

УДК 614.8:613.6.027:677.021

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИЧЕСКОГО ПОДХОДА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РИСКА ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ КОЭФФИЦИЕНТА ЗАПОЛНЕНИЯ ОБОРУДОВАНИЯ

<sup>1</sup>Лаптев Д.А., <sup>1</sup>Сечин А.И., <sup>2</sup>Осипенко С.И., <sup>1</sup>Задорожная Т.А.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,  
Томск, e-mail: auct-68@yandex.ru;

<sup>2</sup>Уральский Институт ГПС МЧС России, Екатеринбург

Рассмотрена формализованная модель технологического процесса с целью оценки его опасности. Проведен анализ самой опасной технологической стадии процесса синтеза в производстве анестезина, стадии этерификации, в которой происходит выделение «нитроэфира». Установлены области опасных и пограничных состояний технологического процесса получения «нитроэфира» в производстве анестезина, определены критериальные условия технологического риска. Исследования показали, что данную стадию безопаснее проводить в непрерывном режиме, тем самым отказаться от периодичности процесса. Получено аналитическое выражение, описывающее пограничное состояние технологического процесса и позволяющее проводить необходимые инженерные расчеты.

**Ключевые слова:** синтез, аварийная ситуация, риск, формализованная модель, температура самовоспламенения, технологический процесс, коэффициент заполнения

## THE DEVELOPMENT OF METHOD TO DETERMINING THE TECHNOLOGICAL RISK OF CHEMICAL PROCESS WHEN YOU INCREASE THE FILL FACTOR OF TECHNOLOGICAL EQUIPMENT

<sup>1</sup>Laptev D.A., <sup>1</sup>Sechin A.I., <sup>2</sup>Osipenko S.I., <sup>1</sup>Zadorozhnaya T.A.,

<sup>1</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: auct-68@yandex.ru;

<sup>2</sup>Ural Institute of State Fire Fighting Service of Emergency Control Ministry of Russia, Ekaterinburg

Formalized model of technological process for estimate of its danger is considered. The most dangerous stage of the etherification process, which is obtained nitroester is analyzed. Areas dangerous and borderlines of technological process of nitroester obtaining in anesthesin production are established. The criterial conditions of technological risk are defined. Studies have shown that this phase is safe to carry out in continuous mode, and you must refuse to periodicity of the process. Analytical expression which describes a border line of technological process is received. This analytical expression allows to carry out the necessary engineering calculations.

**Keywords:** synthesis, emergency situation, risk, formalized model, self-ignition temperature, technological process, fill factor

Возникающая при ведении химических процессов опасность пожара и взрыва определяется большим количеством высвобождаемой энергии. Меры предосторожности против пожара и взрыва в лабораторных условиях, принимаемых с целью охраны работников и оборудования, несложны и не слишком дорогостоящи, хотя пренебрежение ими может оказаться в полном смысле слова роковым. Однако с переходом к крупному промышленному производству количество энергии, высвобождающейся в результате пожара или взрыва, настолько велики, что серьезный просчет в этом вопросе неизбежно приведет к тяжелым последствиям. Помимо того, что в производственных условиях технологический риск возрастает, он зависит и от других факторов и главные из них количество и очередность поступающих компонентов на синтез.

**Цель исследования** – актуальность этого вопроса и обусловило цель данного исследования: определение технологического риска химического процесса при увеличении коэффициента заполнения оборудования и установление алгоритма управления им.

Известно достаточно способов математического моделирования с целью оценки опасности технологического процесса [1–4]. В данной работе сделана попытка оценки опасных и пограничных состояний технологической системы с целью предотвращения аварийных ситуаций.

На первом этапе построения формализованной модели технологического процесса, имеющего звенья повышенной опасности, введем обозначения.

Пусть этап технологического процесса будет представлен в виде некоторой системы  $S(t)$  (рис. 1).

Сформулируем подзадачу повышения безопасности звеньев технологического процесса и технологического процесса в целом, как оценку опасных и пограничных состояний  $S(t)$ , при появлении которых необходимо принимать чрезвычайные меры по предотвращению возможных ситуаций.

Для этого необходимо: связать  $S(t) = F(\{I_m\})$  с информационным выходом системы, оценивать состояние  $S(t)$  по значениям параметров технологического

процесса  $I_m$ . В момент пограничных состояний  $S_{\text{пограничное}}(t) \in S(t)$ , нужно разработать обратные воздействия на систему  $\{\Psi_e\}$ , возвращающую систему в пространстве исходных состояний  $S(t)$  и при этом по одному из информационных выходов подавать предупреждающий сигнал.

При решении задачи оценки технологического риска по комплексу параметров используем аппарат теории автоматического регулирования и теорию распознавания образов.

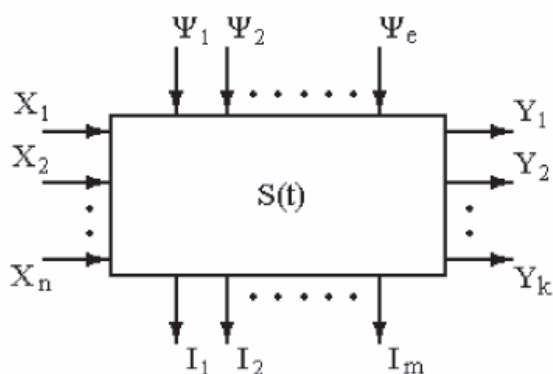


Рис. 1. Формализованная модель технологического процесса:  
 где  $\{X_n\}$  – множество всевозможных входных веществ, поступающих в технологический процесс;  $\{Y_k\}$  – множество веществ на выходе из технологического процесса, являющихся результатом работы системы;  $\{\Psi_e\}$  – множество управляющих воздействий на технологический процесс;  $\{I_m\}$  – информационное множество, позволяющее следить за изменениями параметров системы;  $S(t)$  – состояние технологической системы

Если в процессе изменения параметров  $\{I_m\}$  в некоторый момент времени состояние технологической системы можно представить в виде точки, то за определенное время, в которое точка будет перемещаться, в этом пространстве образуется область перемещения (рис. 2).

Задача распознавания состояния сводится к определению разделяющей поверхности, определяющей состояние  $S_n$  (нормальное) от  $S_n$  (пограничное или опасное состояние). В практике известно достаточно много методов нахождения разделяющей поверхности  $D$ .

Свои рассуждения будем строить, опираясь на метод эталонов.

Вектор 1 предполагается, принадлежит  $S_n$  если:

$$\bar{I} \infty S_n, \text{ если } |\bar{I} - \bar{R}_i| \rightarrow \min, i = 1 \dots m.$$

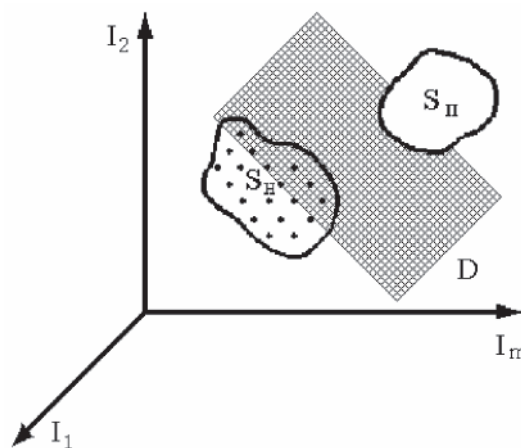


Рис. 2. Области пространства, оценивающие состояние технологического процесса

С использованием евклидовой метрики:

$$|\bar{I} - \bar{R}_i| = \sqrt{\sum_j (I_j - R_{ij})^2} = \left[ (\bar{I} - \bar{R}_i)^T \cdot (\bar{I} - \bar{R}_i) \right]^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\bar{I} = |I_1, I_2, \dots, I_m|$ ;  $\bar{R}_i = |r_{i1}, r_{i2}, \dots, r_{im}|$ ;  $i = 1, 2, \dots, \bar{m}$ .

Квадрат этого выражения может быть получен:

$$D_i(I) = |\bar{I} - \bar{R}_i|^2 = I^T \cdot R_i + I \cdot R_i^T - R_i^T \cdot R_i, \quad (2)$$

где  $i = 1, 2, \dots, \bar{m}$ .

В качестве  $R_i$  используют математические ожидания для классов образов

$$R_i = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N I_n^*, \quad (3)$$

где  $\{I_n^*\}$  – множество параметров при опасном состоянии системы.

Таким образом, для того чтобы найти уравнение разделяющей поверхности, не-

обходимо знать значение векторов, которое можно определить экспериментально.

Следовательно, для решения задач оценки состояния технологического объекта необходимо решить следующие подзадачи:

1. Сформировать модель технологического процесса.

2. Выявить пространства  $\{I_m\}$ , по которым мы оцениваем состояние технологической системы.

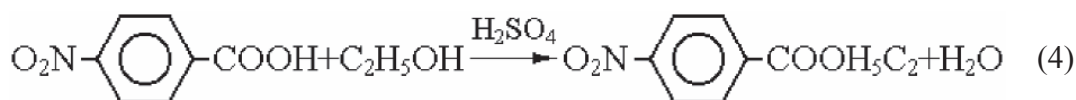
3. Экспериментально (если нет возможности сделать теоретически) определить математические ожидания состояний  $S_n$  и  $S_n''$  (получить уравнение разделяющей поверхности).

С этой целью было запланировано проведение экспериментов, по выявлению опасных состояний технологического объекта, при изменении ряда параметров приближаясь к условиям технологического процесса.

Проведем анализ технологического процесса.

Основная технологическая стадия процесса, стадия этерификации, в которой происходит выделение «нитроэфира». Вещества, поступающие на стадию: п-нитробензойная кислота (ПНБК),  $C_2H_5OH$  характеризуются как пожароопасными, так же сюда поступает и  $H_2SO_4$ .

В рассматриваемом производстве «нитроэфир» получают по следующей реакции:



Как видно из (4), «нитроэфир» получают при этерификации п-нитробензойной кислоты этиловым спиртом в присутствии контактной серной кислоты.

Нагревание способствует ускорению этого процесса. В большей степени состояние равновесия зависит от соотношения веществ, вступающих в реакцию. Процесс подчиняется закону действия масс, и поэтому при этерификации определяющим будет следующее соотношение:

$$\frac{K'}{K''} = K_E = \frac{[\text{эфир}][\text{вода}]}{[\text{спирт}][\text{кислота}]}, \quad (5)$$

где  $K_E$  – константа равновесия, или

$$K'(1-x)(m-x) = K''(n+x)x,$$

где  $m$  – количество молей спирта;  $1$  – одна моль кислоты;  $n$  – количество молей воды;  $x$  – число превращенных молей спирта (или кислоты).

В соответствии с (5) процесс можно завершить нацело, если увеличить количество спирта в 2–3 раза.

Обычно в качестве катализаторов применяют ионы водорода, используя серную кислоту или пропуская в смесь спирта и кислоты газообразный хлористый водород.

Расход катализатора подбирается опытным путем. Изменение расхода серной кислоты приводит к снижению выхода «нитроэфира», при полном отсутствии кислоты реакция этерификации не протекает.

Чрезмерное увеличение количества серной кислоты вызывает смещение равновесия реакции влево, т.е. образующийся «нитроэфир» из-за высокой концентрации водорода омыляется.

Применение серной кислоты в синтезе «нитроэфира» кроме каталитического действия обусловлено также водоотталкивающим действием, т.к. образующая вода при этерификации должна отводиться из зоны реакции.

В связи с этим возможно также проведение реакции этерификации с уменьшенной загрузкой  $H_2SO_4$ . В этом случае реакционная вода должна отводиться путем азотированной отгонки.

Для обеспечения требуемого количества и выхода «нитроэфира» требуется также строгое соблюдение режима выделения и кристаллизации. Быстрое охлаждение приводит к образованию корки на стенках аппарата и крупных гранул «нитроэфира».

Увеличение скорости нейтрализации кислоты вызывает разогрев и сильное вспенивание, что приводит в свою очередь к частичному местному омылению «нитроэфира» и выбросу реакционной массы из аппарата. Кроме того, при этом происходит также быстрое разбавление этилового спирта и выделение вследствие этого крупных гранул «нитроэфира». Оптимальная концентрация углекислого натрия в растворе 10–12%. Применение более высокой концентрации приводит к перечисленным выше побочным процессам, а также кристаллизации соды в трубопроводе.

При концентрации раствора менее 10% происходит сильное разбавление этилового спирта водой, вследствие чего происходит выпадение в осадок п-нитротолуола, содержащегося в ПНБК до 1–2%.

Образующийся в процессе нейтрализации сульфат натрия выпадает в осадок вместе с «нитроэфиром», поэтому необходима толуольная промывка «нитроэфира» до полного отсутствия солей. Присутствие солей (сульфата Na) замедляет скорость восстановления «нитроэфира» на следующей стадии.

Согласно рассмотренной выше модели, этап технологического процесса будет представлен в виде системы  $S(t)$  (рис. 3). Подзадачи повышения безопасности процесса формулируются в том же порядке.

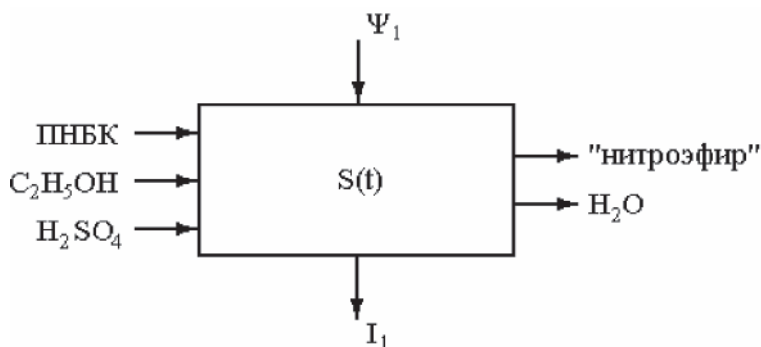


Рис. 3. Формализованная модель технологического процесса этерификации *n*-нитробензойной кислоты этиловым спиртом, где ПНБК,  $C_2H_5OH$ ,  $H_2SO_4$  – вещества, поступающие в технологический процесс; «нитроэфир»,  $H_2O$  – выходные вещества, являющиеся результатом работы системы;  $\{\Psi_j\}$  – управляющее воздействие на технологический процесс;  $\{I_j\}$  – информация, позволяющая следить за изменениями параметров системы;  $S(t)$  – состояние системы

Решение поставленной задачи начнем с изменения загрузки компонентов в этерификаторе. Расчетами определяем такое соотношение веществ, при котором температура, на которую нагреваются вещества за счет теплового эффекта реакции, приближается к температуре самовоспламенения [5–6].

Тепловой эффект реакции определяется из выражения:

$$Q_p = q_p \cdot N; \quad (6)$$

где  $N = 10^3 \frac{G}{\mu}$ , количество молей участвующих в реакции.

При изменении теплового эффекта, изменяется температура, на которую нагревается реакционная масса за счет теплового эффекта

$$\Delta t = \frac{Q_p}{\sum_{i=1}^n G_i \cdot c_i}. \quad (7)$$

Проведя соответствующие расчеты, получили массив представленный изменяемым полем температур (рис. 4). Через точки, характеризующие величину изменения температуры и по своей величине близкие к  $t_{\text{самовоспл.}}$ , проводим линию, являющуюся границей опасной и неопасной зон. Из полученного графика видно, что разделяющая поверхность опасной и безопасной зон представляет собой прямую линию, которая описывается уравнением (8):

$$\frac{x_2 - x}{x_2 - x_1} = \frac{y_2 - y}{y_2 - y_1}, \quad (8)$$

где  $M(x_1, y_1)$ ,  $N(x_2, y_2)$  – координаты некоторых точек данной прямой.

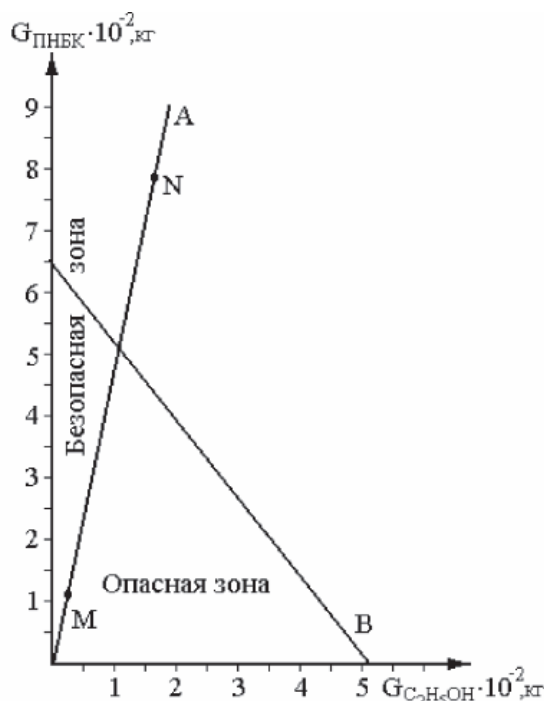


Рис. 4. График оценки опасности технологического процесса получения «нитроэфира» в производстве анестезина

Для решения уравнения (8) берем точки  $M$  и  $N$  принадлежащие данной прямой. Получаем уравнение разделяющей прямой:

$$y = 5,08x - 1,46. \quad (9)$$

Для математического обеспечения оценки опасности производства введем критерий опасности  $D(x, y)$ , который зависит от рассмотренных факторов, изменение же последних может привести к опасным ситуациям.

Если  $D(x, y) > 0$  – имеем параметры процесса находящиеся в безопасной зоне,

в этом случае технологический риск будет равен нулю.

Анализируя рис. 4 следует отметить, что прямая  $A$  соответствует пропорциональной загрузке веществ согласно материальному расчету.

При правильном соотношении реагентов  $Q_p$  (6) изменится прямо пропорционально изменению  $G_{DM}$ . при этом  $\Delta t$  (7), температура на которую нагревается реакционная масса, остается постоянной  $\Delta t = 723$  К. На основании полученной зависимости (прямая  $A$ , рис. 4), можно сделать вывод, что это соотношение компонентов является наиболее опасным, т.к. при этом соотношении  $\Delta t = t_{\text{самовоспл}}$ , которая для реакционной массы составляет 723 К. в этом случае мы имеем вероятность аварийной ситуации равной 1, этой же величине будет соответствовать и технологический риск.

Однако следует заметить, что увеличение коэффициента заполнения аппарата не влечет за собой дополнительного разогрева реакционной массы за счет увеличения  $Q_p$ , при правильном соотношении реагентов. Но в этом случае потенциальная опасность возрастет, так как система будет менее устойчива и в случае нарушения технологического процесса потребуются больше времени и средств для его стабилизации.

Прямая  $B$  (рис. 4), показывает изменение  $\Delta t$  при изменении соотношения реагентов.

### Заключение

Рассмотрена формализованная модель технологического процесса с целью оценки его опасности. В результате проведенного исследования установлено, что при увеличении загрузки  $G_1$  и уменьшении  $G_2$  тепловой эффект реакции возрастает и  $\Delta t$  увеличивается. Значит, данную стадию без-

опаснее проводить в непрерывном режиме, тем самым отказаться от периодичности процесса. Увеличить же коэффициент заполнения конкретно взятого аппарата на действующем производстве можно до 0,9 в том случае, если позволит система подачи охлаждающего рассола. В этом случае технологический риск можно оценивать как близкий к нулю.

Неукоснительно следует соблюдать определенный алгоритм загрузки в технологический аппарат реагирующих веществ, на основе которого разработаны рекомендации по безопасному ведению производственного процесса. В случае его нарушения технологический риск будет равен 1.

Получено аналитическое выражение, описывающее пограничное состояние технологического процесса и позволяющее проводить необходимые инженерные расчеты.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмин И.И. Безопасность и техногенный риск: системно-динамический подход // ЖВХО. – 1990. – Т. 35. – С. 415–420.
2. Бесчастнов М.В. Взрывобезопасность и противоаварийная защита химико-технологических процессов. – М.: Химия, 1983. – 472 с.
3. Маршалл В. Основные опасности химических производств. – М.: Мир, 1989. – 678 с.
4. Алгоритм Н.Н. Семенова и длительное хранение и транспортирование веществ / А.И. Сечин, А.А. Шаталов, В.Я. Яшин, А.А. Сечин, Д.А. Лаптев, Т.А. Задорожная // Известия Самарского научного центра РАН. – Самара: Изд-во СНИЦ РАН. Спецвыпуск: Безопасность, технология, управление, 2008. – Вып. 9. – С. 301–305.
5. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. – М.: Наука, 1980. – 478 с.
6. Сечин А.И., Яшин В.Я. Безопасность технологических процессов в химико-фармацевтических производствах / под ред. д.т.н. В.И. Косинцева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2003. – 152 с.: ил.