

УДК 658.26

Ю. О. Безносик, к. т. н., доц.;

Л. М. Бугаєва, к. т. н., доц.;

Г. О. Статюха, д. т. н., проф.

## СИНТЕЗ РЕАКТИВНИХ МАСООБМІННИХ МЕРЕЖ

### Актуальність

Розглянемо загальні поняття про інтеграцію процесу та його синтез [1—3]. Хімічний процес — це цілісна система взаємозв'язків апаратів та потоків. Інтеграція процесу — це підхід до розробки, переробки та використання процесів, який підкреслює єдність процесу [2]. В зв'язку з сильним зв'язком між апаратами, потоками та метою процесу (продуктом), інтеграція процесу пропонує унікальну структуру для фундаментального розуміння глобального значення процесу, методичного визначення цілей, яких може він досягнути і систематичного прийняття рішень, що покладаються на реалізацію цих цілей. Одним з ключових компонентів будь-якої самодостатньої методології інтеграції процесу є синтез процесу, поряд з аналізом та оптимізацією [4—6].

Синтез процесу — це «окремі дії по прийняттю рішення, яке полягає в припущенні того, які компоненти з множини доступних могли б бути використані і як вони могли б бути взаємопов'язані, щоб отримане рішення було оптимальним для даної задачі синтезу» [3]. Таким чином область синтезу процесу пов'язана з діяльністю при якій інтегруються різні складові процесу і генерується структура процесу, що задовольняє певну мету. Результатом процесу синтезу є масообмінна мережа (МОМ), яка репрезентує конфігурацію різних частин обладнання та їх взаємозв'язки між масообмінниками [3, 6, 7]. Масообмінник — це будь-який масообмінний апарат прямого контакту, що використовує масороздільні агенти (МРА) для вибіркового видалення деяких компонентів (наприклад, забрудників) зі збагаченого потоку. МРА повинен бути частково або цілком незмішуваним в збагаченій фазі. Коли ці дві фази знаходяться в близькому контакті, розчини перерозподіляються між цими двома фазами, що веде до виснаження збагаченої фази і збагачення фази МРА. Задача синтезу МОМ може бути сформульована таким чином [6, 7].

Нехай задано число збагачених потоків (джерел)  $N_R$  та число збіднених потоків (МРА)  $N_S$ . Необхідно синтезувати ефективну мережу масообмінників, які б могли переміщувати визначені небажані різновиди від потоків відходів до МРА. Також задано вихід кожного потоку відходу  $J_i$ , його вхідна концентрація  $y_i^S$ , вихідна концентрація  $y_i^T$  де  $i = 1, 2, \dots, N_R$ . Додатково задано початкову та кінцеву концентрації  $x_j^S$  і  $x_j^T$  для МРА, де  $j = 1, 2, \dots, N_S$ . Вихід кожного МРА невідомий і визначається за умови мінімальної вартості мережі. Крім цього, до МОМ можуть входити зовнішні МРА в кількості  $N_{SP} + N_{SE} = N_S$ . Вихід кожного процесу МРА, що використовується при масообміні, обмежений своєю присутністю в установці (рис. 1).

### Аналіз останніх досліджень

Синтез масообмінних мереж може здійснюватися за допомогою алгебраїчного та графічного підходів, а також підходу математичного програмування.

*Графічний підхід.* Щоб мінімізувати вартість МРА, необхідно застосовувати максимальну кількість МРА процесу, перед розглядом застосування зовнішніх МРА. Оцінюючи спроможності МРА процесу видаляти забруднювач, потрібно враховувати термодинамічні обмеження масообміну. Для цього можна використовувати графічний підхід, який називається «Пінч-діаграма» [1, 8, 9].

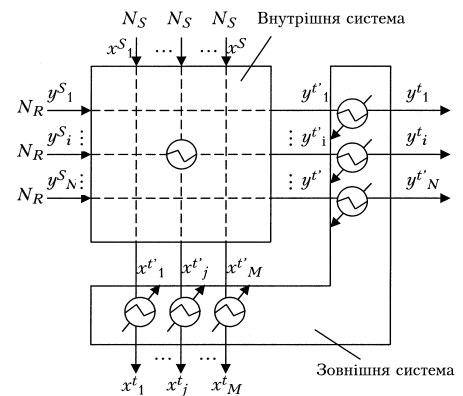


Рис. 1. Схема масообмінної мережі:  
 $N_S$  — номер МРА;  $N_R$  — номер багатих потоків (відходи);  $x_j$  — концентрація ключового компонента в  $j$ -му МРА;  
 $x_j^S$  — додаткова концентрація ключового компонента в  $j$ -му МРА;  $x_j^T$  — цільова концентрація ключового компонента в  $j$ -му МРА;  $y_i$  — концентрація ключового компонента в  $i$ -му потоці відходів

На Пінч-діаграмі область вертикального накладання двох сумарних потоків представляє максимальну кількість забруднювача, що може бути перенесена від збагачених потоків до МРА процесу. На Пінч-діаграмі ця область позначена як «сумарний масообмін». Вертикальний відрізок збідного сумарного потоку, що знаходиться вище верхнього кінця збагаченого сумарного потоку позначений як «надлишкові МРА процесу». Він відповідає здатності МРА видалити забруднювачі з процесу, що не може використовуватися через термодинамічну неможливість.

*Алгебраїчний підхід*, який базується на побудові діаграми концентраційних інтервалів (КІД). Визначивши індивідуальні навантаження всіх потоків процесу для всіх концентраційних інтервалів, можна також отримати загальні навантаження для потоків відходів і потоків МРА [5, 7—9].

Загальне навантаження потоків відходів у межах  $k$ -го інтервалу розраховуються як сума індивідуальних навантажень потоків відходів, що проходять через цей інтервал.

*Підхід математичного програмування*. Вище наведена задача – задача лінійного програмування, мета якої — мінімізувати цільову функцію експлуатаційних витрат МРА [4, 5, 7—10].

**Невирішені частини загальної проблеми.** При розв'язанні задачі синтезу MOM для очистки газового потоку від суміші декількох забруднювачів необхідно синтезувати таку систему, яка б включала одночасну абсорбцію суміші газів. Ця проблема є найактуальнішою в хімічній та енергетичній промисловостях.

### Постановка задачі

Під час горіння різних речовин в атмосферу виділяється велика кількість шкідливих газів. Відомі головні продукти згорання, які необхідно видалити з газового потоку: діоксид вуглецю ( $CO_2$ ), оксиди азоту ( $NO_x$ ) та хлороводень ( $HCl$ ). Необхідно синтезувати масообмінну мережу, яка буде включати процеси хемосорбції найбільш продуктивними методами. В зв'язку з складністю синтезу такої системи, яка б включала одночасну абсорбцію декількох компонентів, та подальшого знаходження оптимальної системи виникає необхідність синтезувати мережу, одночасно використовуючи декілька методів, а також порівняння результатів оптимізації цими методами.

Розглянемо технологічну схему для очистки газового потоку (рис. 2). В схемі присутні два газові потоки, які необхідно очистити від забруднювача, що містить двооксид вуглецю, оксиди азоту та хлороводень. Для видалення потоку забруднювача використовується декілька методів [11—14]. На початковій стадії ці два потоки підлягають процесу очищення від оксидів азоту карбамідним методом ( $S_2$ ), тому що ця сполука є найтоксичнішою. Надалі усувається двооксид вуглецю моноетаноламіном ( $S_1$ ). Після цього вводиться вода ( $S_3$ ) для абсорбції хлороводню, цей процес є зовнішнім.

Дані для вихідних потоків, для процесу МРА та зовнішнього МРА наведені в табл. 1—2 відповідно. Рівноважні дані для переносу забруднювачів газового потоку до  $j$ -го збідного потоку наведені як  $y = m_j * x_j$ , де значення  $m_j$  для процесів  $S_1, S_2, S_3$  дорівнюють 2,0; 1,1 та 0,04 відповідно [11]. В даному прикладі мінімально допустима різниця концентрацій  $\epsilon_j = 0,001$  (кг забруднювача)/(кг МРА).

Для синтезу MOM було застосовано метод математичного програмування. Перший крок у визначенні MOM — створення КІД-діаграми поставленої задачі, щоб представити потоки відходів поряд з МРА процесу і зовнішніми МРА. КІД-діаграма показана на рис. 3 для випадку, коли мінімально допустимі різниці концентрацій рівні 0,001. Для  $k$ -го концентраційного інтервалу можна записати такий матеріальний баланс для ключового забруднювача:  $W_k^R + \delta_{k-1} - W_k^S = \delta_k$ . Отже, можна оцінити масообмінні навантаження для цих двох потоків відходів та потоків МРА на кожному інтервалі КІД-діаграми. Результати відображені у таблиці масообмінних навантажень (табл. 3).

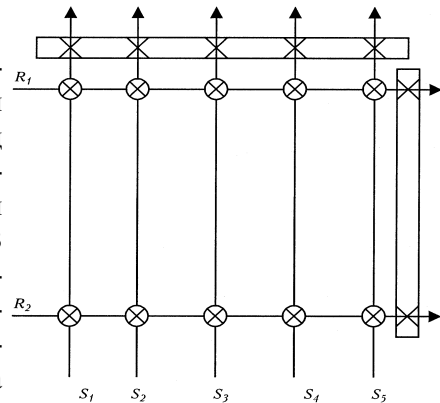


Рис. 2. Технологічна схема масообмінної мережі для прикладу очистки газового потоку:  
 $R_i$  –  $i$ -й потік відходів;  
 $S_j$  –  $j$ -й збідений потік

Таблиця 1

Дані потоків відходів для прикладу очистки газового потоку

Потік	Опис	Витрата $G_i$ , кг/с	Вхідна концентрація $y_i^s$	Цільова концентрація $y_i^f$
$R_1$	перший потік суміші газу	2	0,35	0,100
$R_2$	другий потік суміші газу	1	0,30	0,010

Таблиця 2

Дані потоків МРА для прикладу очистки газового потоку

Потік	Опис	Верхня межа на витрату $L_j^c$ , кг/с	Вхідна концентрація $x_j^s$	Цільова концентрація $x_j^f$	Коефіцієнт рівноважного розподілу $m_j$	Витрати МРА
$S_1$	моно етаноламін	5	0,05	0,15	2	0,000
$S_2$	карбамід	3	0,10	0,30	1,1	0,000
$S_3$	вода	$\infty$	0,00	0,11	0,02	0,081
$S_4$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\infty$	0,00	0,186	0,09	0,214
$S_5$	$\text{NaOH}$	$\infty$	0,00	0,029	0,04	0,060

Таблиця 3

Таблиця потоків відходів та потоків МРА для прикладу очистки газового потоку

Інтервал	Навантаження потоків відходів (кг забруднювача/с)			Навантаження процесу МРА (кг забруднювача/с)				
	$R_1$	$R_2$	$R_1 + R_2$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$
1	0,034	—	0,034	—	—	—	—	—
2	0,066	—	0,066	—	0,03	—	—	—
3	0,380	0,190	0,570	0,099	0,15	—	—	—
4	0,012	0,006	0,018	0,0006	0,02	—	0,0537	—
5	0,008	0,004	0,012	0,0004	—	—	0,0222	—
6	—	0,090	0,090	—	—	—	0,0444	—
7	—	—	—	—	—	—	0,0420	—
8	—	—	—	—	—	0,0510	0,0114	—
9	—	—	—	—	—	0,0555	0,0123	0,0277
10	—	—	—	—	—	0,0025	—	0,0013
11	—	—	—	—	—	0,0010	—	—

Тепер ми маємо можливість сформулювати задачу мінімізації вартості МРА. Застосовуючи формулювання задачі лінійного програмування [6—8], можна поставити таку задачу оптимі-

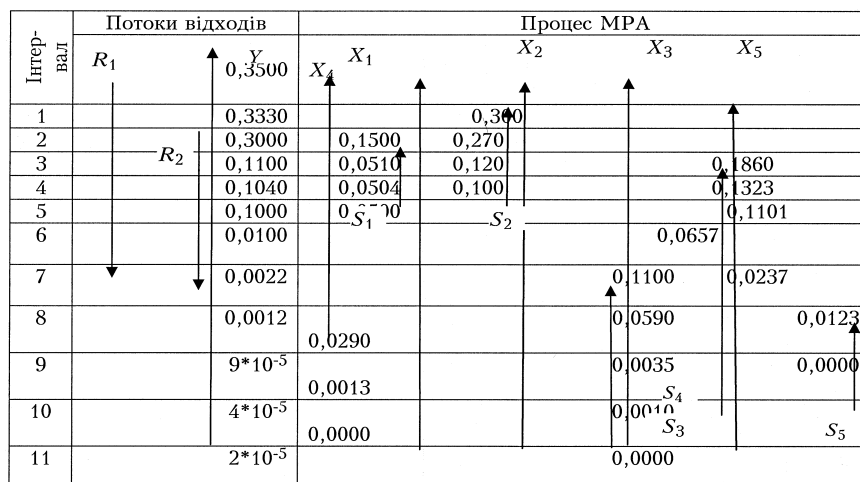


Рис. 3. КІД-діаграма для прикладу очистки газового потоку

зації:

$$\min 0,081L_3 + 0,214L_4 + 0,060L_5 \quad (1)$$

з обмеженнями на змінні:  $\delta_1 = 0,034$ ;  $\delta_2 - \delta_1 + 0,03 L_2 = 0,066$ ;  
 $\delta_3 - \delta_2 + 0,099 L_1 + 0,15 L_2 = 0,570$ ;  $\delta_4 - \delta_3 + 0,0006 L_1 + 0,02 L_2 + 0,0537 L_4 = 0,018$ ;  
 $\delta_5 - \delta_4 + 0,0004 L_1 + 0,0222 L_4 = 0,012$ ;  $\delta_6 - \delta_5 + 0,0444 L_4 = 0,090$ ;  
 $\delta_7 - \delta_6 + 0,0420 L_4 = 0,0000$ ;  $\delta_8 - \delta_7 + 0,0510 L_3 = 0,0000$ ;  
 $\delta_9 - \delta_8 + 0,0555 L_3 + 0,0123 L_4 + 0,0277 L_5 = 0,0000$ ;  
 $\delta_{10} - \delta_9 + 0,0025 L_3 + 0,0013 L_5 = 0,0000$ ;  $-\delta_{10} + 0,0010 L_3 = 0,0000$ ;  
 $\delta_k \geq 0, k = 1, 2, \dots, 10$ ;  $L_j \geq 0, j = 1, 2, \dots, 5$ ;  $L_1 \leq 5$ ;  $L_2 \leq 3$ .

Розв'язання задачі оптимізації приводить до таких значень для  $L_1, L_2, L_3, L_4, L_5$ : 5,0000; 0,95; 0,9091; 0,0000 і 0,0000 відповідно. Варто вказати, що те ж саме оптимальне значення цільової функції може також бути досягнуте при інших комбінаціях значень  $L_1$  і  $L_2$  при тому ж самому значенні  $L_3$  (тому що і  $L_1$  і  $L_2$  фактично вільні). Розв'язок функції (1) також приводить до зникнення  $\delta_4$ , вказуючи, що масообмінна Пінч-точка розташована на лінії, що відокремлює інтервали 4 і 5.

Надалі синтезуватимемо МОМ з найменшою кількістю масообмінних апаратів. Виходячи з того, що ні  $S_4$ , ні  $S_5$  не були відібрані як частина МОМ-розв'язку, немає ніякої потреби їх включати. Крім того, оптимальні витрати потоків  $S_1, S_2$  і  $S_3$  були визначені раніше, тому таблиця масообмінних навантажень для МРА може бути побудована для повних навантажень (табл. 4). Пінч-точка розбиває задачу на дві підмережі, тому корисно обчислити масообмінні навантаження для кожного потоку вище і нижче Пінч-точки. Ці значення подані в табл. 5—6.

Таблиця 4

**Повні навантаження потоків відходів та потоків МРА**

Інтервал	Навантаження потоків відходів (кг забруднювача / с)		Навантаження процесу МРА (кг забруднювача / с)		
	$R_1$	$R_2$	$S_1$	$S_2$	$S_3$
1	0,034	—	—	—	—
2	0,066	—	—	0,0285	—
3	0,380	0,190	0,495	0,1425	—
4	0,012	0,006	0,003	0,0190	—
Пінч	—	—	—	—	—
5	0,008	0,004	0,002	—	—
6	—	0,090	—	—	—
7	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	0,0124

Таблиця 5

Таблиця 6

**Масообмінні навантаження вище Пінч-точки**

Потік	Навантаження
$R_1$	0,492
$R_2$	0,196
$S_1$	0,498
$S_2$	0,19

**Масообмінні навантаження нижче**

Потік	Навантаження
$R_1$	0,008
$R_2$	0,094
$S_1$	0,002
$S_2$	0,0000
$S_3$	0,0124

Тепер можемо сформулювати задачу синтезу як задачу лінійного програмування, мета якої полягає в тому, щоб мінімізувати кількість теплообмінників. Вище Пінч-точки (підмережа  $m = 1$ ) є чотири можливих взаємодії потоків:  $R_1-S_1, R_1-S_2, R_2-S_1$  і  $R_2-S_2$ , — отже, потрібно визначити чотири бінарні змінні ( $E_{1,1,1}; E_{1,2,1}; E_{2,1,1}$  і  $E_{2,2,1}$ ). Аналогічно нижче Пінч-точки (підмережа  $m = 2$ ) повинні визначити чотири бінарні змінні ( $E_{1,1,2}; E_{1,3,2}; E_{2,1,2}; E_{2,3,2}$ ), щоб представити потенційні взаємодії між  $R_1-S_1, R_1-S_3, R_2-S_1$  і  $R_2-S_3$ . Таким чином цільова функція буде мати вигляд

$$\min E_{1,1,1} + E_{1,2,1} + E_{2,1,1} + E_{2,2,1} + E_{1,1,2} + E_{1,3,2} + E_{2,1,2} + E_{2,3,2} \tag{2}$$

з такими обмеженнями на змінні:

1. Матеріальні баланси для потоку відходів  $R_1$  на концентраційних інтервалах:

$$\begin{aligned} \delta_{1,1} &= 0,034; \delta_{1,2} - \delta_{1,1} + W_{1,1,2} = 0,066; \delta_{1,3} - \delta_{1,2} + W_{1,1,3} + W_{1,2,3} = 0,380; \\ \delta_{1,4} - \delta_{1,3} + W_{1,1,4} + W_{1,2,4} &= 0,012; \delta_{1,5} - \delta_{1,4} + W_{1,1,5} = 0,008; \\ \delta_{1,6} - \delta_{1,5} &= 0,0000; \delta_{1,7} - \delta_{1,6} = 0,0000; -\delta_{1,7} + W_{1,3,8} = 0,0000. \end{aligned}$$

2. Матеріальні баланси для потоку відходів  $R_2$  на концентраційних інтервалах:

$$\begin{aligned} \delta_{2,3} + W_{2,1,3} + W_{2,2,3} &= 0,190; \delta_{2,4} - \delta_{2,3} + W_{2,1,4} + W_{2,2,4} = 0,006; \\ \delta_{2,5} - \delta_{2,4} + W_{2,1,5} &= 0,004; \delta_{2,6} - \delta_{2,5} = 0,090; \delta_{2,7} - \delta_{2,6} = 0,000; \\ -\delta_{2,7} + W_{2,3,8} &= 0,000. \end{aligned}$$

3. Матеріальні баланси для потоку МРА  $S_1$  на концентраційних інтервалах:

$$W_{1,1,3} + W_{2,1,3} = 0,495; W_{1,1,4} + W_{2,1,4} = 0,003; W_{1,1,5} + W_{2,1,5} = 0,002.$$

4. Матеріальні баланси для потоку МРА  $S_2$  на концентраційних інтервалах:

$$W_{1,2,2} = 0,0285; W_{1,2,3} + W_{2,2,3} = 0,1425; W_{1,2,4} + W_{2,2,4} = 0,0190.$$

5. Матеріальні баланси для потоку МРА  $S_3$  на концентраційних інтервалах:

$$W_{1,3,8} + W_{2,3,8} = 0,0124.$$

6. Взаємодія навантажень:

$$\begin{aligned} W_{1,1,3} + W_{1,1,4} &\leq 0,498E_{1,1,1}; W_{1,2,2} + W_{1,2,3} + W_{1,2,4} \leq 0,19E_{1,2,1}; \\ W_{2,1,3} &\leq 0,19E_{2,1,1}; W_{2,2,3} \leq 0,19E_{2,2,1}; W_{2,1,4} \leq 0,006E_{2,1,1}; \\ W_{2,2,4} &\leq 0,006E_{2,2,1}; W_{1,1,5} \leq 0,002E_{1,1,2}; W_{2,1,5} \leq 0,094E_{2,1,2}; \\ W_{1,3,8} &\leq 0,0124E_{1,3,2}; W_{2,3,8} \leq 0,094E_{2,3,2}. \end{aligned}$$

До цих обмежень варто додати обмеження:

додатні значення навантажень:  $W_{i,j,k} \geq 0$ ; цілочисельність бінарних змінних:  $E_{i,j,m} = 0/1$ .

*Перелік умовних позначень:*

$L_j$  – витрати  $j$ -го МРА;  $G_i$  – витрати  $i$ -го потоку відходів;  $W_k^R$  – загальне змінне навантаження потоків відходів на  $k$ -му інтервалі;  $W_k^S$  – загальне змінне навантаження МРА на  $k$ -му інтервалі;  $\delta_{k-1}$  і  $\delta_k$  – залишкові маси ключового забруднювача, що входять і виходять з  $k$ -го інтервалу.

Отримані результати вказують на те, що розв'язок містить сім масообмінних апаратів, в яких відбувається масообмін між потоками  $R_1$ — $S_1$ ,  $R_1$ — $S_2$  і  $R_2$ — $S_2$  вище Пінч-точки і  $R_1$ — $S_3$ ,  $R_2$ — $S_1$  і  $R_2$ — $S_3$  нижче Пінч-точки. Навантаження для кожного масообмінника може бути розраховано простим підсумовуванням масообмінних навантажень у межах однієї і тієї ж підмережі. Отримані результати можна використовувати для створення масообмінної мережі, показаної на рис. 4.

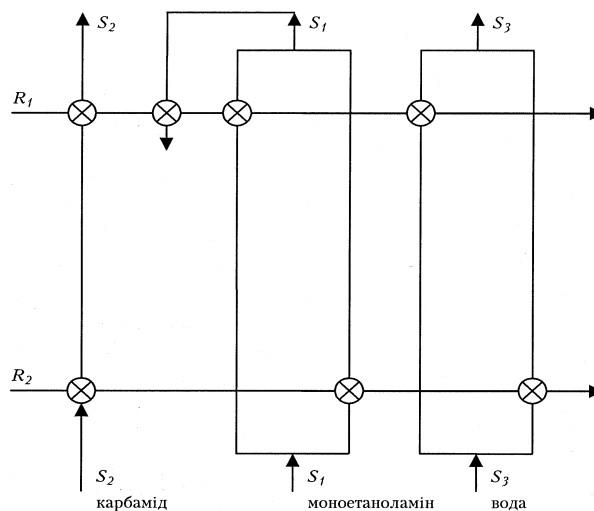


Рис. 4. Оптимальна масообмінна мережа для прикладу очистки газового потоку:  
 $R_i$  –  $i$ -й потік відходів;  $S_j$  –  $j$ -й збіднений потік;

## Висновки

Синтезовано оптимальну МОМ для прикладу очистки газового потоку від забруднювачів: двооксид вуглецю, оксиди азоту та хлороводень. Вони видалялися абсорбцією моноетаноламіном, карбамідом та водою відповідно. Більш глибока очистка від забруднювача проводилася карбонатом та лугом натрію. За допомогою сукупності розглянутих методів було вирішено задачу синтезу МОМ для прикладу очистки газового потоку від суміші забруднювачів. Розроблено методологію синтезу МОМ при газоочищенні, яка базується на графічному, алгебраїчному підходах та методи математичного програмування. Ця методологія базується на загальних принципах масо- та енергопередачі. Її унікальність полягає в тому, що розглядається не один забруднювач, а потік, який може складатися з трьох забруднювачів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Linnhoff B., Townsend D. W., Boland D., et. al., User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy. — UK: Rugby, 1994. — P. 247.
2. Основы интеграции тепловых процессов // Смит Р., Клемеш Й., Товажнянский Л. Л. и др. — Харьков: НТУ «ХПИ», 2000. — 456 с.
3. Seider W. D., Seader J. D., Lewin D. R. Process Design Principles: synthesis, analysis, and evaluation. — N.-Y., 1999. — 824 p.
4. Кафаров В. В., Мешалкин В. П. Анализ и синтез химико-технологических систем. — М.: Химия, 1991. — 432 с.
5. Химико-технологические системы / Под ред. Мухленова И. П. — Л.: Химия, 1986. — 424 с.
6. Островский Г. М., Бережинский Т. А. Оптимизация химико-технологических процессов. — М.: Химия, 1984. — 240 с.
7. El-Halwagi M. M. Pollution Prevention through Process Integration. Alabama – Academic press, 1997. — P. 318.
8. El-Halwagi M. M. and Manousiouthakis V. Synthesis of mass exchange networks. AIChE J. — 1989. — 35(8). — P. 1233—1244.
9. Srinivas B. K. and El-Halwagi M. M. Synthesis of combined heat reactive mass-exchange networks. Chem. Eng. Sci. — 1994b. — 49(13). — P. 2059—2074.
10. El-Halwagi M. M. and Srinivas B. K. Synthesis of reactive mass-exchange networks. Chem. Eng. Sci. — 1994. — 47(8). — P. 2531—2542.
11. Статюха Г. А., Безносик Ю. А., Бугаева Л. Н., Растами Пур Д. Исследование и моделирование хемосорбционной очистки газа от оксидов азота и серы // Труды Одесского политехнического университета. — Одесса: 2002, спецвип. — С. 64—67.
12. Statyukha G. A., Beznosik Yu. A., Rastami Pour D., Petrovsky V. E. An integrated information system on combined methods of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> purification // 14 th Intern. Congress of Chemical and Process Engineering, 27—31 August 2000, Praha, sum.4. — P. 153.
13. Статюха Г. О., Жезовський Я., Безносик Ю. О., Жезовська А., Бугаева Л. М. Використання методу пінч-аналізу і модульної декомпозиції для синтезу теплообмінних систем // Наукові вісті НУТУ «КПІ». — 2002. — № 3. — С. 24 – 31.
14. Безносик Ю. О., Статюха Г. О., Гриненко А. Ю. Синтез оптимальних схем газоочищення // Вісник Технологічного університету Поділля. — 2003. — Ч. 2. — С. 245—249.

Матеріали статті рекомендовані до опублікування оргкомітетом VIII Міжнародної конференції «Контроль і управління в складних системах» (КУСС-2005, 24—27.10.2005 р)

Надійшла до редакції 10.11.05  
Рекомендована до друку 22.11.05

**Безносик Юрій Олександрович** — доцент, **Бугаєва Людмила Миколаївна** — доцент, **Статюха Геннадій Олексійович** — завідувач кафедри.

Кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»