний цикл измерения прибора равен 75 с. За это время прибор фиксирует температуру помутнения смеси, причем выходное устройство анализатора включается только после того, как температура смеси перестанет изменяться. Поэтому динамические свойства системы измерения температуры анализатора могут не учитываться.

Анализ динамики по каналу концентрация катализатора — реакционная способность показал (см. стр. 144), что канал обладает значительным запаздыванием и большой постоянной времени ( $\tau=6$  мин,  $T=15$  мин). В данном случае [158] целесообразно применение пропорционально-интегрально-дифференциального (ПИД) регулятора. Передаточная функция идеального ПИД-регулятора имеет вид:

$$W(p) = K_p (1 + T_{пр} p + 1/T_{инт} p) \quad (V.8)$$

где  $K_p$  — коэффициент передачи;  $T_{инт}$  — время изотропа;  $T_{пр}$  — время предварения.

Коэффициенты этого уравнения определяются по достаточно хорошо разработанным приближенным методам расчета [159]. Исходные данные для расчета были получены при анализе динамических свойств реакционной колонны по каналу концентрация катализатора — реакционная способность:  $\tau=6$  мин,  $T=15$  мин,  $K_{об}=167$ .

Методика приближенного определения оптимальных настроек регулятора сводится к определению  $K_p$ ;  $T_{инт}$  и  $T_{пр}$  по формулам.

$$K_p = 1,2T/K_{об}\tau = 0,018 \quad (V.9)$$

$$T_{инт} = 2,0\tau = 12 \text{ мин} \quad (V.10)$$

$$T_{пр} = 0,4\tau = 2,4 \text{ мин} \quad (V.11)$$

В соответствии с (V.9)—(V.11) передаточная функция ПИД-регулятора имеет вид:

$$W(p) = 0,018 (1 + 2,4p + 1/12p) \quad (V.12)$$

Учитывая имеющиеся рекомендации, в качестве корректирующего регулятора применяют пропорциональный регулятор [158]. Коэффициент передачи регулятора  $K_p$  определяют аналогично определению настроек регулятора реакционной способности по приближенным методам расчета;  $K=0,3T/K_{об}\tau=0,04$ .

Структурную схему регулирования качества смолы (рис. V-8) строят на основании следующих соображений. На вход регулятора вязкости (первичный регулятор) поступает разность между заданным  $g(t)$  и измеренным  $x_1(t)$  значениями вязкости. Сигнал от первичного регулятора  $\varepsilon(t)$  сравнивается с величиной  $x_2(t)$ , соответствующей текущему значению реакционной способности смеси. Величина  $\varepsilon_1(t) = \varepsilon(t) - x_2(t)$  воздействует на вход регулятора реакционной способности (вторичный регулятор). После вторичного



регулятора сигнал подается через генератор импульсов и выходной преобразователь к дозирующему устройству. Последнее воздействует непосредственно на объект, вырабатывая регулирующее воздействие  $z(t)$ .

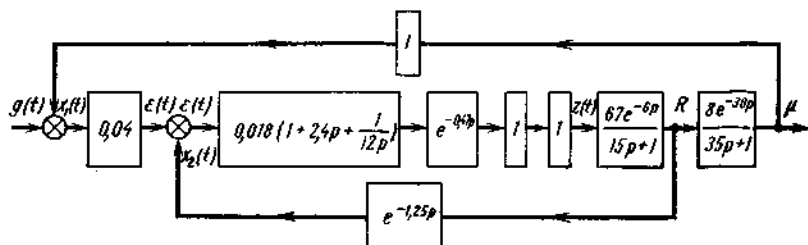


Рис. V-8. Структурная схема регулирования качества смолы.

Для исследования качества процесса регулирования на аналоговой вычислительной машине МН-14 передаточные функции преобразовываются в машинную форму:

$$W_1 \equiv y_1 = 1,75x + 0,15 \int x_1 + 4,2x_1^2 \quad (V.13)$$

$$W_2 \equiv y_2 = x_2 + 0,425 \int x_2 + 0,48x_2^3 \quad (V.14)$$

$$W_3 \equiv y_3 = x_3 - 0,35y_3; \tau = 1,3 \quad (V.15)$$

$$W_4 \equiv y_4 = 1,15x_4 - 0,14y_4; \tau = 6 \quad (V.16)$$

$$W_5: \tau = 0,25 \quad (V.17)$$

Зависимости (V.13) — (V.17) получены с учетом принятых масштабов:

$$M_x = M_y = 100/x_{\max} = 1 \quad (V.18)$$

$$M_t = T_{\text{маш}}/t_{\text{физ}} = 0,2 \quad (V.19)$$

Схема набора на АВМ, соответствующая структурной схеме регулирования, представлена на рис. V-9. Исследование, проведенное на АВМ, подтвердило, что требуемое качество переходных процессов можно обеспечить только в случае применения ПИД-регулятора.

Оптимальные значения настроек регулятора:  $K=0,03$ ;  $T_{\text{пр}}=110$  с;  $T_{\text{инт}}=540$  с.

Графики переходных процессов при возмущении, эквивалентном 10%-ному изменению концентрации катализатора, подаваемого в реакционную колонну, представлены на рис. V-10.

Другим фактором, влияющим на ход стадии поликонденсации, является тепловой режим реакционного аппарата. Процесс поликонденсации смолы в реакторе проходит при температуре кипения смеси, которая в зависимости от различных факторов (степень по-



до ~15% от общей подачи смеси. Эта величина и должна поддерживаться регулятором теплового режима.

Регулирование теплового режима осуществляется с помощью блока 4РБ-32А и мембранного исполнительного механизма по каналу обратный конденсат — греющий пар. Датчиком расхода обратного конденсата служит ротаметр с пневмопередачей, а вторичным регистрирующим прибором — 2РЛ-29Б.

Тепловой режим обратного холодильника стабилизируется с помощью регулятора температуры прямого действия. Датчик температуры установлен на линии выхода охлаждающей воды из холодильника. Кроме того, на стадии поликонденсации следует контролировать плотность смолы и осуществлять непрерывную регистрацию температуры в каждой секции реакционной колонны [30].

#### **Стадия сушки и охлаждения**

При рассмотрении технологии сушки (глава I) указывалось, что сушка смолы проводится в многоходовом теплообменнике при большой скорости движения смолы. Такой режим работы сушильного аппарата значительно упрощает автоматизацию стадии сушки.

На этой стадии стабилизируется только давление пара, для этого используют регулятор давления прямого действия. Кроме того, контролируется температура смолы, выходящей из сушилки. Автоматический контроль температуры смолы дополняет общую картину информации о ходе процесса. Снижение температуры смолы после сушки при неизменном давлении пара сигнализирует о нарушении режима процесса (неправильный ход стадии поликонденсации, зарастание каналов сушильного аппарата и др.). Контроль температуры смолы после сушильного аппарата осуществляется автоматическим многоточечным потенциометром. Этот же прибор регистрирует температуру в секциях реакционного аппарата и в валковом охладителе.

#### **Автоматизация непрерывного процесса производства карбамидных смол**

Локальная схема автоматизации непрерывного процесса производства карбамидных смол обеспечивает автоматический контроль и регулирование основных качественных показателей процесса, а также стабилизацию и централизованный контроль материальных и тепловых потоков по стадиям технологического процесса.

В представленной на рис. V-11 блок-схеме автоматизации процесса приведены принципиальные решения по автоматизации отдельных стадий (приготовления реакционной смеси, конденсации, выпарки, доконденсации и стандартизации).

Система регулирования качества исходного сырья поддерживает на заданном уровне коэффициент рефракции, величину рН и



температуру реакционной смеси. Система стабилизации расхода реакционной смеси обеспечивает подачу необходимых количеств реакционных растворов в реакторы конденсации (рис. V-12).

Расходы карбамида и формалина, поступающих в реактор, измеряются с помощью ротаметрических датчиков расхода 3 и 4, пневматические сигналы от которых поступают в суммирующий блок 7. Одновременно пневматический сигнал, пропорциональный расходу карбамида, поступает на вторичный прибор 8 типа ПВ-10.1Э, управляющий посредством мембранного исполнительного механизма 2 расходом карбамида. Сигнал от суммирующего блока 7 поступает на регулирующий блок 6, в камеру коррекции которого подается сигнал от вторичного прибора 5 типа ПВ-10.1Э.

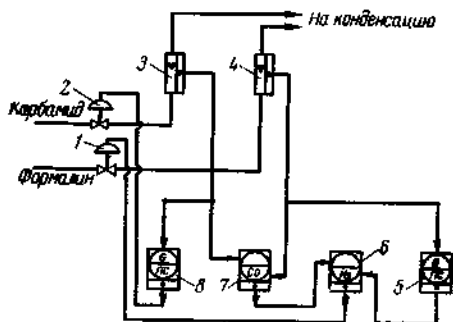


Рис. V-12. Принципиальная схема автоматического регулирования соотношения расходов формалина и карбамида.

Регулирующий блок отрабатывает сигнал на исполнительный механизм 1, управляющий подачей формалина. Одной из основных задач автоматического контроля на стадии подготовки сырья является учет расхода сырьевых потоков, необходимый для расчета технико-экономических показателей производства. Эта задача решается с помощью вторичных приборов ПВ-10.1Э, обеспечивающих автоматический контроль исходных составляющих реакционной смеси с точностью  $\pm 2,5\%$ .

Для автоматического управления действующими периодически аппаратами приготовления смеси предусмотрена система управления, обеспечивающая соответствующее переключение магистральных клапанов, включение и выключение насосов. Эта же система обеспечивает в случае необходимости промывку измерительной кюветы рефрактометра.

Величина рН конденсации поддерживается путем изменения подачи щелочи или кислоты в соответствующие реакторы.

Большое значение для режима работы реакторов имеет интенсивность кипения. Этот параметр регулируется путем изменения расхода пара в зависимости от расхода конденсата из обратного холодильника.

На качество готовой смолы существенно влияет ход стадии выпарки, в результате которой необходимо получить смолу со строго заданными значениями рН и вязкости. Задача решается путем создания каскадных схем регулирования этих параметров. Регулирование величины рН обеспечивается регулятором соотношения расходов смолы и щелочи с коррекцией по изменению зна-

чения pH на выходе из аппарата. Регулирование вязкости смолы производится путем корректирования задания регулятору расхода смолы в выпарной аппарат.

На стадии доконденсации обеспечивается непрерывный автоматический контроль вязкости, величины pH и коэффициента рефракции, а также автоматическое регулирование уровня в аппарате.

В рассмотренных системах автоматического контроля и регулирования применены вибрационный вискозиметр типа ВВН-1А, автоматический рефрактометр РДЕ, pH-метр типа ПВУ-5256. Для надежной работы рефрактометров предусмотрен непрерывный проток смолы через датчики указанных приборов; при прекращении протока смолы датчики автоматически промываются водой.

Для ликвидации пленки смолы, образующейся на стеклянных электродах pH-метров, иногда применяют устройство для автоматической промывки (рис. V-13). Устройство осуществляет периодическую промывку электродов жидкостью, подаваемой через фторопластовое сопло 1 диаметром 2 мм. Заданный режим промывки обеспечивается командным электропневматическим прибором 2 типа МКП и мембранным исполнительным механизмом 3. Промывка электрода осуществляется кратковременной подачей промывающей жидкости через сопло 3 к электроду pH-метра 4. Расход жидкости за одну промывку 0,5—0,6 л [160].

В качестве регуляторов в схеме автоматизации производства карбамидных смол используют приборы типа ПРЗ.21. Расход смолы измеряют с помощью ротаметров с фторопластовым покрытием и устройством для обогрева. Автоматический контроль уровня, давления и температуры осуществляется приборами системы ГСП.

### Автоматизация непрерывного процесса производства пластификаторов

Технологический процесс непрерывного производства пластификаторов состоит из следующих стадий (см. главу I): растворения и частичной эфиризации; эфиризации; фильтрации; нейтра-

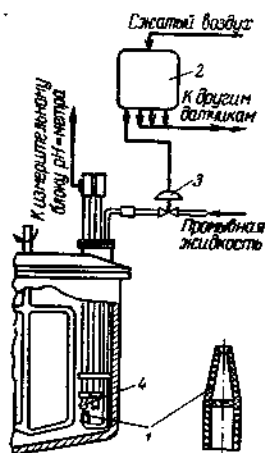


Рис. V-13. Схема системы для автоматической промывки электрода pH-метра:

1 — форсунка; 2 — командный прибор; 3 — клапан; 4 — электрод pH-метра.

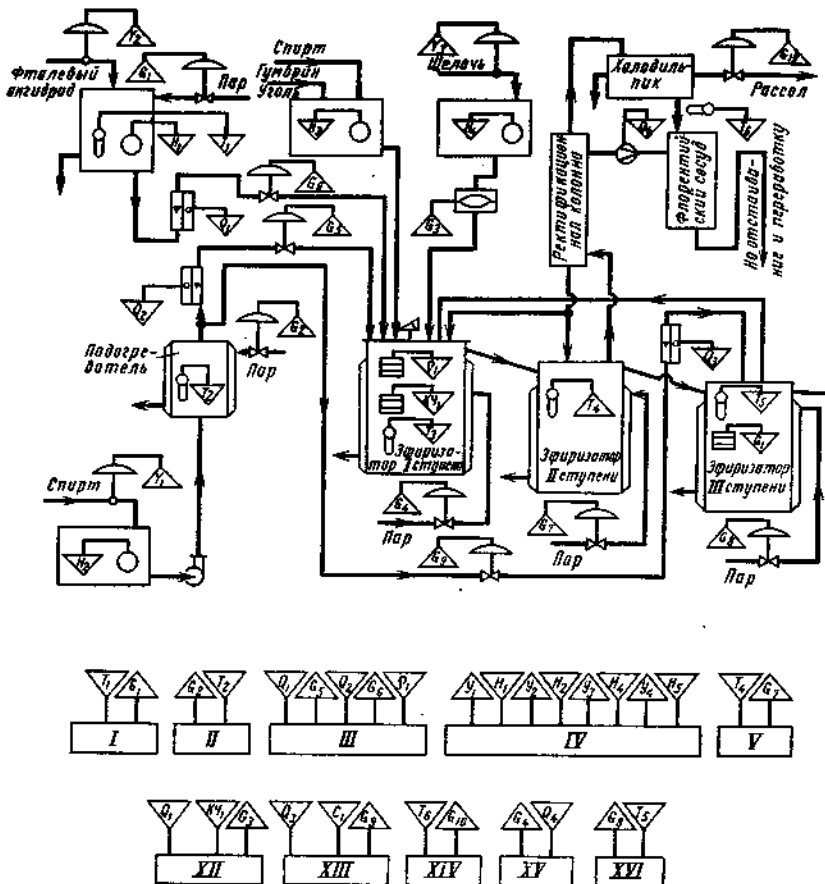


Рис. V-14. Блок-схема автоматизации основных стадий

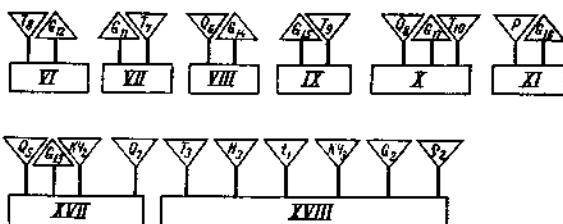
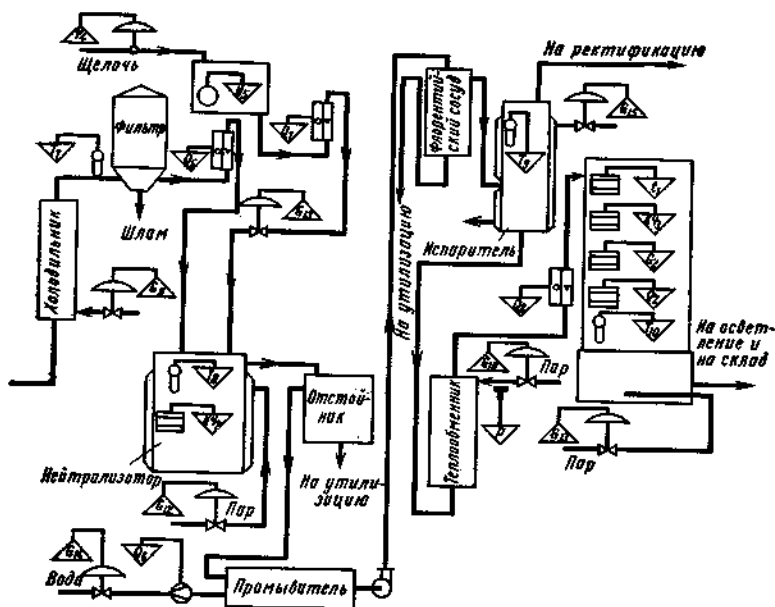
*I* — регулирование температуры фталевого ангидрида; *II* — регулирование теплового режима цинное управление уровнем в расходных емкостях; *V* — регулирование температуры в пературы в холодильнике; *VIII* — регулирование режима промывателя; *IX* — регулирование *XI* — стабилизация давления пара; *XII* — регулирование подачи щелочи; *XIII* — регулирование расхода флегмы; *XVI* — регулирование температуры в эвризаторе; *XVII* — регу ход; *G* — количество; *t* — температура вспышки; *KЧ* — кислотное число;

лизации; промывки и отстаивания; отдувки острым паром; осветления; фильтрации.

Все стадии производства связаны между собой промежуточными емкостями для сбора и хранения полупродуктов, которые практически можно отнести к той или другой стадии процесса.

Блок-схема автоматизации непрерывного процесса производства пластификаторов приведена на рис. V-14.

Основными параметрами, характеризующими стадию растворения, являются плотность и кислотное число на выходе из раство-



непрерывного процесса производства пластификаторов:

подогревателя сырья; III — регулирование соотношения исходного сырья; IV — дистансификатор; VI — регулирование температуры в нейтрализаторе; VII — регулирование температурного режима испарителя; X — регулирование режима работы колонны отдувки; вне расхода спирта; XIV — регулирование температурного режима холодильника; XV — регулирование КЧ в нейтрализаторе; XVIII — контроль качества; T — температура; Q — расход; P — давление; ρ — плотность; C — цвет; H — уровень; y — управление.

рителя. Плотность на этой стадии определяется в основном соотношением расхода спирта и фталевого ангидрида, а кислотное число — нагрузкой аппарата при постоянном расходе катализатора (стр. 146).

Для стабилизации плотности использована каскадная схема регулирования, в которой в качестве вспомогательного регулятора применен регулятор соотношения расхода спирта и фталевого ангидрида, поддерживающий заданное соотношение путем изменения расхода спирта.

В качестве главного регулятора плотности применен регуля-



тор, корректирующий заданное соотношение расходов до значения, при котором плотность остается постоянной.

Структурная схема системы регулирования соотношения с коррекцией по плотности показана на рис. V-15.

Приняты следующие обозначения передаточных функций отдельных звеньев:

$W_1$  — датчика расхода фталевого ангидрида;

$W_2$  — датчика плотности;

$W_3$  — датчика расхода спирта;

$W_4$  — объекта по каналу расход спирта — плотность;

$W_5$  — объекта по каналу расход фталевого ангидрида — плот-

ность;

$W_6$  — регулирующего клапана на линии спирта;

$W_7$  — регулирующего клапана на линии фталевого ангидрида;

$W_8$  — регулятора соотношения;

$W_9$  — регулятора плотности.

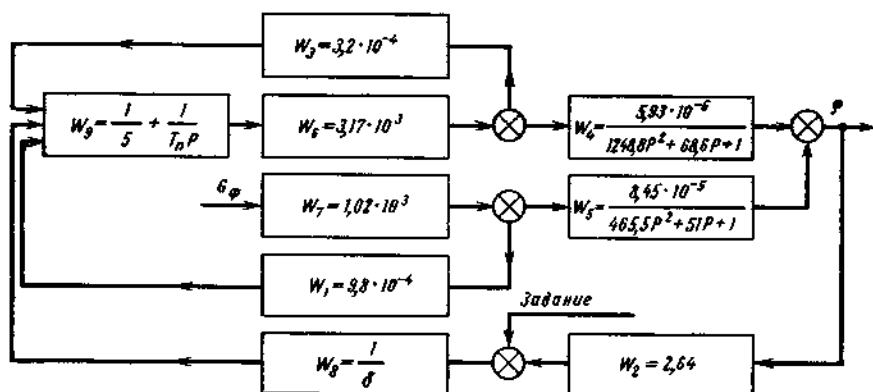


Рис. V-15. Структурная схема системы регулирования соотношения спирта и фталевого ангидрида с коррекцией по плотности.

Поддержание кислотного числа на заданном уровне осуществляется посредством регулирования соотношения фталевого ангидрида и катализатора на входе в эфиризатор I ступени с коррекцией по кислотному числу.

При изменении расхода фталевого ангидрида регулятор соотношения вырабатывает управляющий сигнал исполнительному механизму, расположенному на линии подачи катализатора. При этом расход катализатора изменяется до величины, которая находится в заданном соотношении с расходом фталевого ангидрида. При отклонении кислотного числа от заданного значения корректирующее воздействие регулятора кислотного числа изменяет задание регулятору соотношения. В рассмотренных схемах стабилизации в качестве датчика плотности используют прибор типа

ДПП-1. Измерение кислотного числа может осуществляться с помощью автоматического титрометра ТП-1А. Для стабилизации хода реакции в эфиризаторе III ступени предусмотрена система стабилизации расхода спирта, поступающего в эфиризатор, с коррекцией по цвету получаемого продукта.

В качестве датчика цветности продукта используют фотоколориметрический анализатор жидкости ФКЖ-2 в комплекте с автоматическим потенциометром КСП-3. Регулирование расхода спирта осуществляется с помощью пропорционально-интегрального регулятора ПР3.21, корректирующее воздействие на который поступает от пропорционального регулятора ПР2.5.

Нормальный температурный режим работы эфиризаторов обеспечивается изменением расхода пара, подаваемого на обогрев аппаратов, причем в системе регулирования теплового режима эфиризатора первой ступени предусмотрена коррекция по количеству флегмы, возвращаемой в ректификационную колонну.

Определяющим выходным параметром стадии нейтрализации является кислотное число получаемого продукта. Этот параметр стабилизируется с помощью системы регулирования соотношения расходов эфира и щелочи на нейтрализацию с коррекцией по кислотному числу. При отклонении кислотного числа от заданного значения сигнал с корректирующего регулятора изменяет задание регулятору соотношения, который вырабатывает управляющий сигнал на исполнительный механизм на линии подачи щелочи.

Температурный режим нейтрализатора обеспечивается путем регулирования расхода пара в рубашку в зависимости от температуры в аппарате.

Качество продукта, прошедшего стадию отдувки, характеризуется температурой вспышки, плотностью, кислотным числом и цветом продукта на выходе из аппарата. Автоматический контроль температуры вспышки осуществляется с помощью анализатора температуры вспышки нефтепродуктов типа АВН-63. Остальные качественные параметры контролируются автоматическими приборами, рассмотренными выше.

Получение продукта требуемого качества на стадии отдувки обусловлено необходимостью соблюдения теплового баланса аппарата. Для решения этой задачи в схеме управления предусмотрена система регулирования соотношения расходов продукта и острого пара, поступающих на отдувку.

На остальных стадиях процессов контролируются и регистрируются различные технологические параметры — уровень в осветлителе, температура и др.

Температурные режимы всех теплообменников стабилизируются по каналу температура — греющий пар или температура — хладагент.

Для определения экономических показателей предусмотрен контроль производственного расхода пара, воды, сжатого воздуха, азота.

## 2. СИСТЕМЫ АВТОМАТИЗАЦИИ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Несмотря на широкое развитие высокопроизводительных непрерывных процессов, в промышленности пластмасс широко распространены периодические процессы производства, что обусловлено в основном специфическими особенностями этой отрасли промышленности (большая номенклатура, небольшой тоннаж некоторых видов продукции и др.).

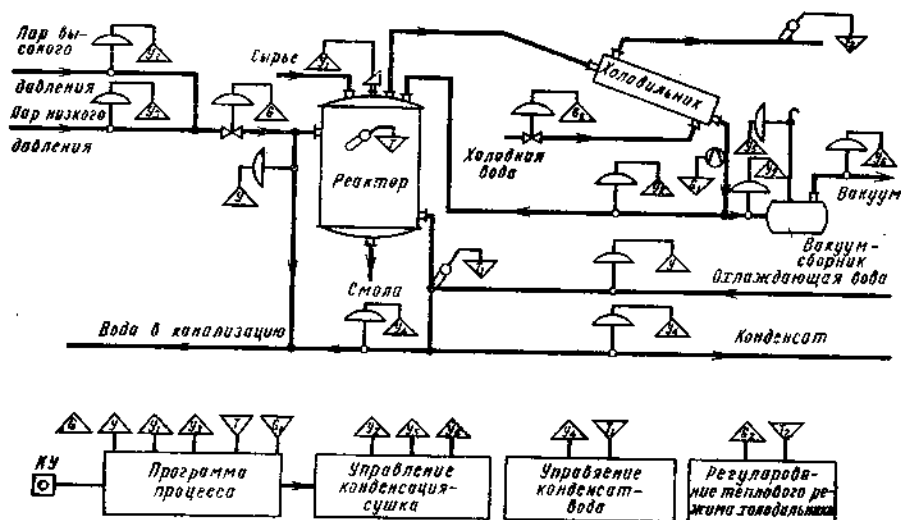


Рис. V-16. Блок-схема автоматического управления периодическим процессом производства феноло-формальдегидных смол:

T — температура; G — расход; y — управление.

Основным технологическим оборудованием при организации большинства периодических производств являются реактор, оборудованный рубашкой для обогрева и мешалкой, теплообменник и приемная емкость. Чаще всего процессы проводятся в присутствии катализаторов.

Автоматизация периодических процессов производства является довольно сложной задачей, поскольку в таких производствах в одном объеме последовательно протекает большое число реакций, требующих автоматического контроля и управления большим числом различных параметров с одновременным обеспечением возможности изменения каждого параметра в широком диапазоне. Этим обусловлена необходимость программного управления процессами и создания специальных систем стабилизации.

## Автоматизация периодического процесса производства феноло-формальдегидных смол

Технологический процесс производства феноло-формальдегидных смол по периодическому способу включает стадии загрузки сырья, конденсации, сушки, слива смолы и охлаждения продукта. Полное время цикла составляет 5—12 ч в зависимости от качества сырья, марки смолы и состояния аппаратуры.

Схема автоматизации процесса должна обеспечивать автоматическое регулирование технологических параметров, программное управление, защитные и запретные блокировки, предупредительную сигнализацию. За основу построения системы автоматического программного управления принята температурно-временная зависимость, приведенная на рис. 1-3.

Автоматическое управление процессом (рис. V-16) осуществляется по схеме, разработанной В. П. Воловиком с сотрудниками [161], с центрального пульта, на котором размещены приборы автоматического контроля и регуляторы. Временная часть программы задается с помощью командного электропневматического прибора КЭП или МКП. Управление материальными потоками осуществляется с помощью пневматических запорных и регулирующих клапанов, устанавливаемых на трубопроводах. В качестве датчиков информации температуры используются автоматические потенциометры.

Управление процессом может осуществляться дистанционно вручную или автоматически. При автоматическом режиме все операции по переключению вентилей, пуску и остановке электродвигателя мешалки, сигнализации отбора проб и др. осуществляются последовательно в соответствии с принципиальной электрической схемой (см. рис. V-18) программного управления процессом.

В другой системе автоматизации периодического процесса производства феноло-формальдегидных смол, предложенной Т. В. Ахведиани, программа управления реализована с помощью управляющей пневматической машины, которая в соответствии с заданным алгоритмом управления осуществляет схему логических связей команд с исполнительными органами, производит изменение уставок регуляторов, обрабатывает информацию, поступающую от различных датчиков.

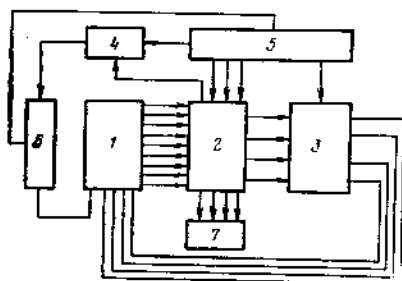


Рис. V-17. Структурная схема управления периодическим процессом производства феноло-формальдегидных смол:

1 — объект управления; 2 — блок логических связей; 3 — коммутационный блок; 4 — блок задания программы; 5 — командный блок; 6 — регулятор температуры; 7 — блок сигнализации.

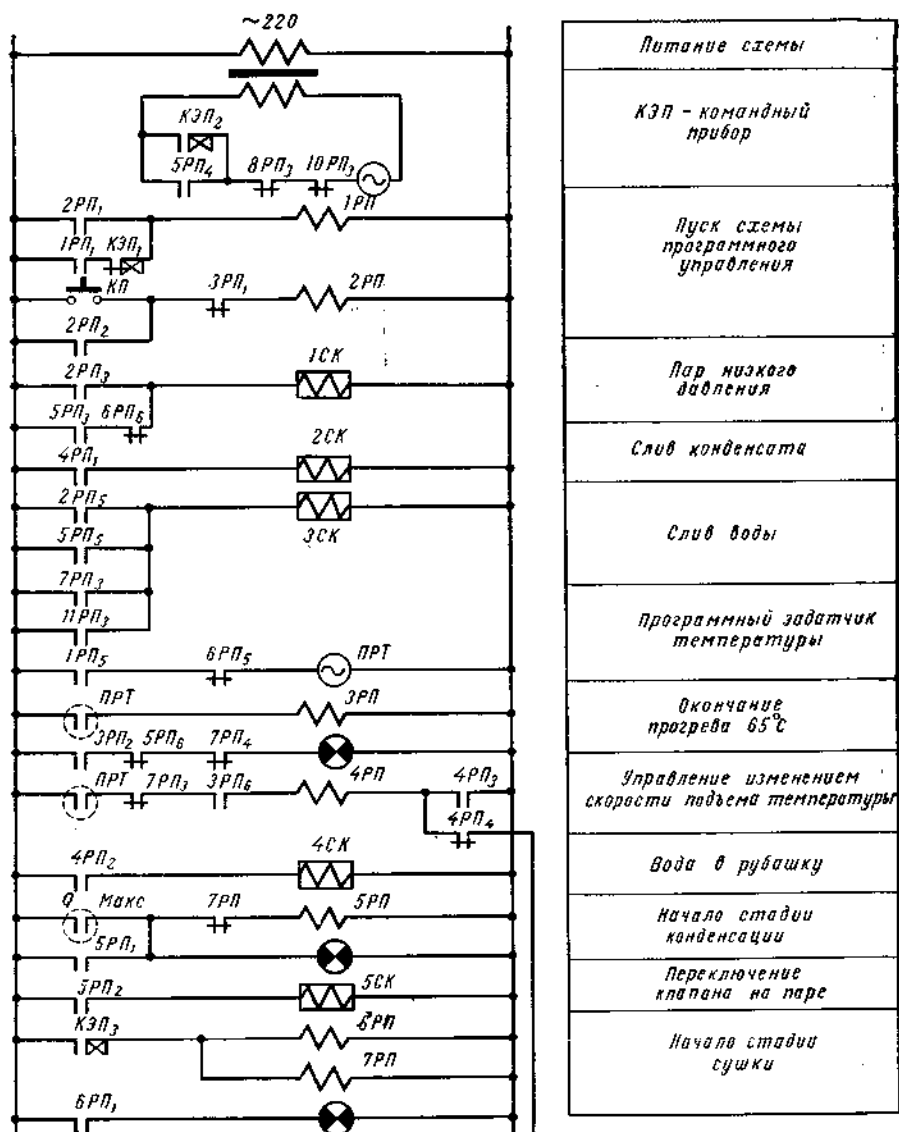
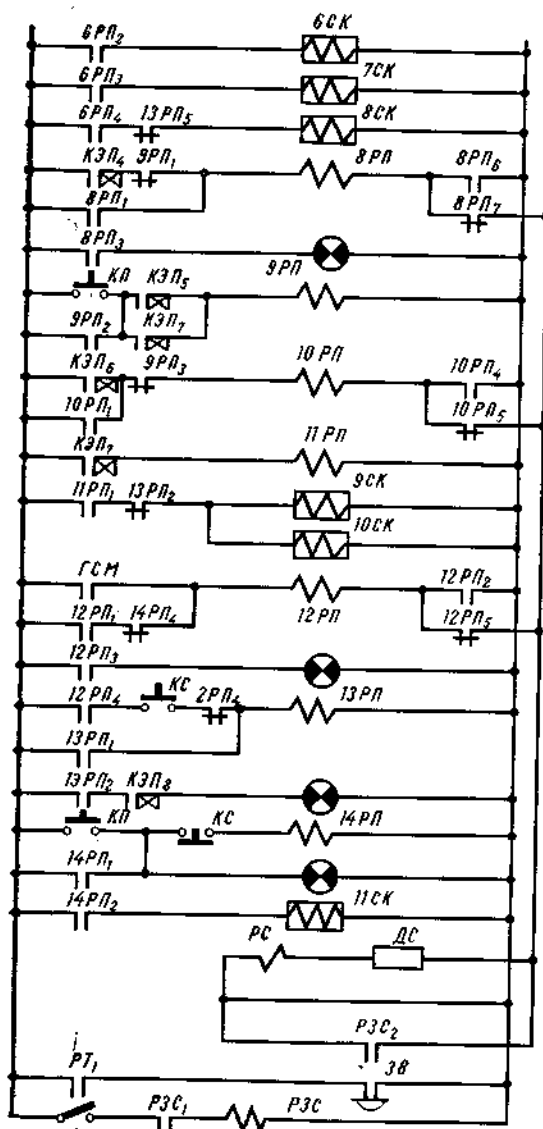


Рис. V-18. Принципиальная электрическая схема программного управления



Надствольная вода в реактор
Надствольная вода в приемник
Пар высокого давления
Проба на вязкость и упарку
Снятие сигнала взятие пробы
Проба на упарку
Сушка под вакуумом
Клапан на вакууме
Клапан на воздухе
Проба на готовность продукта
Сигнализация срыва готового продукта
Слив надствольной воды из сварника
Звуковая сигнализация

периодическим процессом производства феноло-формальдегидных смол.

Структурная схема управления процессом приведена на рис. V-17. Сигналы от датчиков непрерывно поступают в блок логических связей 2, который состоит из ряда функциональных логических схем, формирующих управляющие воздействия.

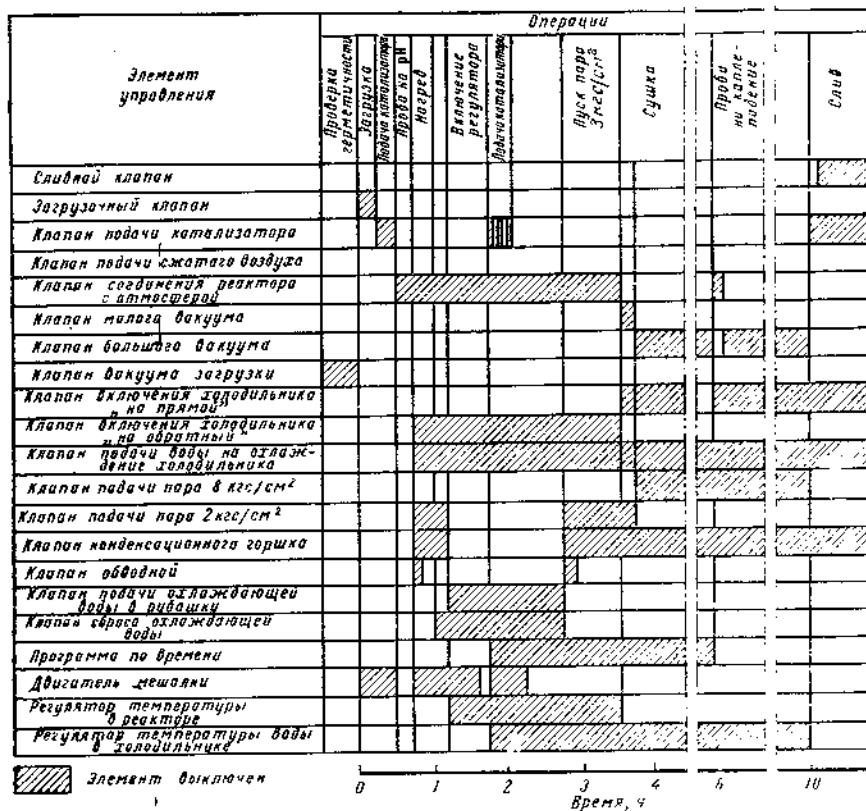


Рис. V-19. Циклограмма работы элементов системы программного управления.

Управление процессом по времени осуществляет командный блок 5. Команды через блок логических связей воздействуют на исполнительные механизмы и регуляторы таким образом, чтобы каждой команде соответствовало определенное сочетание их воздействий. Циклограмма работы регулирующих и управляющих устройств приведена на рис. V-19.

Управление тепловым режимом аппарата осуществляется регулятором температуры, работающим в режиме слежения на стадии подъема температуры и в режиме стабилизации — на стадии выдержки. Режим подъема температуры формируется и задается

блоком задания. Сигнал об окончании каждой стадии процесса посредством блока сигнализации подается на пульт оператора и мнемосхему.

### Автоматизация периодического процесса производства полиамидов

Поликонденсация полиамидных смол в промышленных масштабах осуществляется в автоклавах периодического действия.

Автоклав представляет собой сложный многоемкостный объект регулирования с переменным коэффициентом емкости. Анализ статических характеристик автоклава по каналу мощность нагревателя — температура конуса автоклава (рис. V-20) показал, что эти характеристики в свою очередь являются функциями времени. Необходимо также отметить, что автоклав, как и все теплообменные аппараты, обладает склонностью к самовыравниванию, однако в периоды подъема температуры и сброса давления (рис. I-9) равновесие притока и расход тепла резко нарушаются, что приводит к возникновению возмущений в ходе процесса. Это обстоятельство накладывает достаточно жесткие требования на работу систем стабилизации теплового режима автоклава [65].

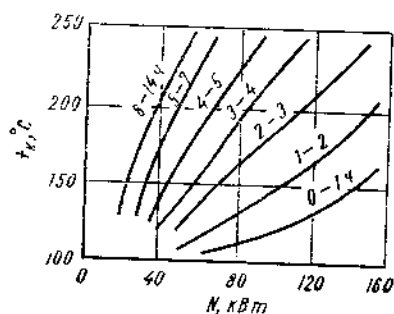


Рис. V-20. Статические характеристики по каналу  $N - t_k$ .

Блок-схема системы автоматического управления автоклавом представлена на рис. V-21.

Система регулирования теплового режима конуса обеспечивает изменение температуры конуса в соответствии с заданной программой (рис. V-22). В основу системы положена схема регулирования с применением электронного регулирующего устройства РУ-5-16а в комплекте с автоматическим самопишущим мостом ЭМЛ-120-1С с программным устройством. Информация о текущем значении температуры поступает от термометра сопротивления, установленного в конусной части автоклава. Изменение количества тепла, подаваемого на обогрев конуса, осуществляется путем управления включением соответствующего числа секций электроподогрева динильного котла.

Анализ динамических свойств автоклава показал [65], что в начальный период процесса, когда необходимо медленно увеличить температуру до 240—245 °С, требуемое количество тепла можно подвести только за счет включения всех секций динильного обогревателя. При этом требуемое качество регулирования обеспечивается позиционным законом регулирования, однако когда



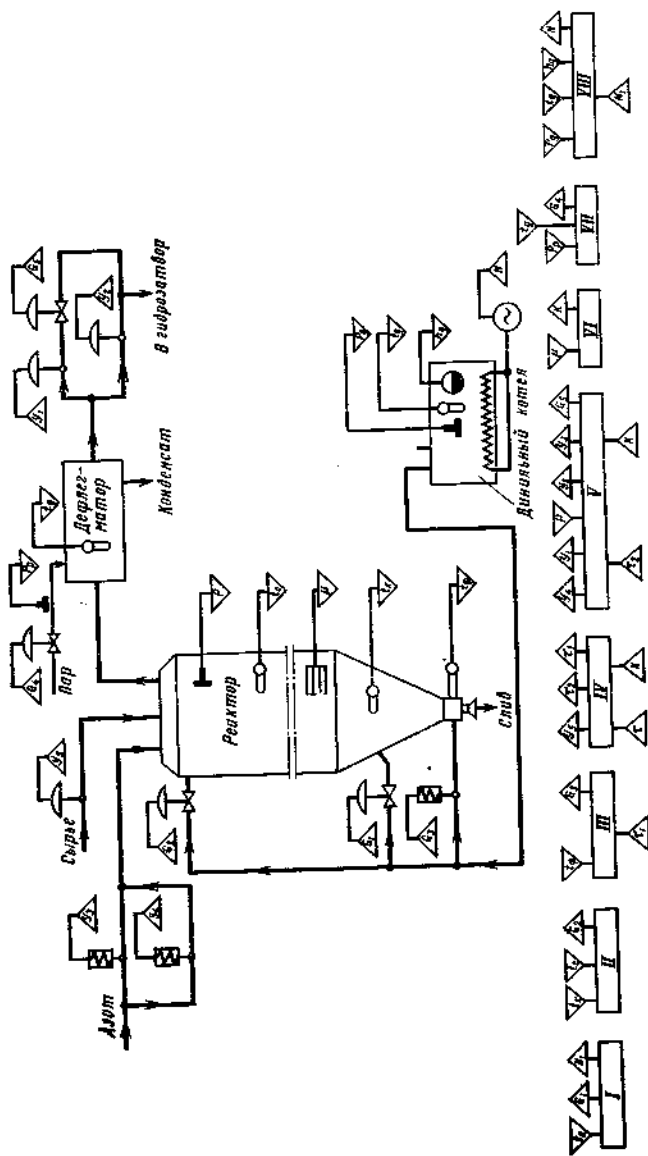


Рис. V-21. Блок-схема системы автоматизации автоклава:

*I* — регулирование теплового режима конуса; *II* — регулирование температуры средней части; *III* — управление обогревом фильеры; *IV* — программа; *V* — регулирование давления в автоклаве; *VI* — контроль вязкости; *VII* — регулирование режима дефлегматора; *VIII* — регулирование режима диндального котла; *t* — температура; *G* — расход; *t* — время; *P* — давление; *и* — вязкость; *H* — уровень; *N* — мощность электрообогрева; *к* — коррекция; *у* — управление.

температура расплава в конусной части подходит к заданной, целесообразно перейти на пропорциональное регулирование.

В период дегазации, который соответствует наиболее установившемуся тепловому режиму конусной части автоклава, стабилизация температуры в пределах  $255 \pm 4^\circ\text{C}$  осуществляется также при пропорциональном законе регулирования. Экспериментально было определено, что для обеспечения требуемой температуры в это время достаточно включить обогревательные секции мощностью 60—70 кВт. Переключение секций динильного обогревателя производится с помощью исполнительного механизма ИМТ-6/120 в комплекте с командоконтроллером.

**Система регулирования температуры средней части автоклава** в продолжение всего цикла варки должна обеспечить разность температур средней части и конуса, равную 5—10 $^\circ\text{C}$ .

Решение этой задачи усложняется тем, что на температуру средней части автоклава  $t_c$  влияет количество динила, поступающего на обогрев, и его температура  $t_d$ . В свою очередь температура динила регулируется в зависимости от температуры конуса автоклава. Поэтому для решения поставленной задачи была применена схема связанного регулирования. В качестве автоматического регулятора использовался электронный регулятор РПИВ-2с, предназначенный для регулирования соотношения двух параметров в комплекте с регулирующим клапаном. Однако в период подъема температуры величина  $t_c - t_k = 15 - 25^\circ\text{C}$ . Это явление вызывало прекращение подачи паров динила на обогрев средней части и, следовательно, повышение давления, падение уровня динила в котле ВОТ и в связи с этим — полное отключение динильного обогревателя именно в тот момент, когда происходил подъем температуры конуса. Поэтому в период подъема температуры регулятор отключался, не оказывая побочного влияния на обогрев котла ВОТ. В последующем программа обеспечивала нормальную работу регулятора с момента достижения температуры  $t_k = 225^\circ\text{C}$  до конца цикла.

**Система обогрева фильеры** предназначена для нагрева и поддержания заданного температурного режима фильеры при сливе смолы. Для этого обогрев фильеры должен начаться за 5—6 ч до начала слива. Фильера представляет собой объект регулирования с большими коэффициентами емкости и самовыравнивания, поэтому для поддержания температурного режима не требуется автоматический регулятор, более того, дополнительно к динильному обогреву необходим непосредственный электроподогрев.

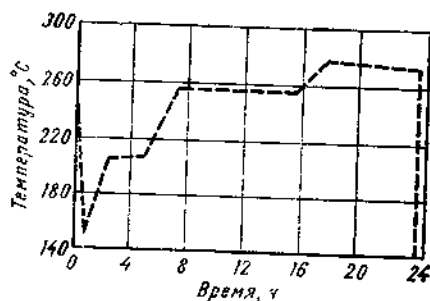


Рис. V-22. Кривая изменения температуры конуса.

Регулирование теплового режима дефлегматора обеспечивается стабилизацией давления водяного пара 0,6 МПа (6 кгс/см<sup>2</sup>) перед дефлегматором. Контроль температуры дефлегматора осуществляется с помощью термометра сопротивления и автоматического электронного моста типа КСМ.

Система регулирования давления в автоклаве является одной из основных систем управления, от которой во многом зависят

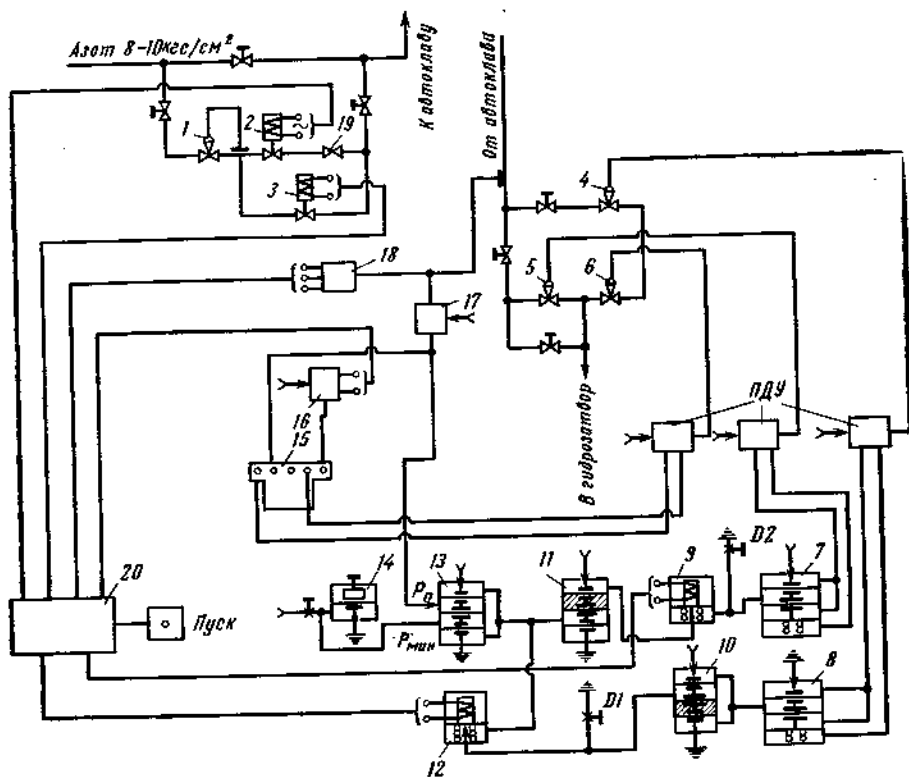


Рис. V-23. Схема регулирования давления в автоклаве.

ход стадии поликонденсации и качество получаемого полиамида. Система построена на элементах УСЭППА и СТАРТ (рис. V-23). В качестве регулирующих органов используют регулирующие и отсечные пневматические клапаны с мембранным исполнительным механизмом и запорные электромагнитные клапана. Рассматриваемая система обеспечивает соответствие давления в автоклаве заданной программе (см. рис. I-9). Схема управления работает следующим образом.

При подъеме давления линии соединения с гидрозатвором и подачи азота в автоклав, управляемые соответственно клапанами 4, 5, 6 и 2, 3, закрыты. В момент достижения давления в автоклаве 1,5 МПа (15 кгс/см<sup>2</sup>) сигнал от электроконтактного манометра 18 (ЭКМ) через электропневмопреобразователь 12 (ЭП), реле 10 (РЗН) и усилитель мощности 8 (ПУ) откроет запорный клапан 4, соединяющий автоклав через регулирующий клапан 6. Управление клапаном 6 осуществляется регулятором 15 (ПРЗ-21), который работает в комплексе с программным задатчиком 16 (ПД-35А). Система регулятор — задатчик — клапан 6 обеспечивает поддержание давления  $1,45 \pm 0,015$  МПа ( $14,5 \pm 0,15$  кгс/см<sup>2</sup>) до момента достижения  $t_k = 255$  °С, а затем снижение давления с заданной скоростью. Когда давление в автоклаве достигнет нуля (стадия дегазации), сигнал «Мин» от электроконтактного манометра 18 по каналу электропневмопреобразователь 9 (ЭП) — усилитель 7 (ПУ) откроет запорный клапан 5, и через схему электрического управления 20 — соленоидный клапан 2. При этом в автоклав подается слабый ток азота с помощью ограничивающего вентиля 19, и автоклав соединяется с гидрозатвором.

После окончания дегазации команда на слив подается нажатием кнопки «Пуск». По этому сигналу закрывается клапан 5. Регулирующий клапан 6 закрывается по команде регулятора 15. Соленоидный клапан 2 закрывается, и открывается клапан 3, соединяющий линию азота с автоклавом. Азот, поступающий в автоклав, начинает вытеснять полиамидную смолу. Давление азота перед автоклавом стабилизируется регулятором прямого действия 1. После того как за счет подачи азота давление в автоклаве поднимается до 0,3 МПа (3 кгс/см<sup>2</sup>), сигнал от манометра 17 (МПП) через элемент сравнения 13 (ЭС) и реле 11 (РЗН) закроет клапаны 4, обеспечивая герметичность автоклава на все время слива. Задатчиком 3 устанавливают давление, при котором должен закрываться клапан 4.

Система регулирования режима работы динильного котла. Пары динила, которые используются в качестве теплоносителя, циркулируют в замкнутой системе подогреватель динила — автоклав — подогреватель динила. Подогрев динила осуществляется в динильном котле с помощью электронагревателей, расположенных внутри котла. При такой схеме подогрева основным условием надежной работы котла является стабилизация уровня динила в котле, так как при снижении уровня выходят из строя электронагреватели, а при повышении его резко возрастает давление в котле. Уровень динила контролируется с помощью бесконтактной фотоэлектрической системы. При снижении уровня подаются звуковой и световой сигналы и отключается обогрев котла. Защита котла от повышения давления осуществляется с помощью электроконтактного манометра: при 0,23 МПа (2,3 кгс/см<sup>2</sup>) подается сигнал о повышении давления, а при 0,26 МПа (2,6 кгс/см<sup>2</sup>) отключается обогрев котла.

Для контроля вязкости расплава полиамида использовался вибрационный вискозиметр ВУЗ-2, датчик которого устанавливался в автоклаве.

### 3. НАДЕЖНОСТЬ СИСТЕМ АВТОМАТИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ

Эффективность работы приборов качества и промышленных систем автоматизации, построенных на их основе, существенно зависит от надежности. Под надежностью понимают свойство элемента или системы выполнять заданные функции, сохраняя свои эксплуатационные показатели в заданных пределах в течение требуемого промежутка времени.

Надежность определяется безотказностью, сохраняемостью, ремонтпригодностью и долговечностью. Безотказность — свойство элемента и системы сохранять работоспособность непрерывно в течение требуемого промежутка времени. То же свойство при хранении и транспортировании называется сохраняемостью. Ремонтпригодность заключается в приспособленности элемента к предупреждению, обнаружению и устранению отказов. Долговечность — свойство элемента сохранять работоспособность до предельного состояния с необходимыми перерывами для технического обслуживания и ремонтов.

Основным понятием в теории надежности является отказ — это событие, приводящее к потере работоспособности элемента и системы. Момент наступления отказа не может быть заранее определен, он является случайным.

Отказы АСУ процессами химической технологии приводят к нарушениям технологического режима, и в зависимости от возможных последствий, связанных с характером самого процесса, могут быть разбиты на две группы. К первой следует отнести такие необратимые отказы, появление которых связано с возможностью возникновения аварий с тяжелыми последствиями, жертвами. В этом случае к надежности АСУ предъявляют требования, определяемые не только экономическими соображениями. Отказы второй группы приводят к частичному или полному останову процесса, образованию брака, и надежность систем в этом случае определяется экономическими соображениями.

Количественную оценку надежности производят по вероятности безотказной работы, вероятности отказа, частоте отказов, интенсивности отказов, среднему времени безотказной работы и т. д.

Вероятностью безотказной работы  $P(t)$  называется вероятность того, что при определенных условиях эксплуатации в пределах заданной продолжительности работы существенный отказ не возникает, вероятностью отказа  $Q(t)$  — вероятностью того, что при этих же условиях в течение заданного времени отказ будет иметь место.

Состояния исправности (отсутствие отказа) и неисправности (наличие отказа) устройства являются несовместимыми и проти-

воположными событиями. Сумма вероятностей таких событий равна единице. Следовательно, вероятность безотказной работы и вероятность отказа связаны между собой зависимостью

$$P(t) + Q(t) = 1 \quad (\text{V.20})$$

Согласно определению

$$P(t) = R(T \geq t) \quad (\text{V.21})$$

$$Q(t) = R(T \leq t)$$

где  $R$  — символ вероятности какого-либо события;  $T$  — время работы устройства до отказа;  $t$  — время работы устройства, для которого определяется надежность.

Отсюда следует, что функция вероятности отказа аналогична функции распределения времени работы устройства до отказа.

Практически определяют статистические оценки вероятности безотказной работы

$$P^*(t) = (N_0 - n(t))/N_0 \quad (\text{V.22})$$

и вероятности отказа

$$Q^*(t) = n(t)/N_0 \quad (\text{V.23})$$

где  $N_0$  — число испытываемых устройств;  $n(t)$  — число устройств, отказавших за время  $t$ .

Очевидно, что

$$\lim_{N_0 \rightarrow \infty} P^*(t) = P(t); \quad \lim_{N_0 \rightarrow \infty} Q^*(t) = Q(t) \quad (\text{V.24})$$

Начальные значения функций  $P(t)$  и  $Q(t)$  определяются из условия, что при  $t=0$  устройство сохраняет выходные характеристики и удовлетворяет предъявляемым требованиям, т. е.

$$P(0) = 1; \quad Q(0) = 0 \quad (\text{V.25})$$

Как всякая непрерывная функция, вероятность отказа  $Q(t)$  дифференцируема при всех значениях аргумента. Плотность распределения времени безотказной работы элемента называется частотой отказов  $a(t)$ . Таким образом

$$a(t) = Q'(t) = -P'(t) \quad (\text{V.26})$$

Нетрудно вывести, что

$$Q(t) = \int_0^t a(t) dt \quad (\text{V.27})$$

$$P(t) = 1 - \int_0^t a(t) dt$$

Статистической оценкой частоты отказов является отношение числа устройств, отказавших в единицу времени, к числу всех испытываемых устройств при условии, что они не восстанавливаются и не заменяются исправными:

$$a^*(t) = n(\Delta t)/N_0 \Delta t \quad (\text{V.28})$$

где  $n(\Delta t)$  — число устройств, отказавших в интервале времени  $\Delta t$ .

При  $N_0 \rightarrow \infty$  и  $\Delta t \rightarrow 0$  оценка частоты отказов  $a^*(t)$  стремится к  $a(t)$ .

Типичная кривая зависимости частоты отказов от времени показана на рис. V-24, а. На кривой можно выделить три участка. Участок приработки I обусловлен большим числом отказов в начале эксплуатации из-за грубых дефектов элементов и ошибок обслуживающего персонала. Участок случайных отказов II характеризует нормальную работу устройства. Отказы в этот период имеют в основном внезапный характер, средняя частота их снижается. Участок старения III вызван износом устройства. Этот период характеризуется постепенным нарастанием частоты отка-

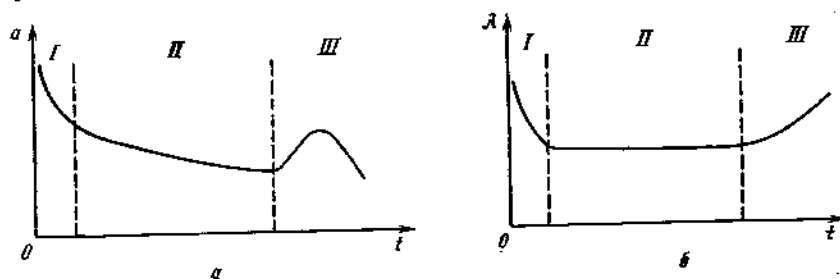


Рис. V-24. Типичные кривые зависимости частоты отказов (а) и интенсивности отказов (б) от времени:

I — приработка; II — случайные отказы; III — старение.

зов, являющимся следствием старения элементов. Дальнейшее уменьшение частоты отказов при износе, а также уменьшение частоты отказов при нормальной работе объясняется уменьшением числа исправных устройств, а не повышением надежности [выражение (V.28)].

Если частота отказов позволяет оценить надежность за требуемый интервал времени без учета времени предшествующей работы, то интенсивность отказов  $\lambda(t)$  учитывает его. Она характеризует частоту отказов  $a(t)$ , отнесенную к существующей в момент времени надежности устройства  $P(t)$ , т. е. показывает, какая доля работающих в данный момент времени устройств откажет за единицу времени после  $t$ , в то время как функция  $a(t)$  показывает, какая доля от общего числа  $N_0$  устройств выйдет из строя за  $\Delta t = 1$ . Из определения

$$\lambda(t) = a(t)/P(t) = -P'(t)/P(t) \quad (V.29)$$

а оценка интенсивности отказов

$$\lambda^*(t) = n\Delta t/N(t)\Delta t \quad (V.30)$$

где  $N(t)$  — число работающих к моменту времени  $t$  устройств.

На рис. V-24, б показана зависимость интенсивности отказов от времени. Как и кривая изменения частоты отказов во времени, функция  $\lambda(t)$  имеет три характерных участка, каждый из которых

соответствует участкам функции  $a(t)$ . Нетрудно заметить, что на участке нормальной работы интенсивность отказов является величиной постоянной.

Средним временем безотказной работы, или наработкой на отказ,  $T$  называется математическое ожидание времени работы устройства до отказа:

$$T = \int_{-\infty}^{+\infty} t a(t) dt \quad (V.31)$$

Подставляя в выражение (V.31) значение  $a(t)$ , интегрируя по частям и учитывая, что  $P(0) = 1$  и  $P(\infty) = 0$ , а время не может быть отрицательным, получим

$$T = \int_{-\infty}^{+\infty} t P'(t) dt = -tP(t) \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} (t) dt = \int_0^{\infty} P(t) dt \quad (V.32)$$

Выражение (V.32) показывает, что среднее время безотказной работы полностью определяется вероятностью безотказной работы и представляет собой площадь, ограниченную кривой зависимости вероятности безотказной работы от времени и осями координат.

Для определения оценки среднего времени безотказной работы из статистических данных пользуются формулой

$$T^* = \sum_1^{N_0} t_i / N_0 \quad (V.33)$$

где  $t_i$  — время работы  $i$ -го устройства возникновения отказа.

При  $N_0 \rightarrow \infty$  оценка сходится к математическому ожиданию  $T$ . При оценке надежности с помощью среднего времени безотказной работы необходимо знать дисперсию времени возникновения отказа, характеризующую разброс рассматриваемой случайной величины. Последняя определяется как математическое ожидание квадрата отклонения случайной величины ( $t$ ) от математического ожидания этой случайной величины ( $T$ ):

$$D(t) = \int_0^{\infty} (t - T)^2 a(t) dt \quad (V.34)$$

или как среднеквадратичное отклонение времени безотказной работы

$$\sigma(t) = \sqrt{D(t)} \quad (V.35)$$

Рассмотренные показатели надежности относятся к показателю безотказности.

Большая часть анализаторов качества и АСУ, построенных на их основе, относится к восстанавливаемым устройствам, которые после каждого отказа ремонтируются. Основными показателями



ремонтпригодности являются вероятность восстановления  $P_B(t_B)$ , среднее время восстановления  $T_B$  и интенсивность восстановления  $\mu_B(t_B)$ , определяемые по аналогии с показателями безотказности.

Для восстанавливаемых устройств удобно пользоваться такой числовой характеристикой, как коэффициент готовности

$$K_r = T/(T + T_r); \quad 0 \leq K_r < 1 \quad (V.36)$$

Этот коэффициент отражает вероятность того, что в произвольный момент времени система является работоспособной, т. е. не находится в ремонте. Оценку коэффициента готовности можно вычислить, определив суммарное время работы устройства  $t_{\text{раб}}$  и суммарное время его в ремонте  $t_{\text{рем}}$  за достаточно большой конечный промежуток времени:

$$K_r^* = t_{\text{раб}}/(t_{\text{раб}} + t_{\text{рем}}) \quad (V.37)$$

Основным показателем долговечности является гамма-процентный ресурс. Под этим показателем понимают величину наработки до какого-либо заранее заданного состояния надежности (предельного состояния). Гамма-процентный ресурс  $t_\gamma$  равен отрезку времени от 0 до значения  $t_\gamma$ , являющегося корнем уравнения

$$P(t_\gamma) = \gamma\% / 100 \quad (V.38)$$

где  $\gamma\%$  задается в интервале 0—100%.

Достаточно полно и просто можно определить все количественные характеристики надежности, зная законы распределения времени работы системы до отказа и времени восстановления. Время является случайной непрерывной величиной, поэтому в качестве теоретических законов распределения могут быть использованы любые непрерывные распределения, применяемые в теории вероятностей. Однако, как показала практика, лишь некоторые из них получили применение в теории надежности. К ним относятся экспоненциальный, нормальный и логарифмически-нормальный законы, гамма-распределение, законы Рэлея и Вейбулла. Наибольшее распространение имеют экспоненциальный и нормальный законы.

При экспоненциальном законе распределения времени возникновения отказа и времени восстановления основными параметрами являются интенсивность отказов и интенсивность восстановления, предполагаемые постоянными. Тогда основные количественные характеристики выражаются следующим образом:

$$P(t) = e^{-\lambda t}$$

$$Q(t) = 1 - e^{-\lambda t}$$

$$a(t) = \lambda e^{-\lambda t}$$

$$\lambda(t) = \lambda$$

$$T = 1/\lambda$$

$$D(t) = 1/\lambda^2$$

$$\sigma(t) = 1/\lambda$$

$$\mu_B(t_B) = \mu_B$$

(V.39)

$$T_B = 1/\mu_B$$

$$K_r = 1/(1 + \lambda/\mu_B)$$

$$t_V = \frac{1}{\lambda} \left( -\ln \frac{\gamma\%}{100} \right)$$

Если  $P(t) \rightarrow 1$ , а  $Q(t) \rightarrow 0$ , то можно воспользоваться упрощенными выражениями для расчета вероятностей безотказной работы и отказа, полученными при разложении функции  $e^{-\lambda t}$  в ряд Тейлора:

$$P(t) = 1 - \lambda t$$

$$Q(t) = \lambda(t) \tag{V.40}$$

При этом ошибка не превышает величины первого отбрасываемого члена ряда, т. е.  $1/2(\lambda t)^2$ .

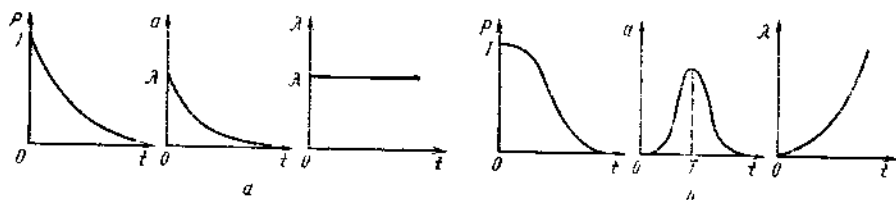


Рис. V-25. Зависимости основных количественных характеристик надежности от времени при экспоненциальном (а) и нормальном (б) законе распределения времени безотказной работы.

На рис. V-25, а показаны зависимости некоторых основных количественных характеристик надежности от времени при экспоненциальном законе распределения.

Экспоненциальный закон распределения чаще других применяется для анализа и исследования надежности элементов и систем. Это объясняется прежде всего тем, что он чаще встречается на практике, особенно при внезапных отказах сложных систем, состоящих из большого числа элементов с различными интенсивностями отказов. Он соответствует периоду нормальной работы, когда уже пройден период приработки. При этом законе вероятность безотказной работы в течение некоторого времени не зависит от предшествующего периода эксплуатации, так как интенсивность отказов является величиной постоянной. Следовательно, устройство, проработавшее ранее некоторое время и исправное в рассматриваемый момент, можно считать «новым». Поскольку среднее время безотказной работы совпадает со среднеквадратичным отклонением, эта величина позволяет полно судить о надежности устройства.

При нормальном законе распределения времени безотказной работы основные количественные характеристики надежности вы-

ражаются следующим образом (параметры распределения  $T$  и  $\sigma$ ):

$$\begin{aligned} P(t) &= 0,5 - \Phi\left(\frac{t-T}{\sigma}\right) \\ Q(t) &= 0,5 + \Phi\left(\frac{t-T}{\sigma}\right) \\ a(t) &= e^{-(t-T)^2/2\sigma^2} / \sigma \sqrt{2\pi} \\ \lambda(t) &= e^{-(t-T)^2/2\sigma^2} / \sigma \sqrt{2\pi} \left[ 0,5 - \Phi\left(\frac{t-T}{\sigma}\right) \right] \end{aligned} \quad (V.41)$$

Здесь  $\Phi\left(\frac{t-T}{\sigma}\right)$  — интеграл Лапласа вида

$$\Phi(x) = \frac{1}{2\pi_0} \int_0^x e^{-x^2/2} dx$$

Из рис. V-25, б видно, что при нормальном распределении интенсивность быстро возрастает от нуля, а вероятность безотказной работы снижается, что наблюдается при старении устройства. Зависимость частоты отказов от времени также свидетельствует о том, что нормальный закон распределения характерен для участка износа. Кроме того, при этом законе надежность устройства сильно зависит от предшествующего времени работы.

Численные значения показателей надежности определяются двумя методами: расчетным и экспериментальным. Расчетный метод основан на структурном анализе проектируемых либо готовых приборов или систем с применением различного математического аппарата при условии независимости отказов элементов. Таким образом, при определении надежности расчетным методом требуется на основании известных количественных характеристик надежности элементов вычислить количественные характеристики систем. Методика расчета определяется видом отказов и структурой соединения элементов системы. Простейшими структурными схемами соединения элементов являются последовательные и параллельные.

При последовательном соединении  $n$  элементов ( $1, 2, \dots, i, \dots, n$ ) отказ любого одного элемента вызывает отказ всей системы. Тогда вероятность безотказной работы системы определится как произведение вероятностей безотказной работы всех элементов:

$$P(t) = \prod_1^n P_i(t) \quad (V.42)$$

где  $P_i(t)$  — вероятность безотказной работы  $i$ -го элемента;  $n$  — число элементов, составляющих систему.

Условимся в дальнейшем количественные характеристики элементов обозначать маленькими буквами, а систем — большими.

Выражение для вероятности отказов в соответствии с формулой (V.20) имеет вид

$$Q(t) = 1 - \prod_1^n [1 - q_i(t)] \quad (V.43)$$

где  $q_i$  — вероятность отказа  $i$ -го элемента.

Продифференцировав уравнение (V.42) с учетом выражения (V.29), получим, что интенсивность отказов системы равна сумме интенсивностей отказов элементов, т. е.

$$\Lambda(t) = \sum_1^n \lambda_i(t)$$

Таким образом, знание интенсивностей отказов элементов позволяет легко рассчитать количественные характеристики надежности системы. В качестве примера рассмотрим расчет системы регулирования расхода щелочи в выпарной аппарат с коррекцией по величине рН, а также вязкости (для производства карбамидных смол). Расчет проведем с учетом экспоненциального закона распределения отказов элементов.

Ниже даны интенсивности отказов элементов системы регулирования щелочи в процессе производства карбамидных смол:

Элемент	Интенсивность отказов, $\lambda_i \cdot 10^{-5} \text{ ч}^{-1}$
Ротаметр РПФ-10Ж	25
Вторичный прибор ПВ 10.1Э	10
ПИ-регулятор ПРЗ.21	6,8
Датчик рН ДПГ-5275 (с ПВУ 5256)	80
Электропневматический преобразователь ЭПП-63	15
Вязкозиметр	160
Вторичный прибор ЭППВ-28	25
Клапан ПРК-1-6	20

Принимаем, что соединение элементов в системе последовательное. Тогда, согласно выражениям (V.39) и (V.30), интенсивность отказов системы

$$\Lambda = (25 + 10 + 6,8 + 80 + 15 + 160 + 25 + 20) 10^{-5} = 341,3 \cdot 10^{-5} \text{ ч}^{-1}$$

наработка на отказ системы

$$T = 1/\Lambda = \frac{1}{341,3 \cdot 10^{-5}} = 293 \text{ ч}$$

вероятность безотказной работы системы за время  $t=24$  ч

$$P(24) = e^{-24/293} = 0,921$$

Для системы, состоящей из  $n$  параллельно соединенных элементов, когда только отказ всех элементов приводит к отказу си-

стемы, справедливо следующее выражение для вероятности отказа:

$$Q(t) = \prod_1^n q_i(t) \quad (V.44)$$

Вероятность безотказной работы определится по формуле

$$P(t) = 1 - \prod_1^n [1 - P_i(t)] \quad (V.45)$$

Рассмотренные выше соединения элементов не охватывают все существующие структуры систем. Вероятность безотказной работы более сложных комбинированных систем, имеющих как последовательное, так и параллельное соединение элементов, можно рассчитать, предварительно выделив и рассчитав эти соединения отдельно, используя основные выражения (V.42) и (V.44).

Экспериментальный метод определения основан на организации испытаний макетов и опытных образцов разрабатываемых, а также серийно выпускаемых устройств в условиях, близких к эксплуатационным.

При построении сложных систем (сложных анализаторов качества или АСУ) проблема надежности выступает на первый план, так как увеличение числа элементов, повышение сложности системы неизменно связано со снижением надежности. Для обеспечения и поддержания надежности систем на требуемом уровне используются общие и специальные способы, применяемые на различных этапах (при разработке, изготовлении и эксплуатации системы). Наиболее эффективными способами при разработке и изготовлении являются снижение влияния рабочих и внешних нагрузок, ввод устройств контроля исправности и отыскания причин неисправности, резервирование, а при эксплуатации — проведение регулярных профилактических мероприятий.

Повышение надежности при снижении влияния рабочих и внешних нагрузок связано с уменьшением интенсивности отказов элементов, являющейся в общем случае функцией интенсивности отказов  $\lambda_0$ , полученной в лабораторных условиях, коэффициента нагрузки  $K_n$ , определяемого исходя из номинальных и рабочих параметров элементов и условий эксплуатации — температуры  $t^\circ$ , влажности  $\varphi$ , механических нагрузок  $F$ , агрессивности среды  $\alpha$ :

$$\lambda = f(\lambda_0, K_n, t^\circ, \varphi, F, \alpha)$$

Ввод устройств контроля исправности и отыскания причин неисправности обеспечивает повышение надежности за счет улучшения показателей ремонтпригодности, таких, как время восстановления, интенсивность восстановления.

Резервирование — метод повышения надежности путем введения резервных частей, являющихся избыточными по отношению к минимальной функциональной структуре устройства. Поскольку

введение избыточных элементов может приносить вред, снижая надежность, большое значение имеет выбор рациональных методов и способов резервирования.

Можно выделить следующие методы резервирования, отличающиеся способом включения резервных устройств: постоянное резервирование и резервирование с применением логических схем. При постоянном резервировании все резервные устройства постоянно включены в схему, отказ одного или нескольких устройств не влияет на работу всей системы, а отказавшее устройство до момента ремонта остается включенным. Недостатком постоянного резервирования является изменение параметров схемы и режимов работы, а также трудности, возникающие при учете вида отказов.

Резервирование с применением логических схем позволяет избежать указанных недостатков. К нему относятся резервирование замещением, с использованием схем совпадений и т. д. Применение логических схем обеспечивает неизменность параметров при отказах элементов и более целесообразно для систем, обладающих двумя видами отказов. Недостатком их является необходимость применения индикаторов отказов, переключателей и других добавочных устройств. Высокая надежность системы может быть достигнута в результате комбинированного применения методов резервирования.

Указанные методы резервирования могут быть осуществлены несколькими способами, которые можно свести к двум, в зависимости от функций, выполняемых элементами, — общему и отдельному (позлементному) резервированию. Общее резервирование состоит в резервировании всей системы, в общем случае состоящей из  $n$  элементов (рис. V.26, а). При отдельном резервировании применяется резервирование отдельных элементов (рис. V.26, б).

В зависимости от режимов работы различают три вида резерва: нагруженный (горячий), ненагруженный (холодный) и облегченный (теплый). Нагруженный резерв характеризуется тем, что условия работы для основных и резервных устройств совпадают. Для облегченного резерва характерно то, что резервные устройства нагружены не полностью, т. е. находятся в облегченных условиях работы. При ненагруженном резерве резервные устройства отключены от источников энергии до момента отказа основных и включаются в работу после отказа рабочей цепи. Таким образом, для постоянного резервирования характерен нагруженный резерв, в то время как при резервировании с использованием логических схем применяются все виды резерва.

Основным параметром резервирования является его кратность. Под кратностью резервирования понимают отношение числа резервных устройств к числу основных (резервируемых):

$$m = (l - h)/h \quad (V.46)$$

где  $m$  — кратность резервирования;  $l$  — общее число резервных и основных устройств;  $h$  — число основных устройств, необходимое для нормальной работы.

В зависимости от кратности резервирования различают резервирование с целой и дробной кратностью. При резервировании с целой кратностью для нормальной работы всего соединения достаточно нормальной работы хотя бы одного устройства. Резервирование с дробной кратностью предполагает нормальную работу всего соединения при условии, что число исправных устройств больше или равно необходимому для нормальной работы. Резер-

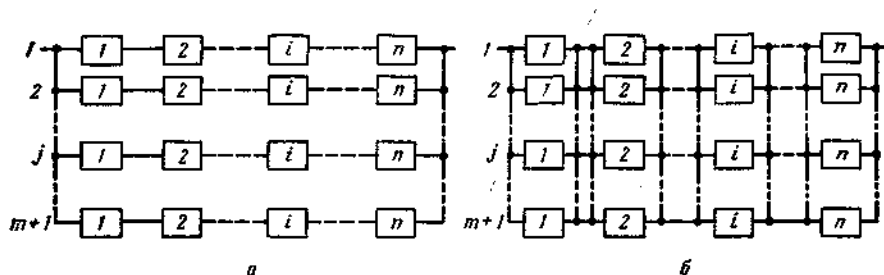


Рис. V-26. Блок-схемы общего (а) и отдельного (б) постоянного резервирования.

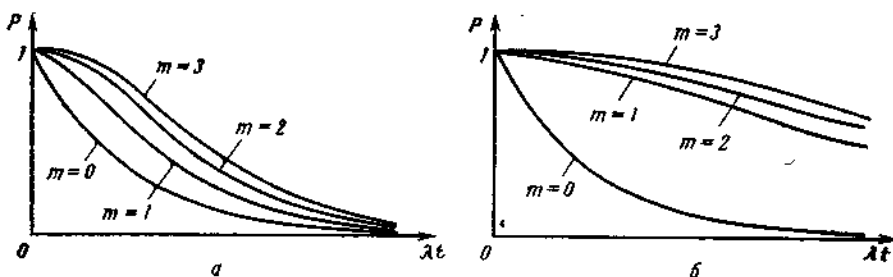


Рис. V-27. Зависимости вероятности безотказной работы системы от  $\lambda t$  при различных кратностях общего (а) и отдельного (б) постоянного резервирования.

вирование с дробной кратностью характерно для резервирования с использованием схем совпадений.

Анализ показателей надежности при постоянном резервировании показал, что резервирование (рис. V-27, а) эффективно в области малых значений времени работы системы и интенсивностей отказов элементов, т. е. что чем более надежная система резервируется и чем меньше время работы системы, тем больше выигрыш надежности; при отдельном резервировании (рис. V-27, б) эффект тем больше, чем мельче деление системы на элементы.

В качестве примера использования постоянного резервирования для повышения надежности рассмотрим систему регулирования расхода щелочи в выпарной аппарат с коррекцией по величине рН и вязкости (стр. 190). Расчет надежности показал (стр. 213), что наработка на отказ системы ( $T=293$  ч) не удов-

летворяет требованиям технического задания ( $T_{\text{треб}}=400$  ч). Самым ненадежным элементом системы является вискозиметр. При этом однократное резервирование его ( $m=1$ ). Интенсивность отказов резервного соединения  $\lambda_p=25 \cdot 10^{-5}$  ч<sup>-1</sup>. Тогда интенсивность отказов системы

$$\Lambda = (25 + 10 + 6,3 + 80 + 15 + 25 + 25 + 20) = 206,3 \cdot 10^{-5} \text{ ч}^{-1}$$

наработка на отказ системы

$$T = \frac{1}{206,3 \cdot 10^{-5}} = 485 \text{ ч}$$

что удовлетворяет поставленным требованиям по надежности.

При резервировании замещением различают два вида ввода резервных элементов: автоматический и ручной. Примером автоматического ввода резерва является срабатывание АСЗ и сигнализации при отказе АСР и выходе процесса в аварийный режим. При ручном включении резерва отказавший элемент, например измерительный преобразователь физико-химических свойств и состава жидкостей, заменяется другим, резервным. Применение того или иного вида включения определяется допустимым временем ввода резерва.

Анализ надежности при резервировании замещением показал, что раздельное резервирование при ненагруженном резерве дает наибольший выигрыш в надежности по сравнению с остальными, однако существует оптимальная целесообразность разбиения системы на элементы.

Резервирование с использованием схем совпадений наиболее эффективно, если элементы системы обладают двумя видами отказов, и получило широкое распространение в автоматических устройствах с дискретной выдачей сигнала.

Теоретически резервирование обеспечивает неограниченное повышение надежности. Однако увеличение уровня надежности связано с увеличением кратности резервирования, стоимости, габаритов, веса и более совершенной организацией ремонтно-восстановительных операций. Методики оптимального резервирования, т. е. нахождения оптимальной кратности резервирования, достаточно полно разработаны в отечественной и зарубежной литературе [162—164].

#### 4. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНОГО УПРАВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ

##### Общие положения

Задача оптимального управления сложным технологическим процессом заключается в выборе таких условий его проведения, при которых обеспечивается экстремальное значение определенно-



го качественного или количественного показателя. Этот показатель и является критерием оптимизации.

На основании выбранного критерия оптимизации определяют целевую функцию, являющуюся математическим выражением результата влияния различных параметров процесса на критерий оптимизации. В качестве целевой функции чаще всего используют качественные и экономические показатели. В большинстве случаев при выборе целевой функции рассматривают совокупность выходных параметров процесса. При этом иногда целесообразно руководствоваться основными принципами определения целевых функций [165].

*Принцип однозначности* заключается в том, что при оптимизации определяется экстремум одной, и только одной целевой функции. В тех случаях, когда должны оптимизироваться две целевые функции  $P$  и  $W$ , их можно объединить в одну целевую функцию —  $F$  посредством весовых коэффициентов  $\beta_1$  и  $\beta_2$ . В этом случае целевая функция имеет вид

$$F = \beta_1 P + \beta_2 W \quad (V.47)$$

Если одна из функций должна максимизироваться ( $P$ ), а другая минимизироваться ( $W$ ), то функцию  $W$  рекомендуется заменить функцией  $W'$ , которая имеет максимум в той же точке, в которой функция  $W$  имеет минимум.

*Принцип соответствия* требует того, чтобы оптимизация по выбранной целевой функции обеспечивала возможность оперативного управления процессом.

*Принцип управляемости* заключается в том, что целевая функция должна быть выражена через контролируемые входные переменные.

*Принцип подходящей формы* состоит в том, что желательно пользоваться целевыми функциями, имеющими экстремум. В случае целевых функций, не имеющих экстремума, необходимо привести обоснованные ограничения. В качестве целевой функции нежелательно выбирать функции, имеющие разрыв или локальный экстремум, а также неоднозначные функции.

Процесс оптимизации должен сводиться к решению уравнений, которые можно использовать для нахождения управляющих параметров, оптимизирующих целевую функцию.

На практике в качестве критерия оптимальности обычно принимают максимальный доход при ограничениях по заданным производительности и качеству; минимальную себестоимость при ограничениях по заданным производительности и качеству; наивысшее качество при ограничениях по производительности и себестоимости.

Максимальный доход определяется как разность между общим приходом денежных средств и затратами. При оптимальном управлении процессом можно пренебречь постоянными затратами, так как они входят в целевую функцию в виде постоянного члена и

не влияют на положение оптимума [166]. В этом случае целевая функция  $F_d$  будет иметь вид:

$$F_d = \sum_{i=1}^n C_i G_i - \sum_{j=1}^m C_j G_j \quad (V.48)$$

где  $C_i$  — стоимость  $i$ -го вида продукции;  $G_i$  — производительность по  $i$ -му виду продукции;  $C_j$  — стоимость  $j$ -го вида сырья;  $G_j$  — расход  $j$ -го вида сырья.

Целевая функция себестоимости выражает полную себестоимость продукта. Однако оптимальное управление обычно проводят по переменной составляющей себестоимости. Поэтому нецелесообразно в целевую функцию себестоимости включать такие показатели, которые непосредственно не зависят от характера протекания технологического процесса. К этим показателям относятся капитальные затраты, накладные расходы и др.

Целевая функция себестоимости  $F_c$  имеет вид [167]:

$$F_c = \sum_{i=1}^n C_i K_i \quad (V.49)$$

где  $K_i$  — удельная затрата по  $i$ -той статье;  $C_i$  — цена.

Если критерием оптимального управления служит качество продукта, наиболее удобной формой целевой функции качества  $F_k$  является взвешенная квадратичная форма.

Эта форма определяет оптимальное протекание процесса как состояние, при котором сумма квадратов разностей между требуемыми значениями переменных качеств  $L_j^T$  и фактическими  $L_j$  минимальна:

$$F_k = \sum_{j=1}^n \beta_j (L_j^T - L_j)^2 \quad (V.50)$$

где  $\beta_j$  — весовые коэффициенты.

В некоторых случаях [168, с. 48] используют сводный показатель оптимальности  $F_{св}$ , который объединяет экономичность процесса, качество продукта и производительность. В этом случае целевая функция имеет вид:

$$F_{св} = \sum_{i=1}^n G_i^n l_i^n C_i^n - \sum_{i=1}^m G_i^c l_j^c C_j^c - R \quad (V.51)$$

где  $G_i^n$  — производительность;  $G_j^c$  — расход сырья;  $C_i^n$  и  $C_j^c$  — стоимость соответственно единицы продукта и сырья;  $l_i^n$  и  $l_j^c$  — показатели качества соответственно продукта и сырья;  $R$  — постоянные эксплуатационные расходы.

Зависимость (V.51) позволяет провести анализ влияния входных и выходных параметров на критерий оптимизации.

## Выбор критериев оптимизации непрерывного процесса производства феноло-формальдегидных смол

Для правильного определения критерия оптимизации процесса необходимо провести анализ переменных затрат себестоимости продукта, зависящих от выбора технологического режима. Эти затраты применительно к непрерывному процессу производства феноло-формальдегидных смол складываются из стоимости потерь

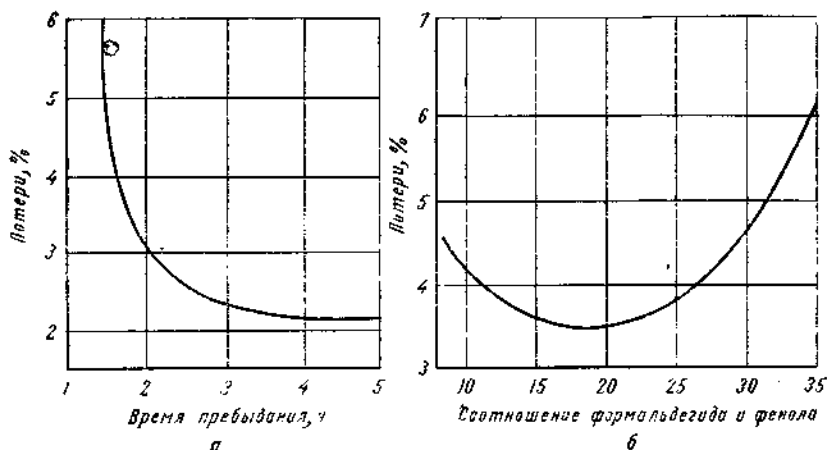


Рис. V-28. Зависимость потерь сырья от времени пребывания смеси в реакторе (а) и от соотношения по массе формальдегида и фенола (б).

исходного сырья ( $C_c$ ), затрат на пар ( $C_{II}$ ), затрат на электроэнергию ( $C_a$ ), затрат на охлаждающую воду ( $C_B$ ).

**Потери сырья.** Исходным сырьем в рассматриваемом процессе служат фенол, формалин и катализатор. Потери сырья могут происходить с надсмольной водой, являющейся единственным отходом производства. При этом содержание фенола и формальдегида в надсмольной воде может зависеть от основных параметров технологического процесса: времени пребывания реакционной смеси в реакторе конденсации, соотношения исходных компонентов реакционной смеси, концентрации катализатора, вязкости смолы после конденсации, содержания свободного фенола в смоле после конденсации, качества разделения смолы и надсмольной воды, температуры эмульсии во время разделения и др.

Рассмотрим влияние каждого параметра на величину потерь сырья. С уменьшением времени пребывания (увеличение производительности) реакционной смеси из надсмольных вод не успевают достаточно полно экстрагироваться свободный фенол и формальдегид, и их содержание в надсмольной воде возрастает (рис. V-28, а).

Изменение соотношения исходных компонентов реакционной смеси оказывает противоположное влияние на потери фенола и формальдегида (рис. V-28, б). При этом кривая суммарных потерь имеет минимум, соответствующий вполне определенному соотношению. Необходимо также отметить, что наиболее рациональное соотношение, обеспечивающее минимум потерь, не является величиной постоянной и зависит от других параметров процесса (времени пребывания, концентрации катализатора и др.).

Катализатором в рассматриваемом процессе служит соляная кислота. Поскольку стоимость соляной кислоты относительно невелика, изменение количества катализатора существенно не сказывается на изменении стоимости продукта. Поэтому можно ограничиться рассмотрением влияния катализатора на величину потерь фенола и формальдегида. Известно, что для обеспечения минимума потерь наиболее рациональным является процесс, протекающий с максимальным количеством катализатора. Тем не менее существует условие, ограничивающее величину максимальной концентрации катализатора в смеси. Эта величина определяется вязкостью образующегося продукта.

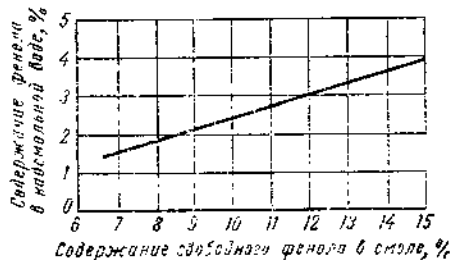


Рис. V-29. Зависимость содержания свободного фенола в надсмольной воде от содержания свободного фенола в смоле.

Значительное влияние на величину потерь сырья оказывают параметры, характеризующие качество смолы после стадии поликонденсации и ход процесса отделения смолы от надсмольной воды (содержание свободного фенола в смоле, температура и время разделения и др.). Для новолачной феноло-формальдегидной смолы, получаемой непрерывным способом, имеется зависимость между содержанием фенола в жидкой смоле (после конденсации) и в надсмольной воде (рис. V-29). В этом отношении эмульсия подчиняется основным физико-химическим законам для трехкомпонентных смесей, составляющие которых ограниченно растворимы друг в друге.

Величину, равную отношению содержания свободного фенола в смоле к содержанию фенола в надсмольной воде, принято называть коэффициентом распределения [169].

Коэффициент распределения  $K_D$  не зависит от вязкости смолы (рис. V-30, а). Это означает, что изменение вязкости существенно не влияет на потери сырья. Коэффициент распределения не зависит от содержания свободного фенола в смоле (рис. V-30, б) и линейно зависит от температуры (рис. V-30, в). Из рис. V-30, в видно, что с увеличением температуры коэффициент распределения уменьшается; это приводит к увеличению потерь фенола с над-

смольной водой. Поэтому отделение смолы от надсмольной воды необходимо проводить при низких температурах.

**Затраты на пар.** В непрерывном процессе производства феноло-формальдегидных смол основными потребителями пара являются реакционная колонна, аппарат для сушки смолы и стандартизатор.

Тепловой режим сушильного аппарата и стандартизатора поддерживается с помощью автоматического регулятора и не требует специальной системы оптимального управления.

Процесс поликонденсации в реакционной колонне проходит при температуре кипения, которая изменяется в диапазоне от 92

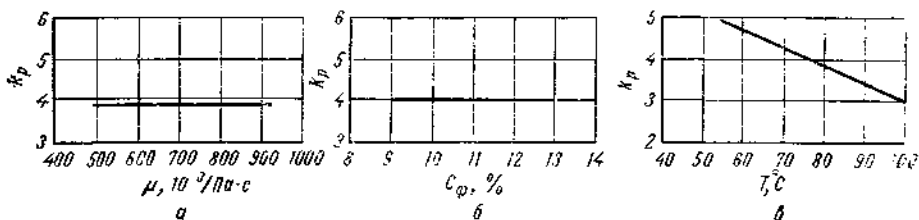


Рис. V-30. Зависимость коэффициента распределения от вязкости (а), концентрации свободного фенола в смоле (б) и температуры (в).

до  $96^\circ\text{C}$ , в зависимости от степени поликонденсации. При стабилизации теплового режима реактора необходимо в рубашку аппарата подавать такое количество тепла, которое обеспечило бы доведение температуры смолы до температуры кипения при минимальном расходе обратного конденсата. Обеспечение такого режима необходимо не только для минимизации расхода пара, но и для стабилизации процесса поликонденсации. Действительно, даже небольшое снижение температуры смеси приводит к замедлению скорости поликонденсации, а чрезмерное увеличение количества пара может привести к нежелательным последствиям (бурное вскипание, местные перегревы и др.).

Система регулирования теплового режима с использованием в качестве управляющего параметра расхода обратного конденсата из холодильника не дает возможности минимизировать расход пара из-за необходимости постоянного поддержания некоторого расхода конденсата. Стабилизация расхода пара по температуре требует поддержания температуры смеси ниже точки кипения, поскольку в противном случае любое избыточное количество пара не отработается регулятором. Применение других систем, в которых регулирование теплового режима осуществляется по расходу и давлению греющего пара, также не приводит к желаемым результатам.

Очевидно, минимизация расхода пара может быть обеспечена системой управления, в которой в качестве управляющих парамет-

ров использованы температура смеси и количество обратного конденсата.

**Затраты на электроэнергию.** В производстве феноло-формальдегидных смол электроэнергия направляется главным образом на привод мешалок и насосов, нагрузка которых колеблется в незначительных пределах. Поэтому затраты на электроэнергию можно принять постоянными.

**Затраты на охлаждающую воду.** В общем балансе себестоимости смолы затраты на охлаждающую воду составляют 0,2% и колеблются в незначительных пределах, поэтому их также можно принять постоянными. Однако оптимальное управление тепловым режимом реакционного аппарата позволяет резко снизить расход охлаждающей воды на обратный холодильник и тем самым уменьшить удельный вес затрат на охлаждающую воду в общей себестоимости смолы.

Проведенный анализ себестоимости смолы показал, что возможными путями для автоматической оптимизации процесса по максимальному доходу являются: оптимальное управление тепловым режимом реакционной колонны; минимизация потерь основных компонентов исходного сырья.

Обеспечение системы оптимального управления тепловым режимом не представляет технических трудностей и может быть осуществлено с помощью серийных автоматических оптимизаторов.

Для решения вопроса минимизации потерь сырья необходимо обеспечить автоматический расчет потерь основных исходных компонентов фенола и формальдегида.

Потери фенола могут быть определены в соответствии с расчетным выше коэффициентом распределения; аналогично могут быть определены и потери формальдегида [169].

## **5. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АВТОМАТИЗАЦИИ**

Одним из важнейших критериев эффективности автоматизации производств является сравнительная оценка их технико-экономических показателей.

Для правильного решения вопроса определения технико-экономических показателей автоматизированного процесса необходим подробный анализ ряда факторов, получение и исследование которых является достаточно сложной научно-технической проблемой. К этим факторам прежде всего относятся уровень автоматизации процесса, надежность и долговечность выбранных средств контроля и управления, улучшение качества получаемого продукта (в пределах требований ГОСТов), облегчение условий труда, повышение технической квалификации обслуживающего персонала и др.

Чаще всего определение экономической эффективности при автоматизации уже освоенных, действующих процессов проводят путем сравнения экономических показателей автоматизированного

и неавтоматизированного процессов. В этом случае указанные выше факторы практически не учитываются. При разработке и освоении новых технологических процессов автоматизация, часто органически сливаясь с ними, углубляет и расширяет их возможности. Иногда осуществление технологического процесса вообще невозможно без элементов автоматизации. Можно сказать, что в таком варианте автоматизации процесса отсутствует его неавтоматизированное «подобие». При таком подходе невозможно разделять технико-экономические показатели технологии и автоматизации. В этом случае целесообразно сравнивать комплексную экономику нового автоматизированного процесса с экономикой идентичного старого процесса, а экономическую эффективность автоматизации рассчитывать в долях от общей экономической эффективности производства, пропорционально капиталовложениям.

Обычно расчет технико-экономической эффективности производится при постановке научно-исследовательской работы, при проектировании системы автоматизации и после внедрения автоматизированного технологического процесса [170]. Такой многоступенчатый анализ технико-экономических показателей систем автоматического управления определяет целесообразность выбора направления научно-исследовательских работ по автоматизации, позволяет определить необходимый уровень автоматизации, обоснованно наметить объекты внедрения и решить вопросы тиражирования систем автоматизации.

В существующих руководящих указаниях [171, 172] в качестве основного метода определения технико-экономической эффективности рекомендуется расчет годового экономического эффекта и сроков окупаемости дополнительных капитальных затрат.

Расчет годового эффекта  $\mathcal{E}_r$  производится по зависимости

$$\mathcal{E}_r = \mathcal{E}_0 - E_1 K - E_2 K_{об} \quad (V.52)$$

где  $\mathcal{E}_0$  — общая годовая экономия;  $E_1$  — нормативный коэффициент экономической эффективности;  $K$  — капитальные затраты;  $E_2$  — коэффициент затрат на обслуживание, ремонт и амортизацию оборудования (для производств синтетических смол обычно принимают  $E_1=0,15$ ,  $E_2=0,334$ );  $K_{об}$  — капитальные затраты на дополнительное оборудование.

Общая годовая экономия  $\mathcal{E}_0$  обычно включает следующие составляющие:

1) экономию  $\mathcal{E}_1$  за счет уменьшения доли условно-постоянных расходов при увеличении выпуска продукции

$$\mathcal{E}_1 = N_{гв} (B_2 - B_1) / B_1 \quad (V.53)$$

где  $N_{гв}$  — величина условно-постоянных расходов до и после автоматизации;  $B_1$  и  $B_2$  — выпуск продукции соответственно до и после автоматизации;

2) экономию  $\mathcal{E}_2$  за счет уменьшения расходных коэффициентов сырья

$$\mathcal{E}_2 = B_2 \sum_{i=1}^n (P_{1i} - P_{2i}) \Pi_i \quad (V.54)$$

где  $P_{1i}$  и  $P_{2i}$  — расходные коэффициенты  $i$ -го вида сырья соответственно до и после автоматизации;  $\Pi_i$  — цена  $i$ -го вида сырья.

3) экономию  $\mathcal{E}_3$  за счет повышения сортности готовой продукции

$$\mathcal{E}_3 = V_2 v' (C^I - C^{II}) + V_2 v'' (C^{II} - C^{III}) \quad (V.55)$$

где  $v'$  и  $v''$  — относительное увеличение выпуска продукции соответственно первого и второго сорта;  $C^I$ ,  $C^{II}$ ,  $C^{III}$  — цена одной тонны продукции соответствующего сорта;

4) экономию  $\mathcal{E}_4$  за счет сокращения численности производственных рабочих

$$\mathcal{E}_4 = ПЗ_{cp} (1 + H) \quad (V.56)$$

где  $П$  — уменьшение численности производственных рабочих;  $З_{cp}$  — средняя заработная плата;  $H$  — начисление по социальному страхованию (в %);

5) экономию  $\mathcal{E}_5$  за счет сокращения энергетических затрат

$$\mathcal{E}_5 = V_2 \sum C_k^3 \mathcal{E}_k \quad (V.57)$$

где  $C_k^3$  — цена  $k$ -го вида энергии;  $\mathcal{E}_k$  — сокращение  $k$ -го вида энергии.

Срок окупаемости капитальных затрат определяется по зависимости

$$T = (K_{об} + K_{н}) / (\mathcal{E}_0 - E_1 K_{об}) \quad (V.58)$$

где  $K_{н}$  — затраты на научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы.

При расчете годового экономического эффекта и срока окупаемости необходимо учитывать, что общие капитальные затраты на внедрение системы автоматизации складываются из затрат на научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, оборудование и монтаж, освоение системы автоматизации. В этом случае при тиражировании систем автоматизации для аналогичных технологических процессов целесообразно затраты на научно-исследовательские и опытные работы относить дифференцированно для каждого производства. Для этого необходимо учитывать мощность производства и степень использования разработки.

Капитальные затраты на оборудование и монтаж включают стоимость приобретения и монтажа всех элементов системы автоматизации. Для определения полной балансовой стоимости оборудования к его отпускной стоимости прибавляют затраты на строительно-монтажные работы и транспортные расходы. При ориентировочной оценке капитальных затрат иногда принимают, что стоимость оборудования и монтажа одного контура регулирования в среднем составляет 2,5 тыс. руб., если в контур не входят сложные анализаторы качества, и 5 тыс. руб. — при использовании анализаторов.

При автоматизации действующих производств в капитальные затраты на оборудование включают стоимость действующих элементов автоматизации, заменяемых более совершенной системой, а также стоимость их демонтажа. К капитальным затратам, связанным с автоматизацией, нужно относить и затраты на освоение систем автоматизации, независимо от того, списываются ли они



за счет фонда освоения новой техники или каких-либо других источников. В объем капитальных затрат целесообразно включать не все затраты по освоению автоматизации, а только ту их часть, которая не погашается через отпускные цены [173].

Производства поликонденсационных смол, как и большинство химических производств, относятся к числу малотрудоемких отраслей, поэтому уменьшение численности производственных рабочих не всегда оказывает существенное влияние на технико-экономическую эффективность автоматизированных процессов. В некоторых случаях численность не только не сокращается, а даже увеличивается за счет рабочих, занятых обслуживанием средств автоматического контроля и управления. Это обстоятельство не должно явиться причиной недооценки эффективности автоматизации, поскольку в современных условиях внедрение автоматизации преследует как технико-экономические, так и социальные цели; улучшение условий труда, повышение квалификации и переквалификацию рабочих. Нельзя также забывать, что повышение качества продукции, достигнутое в результате автоматизации (т. е. уменьшение разброса качественных показателей продукции, лимитированных ГОСТом), является одним из основных результатов автоматизации. Этот показатель оказывает большое влияние на технико-экономическую эффективность последующих технологических процессов переработки синтетических смол в изделия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шайбер И. Химия и технология искусственных смол. М.—Л., Госхимиздат, 1949. 594 с.
2. Соколов Л. Б. Полмиконденсационный метод синтеза полимеров. М., «Химия», 1966. 332 с.
3. Коршак В. В., Голубев В. В., Изв. АН СССР, ОХН, 1946, № 2, с. 185—188.
4. Megson N. J. L., J. Soc. Chem. Ind., 1939, 58, с. 131—138.
5. Ваншейдт А. А., Интенберг А., Андреева Т. — В кн.: Пластические массы. Л., ОНТИ—Химтеорет, 1937, № 2, с. 137—140.
6. Ваншейдт А. А., ЖОХ, 1937, № 3, с. 57—61.
7. Мартин Р. В. Химия фенольных смол. М., НИИПМ, 1962. 348 с.
8. Dubrisay R., Parault R., Compt. rend., 1942, 215, с. 348—350.
9. Ломакин Б. А., Кутузова Н. И. — В кн.: Пластические массы. Л., ОНТИ—Химтеорет 1937, вып. 2, с. 111—114.
10. Finn S. R., Rogers L. R., J. Soc. Chem. Ind. 52, 1933, 52, с. 415—418.
11. Megson N. J. L., J. Soc. Chem. Ind., 1938, 57, с. 183—197.
12. Euler H., de Kispeczy S. V., Z. phys. Chem., 1946, 189, S. 109—115.
13. Jones T. T., J. Soc. Chem. Ind., 1946, № 9, с. 264—275.
14. Janagita M., J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1942, 45, p. 1086—1090.
15. Потанов Б. А. Технология непрерывного получения феноло-формальдегидных смол. Канд. дисс., МХТИ, 1963.
16. Майков Г. П., Иванов П. С., Кобыкина Н. И., Теор. основы хим. технологии, 1968, т. 2, № 2, с. 247—251.
17. Кузнецов Е. В., Прохорова И. П. Альбом технологических схем производства полимеров и пластмасс на их основе. М., «Химия», 1969. 76 с.
18. Левин А. Н. Исследование в области процессов и аппаратов химических производств. — Труды МИХМ, 1957, т. XIII.
19. Плановский А. Н., Хим. пром., 1944, № 5, с. 151—154.
20. Демкин В. М., Иванов П. С., Левин А. Н., «Пластические массы», 1964, № 4, с. 14—20.
21. Демкин В. М., Иванов П. С., «Пластические массы», 1960, № 1, с. 29—35.
22. Иванов П. С., Демкин В. М., Пат. США 3308096.
23. Демкин В. М., Силинг М. И. — В сб.: Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон, НИИТЭХИМ, 1973, вып. 3, с. 34—38.
24. Телкина Р. Э. Синтетические клеи в деревообработке. М., «Лесная промышленность», 1971. 286 с.
25. Николаев А. Н. Синтетические полимеры и пластмассы на их основе. М.—Л., «Химия», 1966. 768 с.
26. Ахведиани Т. В., Варганов А. Л., Эминов В. Е. — В сб.: Автоматизация производственных процессов. Труды ПКИ «Автоматпром», Рустави, 1971, вып. 6, с. 162—176.
27. Носовский Ю. Е. — В сб.: Обзоры по отдельным производствам химической промышленности. Состояние производства пластификаторов в СССР и за рубежом. Под ред. А. И. Купенко, М., НИИТЭХИМ, 1973, вып. 27, с. 32—37.
28. Волчек И. С., Лужков Ю. М., Авт. свид. № 154394; Бюлл. изобр., № 9, 1963.
29. Волчек И. С., Лужков Ю. М., Струпинский В. А., «Пластические массы», 1967, № 8, с. 55—57.
30. Волчек И. С., Лужков Ю. М., Островская А. С., «Пластические массы», 1973, № 5, с. 45—48.
31. Лужков Ю. М. и др., Авт. свид. № 154287; Бюлл. изобр., № 9, 1963.
32. Волчек И. С. и др., Авт. свид. № 160354; Бюлл. изобр., № 3, 1964.
33. Волчек И. С., Лужков Ю. М., Авт. свид. № 142025; Бюлл. изобр., № 20, 1961.
34. Лужков Ю. М. и др., Авт. свид. № 138404; Бюлл. изобр., № 10, 1961.
35. Лужков Ю. М. и др., Хим. пром., 1972, № 2, с. 64—66.
36. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд. 2-е. М., «Химия», 1967. 231 с.

37. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. Изд. 2. М., «Химия», 1968. 536 с.
38. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М., «Химия», 1964. 322 с.
39. Северс Э. Т. Реология полимеров. М., «Химия», 1966. 198 с.
40. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М., «Химия», 1971. 363 с.
41. Реология. Под ред. Ф. Эйриха. Издательство, 1962. 824 с.
42. Houshink R., Klassens K., Kolloid-Z., № 79, 136, 1937.
43. Тагер А. А., Древалъ В. Е., «Успехи химии», 1967, т. 36, № 5, с. 55—64.
44. Кулаков М. В., Казаков А. В., Шелаятин М. В. Технологические измерения и аналитические приборы в химической промышленности. М., «Машиностроение», 1964. 419 с.
45. Гатчек Э. Вязкость жидкостей. М.—Л., ГТТИ, 1934. 312 с.
46. Митрофанов Ю. А. и др., Р. И. «Пром. хим. волокон», 1969, № 1, с. 19—25.
47. Моисеев Н. Ф. и др., Р. И. «Пром. хим. волокон», 1972, № 5, с. 21—28.
48. Пат. Англии № 1210804.
49. Соколов М. В., Авт. свид. № 158143; Бюлл. изобр. № 20, 1963.
50. Белкин И. М., Виноградов Г. В., Леонов А. И. Ротационные приборы. М., «Машиностроение», 1968. 272 с.
51. Проспект фирмы Contraves AG Industrieviscosimeter und Regelanlagen, Zürich, 1972.
52. Саркисян Р., Авакян А. Вискозиметрический ротационный датчик системы ГСП. Тезисы доклада Всесоюзного научно-технического совещания «О развитии аналитического приборостроения». Тбилиси, 1968.
53. Козлов В. А., Беляков А. С. Автоматический вискозиметр для вязкоз. Тезисы доклада на республиканском семинаре «Автоматический контроль и управление производственными процессами в химической и деревообрабатывающей промышленности». Минск, 1973.
54. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Механика сплошных сред. Изд. 2-е. М., ГИТТЛ, 1953. 778 с.
55. Коган И. Н. и др., «Пластические массы», 1960, № 11, с. 42—46.
56. Коган И. Н. и др., «Пластические массы», 1961, № 3, с. 49—53.
57. Кузьменков Л. Н., Паллей С. С., Дегожский Т. А., «Заводская лаборатория», 1966, т. XXXII, № 7, с. 890—892.
58. Проспект на вискозиметр автоматический вибрационный типа ВАЗ-3. Изд. СКБ «Промприбор». 1967.
59. Коган И. Н. и др., «Пластические массы», 1962, № 6, с. 45—50.
60. Коган И. Н., Корнеев И. Я., «Пластические массы», 1963, № 3, с. 45—50.
61. Коган И. Н., Раскина А. М., Сечина З. П. — В сб.: Автоматизация химических производств, НИИТЭХИМ, 1972, № 2, с. 71—73.
62. Коган И. Н. и др. — В сб.: Автоматизация химических производств, НИИТЭХИМ, 1962, вып. 2—3, с. 79—84.
63. Парлашкевич Н. Я. и др., «Механизация и автоматизация производства», 1961, № 3, с. 17—20.
64. Коган И. Н., Штифман Л. М. — В сб.: Ультразвуковая техника, 1965, № 1, с. 57—63.
65. Ахведиани Т. В., Варганов А. Л. — В сб.: Автоматизация производственных процессов в промышленности. Труды ПКИ «Автоматпром», Рустави, 1970, вып. 7—8, с. 71—83.
66. Коган И. Н., Парлашкевич Н. Я., Рубинштейн В. В. — В сб.: Контрольно-измерительные ультразвуковые приборы. М., ЦИНТИ, 1960, с. 63—72.
67. Грецишкин В. А. и др., «Приборы и системы управления», 1970, № 12, с. 41—42.
68. Техническое описание и инструкция на вискозиметр вибрационный низкочастотный ВВИ-3. Воронежский филиал ОКБА. 1973.
69. Саркисян Р. Е., «Приборы и системы управления», 1968, № 4, с. 49—53.
70. Саркисян Р. Е., «Промышленность Армении», 1971, № 3, с. 21—26.
71. Кремлевский В. П., Степичев А. А., «Измерительная техника», 1969, № 4, с. 62—64.
72. Толоконников С. В., Смирнов Ю. К. — В сб.: Ультразвуковая техника, изд-во НИИМАШ, 1966, вып. 1, с. 63—66.

73. Соловьев А. Н., Каплун А. Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск, «Наука», 1970. 140 с.
74. Островский Л. А. Основы общей теории электроизмерительных устройств. М.—Л., «Энергия», 1965. 531 с.
75. Патент США № 2837913.
76. Коган И. Н., Вурзель Ф. Б., Рубинштейн В. В., Авт. свид. № 164161; Бюлл. изобр., 14, 1964.
77. Коган И. Н. — В сб.: Автоматизация химических производств, НИИТЭХИМ, 1965, № 4, с. 59—64.
78. Коган И. Н., Черняк А. З., Авт. свид. № 201767; Бюлл. изобр. № 18, 1967.
79. Мартюшов К. И., Зайцев Ю. В. Нелинейные полупроводниковые резисторы. М., «Энергия», 1968. 190 с.
80. Коган И. Н., «Приборы и системы управления», 1974, № 3, с. 21—22.
81. Реориков С. П., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1963. 335 с.
82. Коган И. Н., Черняк А. З. «Пластические массы», 1973, № 3, с. 32—34.
83. Коган И. Н., Авт. свид. № 200308; Бюлл. изобр. № 16, 1967.
84. Коган И. Н., Авт. свид. № 208332; Бюлл. изобр. № 3, 1968.
85. Коган И. Н. и др., Авт. свид. № 175726; Бюлл. изобр. № 20, 1965.
86. Парлашкевич Н. Я., Лужков Ю. М., Билюдина В. П., «Пластические массы», 1960, № 6, с. 54—57.
87. Парлашкевич Н. Я. и др., Журн. ВХО им. Менделеева, 1961, т. VI, № 5, с. 539—543.
88. Бысов В. В., Дробезко А. Ф. — В сб.: Автоматизация химических производств. М., НИИТЭХИМ, 1974, № 1, с. 26—31.
89. Симолян Г. А. Аналитические приборы для жидких сред. Обзорная информация. М., ЦНИИПриборпром, 1972, вып. 5. 89 с.
90. Приборы, разработанные ОКБА и его филиалами. Номенклатурный перечень 1973—1974 гг. Часть I. Черкассы, 1973. 129 с.
91. Арутюнов О. С., Цеймах Б. М. Датчики состава и свойств вещества (комбинированные методы). М., «Энергия», 1969. 135 с.
92. Обновленский П. А. и др. Основы автоматизации химических производств. М.—Л., «Химия», 1965. 608 с.
93. Глыбин П. И. Автоматические плотномеры. Киев, «Техника», 1965. 246 с.
94. Каменев Л. В., Цветков Е. П., Авт. свид. № 654302; Бюлл. изобр., № 8, 1960.
95. Каталог ЦНИИПриборостроения. Приборы, средства автоматизации и системы управления, т. 5, Каталогный лист № 581651.
96. Викторов В. А., Лукин Б. В. Измерение количества и плотности различных сред. М., Энергия, 1973. 112 с.
97. Гусев Н. Г. Справочник по радиоактивным излучениям и защите. М., Медгиз, 1956. 127 с.
98. Волчек И. С. Исследование процесса непрерывной поликонденсации фенолоформальдегидных смол как объекта управления и его автоматизации. Канд. дисс., Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1968, 220 с.
99. Каталог изделий Таллинского опытного завода КИП, 1972—1973 гг., Таллин, 1971, с. 6.
100. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. Изд. 2-е. Пер. с англ. под ред. Б. П. Никольского и М. М. Шульца. Л., «Химия», 1972. 398 с.
101. Кантере В. М., Козаков А. В., Кулаков М. В. Потенциометрические и титрометрические приборы. М., «Машиностроение», 1970. 304 с.
102. Датчики pH. Инструкция по эксплуатации. Гомель, 1971. 26 с.
103. ГОСТ № 1625—54 на формалин технический, 1954.
104. Уокер Дж. Ф. Формальдегид. М., Госхимиздат, 1957. 608 с.
105. Островская А. С. и др., «Пластические массы», 1964, № 11, с. 63—66.
106. Каталогный листок СКБ АНН, Башкирский филиал, М., Изд. СКБ АНН, 1967.
107. Гукаленко И. А., Осетров Г. Г. Приборы и системы управления, № 7, 1974, с. 37—38.
108. Ломакин И. Л. и др. Автоматизация хлорных производств. Изд. 2-е. М., «Химия», 1975. 312 с.

109. Майзель Ю. А., Земельман В. Б., Баркан А. Б. Автоматизация производств фосфора и фосфорсодержащих продуктов. М., «Химия», 1973, 399 с.
110. Кремлевский П. П. Расходомеры. Изд. 2-е. М.—Л., Машгиз, 1963, 656 с.
111. Правила 28—64. Измерение расхода жидкостей, газов и паров стандартными диафрагмами и соплами. Изд. стандартов. 1964.
112. Маликов С. Ф., Тюрин Н. И. Введение в метрологию. Изд. 2-е. М., Изд. стандартов, 1965. 248 с.
113. Коротков П. Л., Беляев Д. В., Азимов Р. К. Тепловые расходомеры. Л., «Машиностроение», 1969. 175 с.
114. Френкель Б. А. «Тепловые калориметрические расходомеры». ЦНИИТЭ-нефтехим, 1968.
115. Камразе А. Н. «Теоретическое и экспериментальное исследование калориметрического метода автоматического контроля расхода жидкостей в химико-технологических производствах». Канд. дисс. ЛТИ им. Ленсовета, 1963. 225 с.
116. Дворкин А. С., Камразе А. Н., Фитерман Н. Я. Цветные металлы, 1970, № 5, с. 25—28.
117. Камразе А. Н. Тепловой расходомер с вспомогательным теплоносителем. Изв. ВУЗов. «Приборостроение», 1968, № 5, 46—52 с.
118. Кулик В. Т. Принципы алгоритмизации построения управляющих систем. Киев, Гостехиздат УССР, 1963. 311 с.
119. Kendall M. G. Rank correlation methods. N. Y. Hafner Publ. Co., 1955.
120. Круг Г. К., Дьякова Н. С. Ранговая корреляция. РТМ, М., ОКБА, вып. 3, 1966. 25 с.
121. Волчек И. С., «Пластические массы», 1968, № 2.
122. Адлер Ю. П., Александров И. Ф., Грановский Ю. В. В кн.: «Планирование эксперимента», «Наука», М., 1966, с. 122—129.
123. Реология. Теория и приложения. Под ред. Ф. Эйриха. Н., И. Л., 1962, 824 с.
124. Ветошкина Т. В., Юферов А. М. В сб.: «Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон», НИИТЭХИМ, 1966, вып. 3, с. 53—56.
125. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. Изд. 2-е. М., «Химия». 1971. 496 с.
126. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М., «Наука», 1965. 340 с.
127. Бородюк В. П., Филаретов Г. Ф. — В кн.: Планирование эксперимента. М., «Наука», 1966, с. 41—57.
128. Грубов В. И. Математическое моделирование непрерывных технологических процессов. Киев, Изд-во Киевского университета, 1971. 173 с.
129. Grandon D. D., A.S.A. Journal, 1959, 6. № 7.
130. Вольгер Б. В. — В трудах ЦНИИКА, М., ОНТИ ЦНИИКА, вып. 5, 1963, с. 121—125.
131. Батунер Л. Н., Позин М. Е. Математические методы в химической технике. Л., Госхимиздат, 1960. 639 с.
132. Лукомский Я. И. Теория корреляции и ее приложение к анализу производства. Изд. 2-е. М., Госстатиздат, 1961. 375 с.
133. Круг Г. К., Бородюк В. П. — В сб.: «Получение и использование математической модели для управления сложными технологическими процессами», М., ГОСИНТИ, 1963, с. 3—45.
134. Исследование технологических объектов и управление ими с применением вычислительных машин. Изд. 2. РТМ, М., НИИТЭХИМ, 1969. 172 с.
135. Венгцель Е. С. Теория вероятностей. Изд. 2-е. М., Физматгиз, 1962. 560 с.
136. Шеффе Г. Дисперсионный анализ. М., Физматгиз, 1963. 625 с.
137. Павловский З. Введение в математическую статистику. М., «Статистика», 1967. 286 с.
138. Волчек И. С., Лившиц И. С., Островская А. С. В сб.: Автоматизация химических производств. М., НИИТЭХИМ, 1970, № 1, с. 58—64.
139. Васильев Б. Н. и др., Авт. свид. СССР № 190032, Бюлл. № 1, 1967.
140. Beer P., Rössler W., Патент ФРГ № 953240.
141. Комаров В. А., Маслов П. В., Захваткин В. В., «Заводская лаборатория», 1968, № 8.

142. Гуревич А. Л., Авт. свид. № 145219. Бюлл. изобр. № 5, 1962.
143. Гуревич А. Л., Саутин С. Н., Соколов М. В., «Механизация и автоматизация производства», 1964, № 3, с. 25—29.
144. Гуревич А. Л., Соколов М. В. Импульсные системы автоматического дозирования агрессивных жидкостей. М., «Энергия», 1973. 112 с.
145. Гуревич А. Л., Соколов М. В., Саутин С. Н., «Химическое и нефтяное машиностроение», 1964, № 5, с. 45—51.
146. Соколов М. В., Авт. свид. № 157804; Бюлл. изобр., № 23, 1962.
147. Соколов М. В., Авт. свид. № 152080; Бюлл. изобр., № 19, 1963.
148. Гуревич А. Л., Соколов М. В., Якобсон Ю. В. — В сб.: Технические средства автоматизации. М., «Наука», 1971.
149. Волчек И. С. и др., «Механизация и автоматизация производства», 1970, № 1, с. 24—25.
150. Траскин И. А. Авт. свид. № 216304; Бюлл. изобр., № 14, 1968.
151. Видинеев Ю. Д. Автоматическое непрерывное дозирование жидкостей. М., «Энергия», 1967. 112 с.
152. Волчек И. С., Гуревич А. Л., Лужков Ю. М. «Механизация и автоматизация производства», 1971, № 8, с. 6—8.
153. Волчек И. С. и др., «Пластические массы», 1966, № 5, с. 25—27.
154. Волчек И. С. и др. — В сб.: Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон. М., «Химия», 1967, вып. 9, с. 43—50.
155. Логинов А. Д. и др. В сб.: Средства контроля и регулирования. Л., «Химия», 1974, с. 33—38.
156. Волчек И. С., Гуревич А. Л., Якобсон Ю. В. — В сб.: Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон. М., «Химия», 1967, вып. 10, с. 62—66.
157. Волчек И. С. и др. «Механизация и автоматизация производства», 1970, № 2, с. 37—38.
158. Эрриот П. Регулирование производственных процессов. М., «Энергия», 1967. 180 с.
159. Капелович А. П. Инженерные методы расчета при выборе автоматических регуляторов. М., Металлургиздат, 1960. 190 с.
160. Федорук В. И. и др., «Пластические массы», 1968, № 11, с. 42—44.
161. Воловик В. П., Жуковская Н. С., Стрельцов В. И., «Пластические массы», 1968, № 5, с. 55—57.
162. Обновленский П. А., Егоров С. А., Никищенкова Г. И. Эффективность автоматического управления химико-технологическими процессами. Л., «Машиностроение», 1969. 160 с.
163. Половко А. М. Основы теории надежности. М., «Наука», 1964. 216 с.
164. Елифанов А. Д. Надежность автоматических систем. М., «Машиностроение», 1964. 336 с.
165. Ли Т. Г., Адамс Г. Э., Гейнз У. М. Управление процессами с помощью вычислительных машин. Моделирование и оптимизация. М., «Советское радио», 1972. 312 с.
166. Lüder H., Chem. Appar., Techn., 1966, 38, № 3, p. 241—245.
167. Оганесян Э. В., Кантаросян С. Л. — В сб.: Автоматизация химико-технологических процессов. Ереван, 1966.
168. Грубов В. И., Иващенко А. Г., Мондровский-Соколов Б. Ю. Промышленная кибернетика. Киев, 1966. 447 с.
169. Иванов П. С., Демкин В. М., Майков Г. П. «Пластические массы», 1969, № 5, с. 19—22.
170. Мовсисян Ю. Т. Экономическая эффективность автоматизации химических производств. Ереван, Изд-во АН Арм. ССР, 1965. 171 с.
171. Типовая методика определения экономической эффективности капитальных вложений. М., «Экономика», 1969.
172. Методика определения экономической эффективности внедрения новой техники, механизации и автоматизации производственных процессов в промышленности. М., Изд-во АН СССР, 1967.
173. Андреев В. В., Хмелевский Н. Н. Автоматизация и экономическая эффективность. М., «Экономика», 1971. 111 с.

*Иосиф Семенович Волчек,  
Юрий Михайлович Лужков*

**АВТОМАТИЗАЦИЯ  
ПРОИЗВОДСТВ  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ  
СМОЛ**

Редактор Р. Е. Миневич  
Художник А. Г. Петров  
Технический редактор А. С. Кочетова  
Корректор М. С. Хрипунова

---

Т-17978. Сдано в наб. 15/VII 1976 г. Подп. к печ. 29/IX 1976 г. Формат  
бумаги 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 14,5. Уч.-изд. л. 16,11.  
Тираж 2200 экз. Зак. 828. Изд. № 46. Цена 97 к.

---

Издательство «Химия». 107076, Москва, ул. Стромынка, д. 13.

---

Московская типография № 11. Союзполиграфпрома при Государствен-  
ном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полигра-  
фии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская ул., 1.