

Гетерогенные среды и системы, в которых наблюдается движение совокупности частиц, и капель относительно окружающей их жидкости, встречаются в широком круге явлений, процессов и устройств, представляющих интерес, как для ученых, так и для инженеров. При этом процессы, протекающие в таких средах, часто носят нестационарный характер.

Относительное движение и взаимодействие компонент, в конечном итоге, приводит к отличию кажущихся или эффективных свойств гетерогенной среды в целом, от привычных, квазистатических свойств, определяемых суммированием свойств компонент. Проблема определения эффективных свойств является одной из фундаментальных в механике гетерогенных сред.

Гидродинамические процессы влияют также на уровень и стабильность температурных полей в активных зонах реакторов - полимеризаторов. В связи с этим, четкие представления о гидродинамике особенно в нестационарных режимах, актуальны с точки зрения повышения надежности и долговечности реакторов - полимеризаторов.

Таким образом, исследования инерционного, вязкого и теплового межфазного взаимодействия в гетерогенных средах при нестационарных процессах являются актуальной задачей.



Александр Геннадиевич Лопатин
Дмитрий Павлович Вент
Богдан Александрович Брыков

Разработка нечёткой математической модели

изменения вязкости реакционной среды в
процессе суспензионной полимеризации
стирола



**Александр Геннадиевич Лопатин
Дмитрий Павлович Вент
Богдан Александрович Брыков**

Разработка нечёткой математической модели

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**Александр Геннадиевич Лопатин
Дмитрий Павлович Вент
Богдан Александрович Брыков**

Разработка нечёткой математической модели

**изменения вязкости реакционной среды в
процессе суспензионной полимеризации
стирола**

FOR AUTHOR USE ONLY

LAP LAMBERT Academic Publishing

Imprint

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: www.ingimage.com

Publisher:

LAP LAMBERT Academic Publishing

is a trademark of

International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

17 Meldrum Street, Beau Bassin 71504, Mauritius

Printed at: see last page

ISBN: 978-620-3-19374-9

Copyright © Александр Геннадиевич Лопатин,
Дмитрий Павлович Вент, Богдан Александрович Брыков
Copyright © 2020 International Book Market Service Ltd., member of
OmniScriptum Publishing Group

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. АНАЛИЗ ПРОЦЕССА СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	
СТИРОЛА.....	5
1.1. Краткая характеристика методов синтеза полистирола	5
1.2. Полимеризация стирола	7
1.3. Производство суспензионного полистирола	9
1.3.1. Суспензионная полимеризация стирола	9
1.4. Физико-химические свойства суспензионного полистирола	15
1.5. Динамические явления в процессе синтеза полистирола.....	19
1.6. Выводы по главе 1	23
2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ХТП НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ НЕЧЕТКИХ	
МНОЖЕСТВ	25
2.1 Основы теории нечетких множеств.....	25
2.2. Типовые виды функций принадлежности нечетких множеств	28
2.3 Операции над нечетким множеством	32
2.3.1 Логические операции	32
2.3.2 Алгебраические операции	33
2.4 Алгоритм Мамдани	34
2.5 Алгоритм Такаги-Сугено	35
2.6. Методы приведения к четкости	37
2.7. Выводы по главе 2	38
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ	
ВЯЗКОСТИ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ В ПРОЦЕССЕ	
СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА	39
3.1 Обоснование использования физических моделей процессов и физическое моделирование	39
3.2. Описание лабораторной установки синтеза полистирола.....	40
3.3. Описание лабораторного реактора	41
3.4. Система автоматического управления лабораторной установкой	43

3.5. Методика проведения экспериментов	45
3.6. Получаемые экспериментальные данные	46
3.7. Результаты исследования скорости вращения мешалки на динамику процесса суспензионной полимеризации стирола	47
3.8. Кинетическая модель полимеризации стирола	51
3.9. Проверка правильности выбора кинетической модели синтеза полистирола	55
3.10. Выводы по главе 3	58
4. ПОСТРОЕНИЕ НЕЧЕТКОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ИЗМЕНЕНИЯ ВЯЗКОСТИ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ	60
4.1. Обоснование выбора нечеткой математической модели	60
4.2. Построение нечеткой математической модели на основе алгоритм логического вывода Мамдани	60
4.3. Построение нечеткой математической модели на основе алгоритм логического вывода Сугено	64
4.4. Проверка адекватности нечеткой математической модели	67
4.4. Выводы по главе 4	69
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	70

ВВЕДЕНИЕ

Гетерогенные среды и системы, в которых наблюдается движение совокупности частиц, и капель относительно окружающей их жидкости, встречаются в широком круге явлений, процессов и устройств, представляющих интерес, как для ученых, так и для инженеров. При этом процессы, протекающие в таких средах, часто носят нестационарный характер.

Относительное движение и взаимодействие компонент, в конечном итоге, приводит к отличию кажущихся или эффективных свойств гетерогенной среды в целом, от привычных, квазистатических свойств, определяемых суммированием свойств компонент. Проблема определения эффективных свойств является одной из фундаментальных в механике гетерогенных сред.

При расчетах реакторной гидродинамики активные зоны реакторов-полимеризаторов часто рассматриваются как пористые тела. При нестационарных и неоднородных течениях, возникающих в переходных режимах, силы реакции такой «пористой среды» на реакционную среду может играть значительную роль. В связи с этим актуальны вопросы учета межфазного взаимодействия при нестационарном и неоднородном протекании реакции радикальной полимеризации.

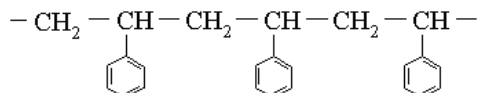
Гидродинамические, процессы влияют также на уровень и стабильность температурных полей в активных зонах реакторов - полимеризаторов. В связи с этим, четкие представления о гидродинамике особенно в нестационарных режимах, актуальны с точки зрения повышения надежности и долговечности реакторов – полимеризаторов.

Таким образом, исследования инерционного, вязкого и теплового межфазного взаимодействия в гетерогенных средах при нестационарных процессах являются актуальной задачей.

1. АНАЛИЗ ПРОЦЕССА СУПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

1.1. Краткая характеристика методов синтеза полистирола

Полистирол – термопластичный аморфный полимер с формулой $[-CH_2 - C(C_6H_5)H]_n$, структурная формула:



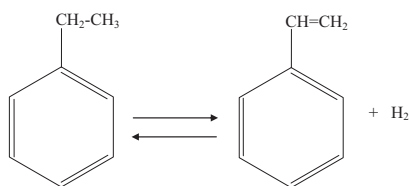
Полистирол получают полимеризацией ненасыщенного углеводорода-стирола. Полистирол-термопластичный материал с высокими диэлектрическими показателями. Он химически инертен, водостоек, бесцветен, прозрачен. Однако полистирол имеет низкую механическую прочность и невысокую теплостойкость.

Для улучшения свойств полистирола в промышленности синтезируют сополимеры стирола с различными винильными мономерами. Особенно важное значение имеют привитые и блок-сополимеры стирола с каучуками, обладающие повышенной ударной вязкостью (ударопрочные полистиролы)

Исходным сырьем для производства полистирола является стирол. В небольших количествах стирол содержится и продуктах пиролиза нефти и каменноугольном дегте, откуда может быть выделен.

Это - непредельный углеводород, представляющий собой при нормальных условиях бесцветную жидкость с характерным запахом. Темп. кип. 145,2 °C (при 99 кН/м или 760 мм рт. ст.). плотность 906 кг/см³ показатель преломления $n_D^{20}=1.5469$

В промышленности стирол получают в основном дегидрированием этилбензола в присутствии катализаторов:

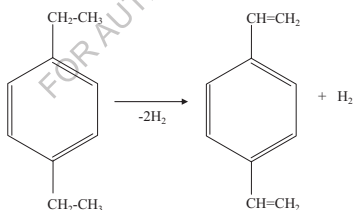


Стирол отделяют от примесей тщательной ректификацией. Исходный продукт для синтеза стирола - этилбензол в промышленности получают из бензола и этилена, главным образом жидкофазным методом в присутствии треххлористого алюминия в качестве катализатора:



Реакция алкилирования протекает с образованием не только моноалкилбензола, но и полиалкилбензолов.

Очистку сырого этилбензола производят ректификацией. Особенно важно удалить из него п-диэтилбензол, который при дегидрировании образует п-дивинилбензол:



В присутствии п-диэтилбензола при полимеризации стирола происходит сшивание линейных макромолекул полистирола, в результате чего получается неплавкий и нерастворимый полимер сетчатого строения, который не поддается переработке.

Наряду с дивинилбензолом нежелательной примесью является также этилбензол, который при испарении из полистирола вызывает его растрескивание или потускнение. Вода, находящаяся в мономере, вызывает помутнение полимера и ухудшение его диэлектрических свойств.

Присутствие в стироле полимера, образующегося при продолжительном хранении, является нежелательным. Влагу из стирола удаляют пропусканием его через колонну, заполненную едким натром, едким кали или другими водоотнимающими соединениями. Удаление из стирола воды можно производить также вымораживанием ее при температуре до -15°C

От других примесей стирол очищают ректификацией под вакуумом. Так как при ректификации стирола для предотвращения самопроизвольной полимеризации и качестве ингибитора обычно вводят гидрохинон, который теряет свою эффективность при температурах, превышающих 100°C . то перегонку проводят при нагревании не выше 90°C . под вакуумом в среде инертного газа (азота). Содержащийся в стироле ингибитор должен быть удален непосредственно перед полимеризацией. Такие ингибиторы, как гидрохинон и *n*-*трет*-бутилпирокатехин, можно удалить из стирола промывкой щелочью с последующей осушкой без перегонки. Если стирол предназначен для полимеризации в эмульсии или суспензии, то после щелочной промывки и последующей отмывки водой мономер не сушат.

В некоторых случаях (например, при использовании стирола для термической полимеризации в блоке) вводить ингибитор в стирол нецелесообразно, так как тщательная очистка его перегонкой под вакуумом является довольно сложной операцией. В таких случаях хранение осуществляют в среде азота.

1.2. Полимеризация стирола

Стирол может полимеризоваться как по свободнорадикальному механизму, так и по ионному. Полимер, получаемый в результате полимеризации по свободнорадикальному механизму, имеет атактическое строение и является аморфным; полимер, получаемый в результате ионной полимеризации, в зависимости от типа катализатора может быть аморфным или кристаллическим (изо - тактическим).

Высокомолекулярный аморфный полистирол может быть получен разными способами - в блоке (в массе), эмульсии, суспензии или растворе в присутствии инициаторов или без них (путем термической полимеризации).

Изотактический полистирол получают в присутствии стереоспецифических катализаторов Циглера - Натта. В процессе переработки при нагревании выше температуры плавления (около 250°C) изотактический полистирол необратимо переходит в аморфное состояние, что препятствует применению такого полистирола в производственных условиях.

В промышленности полимеризацию стирола осуществляют главным образом в блоке, эмульсии и суспензии. Полимеризация в растворе не имеет широкого применения, так как полимер получается сравнительно небольшой молекулярной массы, а выделение его из раствора представляет значительные трудности. К тому же полистирол не может быть использован в виде раствора (лака, клея и т. п.) из-за хрупкости и, следовательно, низкой ударной прочности лакового покрытия, клеевого шва.

Наиболее перспективными промышленными методами получения полистирола являются:

1. блочная полимеризация стирола с неполной конверсией мономера (непрерывный способ);
2. суспензионная полимеризация стирола (периодический способ);
3. блочно-суспензионная полимеризация стирола (периодический способ).

Блочная полимеризация стирола с полной конверсией мономера практически утратила свое значение в связи с малой интенсивностью процесса и получением полимера со свойствами, не отвечающими современным требованиям.

В последнее время все большее значение приобретает суспензионная полимеризация стирола (периодический способ) в аппаратах большой

единичной мощности (100 м^3 и более). Этот способ становится конкурентоспособным с блочным способом полимеризации стирола.

Эмульсионная полимеризация стирола (периодический способ) находит в промышленности несравненно меньшее применение, чем блочная, суспензионная и блочно-суспензионная.

Эмульсионный полистирол используется только для изготовления плиточных пенопластов конструкционного назначения, где требуется полимер более высокой молекулярной массы. При производстве эмульсионного полистирола очень трудоемки стадии сушки тонкодисперсного полимера и очистки большого количества сточных вод, загрязненных токсичным стиролом и другими веществами. Необходимость предварительной грануляции тонкодисперсного эмульсионного полистирола перед его переработкой также создает определенные технологические трудности. Получаемый эмульсионный полистирол имеет худшие диэлектрические свойства, чем полистирол, синтезируемый блочным и суспензионным способами.

1.3. Производство суспензионного полистирола

Технологический процесс производства суспензионного полистирола периодическим способом состоит из следующих стадий: подготовка сырья (очистка стирола от гидрохинона, приготовление раствора стабилизатора в воде, приготовление раствора инициатора в стироле и др.), смешение компонентов, полимеризация, отсев крупных частиц размером более 5 мм, промывка полистирола и отжим на центрифуге, сушка, гранулирование и упаковка готового полистирола.

В случае необходимости производится окончательная обработка полистирола (смешение с другими компонентами, грануляция).

1.3.1. Суспензионная полимеризация стирола

Процесс суспензионной полимеризации стирола обладает рядом преимуществ по сравнению с процессом блочной полимеризации. Благодаря

наличию водной дисперсной фазы облегчен отвод тепла экзотермической реакции, что упрощает управление процессом и регулирование режима работы реактора. Проведение полимеризации стирола в суспензии обеспечивает возможность широкого варьирования условий процесса и получения большого, ассортимента марок полистирола.

Большая молекулярная масса и меньшее молекулярно-массовое распределение суспензионного полистирола по сравнению с блочным обуславливают его большую ударную вязкость и теплостойкость. Кроме того, суспензионный полистирол имеет более низкое остаточное содержание мономера в готовом продукте (до 0,1%), что позволяет применять его для производства изделий, соприкасающихся с пищевыми продуктами.

Недостатками процесса суспензионной полимеризации стирола являются его многостадийность, наличие значительного количества сточных вод, требующих очистки, а также трудоемкость перевода на непрерывную технологическую схему.

В промышленности суспензионную полимеризацию стирола осуществляют только периодическим способом из-за низкой устойчивости суспензии, возможности налипания полимера на мешалку и стенки реактора.

Одной из важнейших задач интенсификации периодического процесса суспензионной полимеризации стирола является увеличение единичной мощности реакторов, что может быть достигнуто как интенсификацией самого процесса, так и увеличением емкости оборудования. Единичная мощность реактора для полимеризации стирола в суспензии в настоящее время доведена до 15000 - 18000 т/год при объеме реактора 100 м³ и более. Применение аппаратов большой единичной мощности в периодическом процессе суспензионной полимеризации стирола делает его экономически более выгодным и более конкурентоспособным с блочной полимеризацией.

Суспензионная полимеризация стирола проводится в водной среде в присутствии инициаторов полимеризации, которые нерастворимы в воде, а растворимы в мономере. При перемешивании реакционной массы стирол

диспергируется в воде, образуя дисперсию, в которую для придания устойчивости вводят стабилизаторы.

Роль стабилизаторов обычно выполняют два типа соединений

- растворимые в воде полимеры - поливиниловый спирт (с содержанием 10 - 15% непромышленных ацетатных групп), сополимер метакриловой кислоты и метилметакрилата, желатин, карбоксиме-тилцеллюлоза и др.
- нерастворимые в воде неорганические соединения, образующие тонкодисперсные взвеси: гидроокиси металлов, каолин, бентонит, фосфаты, карбонаты и др.

Полимерные стабилизаторы, содержащие гидрофильные и гидрофобные группы, концентрируются на границе раздела фаз, образуя таким образом на поверхности диспергированных частиц защитный слой, препятствующий агрегации частиц в процессе полимеризации при перемешивании реакционной массы.

Из неорганических стабилизаторов лучшими защитными свойствами обладают те материалы, которые смачиваются и мономером, и водой. Часто в качестве стабилизатора суспензии используют гидроокись магния в виде тонкой дисперсии, которую получают одновременным введением в водную фазу эквимольных количеств соли магния и едкого натра.

Соблюдение постоянного значения pH достигается при полимеризации введением буферных добавок: фосфатов, карбонатов.

Из нерастворимых в воде инициаторов при суспензионной полимеризации стирола используют чаще всего органические перекиси: перекись бензоила, трет-бутилпербензоат, трет-бутилперфталат и др. Для этой цели может быть использован и динитрил азо-бис-изомасляной кислоты.

Часто в процессе суспензионной полимеризации стирола применяют два инициатора, которые различаются температурами разложения. В этом случае полимеризация может быть осуществлена в широком интервале температур.

При более низких температурах на свободные радикалы распадается менее устойчивый инициатор, при более высоких - полимеризацию инициируют радикалы более устойчивого инициатора.

При суспензионной полимеризации для каждой системы существует оптимальный модуль ванны: соотношение объемов мономера и водной фазы. Содержание воды практически не влияет на скорость полимеризации, однако значительное снижение количества водной фазы приводит к снижению устойчивости дисперсии. При увеличении воды в реакционной смеси уменьшается производительность реактора.

Полимеризация стирола в суспензии протекает по радикальному механизму. Реакция осуществляется как бы в объеме маленького блока (микроблока). После завершения полимеризации частицы суспензионного полистирола имеют размер 0,5 - 1,5 мм.

Полученный полистирол легко отделяется от водной фазы. После прекращения перемешивания он оседает на дне реактора и может быть отделен от воды центрифугированием или фильтрованием. Осаждение полистирола при суспензионной полимеризации происходит в отсутствие коагулянтов, что значительно облегчает выделение полимера.

Существующая в настоящее время технология производства суспензионного полистирола в аппаратах емкостью не более 20 м³ не может быть полностью использована для реакторов емкостью 100 м³ и выше. Для разработки процессов в аппаратах большой единичной мощности необходимо применение метода математического моделирования.

Выполнение первого этапа моделирования - составления модели кинетики суспензионной полимеризации - начинается с уравнения скорости реакции в общем виде

$$\varpi = \frac{dx}{d\tau} = k_T [M] + k [M][I]^{1/2} \quad (1.1)$$

где x — конверсия мономера в полимер; $[M]$ - концентрация мономера; $[I]$ - концентрация инициатора; k_T - константа скорости термической реакции; k -

константа скорости инициированной реакции.

Первый член этого уравнения отражает термическую полимеризацию стирола в отсутствие инициатора, но, поскольку реакция полимеризации стирола в суспензии протекает в присутствии инициатора, второй член уравнения отражает скорость инициированной радикальной полимеризации.

При проведении суспензионной полимеризации стирола в присутствии двух инициаторов радикального типа (перекиси бензоила и трет-бутилпербензоата) модель кинетики процесса имеет вид

$$\begin{aligned}\frac{dx}{d\tau} &= k_T(1-x) + k(1-x)[I_{01}k_{I1}(1-x_{I1}) + I_{02}k_{I2}(1-x_{I2})]^{1/2} \\ \frac{dx_{I1}}{d\tau} &= k_{I1}(1-x_{I1}) \\ \frac{dx_{I2}}{d\tau} &= k_{I2}(1-x_{I2})\end{aligned}\quad (1.2)$$

где I_{01} - начальная концентрация первого инициатора; I_{02} - начальная концентрация второго инициатора; $(1-x_{I1})$ - конечная концентрация первого инициатора; $(1-x_{I2})$ - конечная концентрация второго инициатора; k_{I1} - константа скорости распада первого инициатора; k_{I2} - константа скорости распада второго инициатора,

Константа скорости термической полимеризации стирола k_T в $ч^{-1}$ равна

$$k_T = 8,15 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{19760}{RT}\right) \quad (1.3)$$

Константа скорости суспензионной полимеризации при постоянной температуре описывается следующей зависимостью:

$$k = \begin{cases} 6,6(1-x)^{-1,66} & \text{при } x < 0,835 \\ 125 & \text{при } x \geq 0,835 \end{cases} \quad (1.4)$$

Второй этап моделирования включает разработку модели реактора объемом 100 м^3 с математическим описанием гидродинамики и теплообмена. Для гидродинамических и тепловых расчетов необходимы данные по вязкости обеих фаз (мономера и водной фазы) и их теплофизические

характеристики. Получение полимера с заданным гранулометрическим составом зависит от свойств среды (вязкости, модуля ванны - соотношения обеих фаз), параметров процесса, типа перемешивающего устройства и частоты вращения мешалки.

Расчет гранулометрического состава полистирола производится по уравнению

$$\frac{d_M}{d_K} = C \left[\frac{\rho_c n^2 d_M^3}{\sigma} \right]^{0,5} \left[\frac{d_M}{d_{АПП}} \right] \left[\frac{\mu_D}{\mu_C} \right]^m \quad (1.5)$$

где d_M - диаметр мешалки, м; d_K - диаметр капли стирола, м; $d_{АПП}$ - диаметр аппарата, м; C - коэффициент пропорциональности, равный 16,7; ρ_c - плотность стирола (сплошной фазы), кг/м³; n - частота вращения мешалки, об/мин; σ - межфазное натяжение, Дж/м²; μ_D - динамический коэффициент вязкости дисперсной фазы, Н·с/м²; μ_C - динамический коэффициент вязкости сплошной фазы, Н·с/м²; m - показатель степени, характеризующий влияние вязкости дисперсной фазы; для среднего диаметра капель $d_{кр} = 1,35$ мм показатель $m = -0,177$, т. е. влияние вязкости исходной реакционной среды на дисперсный состав полимера незначительно.

Величины m и C рассчитаны на основании данных, полученных при проведении суспензионной полимеризации в аппарате емкостью 20 м³, который снабжен лопастной мешалкой с соотношением

$$d_M/d_{АПП} = 0,93 \quad (1.6)$$

Однако из опыта проведения суспензионной полимеризации в аппаратах большой емкости следует, что наиболее эффективны трехлопастные мешалки с изогнутыми лопастями с $d_M/d_{АПП} = 0,5$. Тогда частота вращения такой мешалки равна $n_2 = 1,8n_1$, где n_1 - число оборотов лопастной мешалки с $d_M/d_{АПП} = 0,93$.

После определения типа мешалки рассчитывается ее необходимая мощность и выбирается привод.

Из уравнения теплового баланса полимеризации

$$Q_{\Sigma} + Q_N - Q_{Bx} - Q_x = 0 \quad (1.7)$$

определяется возможность съема тепла реакции хладагентом через рубашку реактора (Q_x). При получении суспензионного полистирола условия такого теплосъема могут быть реализованы при модуле ванны 5:3 и частоте вращения мешалки $n = 30 - 60$ об/мин.

Особенность управления реактором для суспензионной полимеризации стирола заключается в том, что при конверсиях более 80 - 90% необходимо постепенное повышение температуры до 130°C для обеспечения максимального превращения мономеров в полимер.

Управление суспензионной полимеризацией может быть эффективно осуществлено с использованием обычных средств автоматизации.

1.4. Физико-химические свойства суспензионного полистирола

Полистирол представляет собой твердый аморфный продукт плотностью $1050 - 1080 \text{ кг/м}^3$ ($1,05 - 1,08 \text{ г/см}^3$). Молекулярная масса промышленных марок полистирола зависит от способа его получения и колеблется в пределах от 50 000 до 300000. Исключение составляет эмульсионный полистирол, молекулярная масса которого может быть значительно выше.

Большое влияние на свойства полистирола оказывает его полидисперсность, которая у блочного полистирола довольно значительна.

Присутствие низкомолекулярных фракций уменьшает разрушающее напряжение при растяжении, ударе, изгибе, а также снижает теплостойкость полистирола. В связи с этим усовершенствования технологического процесса производства блочного полистирола направлены на снижение его полидисперсности.

В присутствии катализаторов Циглера - Патта получен изотактический полистирол кристаллического строения, который отличается от аморфного повышенной температурой плавления ($230 - 240^{\circ}\text{C}$) и более высокими механическими показателями. Однако изотактический полистирол трудно

перерабатывается в изделия, поэтому он не производится в промышленном масштабе.

Для повышения прочности при производстве полистирольных пленок и нитей материал ориентируют.

Показатели основных свойств полистирола общего назначения, полученного различными способами, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Основные свойства полистирола

Показатели	Полистирол		
	Блочный	Эмульсионный	Суспензионный
Плотность, кг/м ³ (г/см ³)	1050-1060 (1,05-1,06)	1050-1070- (1,05-1,07)	1050-1060 (1,05-1,06)
Разрушающее напряжение при растяжении, МН/м ² (кгс/см ²)	39,2 (400)	39,2-44 (400-450)	41,1 (420)
Ударная вязкость, кДж/м ² (кгс*см/см ²)	19,6-21,6 (20-22)	21,6 (22)	19,6-27,4 (20-28)
Относительное удлинение при разрыве, %	2,0	2,0	2,0
Твердость по Бринеллю, МН/м ² (кгс/мм ²)	137-157 (14-16)	137-196 (14-20)	137-157 (14-16)
Теплостойкость по Вика, °С	95-100	100-105	105
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	4*10 ⁻⁴	2*10 ⁻⁴ -3*10 ⁻⁴	4*10 ⁻⁴
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	2,4-2,7	2,6	2,5-2,6
Содержание остаточного мономера, %	0,5-0,8	0,15-0,2	0,1-0,5
Водопоглощение за 24 часа, %	0	0,07	0,01-0,02

Для полистирола характерны высокие диэлектрические показатели, химическая стойкость, водостойкость и хорошие оптические свойства.

Полистирол является очень хорошим диэлектриком. Его диэлектрические свойства не зависят от влажности окружающей среды и

практически не изменяются при температурах от -80 до $+90$ °C и при изменении частоты от $1 \cdot 10^2$ до $1 \cdot 10^9$ Гц.

Диэлектрические показатели эмульсионного полистирола ниже, чем блочного и суспензионного.

Полистирол обладает высокой кислото- и щелочной стойкостью, он стоек к неорганическим неокисляющим кислотам (соляной, серной, плавиковой), а также к спиртам и солям. Однако полистирол растворяется в четыреххлористом углероде, бензоле, нестойк к действию простых и сложных эфиров, ароматических, алифатических и хлорированных углеводородов. Он довольно легко окисляется, сульфuriруется, галогенируется, нитруется.

Блочный полистирол прозрачен, бесцветен, он пропускает 90% видимого света. В ультрафиолетовой и инфракрасной областях прозрачность полистирола ниже. Высокий показатель преломления $n_D^{25} = 1,5 - 1,6$ обеспечивает применение блочного полистирола для изготовления оптических стекол.

Недостатками полистирола являются низкие теплостойкость, и ударная прочность, склонность к старению.

Теплостойкость полистирола по Мартенсу не превышает $70 - 75$ °C.

Эмульсионный полистирол более теплостоек (на $5 - 10$ °C), чем блочный, вследствие его большей молекулярной массы и меньшей полидисперсности.

Однако это слишком мало, чтобы обусловить его более широкое применение. Температура стеклования полистирола $80 - 82$ °C; температура эксплуатации изделий из полистирола не должна превышать 60 °C (на $10 - 15$ °C ниже теплостойкости по Мартенсу).

Ударная вязкость полистирола мала: $19,6 - 27,4$ кДж/м² ($20 - 28$ кгс*см/см²). Он очень хрупок, и в процессе эксплуатации его хрупкость увеличивается из-за старения полимера. в связи с этим полистирол не применяется в качестве конструкционного материала.

Но сравнению с другими термопластичными материалами полистирол обладает высокой поверхностной твердостью. Его модуль упругости при растяжении довольно высок ($2,9 \cdot 10^3$ МН/м² ($3 \cdot 10^4$ кгс/см²), относительное удлинение при разрыве низко (1,5%); разрушающее напряжение при растяжении с повышением температуры уменьшается.

При нагревании до 300 - 400°C полистирол деполимеризуется с образованием мономера.

Полистирол легко перерабатывается в изделия всеми способами, применяемыми для переработки термопластов. Основным методом его переработки в изделия является литье под давлением.

Экструзией полистирола через кольцевую или плоскую щелевую головку (или решетку) получается пленка (или нити). На выходе из экструдера полистирольные пленки и нити подвергаются растяжению, при котором происходит ориентация макромолекул. Это приводит к значительному упрочнению пленок и нитей в направлении растяжения и увеличению их гибкости.

Полистирольные пленки толщиной 10 - 100 мкм, получаемые ориентацией в двух перпендикулярных направлениях, называются стиروفлексом. Они отличаются большой прочностью и высокими диэлектрическими показателями.

Для окрашивания полистирола применяют красители: красный С, твоиндиг, жировой желтый Ж и др. При синтезе полистирола блочным и суспензионным способами краситель, предварительно растворенный в стироле, можно вводить непосредственно в реактор или полимеризационную колонну.

При получении небольших партий полистирола краситель вводят в шаровую мельницу, в шнековый смеситель, в смесительный барабан и т. д. Окрашивание в шнековом смесителе обеспечивает при непрерывном способе наиболее равномерное распределение красителя, высокую производительность и хорошие санитарные условия труда.

Полистирол широко используется в качестве электроизоляционного материала для высокочастотной техники. Основными потребителями полистирола как диэлектрика являются приборостроительная промышленность (детали электро- и радиоэлектронных приборов, пленка для изготовления конденсаторов) и кабельная промышленность (изоляция кабелей стирофлексом и нитями).

Полистирол используется как конструкционный материал в промышленности стройматериалов для изготовления деталей, не работающих под большими механическими нагрузками (панели, облицовочные плитки, дверные ручки и др.).

Высокий показатель преломления блочного полистирола позволяет использовать его для изготовления оптических стекол.

Полистирол широко применяется для производства изделий бытового назначения: посуды, галантереи, игрушек, тары и т. п. Для электроизоляционных и антикоррозийных целей используются полистирольные лаки.

Эмульсионный полистирол широко применяется в производство некоторых марок пенополистирола прессовым методом. Пенополистирол используется в качестве теплоизоляционного материала в строительной технике, железнодорожных вагонах и холодильниках. Из пенополистирола вырабатывают пленку для упаковки продуктов и изделий.

Блочный полистирол имеет самое высокое содержание остаточного мономера, поэтому применение его в пищевой промышленности ограничено. Для производства изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, используется главным образом суспензионный полистирол.

Для изготовления технических деталей и множества изделий бытового назначения используется блочный полистирол.

1.5. Динамические явления в процессе синтеза полистирола

Имеющиеся в реакционной смеси исходные капли стирола по мере увеличения в них концентрации ПС, превращающиеся в полимер-

мономерные частицы (ПМЧ), претерпевают существенные изменения своих физических свойств и постепенно переходят через различные физические состояния: низковязкое, вязко текучее, вязко упругое и, наконец, стеклообразное. Это обуславливает наблюдаемые изменения поведения в динамике всей реакционной смеси в целом. При небольших степенях превращения мономера в полимер вязкость капель невелика и они легко и обратимо диспергируются и коалесцируют. Устанавливается некий средний их диаметр, соответствующий этому равновесию. При дальнейшем увеличении содержания в них полимера вязкость их нарастает, и постепенно они теряют способность к диспергированию, сохраняя возможность коалесценции. Следствием этого является характерное увеличение их среднего диаметра в период т.н. «липкой стадии» процесса [2,10,11]. Особенностью ее является то, что она обуславливает появление у реакционной смеси динамической неустойчивости. Становятся возможными два исхода процесса: образование в его конце определенного распределения частиц по размерам и полная коагуляция дисперсии. Исследование этой особенности показало [12], что сворачиванию дисперсии способствует увеличение степени турбулизации реакционной смеси и уменьшение количества стабилизатора. Очевидно, что оба эти фактора увеличивают скорость коалесценции, но не влияют на кинетику превращения мономера в полимер. Поэтому естественным является вывод о том, что именно конкуренция этих процессов и обуславливает наблюдаемую неустойчивость.

В связи с этим представляло интерес обнаружение возможности слежения за изменением физического состояния реакционной смеси непосредственно в ходе процесса полимеризации.

Теоретически такая возможность существует. Действительно, с изменением физического состояния капель должна изменяться их реакция на прилагаемые к ним напряжения деформации, создаваемые лопастями мешалки. В состоянии низкой вязкости эти напряжения обуславливают метаравновесие процессов коалесценции-редиспергирования, связанное с

возможностью перемещения макромолекул как целого. В переходном от вязко текучего к вязко упругому состоянию возрастающая часть энергии деформации будет уходить на обратимую деформацию сегментов макромолекул и рассеиваться в виде дополнительного тепла. Наконец, при примерно 45-50% превращении раствор полимера в мономере начинает стекловаться. В этом состоянии деформация будет затрагивать только приповерхностные слои частиц, в которых способными к перемещению будут только атомы и связи.

Величина энергии диссипации для несжимаемой жидкости может быть оценена по [13]:

$$\dot{E}_{кин} = -\frac{\eta}{2} \int_V \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right)^2 dV \quad (1.8)$$

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

Это выражение с помощью анализа размерностей приводится к виду:

$$\dot{E}_{кин} = -\frac{\eta}{2} \dot{V}f \quad \text{или} \quad \dot{E}_{кин} = -\frac{\eta}{2} V\dot{f} \quad (1.8)$$

где V – объем реакционной смеси, f – частота вращения мешалки, а верхней точкой обозначены производные по времени. В нашем случае f величина постоянная. С учетом этого применимо только первое из этих выражений.

Изменение объема реакционной смеси во времени обусловлено только уменьшением объема дисперсной фазы из-за различия плотностей ПС и стирола и в приближении аддитивности выражается известным соотношением:

$$V = V_0(1 + \varepsilon x_M) \quad (1.9)$$

Поскольку объем дисперсионной среды (воды) величина постоянная, изменение общего объема реакционной смеси в реакторе есть:

$$\dot{V} = V_0 \varepsilon \dot{x}_M \quad (1.10)$$

т.е. оно полностью определяется кинетикой реакции полимеризации.

Отсюда для оценки вклада кинетической энергии диссипации получаем:

$$\dot{E}_{кин} = -\frac{\eta V_0 \varepsilon f}{2} \frac{dx_M}{dt} \quad (1.11)$$

Однако, вязкость η в этой формуле относится к реакционной смеси в целом, т.е. к дисперсии ПМЧ в воде. Ее оценка также возможна.

Для дисперсий жидкость-жидкость Верещагиной [14] предложена формула, учитывающая сфероидальные колебания капель при сдвиговых колебаниях среды, создаваемых лопастями вращающейся мешалки:

$$\frac{\eta^*}{\eta_2} = 1 + \frac{5}{2} \varphi \left[\frac{\eta_1 + \eta_2 / 5}{\eta_1 + \eta_2} + \frac{a \eta_1}{3(\delta_1 \eta_2 + \delta_2 \eta_1)} \right] \quad (1.12)$$

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

Величину δ_2 - толщину вязкого слоя со стороны дисперсионной среды в этом уравнении можно считать неизменной во времени, поскольку окружная скорость лопастей мешалки поддерживается постоянной, а постоянная температура обеспечивает неизменность свойств водной фазы. Вязкость сплошной (водной) фазы η_2 , которая определяется концентрацией стабилизатора (ПВС) также можно считать величиной постоянной. Тогда эффективная вязкость дисперсии в целом будет определяться только вязкостью ПМЧ η_1 . Имеющиеся в литературе [1] оценки свидетельствуют о том, что в самый важный период процесса - вход в липкую стадию - раствор полимера в мономере находится в состоянии переходном от вязко текучей к вязкоупругой жидкости. По данным [7], эта стадия начинается при примерно 65% превращении мономера в полимер и заканчивается при 80%. Значения вязкости растворов полистирола в стироле имеют величину порядка сотен - тысяч Па·с, т.е. на 5-6 порядков превышают значения вязкости непрерывной фазы. Поэтому представляется вполне приемлемым предположение $\eta_1 \gg \eta_2$.

Тогда уравнение (1.12) переходит в известную формулу Эйнштейна для суспензии твердых частиц:

$$\frac{\eta^*}{\eta_2} = 1 + \frac{5}{2} \phi \left(1 + \frac{a}{3\delta_2} \right) \quad (1.13)$$

При очевидной неизменности объемной доли органической массы в реакторе, эффективная вязкость суспензии в целом будет функцией только среднего радиуса ПМЧ a .

Подстановкой (1.13) в (1.11) получаем оценку вклада энергии диссипации:

$$\dot{E}_{кин} = -\frac{\eta_2 V_0 \epsilon f}{2} \left[1 + \frac{5}{2} \phi \left(1 + \frac{a}{3\delta_2} \right) \right] \frac{dx_M}{dt} \quad (1.14)$$

В этом выражении появляется еще одна величина, характеризующая динамические свойства системы, а именно: средний радиус ПМЧ a . Таким образом, энергия диссипации оказывается сложной нелинейной функцией скорости химической реакции полимеризации и среднего диаметра ПМЧ. Это обуславливает дополнительное выделение тепла в реакторе и, как следствие, уменьшение потребности в нагреве реакционной смеси.

Из-за экспериментальных сложностей измерения среднего диаметра ПМЧ во времени, аналитический вид функции $a(t)$ неизвестен. Известно только [10,11], что она имеет вид логистической кривой, верхним пределом которой является средний диаметр конечного полимерного бисера. Отсюда следует, что наблюдаемые экстремумы на кривых напряжения U и частоты f являются результатом рассеяния энергии перемешивания в сложном сочетании изменения физического состояния ПМЧ в результате протекания реакции полимеризации.

1.6. Выводы по главе 1

Даная краткая характеристика процесса суспензионной полимеризации стирола, описаны основные динамические явления присутствующие в данном процессе.

Показано, что рассчитать изменение вязкости реакционной смеси в

течении процесса полимеризации не предоставляется возможным так как отсутствуют надежные данные по изменению размера полимерных частиц в зависимости от степени конверсии мономера, поэтому для ее оценки необходимо провести серию экспериментов для косвенного ее определения.

На основании экспериментальных данных построить нечеткую математическую модель процесса, которая бы учитывала рецептуру загрузки реактора-полимеризатора и динамические явления проявляющиеся в процессе.

FOR AUTHOR USE ONLY

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ХТП НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ НЕЧЕТКИХ МНОЖЕСТВ

2.1 Основы теории нечетких множеств

Основоположителем нечеткой логики является по праву профессор Калифорнийского университета (Беркли) Лотфи А. Заде. Он впервые в 1965 г. в своей журнальной статье, которая называлась «Fuzzy Sets» определил понятие «нечеткое множество» и распространил методы классической теории множеств на нечеткие множества и тем самым создал теорию нечетких множеств.

Основная идея Заде состояла в том, что человеческий способ рассуждений, опирающийся на естественный язык, не может быть описан в рамках традиционных математических аппаратов. В связи с этим он расширил классическое понятие множества, допустив, что характеристическая функция (функция принадлежности элемента множеству) может принимать любые значения $[0..1]$, а не только значения 0 либо 1. Л. Заде вел понятие лингвистической переменной и допустив, что в качестве ее термов выступают нечеткие множества, тем самым он создал математический аппарат для описания процессов интеллектуальной деятельности, включая нечеткость и неопределенность выражения.

В теории обычных или нечетких множеств вводится понятие множества как конечная или бесконечная совокупность объектов или набора элементов, обладающих общими для всех элементов характеристическими свойствами. Такими элементами могут быть технологические параметры, влияющие на протекание процесса полимеризации.

Для обозначения того факта, что элемент x может принадлежать или не принадлежать множеству A вводится характеристическая функция $\mu_A(x)$, принимающая только лишь два значения 0 или 1:

$$\mu_A(x) = \begin{cases} 1, & \text{если } x \in A \\ 0, & \text{если } x \notin A \end{cases} \quad (2.1)$$

В этом случае выполняется четкая, однозначная классификация элемента x на принадлежность его к множеству A . В практических случаях не всегда удается выполнить такую четкую классификацию.

Пусть E – универсальное множество (в случае рассмотрения какого-либо технологического параметра – это его диапазон изменения с определенным шагом), x – элемент E , а P – некоторое характеристическое свойство.

Тогда *четкое подмножество* A универсального множества E , элементы которого удовлетворяют свойству P , определяются как множество упорядоченных пар

$$A = \{\mu_A(x)/x\}, \quad (2.2)$$

где $\mu_A(x)$ – характеристическая функция, принимающая значение 1, если x удовлетворяет свойству P , и 0 – в противном случае.

Нечеткое подмножество отличается от четкого тем, что для элементов x из E нет однозначного ответа «да/нет» относительно свойства P . В связи с этим *нечеткое подмножество* A универсального множества E определяется как множество упорядоченных пар с характеристической функцией $\mu_A(x)$, которую называют *функцией принадлежности* и ставящая в соответствие каждому элементу $x \in E$ число $\mu_A(x)$ из интервала $[0,1]$. Это число определяет *степень принадлежности* элемента x подмножеству A .

Приведенные определения являются основой для формализации различного вида неопределенностей. Например: пусть диапазон измерения температуры реакционной смеси в процессе полимеризации определяется универсальным множеством $E = \{70, 75, 80, 85, 90\}$. Оператор, зная температуру реакционной смеси, словесно охарактеризовал скорость процесса полимеризации нечетким термином «высокая». На этапе формализации качественной информации термин «высокая» сопоставляется с нечетким множеством A универсального множества E . Предположим, что это сопоставление дало следующий результат:

$$A = \overset{\Delta}{=} \text{''высокая''} = 0/70 + 0,2/75 + 0,5/80 + 0,8/85 + 1,0/90$$

Анализ нечеткого множества **A** показывает, что при температуре $x_1=70^{\circ}\text{C}$ скорость процесса полимеризации не может быть отнесена к понятию «высокая», поэтому $\mu_A(x_1)=0$, в то же время для элемента $x_5=90^{\circ}\text{C}$ степень принадлежности к данному термину принята равной 1, т.е. при этом значение температуры заданном универсальном множестве скорость процесса полимеризации строго соответствует термину «высокая».

В приведенном примере использован прямой метод определения функций принадлежности, когда эксперт просто задаёт значение степени принадлежности $\mu_A(x)$ для каждого $x \in E$. Как правило прямые методы задания функции принадлежности используются для измеримых понятий, таких как скорость, время, давление, температура и т.д., или когда выделяются полярные значения. При прямых методах используются такие групповые прямые методы, когда, например, группа экспертов предъявляют конкретное событие, и каждый должен дать один из двух ответов, например: “событие истинно” или “событие ложно”, – тогда количество утвердительных ответов, деленное на общее число экспертов, даёт значение μ для данного события.

Главным первичным понятием нечеткой логики является понятие *лингвистической переменной*.

Лингвистической называют *переменную*, которая задана на количественной шкале базисной переменной x и принимает значения в виде слов и словосочетаний естественного языка.

Лингвистическим термом называют отдельное значение лингвистической переменной, которое задается не в виде конкретного числа, а с помощью одной функции принадлежности. Другими словами, *каждому терму соответствует нечеткое множество*. Например, если физическая переменная – «скорость процесса полимеризации» x характеризуется нечеткими понятиями «низкая», «средняя», «высокая», то совокупность этих 3 значений рассматривается как лингвистическая переменная, принимающая эти лингвистические значения, или термы.

Процедуру определения значения ФП $\mu_A(x^*)$, соответствующего конкретному значению x^* переменной x , называют **фазификацией**.

2.2. Типовые виды функций принадлежности нечетких множеств

Простейшие функции принадлежности треугольная (**trimf**) (2.3) и трапецевидная (**trapmf**) формируется с использованием кусочно-линейной аппроксимации, рис. 2.1.

$$\mu(x) = \max \left[\min \left(\frac{x-a}{b-a}, \frac{c-x}{c-b} \right), 0 \right] \quad (2.3)$$

$$\mu(x) = \max \left[\min \left(\frac{x-a}{b-a}, 1, \frac{d-x}{d-c} \right), 0 \right] \quad (2.4)$$

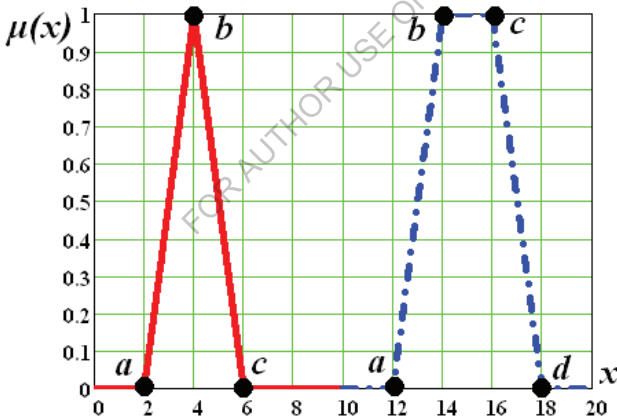


Рис. 2.1. Треугольная (сплошная линия) и трапецевидная (штрихпунктирная линия) функции принадлежности

Трапецевидная функция принадлежности является обобщением треугольной, она позволяет задавать ядро нечеткого множества в виде интервала. В случае трапецевидной функции принадлежности возможна следующая удобная интерпретация: ядро нечеткого множества — оптимистическая оценка; носитель нечеткого множества — пессимистическая оценка.

Две функции принадлежности – симметричная гауссовская (**gaussmf**) (2.5) и двухсторонняя гауссовская (**gauss2mf**) (2.6) формируется с использованием гауссовского распределения. Функция **gaussmf** позволяет задавать ассиметричные функция принадлежности, рис. 2.2.

$$\mu(x) = e^{-\left(\frac{x-b}{c}\right)^2} \quad (2.5)$$

если $c_1 < c_2$,

$$\mu(x) = \begin{cases} \exp\left[(x-c_1)^2 / (-a_1^2)\right], & x < c_1 \\ 1, & c_1 \leq x \leq c_2 \\ \exp\left[(x-c_2)^2 / (-a_2^2)\right], & x > c_2 \end{cases} \quad (2.6)$$

если $c_1 > c_2$

$$\mu(x) = \begin{cases} \exp\left[(x-c_1)^2 / (-a_1^2)\right], & x < c_2 \\ 1, & c_2 \leq x \leq c_1 \\ \exp\left[(x-c_2)^2 / (-a_2^2)\right], & x > c_1 \end{cases}$$

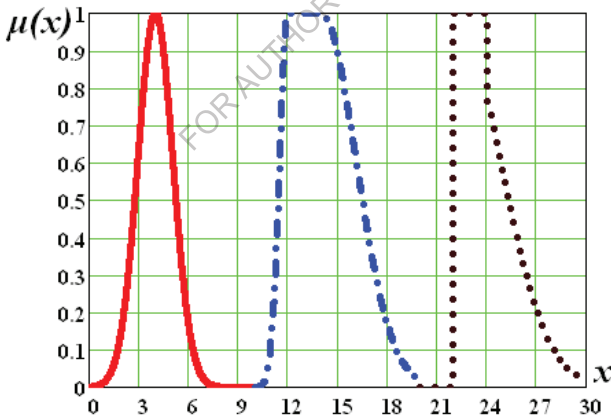


Рис. 2.2. Симметричная гауссовская (сплошная линия) и двухсторонняя гауссовская (штрихпунктирная линия при $c_1 < c_2$, точечная линия при $c_1 > c_2$) функции принадлежности

Обобщенная колоколообразная функция принадлежности (**gbellmf**) (2.7) по своей форме похожа на гауссовские, рис.2.3.

$$\mu(x) = \frac{1}{1 + \left| \frac{x-c}{a} \right|^b} \quad (2.7)$$

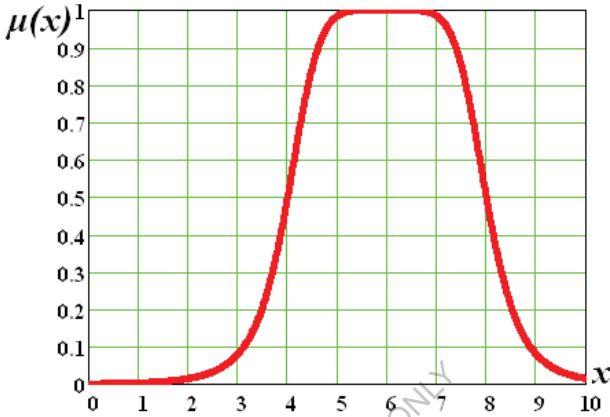


Рис. 2.3. Колоколообразная функция принадлежности

Эти функции принадлежности часто используются в нечетких системах, так как на всей области определения они являются гладкими и принимают ненулевые значения.

Функции принадлежности сигмоидная (**sigmf**) (2.8), в виде разности между двумя сигмоидными функциями (**dsigmf**) (2.9), произведение двух сигмоидных функций принадлежности (**psigmf**) (2.10) основаны на использовании сигмоидной кривой, рис. 2.4.

$$\mu(x) = \frac{1}{1 + e^{-a(x-c)}} \quad (2.8)$$

$$\mu(x) = \frac{1}{1 + e^{-a_1(x-c_1)}} - \frac{1}{1 + e^{-a_2(x-c_2)}} \quad (2.9)$$

$$\mu(x) = \frac{1}{1 + e^{-a_1(x-c_1)}} \times \frac{1}{1 + e^{-a_2(x-c_2)}} \quad (2.10)$$

Эти функции позволяют формировать функции принадлежности, значения которых, начиная с некоторого значения аргумента и до $\pm\infty$ равны 1. Такие функции удобны для задания лингвистических термов типа

“высокий” или “низкий”.

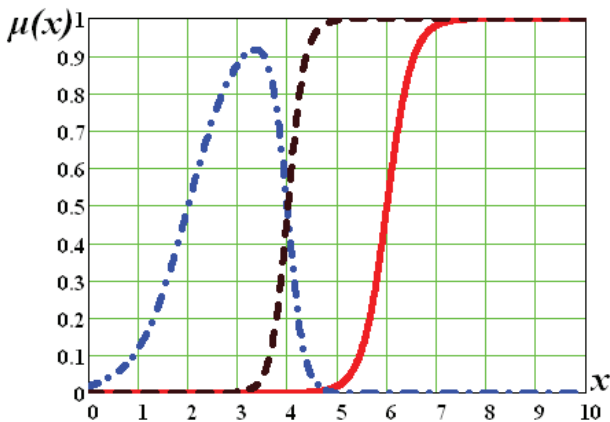


Рис. 2.4. Сигмоидная (сплошная линия), разность между двумя сигмоидными функциями (штрихпунктирная линия), произведение двух сигмоидных функций принадлежности (точечная линия)

Полиномиальная аппроксимация применяется при формировании **z**-подобной (**zmf**) (2.11), **π**-подобной (**pimf**) (2.12) и **s**-подобной (**smf**) (2.13) функций принадлежности, рис. 2.5, графические изображения которых похожи на функции **sigmf**, **dsigmf**, **psigmf**, соответственно.

$$\mu(x) = \begin{cases} 1, & x \leq a \\ \text{нелинейная аппроксимация}, & a < x < b \\ 0, & x \geq b \end{cases} \quad (2.11)$$

$$\text{произведение } \mathbf{zmf} \text{ и } \mathbf{smf} \text{ функций} \quad (2.12)$$

$$\mu(x) = \begin{cases} 0, & x \leq a \\ \text{нелинейная аппроксимация}, & a < x < b \\ 1, & x \geq b \end{cases} \quad (2.13)$$

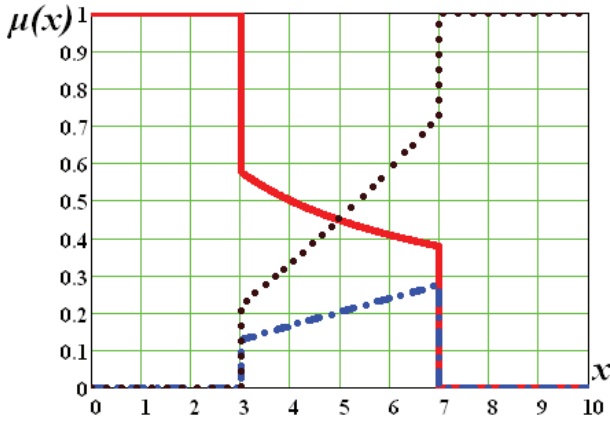


Рис. 2.5. z-подобной (сплошная линия), π -подобной (штрихпунктирная линия) и s-подобной (точечная линия) функций принадлежности

Конкретный вид данных функций определяется значениями параметров, входящих в их аналитические выражения.

2.3 Операции над нечетким множеством

2.3.1 Логические операции

Рассмотрим основные логические операции, которые возможны с нечеткими множествами.

1. Включение

Пусть A и B – нечеткие множества на универсальном множестве E . Говорят, что A содержится в B , если $\forall x \in E \mu_A(x) \leq \mu_B(x)$.

Обозначение: $A \subset B$.

2. Равенство

A и B равны, если $\forall x \in E \mu_A(x) = \mu_B(x)$.

Обозначение: $A = B$.

3. Дополнение

Пусть $M = [0, 1]$, A и B – нечеткие множества, заданные на E . A и B дополняют друг друга, если: $\forall x \in E \mu_A(x) = 1 - \mu_B(x)$.

Обозначение: $B = \bar{A}$ или $A = \bar{B}$.

4. Пересечение

$A \cap B$ – наименьшее нечеткое подмножество, содержащееся одновременно в A и B с функцией принадлежности $\mu_{A \cap B}(x) = \min(\mu_A(x), \mu_B(x)) = \mu_A(x) \wedge \mu_B(x)$

5. Объединение

$A \cup B$ – наибольшее нечеткое подмножество, включающее как A , так и B , с функцией принадлежности $\mu_{A \cup B}(x) = \max(\mu_A(x), \mu_B(x)) = \mu_A(x) \vee \mu_B(x)$

6. Разность

$A - B = A \cap \bar{B}$ с функцией принадлежности $\mu_{A - B}(x) = \mu_{A \cap \bar{B}}(x) = \min(\mu_A(x), 1 - \mu_B(x))$

2.3.2 Алгебраические операции

Теперь представим алгебраические операции с нечеткими множествами.

Алгебраическое произведение A и B обозначается $A \cdot B$ и определяется так:

$$\forall x \in E \quad \mu_{A \cdot B}(x) = \mu_A(x) \mu_B(x).$$

Алгебраическая сумма этих множеств обозначается $A + B$ и определяется так:

$$\forall x \in E \quad \mu_{A + B}(x) = \mu_A(x) + \mu_B(x) - \mu_A(x) \mu_B(x).$$

На основе операции алгебраического произведения определяется операция *возведения в степень* α нечеткого множества A , где α – положительное число. Нечеткое множество A^α определяется функцией принадлежности $\mu_{A^\alpha}(x) = \mu_A^\alpha(x)$. Частными случаями возведения в степень являются:

- $\text{CON}(A) = A^2$ – операция *концентрирования* (уплотнения),
- $\text{DIL}(A) = A^{0.5}$ – операция *растяжения*,

эти операции используются как лингвистические модификаторы, с помощью которых деформируют функции принадлежности, характеризующие исходные термины.

Применение модификатора «очень» (ему соответствует операция $CON(A)$) позволяет уменьшить степень нечеткости относительно исходной информации, а модификатора «довольно» («более или менее») (ему соответствует операция $DIL(A)$) увеличить неопределенность.

Рассмотренные операции над нечеткими множествами позволяют проводить формализацию составных терминов.

Рассмотрим следующие наиболее употребительные модификации алгоритма нечеткого вывода, полагая, для простоты, что базу знаний организуют два нечетких правила вида:

P_1 : если x есть A_1 и y есть B_1 , тогда z есть C_1 ,

P_2 : если x есть A_2 и y есть B_2 , тогда z есть C_2 ,

где x и y - имена входных переменных, z - имя переменной вывода, $A_1, A_2, B_1, B_2, C_1, C_2$ – некоторые заданные функции принадлежности, при этом четкое значение z_0 необходимо определить на основе приведённой информации и чётких значений x_0 и y_0 .

2.4 Алгоритм Мамдани

Данный алгоритм математически может быть описан следующим образом.

1. Нечеткость: находятся степени истинности для предпосылок каждого правила: $A_1(x_0), A_2(x_0), B_1(y_0), B_2(y_0)$.

2. Нечеткий вывод: находятся уровни «отсечения» для предпосылок каждого из правил (с использованием операции $\min$):

$$\alpha_1 = A_1(x_0) \wedge B_1(y_0),$$

$$\alpha_2 = A_2(x_0) \wedge B_2(y_0).$$

где через “ $\wedge$ ”, как и раньше, обозначена операция логического минимума ($\min$), затем находятся усеченные функции принадлежности

$$C'_1(z) = (\alpha_1 \wedge C_1(z)),$$

$$C'_2(z) = (\alpha_2 \wedge C_2(z)).$$

3. Композиция: с использованием операции $\max$ (обозначаемой как “ $\vee$ ”)

производится объединение найденных усеченных функций, что приводит к получению итогового нечеткого подмножества для переменной выхода с функцией принадлежности $\mu_{\Sigma}(z) = C(z) = C'_1(z) \vee C'_2(z) = (\alpha_1 \wedge C_1(z)) \vee (\alpha_2 \wedge C_2(z))$

Наконец, приведение к четкости (для нахождения z_0) проводится, например, центроидным методом (как центр тяжести для кривой $\mu_{\Sigma}(z)$):

$$z_0 = \frac{\int_{\Omega} z \mu_{\Sigma}(z) dz}{\int_{\Omega} \mu_{\Sigma}(z) dz}$$

Алгоритм иллюстрируется рис. 2.6.

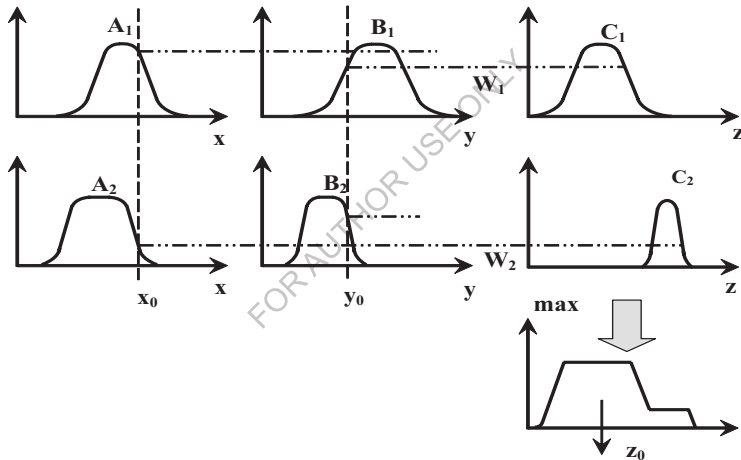


Рис. 2.6. Иллюстрация к алгоритму Мамдани

2.5 Алгоритм Такаги-Сугено

Алгоритм Такаги-Сугено предложенный Сугено и Такаги, описывается следующим образом.

Формирование базы правил систем нечеткого вывода и фаззификация входных переменных. В базе правил используются только правила нечетких продукций (предположим, что база состоит из двух правил с двумя входами и одним выходом) в форме:

Правило 1: ЕСЛИ x_1 есть A_{11} И x_2 есть A_{12} ТО $y = c_{11} x_1 + c_{12} x_2 + c_{10}$,

Правило 2: ЕСЛИ x_1 есть A_{21} И x_2 есть A_{22} ТО $y = c_{21} x_1 + c_{22} x_2 + c_{20}$.

Здесь c_{ij} – весовые коэффициенты компонентов вектора, c_{i0} – смещение. При этом значение выходной переменной y в заключении определяется как действительное число.

Агрегирование подусловий в нечетких правилах продукций. Для нахождения степени истинности условий всех правил нечетких продукций, как правило, используется логическая операция min-конъюнкции:

$$a_1 = \min \{m_{A11}(x_1'), m_{A12}(x_2')\},$$

$$a_2 = \min \{m_{A21}(x_1'), m_{A22}(x_2')\}.$$

Для выполнения агрегирования могут использоваться и другие логические операции. Правила, степень истинности условий которых отлична от нуля, считаются активными и используются для дальнейших расчетов.

Активизация подзаключений в нечетких правилах продукций. Во-первых, с использованием min-активизации, как и в алгоритме Мамдани, находятся значения степеней истинности всех заключений правил нечетких продукций. Во-вторых, осуществляется расчет обычных (не нечетких) значений выходных переменных каждого правила. Это выполняется с использованием формул для заключения:

$$y_1' = c_{11} x_1' + c_{12} x_2' + c_{10},$$

$$y_2' = c_{21} x_1' + c_{22} x_2' + c_{20}.$$

Здесь вместо x_1 и x_2 подставляются значения входных переменных до этапа фаззификации.

Аккумуляция заключений нечетких правил продукций. Фактически отсутствует, поскольку расчеты осуществляются с обычными действительными числами y_j .

Дефаззификация выходных переменных. Используется

модифицированный вариант в форме метода центра тяжести для одноточечных множеств:

$$y' = (a_1 y_1' + a_2 y_2') / (a_1 + a_2).$$

При этом не требуется проведения предварительного аккумуляирования активизированных заключений отдельных правил.

2.6. Методы приведения к четкости

В теории нечетких множеств для нахождения четкого значения выходной переменной используется процедура дефаззификации, которая включает в себя пять основных методов: центроидный (centroid of area), бисекторный (bisector of area), наименьший максимум (smallest of max, som), наибольший максимум (largest of max, lom), средний максимум (mean of mom), рис 2.7.

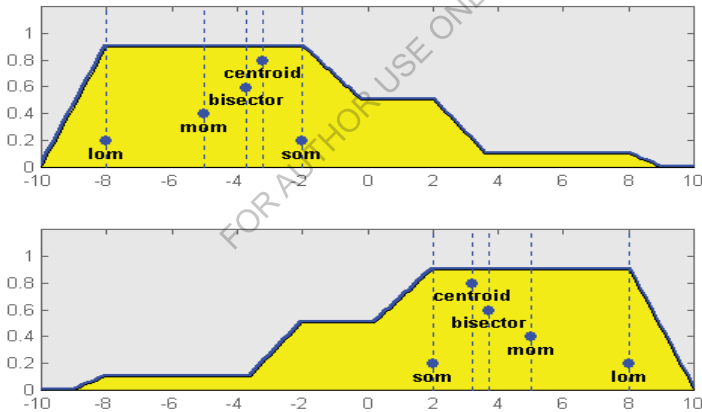


Рис. 2.7. Методы приведения к четкости

Геометрической интерпретацией метода центроидный является нахождение центра тяжести плоской фигуры, ограниченной осями координат и графиком функции принадлежности нечеткого множества, метода бисектор является нахождения такой точки на оси абсцисс, что перпендикуляр, восстановленный в этой точке, делит площадь под кривой функции принадлежности на две равные части.

Метод дефазификации средний максимум заключается в нахождении среднего арифметического элементов универсального множества, имеющих максимальные степени принадлежности.

Метод дефазификации наименьший (наибольший) максимум заключается в выборе наименьшего (наибольшего) из чисел $x_1, x_2, \dots, x_m$, имеющих максимальные степени принадлежности.

2.7. Выводы по главе 2

Описаны основные операции над нечеткими множествами, даны типовые виды функции принадлежности с рекомендациями по их использованию.

Представлено описание алгоритмов нечеткого логического вывода Мамдани и Сегено.

Дана характеристика методам приведения к четкости.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ВЯЗКОСТИ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ В ПРОЦЕССЕ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

3.1 Обоснование использования физических моделей процессов и физическое моделирование

Изучение изменения вязкости реакционной смеси имеет большое значение для решения многих важных производственных вопросов в процессах суспензионной полимеризации. Например, количество энергии, необходимой для перемешивания реакционной среды, находится в прямой зависимости от ее вязкости, и поэтому без знания значений вязкости и закономерностей ее изменения нельзя произвести необходимых производственных расчетов.

Для разработки новых и совершенствования действующих технологических процессов синтеза полимеров необходимо изучение их работы на моделях, т.е. на исследовательских объектах, отличающихся от промышленных масштабами, параметрами и свойствами технологических потоков и обеспечивающих при этом получение информации о процессе, позволяющей обеспечить разработку промышленного объекта.

Физическое моделирование процесса на лабораторных установках. Это метод исследований на моделях, которые имеют одинаковую с оригиналом физическую природу и воспроизводят весь комплекс свойств изучаемых явлений. Научной основой физического моделирования является теория подобия. Метод физического моделирования находит широкое применение в химической технологии. Этот метод позволяет получить необходимый опытный материал, объяснить механизм изучаемых явлений. Кроме того, к преимуществам метода физического моделирования следует отнести полную воспроизводимость процесса, наглядность изучения явлений, не поддающихся математическому описанию [28].

3.2. Описание лабораторной установки синтеза полистирола

Лабораторная установка для изучения процессов суспензионной полимеризации, в виде структурной схемы представлена на рис 3.1.

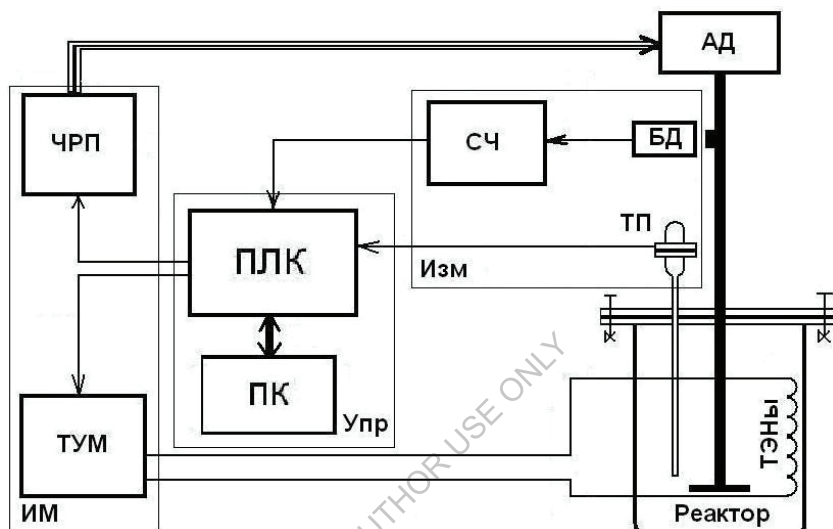


Рис. 3.1. Структурная схема установки

Она состоит из:

1. реактора объемом 350 мл с электронагревателем (ТЭНы) и мешалкой с асинхронным электродвигателем (АД);
2. измерительного блока (Изм):
 - 2.1. термодпары (ТП),
 - 2.2. счетчика импульсов (СЧ) в паре с бесконтактным индуктивным датчиком (БД) скорости вращения мешалки;
3. блока исполнительных механизмов (ИМ):
 - 3.1. частотно-регулируемый привод электродвигателя (ЧРП),
 - 3.2. тиристорный усилитель мощности (ТУМ);
4. блока программного управления и регистрации данных (Упр):
 - 4.1. программируемый логический контроллер (ПЛК),

4.2. персональный компьютер (ПК) с соответствующим программным обеспечением.

3.3. Описание лабораторного реактора

Лабораторный реактор спроектирован на основании геометрического подобия с промышленным реактором представляет собой цилиндрический сосуд объемом 350 мл, с эллиптическим дном, выполненный из стали. Внешняя поверхность реактора покрыта слоем диэлектрического герметика, на который намотана нихромовая спираль, являющаяся нагревательным элементом. Наружный слой выполнен из листового асбестокартон, служащего для снижения теплопотерь и дополнительной защиты от поражения электрическим током.

Крышка реактора выполнена из стали и имеет дискообразную форму. В крышке имеются отверстия для мешалки, датчика температуры и два штуцера для загрузки компонентов.

В отличие от промышленного реактора, где стабилизация температуры реакционной смеси обеспечивается за счет подачи охлаждающей воды в рубашку реактора, лабораторный реактор необходимо нагревать. Обогрев лабораторного реактора происходит за счет выделения тепла при протекании электрического тока по нихромовой спирали, обладающей высоким удельным электрическим сопротивлением [1].

Создание гидродинамического режима в реакторе производится 4-х лопастной мешалкой пропеллерного типа, приводимой в движение 3-х фазным асинхронным электродвигателем мощностью 0,2 кВт. Схематически реактор изображен на рис. 3.2.

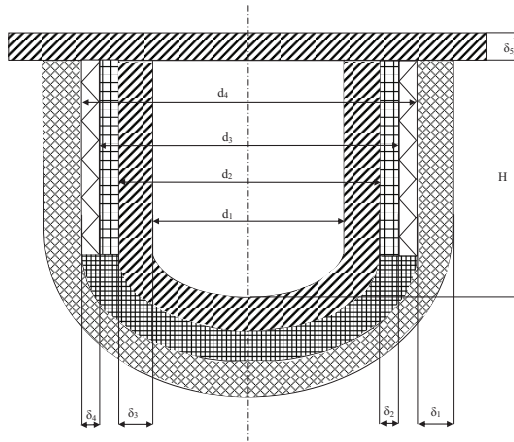


Рис. 3.2. Лабораторный реактор

Полный объем реактора составляет 350 мл, геометрические размеры представлены ниже:

- Внутренний диаметр реактора $d_1 = 0,071$ м
- Внешний диаметр реактора $d_2 = 0,091$ м
- Внешний диаметр реактора + толщина внутреннего слоя слюды $d_3 = 0,0916$ м
- Внешний диаметр реактора + толщина нихромовой нити в изоляции $d_4 = 0,1116$ м
- Высота реактора $H = 0,07$ м
- Толщина стенки реактора $\delta_3 = 0,01$ м
- Толщина стенки наружного слоя асбеста $\delta_1 = 0,01$ м
- Толщина стенки внутреннего слоя слюды $\delta_2 = 0,0003$ м
- Толщина слоя нихромовой нити $\delta_4 = 0,001$ м
- Толщина крышки реактора $\delta_5 = 0,01$ м

В общем виде лабораторная установка представляет собой реактор и блок автоматики, включающий в себя АРМ оператора установки, датчики, ПЛК и исполнительные устройства.

Лабораторная установка после загрузки необходимых реагентов и вывода на режим работает полностью в автоматическом режиме, с регистрацией параметров процесса в режиме реального времени:

1. Мощность затрачиваемая на поддержание заданной температуры процесса полимеризации.
2. Мощность затрачиваемая на поддержание заданной скорости вращения мешалки.
3. Температура реакционной смеси
4. Скорость вращения мешалки

Полученные данные позволяют выделить и проанализировать характерные особенности протекания процесса полимеризации, а именно:

1. Влияние рецептуры загрузки на протекание процесса полимеризации.
2. Влияние температуры.
3. Влияние вязкости.
4. Влияние интенсивности перемешивания и т.д.

Полученные результаты дают основания для корректировки имеющихся данных о процессе суспензионной полимеризации стирола. Также стоит заметить, что данная установка может быть использована не только для изучения процессов полимеризации, но и для других химико-технологических процессов протекающих в реакторах идеального смешения, а также изучение гидродинамики реактора, тепловых режимов работы и др.

3.4. Система автоматического управления лабораторной установкой

Система управления лабораторным реактором состоит из двух контуров. Первый контур обеспечивает стабилизацию заданной температуры реакционной смеси, являющейся одним из важных факторов, влияющих на протекание химической реакции в нужном направлении и с заданной скоростью, второй - стабилизация скорости вращения мешалки.

Первый контур включает в себя датчик – термопару (100-1),

Во второй контур входит бесконтактный индукционный датчик (700-1), счетчик импульсов (700-2) и исполнительное устройство – векторный преобразователь частоты (700-3). Функциональная схема автоматизации лабораторной установки представлена на рис. 3.3.

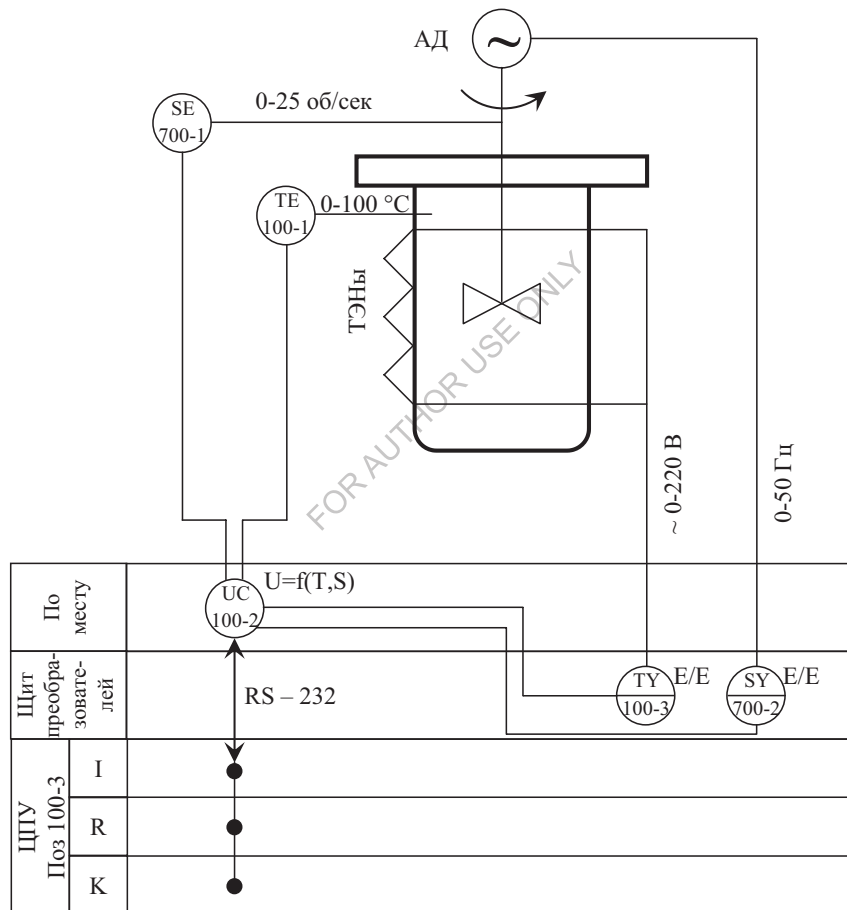


Рис. 3.3. Функциональная схема автоматизации лабораторного реактора

3.5. Методика проведения экспериментов

Для получения полистирола в качестве исходных веществ использовались:

1. Стирол, ГОСТ 10003-90, химическая формула $C_6H_5CH=CH_2$ (мономер). По внешнему виду прозрачная однородная жидкость, растворимость в воде 0,026% (по массе), $t_{кип} = 145,2^{\circ}C$, $\rho = 0,9065$ г/см³.
2. Пероксид бензоила, ГОСТ 14888-88, химическая формула $(C_6H_5COO)_2$ - инициатор полимеризации. По внешнему виду - белые кристаллы с $t_{кип} = 106 \div 108^{\circ}C$, труднорастворимые в воде.
3. Поливиниловый спирт, ГОСТ 10779-88, $-[CH(OH)-CH_2-]_n-$ стабилизатор суспензии, $t_{дест.} = 230^{\circ}C$, хорошо растворим в воде, по внешнему виду порошок белого цвета.

В работе использовались растворы: 1%-ый раствор ПВС и 10%-ый раствор щелочи (NaOH) в дистиллированной воде. Количество исходных веществ рассчитывается по формуле (3.1):

$$\nu = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (3.1)$$

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

Полистирол получается в процессе радикальной полимеризации в присутствии инициатора (пероксида бензоила) и стабилизатора суспензии (водорастворимого ПВС). На лабораторной установке проведено исследование процесса суспензионной полимеризации стирола. Он протекает около 4÷6 часов, в течение, которого температура и скорость вращения мешалки поддерживаются постоянным.

В реактор в расчетных количествах загружают чистый стирол, дистиллированную воду, стабилизатор (1% раствор поливинилового спирта в

воде) и выводят реактор на режим (заданное значение температуры процесса полимеризации и скорости вращения мешалки). После выхода режим загружается заранее приготовленный раствор инициатора в стироле.

В ходе процесса синтеза суспензионного полистирола осуществляется оперативный контроль и регистрация температуры процесса полимеризации, скорости вращения мешалки, затрат мощности на поддержание заданной температуры и скорости вращения

Обработка получаемых кривых производится с помощью стандартных пакетов прикладных программ.

3.6. Получаемые экспериментальные данные

В результате проведения экспериментов мы получали и анализировали следующие данные:

1. скорость вращения мешалки реактора, ω [об/мин] (рис. 3.4);
2. частота, подаваемая на двигатель от ЧРП, для поддержания скорости вращения мешалки, f [Гц], косвенно характеризующая изменение вязкости реакционной смеси (рис. 3.5);

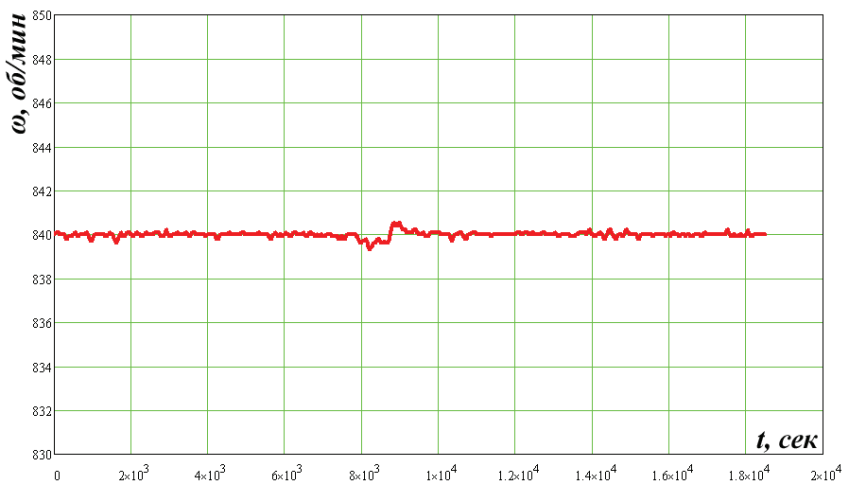


Рис. 3.4. Скорость вращения мешалки реактора

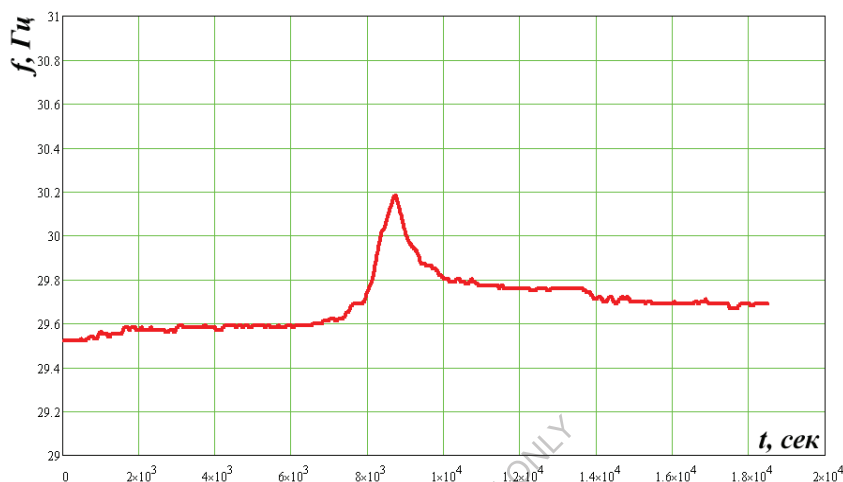


Рис. 3.5. Частота, подаваемая на двигатель от ЧРП, для поддержания скорости вращения мешалки

3.7. Результаты исследования скорости вращения мешалки на динамику процесса суспензионной полимеризации стирола

Для исследования влияния скорости вращения мешалки на динамику процесса поставлена серия из 7 опытов при следующих условиях загрузки реактора-полимеризатора: соотношение мономер/вода=1,2/0,8 (110 мл. стирола, 88 мл. вода), масса стабилизатора (1%ПВС) 17 г., масса инициатора (БПО) 1,05 г., скорость вращения мешалки изменялась в диапазоне от 480 до 1200 об/мин с шагом 120 об/мин, температура процесса полимеризации 90°C. В результате данных исследований получили графики изменения выходного сигнала с ЧРП, который косвенно характеризует изменение вязкости реакционной среды и скорости вращения мешалки. Результаты исследований представлены на рис. 3.6.–3.12.

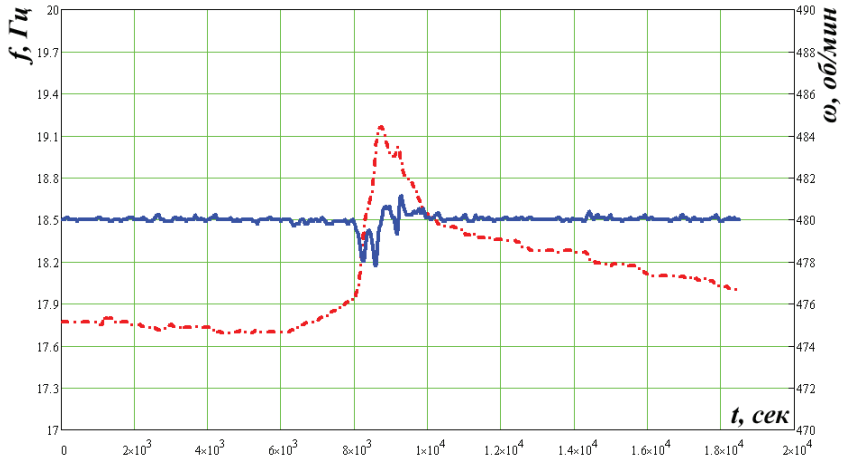


Рис. 3.6. Графики изменения скорости вращения мешалки (ω , об/мин; сплошная линия) и выходного сигнала с ЧРП (f , Гц; штрихпунктирная линия)

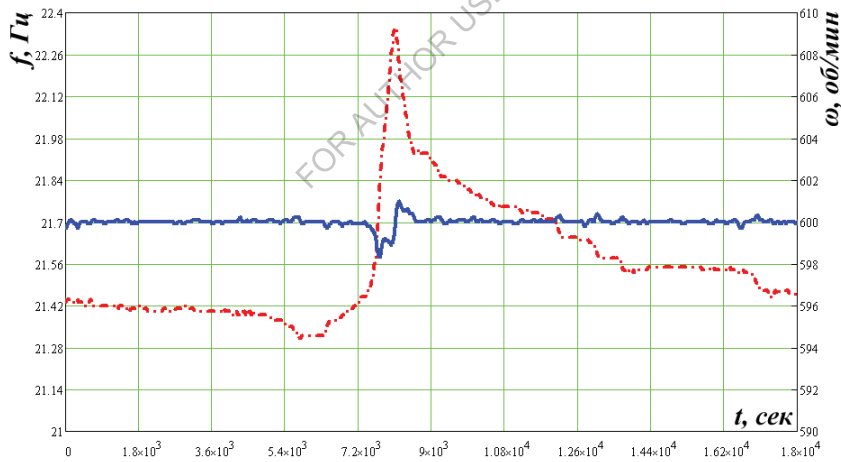


Рис. 3.7. Графики изменения скорости вращения мешалки (ω , об/мин; сплошная линия) и выходного сигнала с ЧРП (f , Гц; штрихпунктирная линия)

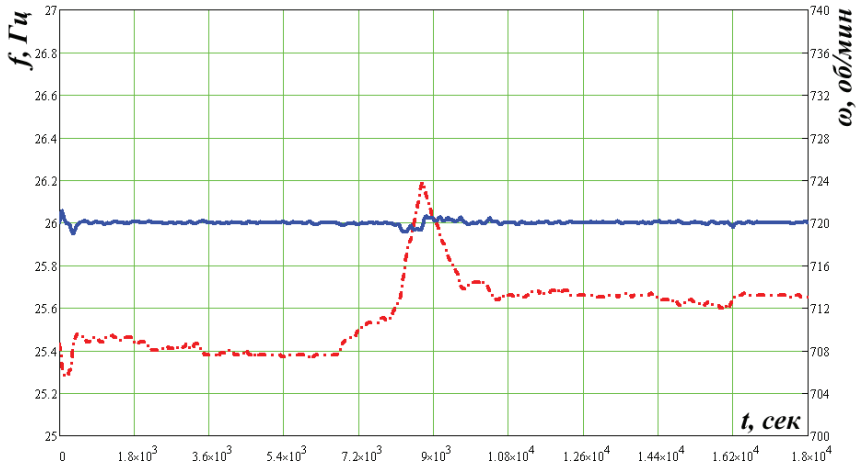


Рис. 3.8. Графики изменения скорости вращения мешалки (ω , об/мин; сплошная линия) и выходного сигнала с ЧРП (f , Гц; штрихпунктирная линия)

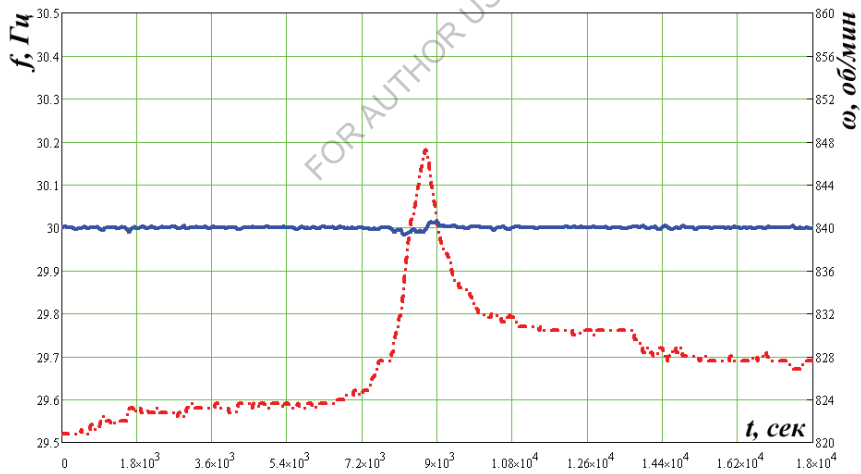


Рис. 3.9. Графики изменения скорости вращения мешалки (ω , об/мин; сплошная линия) и выходного сигнала с ЧРП (f , Гц; штрихпунктирная линия)

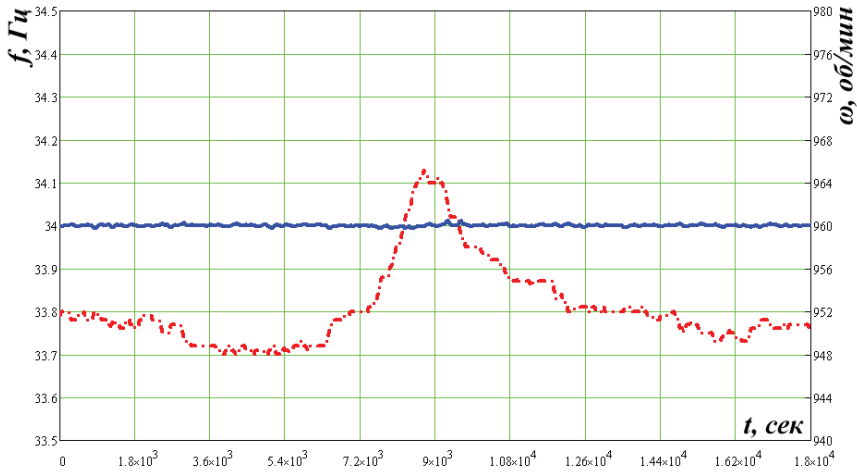


Рис. 3.10. Графики изменения скорости вращения мешалки (ω , об/мин; сплошная линия) и выходного сигнала с ЧРП (f , Гц; штрихпунктирная линия)

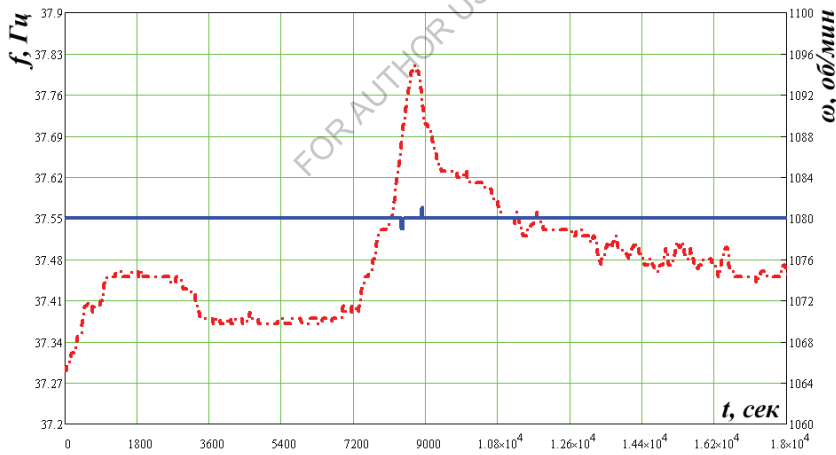


Рис. 3.11. Графики изменения скорости вращения мешалки (ω , об/мин; сплошная линия) и выходного сигнала с ЧРП (f , Гц; штрихпунктирная линия)

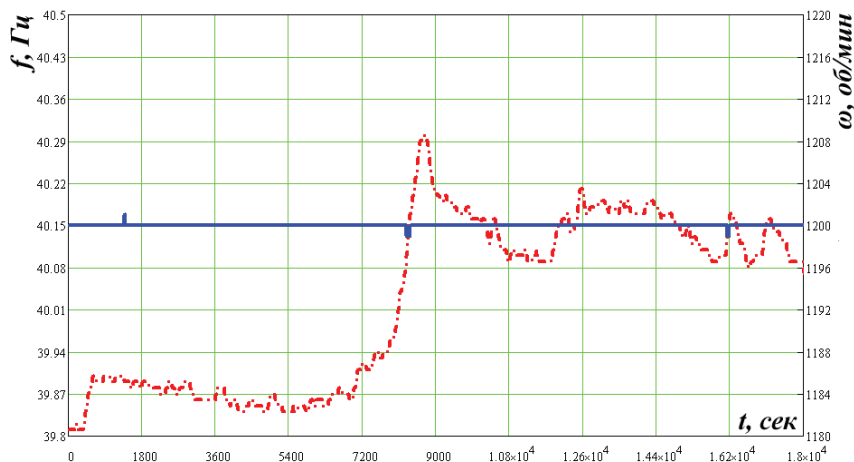


Рис. 3.12. Графики изменения скорости вращения мешалки (ω , об/мин; сплошная линия) и выходного сигнала с ЧРП (f , Гц; штрихпунктирная линия)

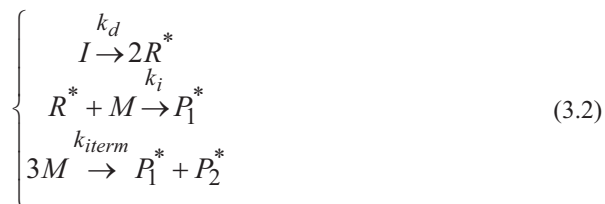
Из представленных графиков видно, что выходной сигнал с ЧРП сопровождается явно выраженным пиком, который соответствует максимальной вязкости реакционной среды, которая проявляется в момент проявления гель-эффекта. Для подтверждения данного вывода рассмотрим кинетическую модель процесса суспензионной полимеризации.

3.8. Кинетическая модель полимеризации стирола

Разработка кинетической модели процесса полимеризации стирола должна преодолеть некоторые трудности, наиболее важные из которых большое число молекулярных классов, большое число нелинейных уравнений, структурные изменения системы при увеличении вязкости.

Модуль кинетики включает в себя кинетическую схему процесса радикальной полимеризации стирола, которую можно разбить на несколько основных элементарных стадий.

1. Инициирование, т. е. процесс образования активных центров, на которых вырастает макромолекула. Она описывается кинетической схемой (3.2):



где I – инициатор; R^* – первичный радикал; M – мономер; P_1^* , P_2^* – макрорадикал с первым и вторым мономерным остатком соответственно; k_d , k_i , k_{term} – константы скоростей разложения инициатора, начала полимеризации и термической инициации соответственно.

Так как лимитирующей является стадия распада инициатора, то в дальнейшем константа начала полимеризации k_i учитывается не будет.

2. Стадия роста цепи. В ходе этой стадии молекулы мономера последовательно присоединяются к активным центрам, превращаясь в связанные друг с другом мономерные звенья полимера. Уравнение роста цепи (3.3) имеет вид:



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

3. Передачи цепи на полимер заключается в переносе активного центра макрорадикала на другую молекулу полимера, присутствующую в реакционной среде (3.4). При этом макромолекула теряет возможность дальнейшего роста.



где P_n^* – макрорадикал с n мономерными остатками; M – мономер; D_n – «мертвый» полимер с n мономерными остатками; P_1^* – макрорадикал с первым мономерным остатком; k_{tm} – константа скорости обрыва цепи.

4. Обрыв цепи, при котором растущий активный реакционный центр макромолекулы может утратить свою активность. Образующийся при этом продукт, не способный самопроизвольно продолжать свой рост, называют «мертвым» полимером. Уравнение обрыва цепи (3.5) имеет вид:



где P_n^* – макрорадикал с n мономерными остатками; P_m^* – макрорадикал с m мономерными остатками; D_{n+m} – «мертвый» полимер с $n+m$ мономерными остатками; k_{tc} – константа скорости рекомбинации.

Данная кинетическая схема представлена дифференциальными уравнениями (3.6-3.8), которые описывают конверсию инициатора перекись бензоила (БПО) (I), степени конверсии мономера (x) и нулевой момент живой полимерной цепи (λ_0):

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I - I\varepsilon \frac{1-x}{1+\varepsilon x} \left[3k_{i\text{term}} M_0^2 \left(\frac{1-x}{1+\varepsilon x} \right)^2 + k_p \lambda_0 + k_{tm} \lambda_0 \right] \quad (3.6)$$

$$\frac{dx}{dt} = \left[3k_{i\text{term}} M_0^2 \left(\frac{1-x}{1+\varepsilon x} \right)^2 + k_p \lambda_0 + k_{tm} \lambda_0 \right] (1-x) \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_0}{dt} = & 2fk_d I + 2k_{i\text{term}} M_0^3 \left(\frac{1-x}{1+\varepsilon x} \right)^3 - k_{tc} \lambda_0^2 - \\ & - \lambda_0 \varepsilon \frac{1-x}{1+\varepsilon x} \left[3k_{i\text{term}} M_0^2 \left(\frac{1-x}{1+\varepsilon x} \right)^2 + k_p \lambda_0 + k_{tm} \lambda_0 \right] \end{aligned} \quad (3.8)$$

где $k_d = 1.2 \times 10^{13} \exp \left[\frac{-1.2 \times 10^5}{RT} \right]$ - константа скорости инициирования,

сек⁻¹, ε - коэффициент изменения объема в ходе реакции,

$k_{term} = 219 \exp \left[\frac{-1.56 \times 10^5}{RT} \right]$ - константы скорости термической

инициации, м⁶/((моль²×сек); $\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p0}} + \theta_p \frac{\lambda_0}{\exp \left[\frac{2,303(1-x)}{A+B(1-x)} \right]}$ - константа

скорости роста цепи, м³/((моль×сек), где $k_{p0}^0 = 1.051 \times 10^4$,

$\theta_p = \theta_p^0 \exp \left[\frac{E_{\theta p}}{RT} \right]$, $\theta_p^0 = 7.4053 \times 10^{-3}$, $E_{\theta p} = 4.634 \times 10^4$,

$A = 0.091678 - 1.142 \times 10^{-5} (T - T_{gp})^2$, $T_{gp} = 373.16$ - температура

стеклования, $B = 0.2$; $k_{tm} = k_{tm0} \frac{k_p}{k_{p0}}$ - константа скорости обрыва цепи,

м³/((моль×сек), где $k_{tm0} = k_{tm0}^0 \exp \left[\frac{-E_{tm}}{RT} \right]$, $k_{tm0}^0 = 2.31 \times 10^3$,

$E_{tm} = 5.275 \times 10^4$; $\frac{1}{k_{tc}} = \frac{1}{k_{tc0}} + \theta_{tc} \frac{\lambda_0}{\exp \left[\frac{2,303(1-x)}{A+B(1-x)} \right]}$ - константа

скорости рекомбинации, м³/((моль×сек), где $k_{tc0}^0 = 1.26 \times 10^6$,

$\theta_{tc} = \frac{\theta_{tc}^0}{I_0} \exp \left[\frac{E_{\theta_{tc}}}{RT} \right]$, $\theta_{tc}^0 = 0.53598 \times 10^{-8}$, $E_{\theta_{tc}} = 9.5722 \times 10^4$; f -

эффективность инициатора равная 0,6;

С помощью кинетической модели (3.6-3.8) при исходной рецептуре загрузки реактора описанной в параграфе 3.5 получена кривая изменения степени конверсий полимера от времени (рис.3.13).

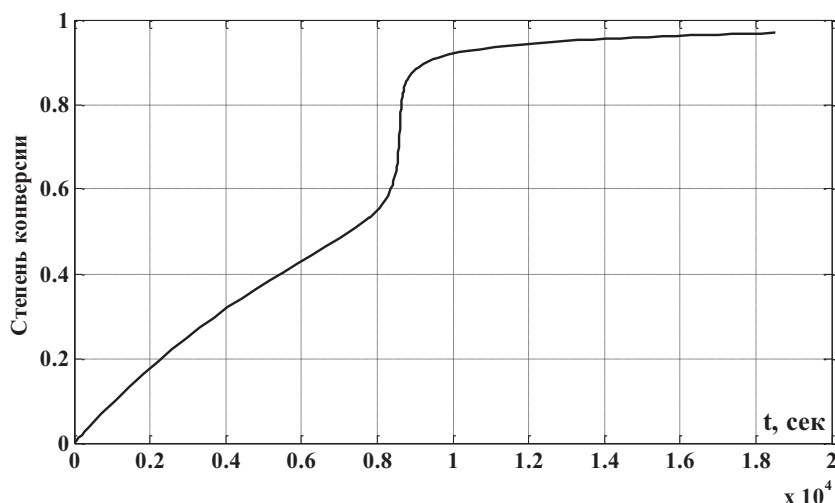


Рис. 3.13. Зависимости степени конверсии мономера x от времени t

Из рис. 3.13 видно, что процесс синтеза суспензионного полистирола сопровождается явно выраженным гель-эффектом, который проявляется при степени конверсии от 0.6 до 0.8, что соответствует липкой стадии процесса полимеризации, которая характеризуется максимальным значением вязкости реакционной смеси.

3.9. Проверка правильности выбора кинетической модели синтеза полистирола

Для получения информации об адекватности кинетической модели процессу суспензионной полимеризации стирола сопоставим кривую степени конверсии мономера с кривой изменения частоты подаваемой с ЧРП на двигатель мешалки для поддержания заданной скорости ее вращения, которая косвенно характеризует изменение вязкости реакционной смеси.

На основании полученных экспериментальных данных рассчитаем среднее значение частоты необходимой для поддержания заданной скорости

вращения мешалки, получим (3.9)

$$f_{SR_i} = \frac{f_{480_i} + f_{600_i} + f_{720_i} + f_{840_i} + f_{960_i} + f_{1080_i} + f_{1200_i}}{7} \quad (3.9)$$

где f_{SR_i} – среднее значение частоты, f_{480_i} , f_{600_i} , f_{720_i} , f_{840_i} , f_{960_i} , f_{1080_i} , f_{1200_i} – значение частоты необходимой для поддержания скорости вращения мешалки $\omega=480, 600, 720, 840, 960, 1080, 1200$ об/мин соответственно.

В результате получили среднее значение частоты подаваемой на электродвигатель мешалки реактора рис. 3.14

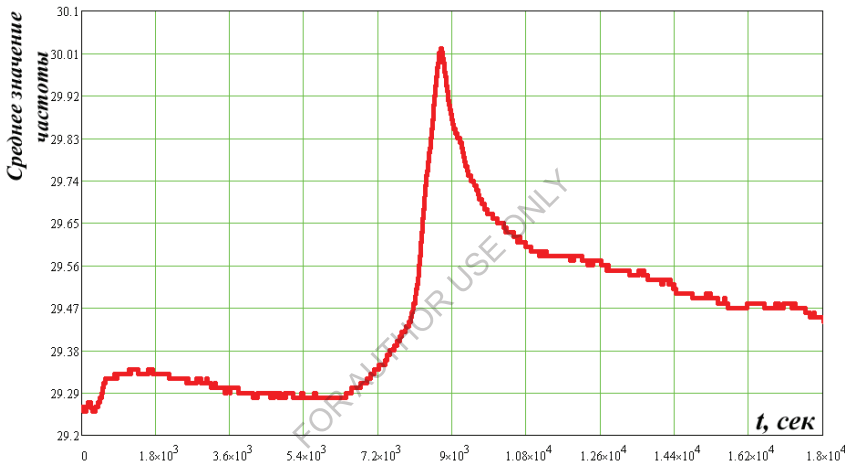


Рис. 3.14. График изменения среднего значения частоты подаваемой на электродвигатель мешалки реактора

Так как степень конверсии мономера изменяется в диапазоне от 0 до 1 произведем нормировку среднего значения частоты в диапазон от 0 до 1. Для этого определим максимальное $f_{SR\max}=30.017$ и минимальное значение $f_{SR\min}=29.429$ частоты. Нормировку частоты будем производить используя уравнение прямой линии $y=kx+b$, для этого максимальному значению присвоим значение $f_{SR}^N \max = 1$, а минимальному значению $f_{SR}^N \min = 0$, и произведем расчет коэффициентов уравнения прямой формулам (3.10, 3.11)

$$K = \frac{f_{SR}^N \max - f_{SR}^N \min}{f_{SR} \max - f_{SR} \min} = 1.301 \quad (3.10)$$

$$B = \frac{f_{SR}^N \min (f_{SR} \max - f_{SR} \min) - f_{SR} \min (f_{SR}^N \max - f_{SR}^N \min)}{(f_{SR} \max - f_{SR} \min)} = -38.056 \quad (3.11)$$

По полученным коэффициентам К и В произведем перерасчет среднего значения частоты в диапазон от 0 до 1 по уравнению (3.12)

$$f_{SRi}^N = K \times f_{SRi} + B \quad (3.12)$$

В результате получим следующий вид изменения нормированной частоты рис 3.15.

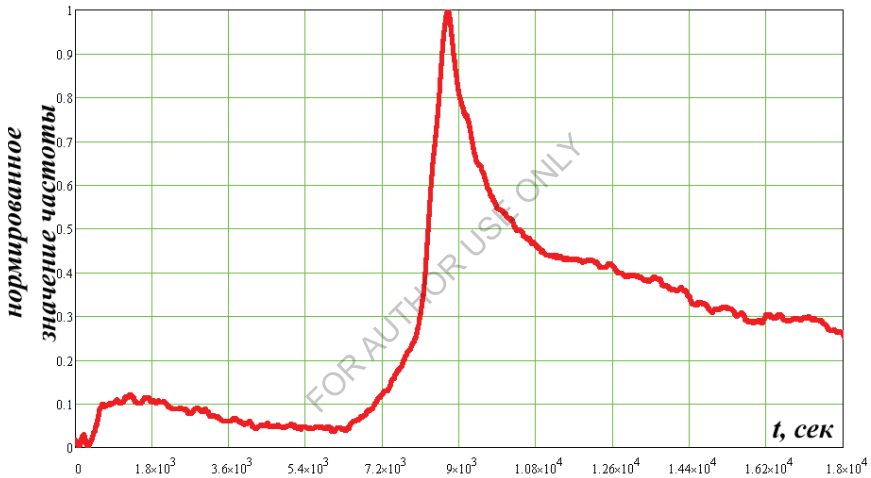


Рис. 3.15. График изменения нормированного значения частоты

Сопоставляя графики изменения степени конверсии мономера с изменением нормированной частоты получим рис 3.16.

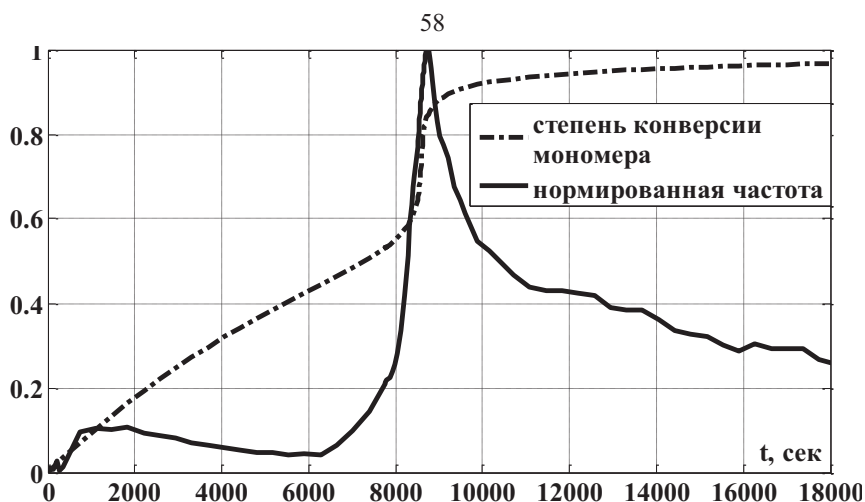


Рис. 3.16. Графики изменения степени конверсии мономера и нормированного значения частоты

Из рис. 3.16. видно, что выбранная кинетическая модель процесса суспензионной полимеризации стирола может быть использована для косвенной оценки изменения вязкости реакционной смеси, так как пики на графиках совпадают.

3.10. Выводы по главе 3

Обосновано использование лабораторной установки по синтезу суспензионного полистирола. Описана методика проведения экспериментов и экспериментальные данные которые мы получаем в течении процесса полимеризации.

Проведена серия опытов, которые позволяют нам провести косвенную оценку вязкости реакционной смеси.

С целью учета рецептуры загрузки реактора-полимеризатора была выбрана кинетическая схема процесса полимеризации, на основании которой получено ее математическое описание.

Модель кинетики процесса была сопоставлена с экспериментальными данными полученными на лабораторной установки и показала хорошую согласованность с этими данными.

На основании модели кинетики и экспериментальных данных нам необходимо построить нечеткую модель оценки изменения вязкости реакционной смеси в течении процесса полимеризации.

FOR AUTHOR USE ONLY

4. ПОСТРОЕНИЕ НЕЧЕТКОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ИЗМЕНЕНИЯ ВЯЗКОСТИ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ

4.1. Обоснование выбора нечеткой математической модели

Трудности оперативного определения вязкости реакционной смеси в процессе синтеза суспензионного полистирола, не позволяет нам построить математическую модель в традиционном виде.

Эту обуславливается рядом причин, во первых у нас нет возможности измерить в каком диапазоне меняется вязкость мы можем только косвенно по сигналу с выхода ЧРП оценить ее изменение, и во вторых отсутствуют надежные данные по изменению вязкости в научной литературе.

В связи с этим мы разработали нечеткую математическую модель, по которой можно косвенно определить изменение вязкости реакционной смеси в реакторе–полимеризаторе.

Даная модель строилась в два этапа, с начало мы на основании экспериментальных данных получили зависимость изменения вязкости от степени конверсии полимера. На основании этой зависимости мы разработали базу знаний нечеткой модели, которая включает в себя 12 продукционных правил и для нее применили алгоритм логического вывода Мамдани.

На втором этапе воспользовавшись нечетким логический выводом по алгоритму Сугено, составив для него базу знаний из 7 продукционных правил, мы включили в модель скорость вращения мешалки.

4.2. Построение нечеткой математической модели на основе алгоритм логического вывода Мамдани

Для формирования базы продукционных правил построим график зависимости нормированного значения частоты (НЗЧ) подаваемой с ЧРП от степени конверсии мономера (СТМ), рис 4.1.

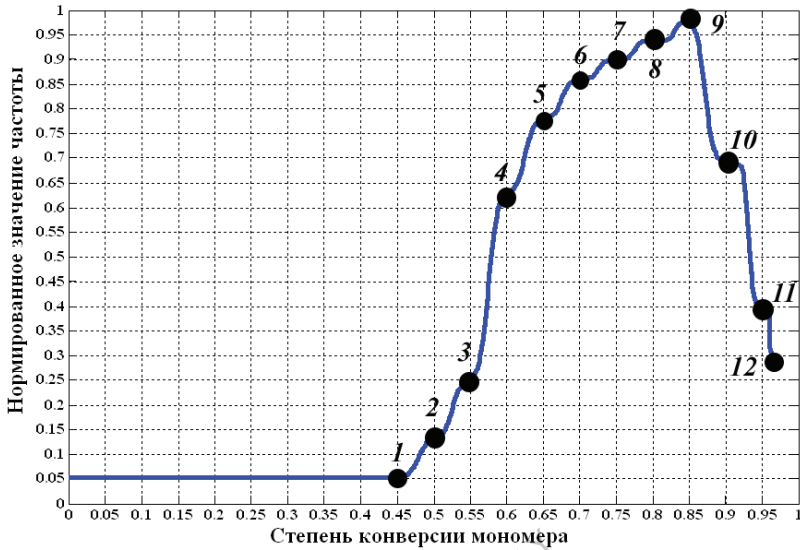


Рис. 4.1. График изменения нормированной частоты от степени конверсии мономера

На рис. 4.1. выделено 12 точек которые характеризуют резкое изменение нормированного значения частоты, на основании этих точек сформируем лингвистические правила базы знаний нечеткой математической модели.

Правила формируются по типу: ЕСЛИ ... И ..., ТО...,

1. *if CKM1 then H3Ч1*
2. *if CKM2 then H3Ч2*
3. *if CKM3 then H3Ч3*
4. *if CKM4 then H3Ч4*
5. *if CKM5 then H3Ч5*
6. *if CKM6 then H3Ч6*
7. *if CKM7 then H3Ч7*
8. *if CKM8 then H3Ч8*
9. *if CKM9 then H3Ч9*
10. *if CKM10 then H3Ч10*
11. *if CKM11 then H3Ч11*
12. *if CKM12 then H3Ч12*

Внутренняя структура нечеткой математической модели представлена

рис 4.2

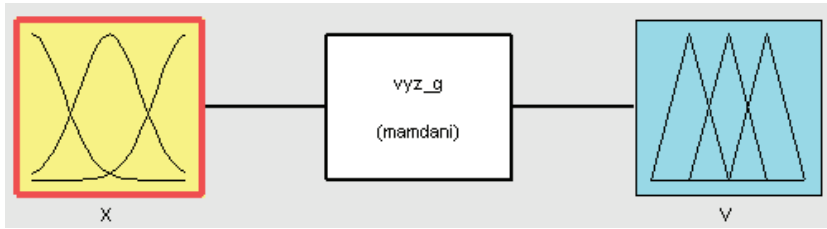


Рис. 4.2. Внутренняя структура модели

При описании термов входной и выходной переменных использовали гауссовы функции принадлежности, расположенные нелинейно во всем диапазоне изменения входного и выходного сигнала в количестве 12 термов, а метод дефазификации centroid.

Распределение функций принадлежности входной и выходной переменной представлено на рисунках 4.3, 4.4

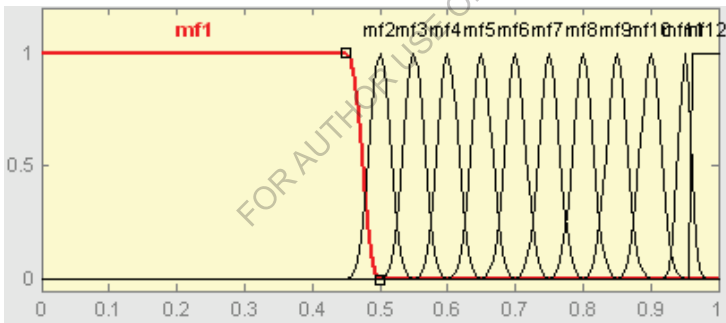


Рис. 4.3. Функции принадлежности лингвистической переменной СКМ

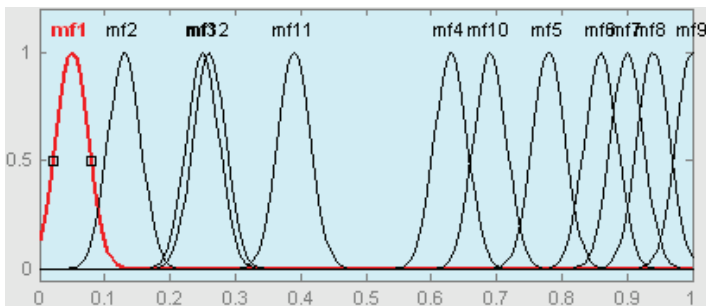


Рис. 4.4. Функции принадлежности лингвистической переменной НЗЧ

Поверхность «вход – выход» нечеткой математической модели представлена на рис 4.5

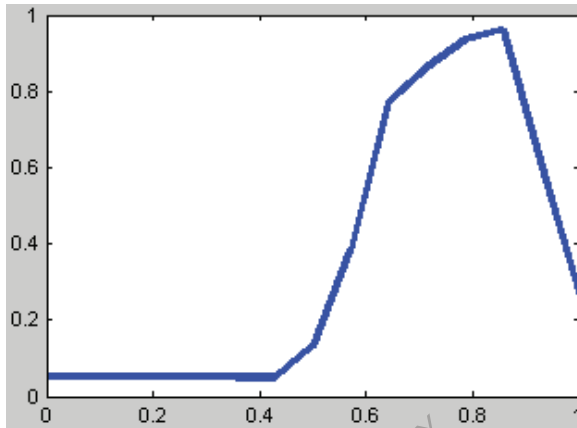


Рис. 4.5. Поверхность «вход – выход»

База лингвистических правил работы нечеткой математической модели представлена на рис. 4.6.

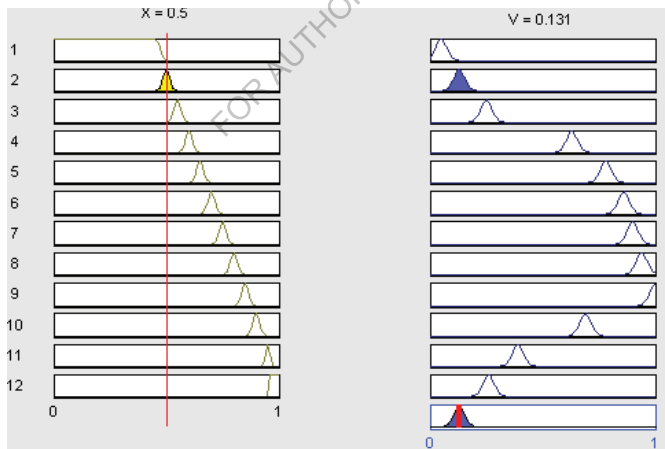


Рис. 4.6. База правил

Результаты работы полученной нечеткой математической модели представлены на рис. 4.7., а относительная ошибка моделирования на рис. 4.8.

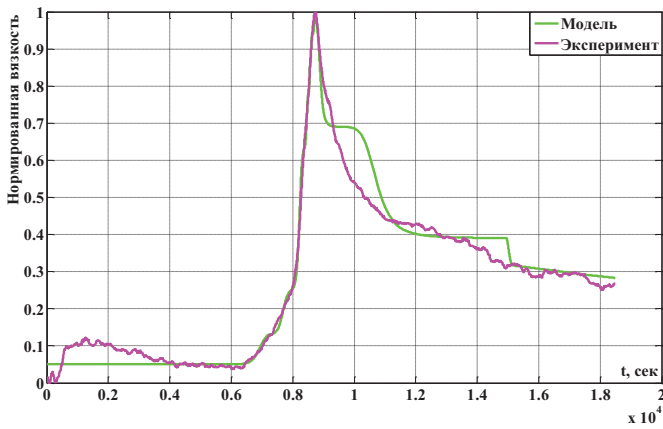


Рис.4.7. Результаты моделирования

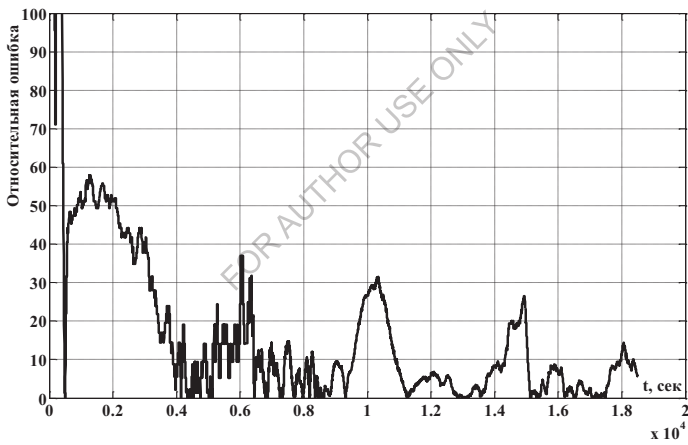


Рис. 4.8. Относительная ошибка моделирования

Из приведенных рисунков 4.7 и 4.8 видно математическая модель адекватно описывает изменение нормированной вязкости в зависимости от степени конверсии мономера.

4.3. Построение нечеткой математической модели на основе алгоритм логического вывода Сугено

Для учета скорости вращения мешалки, дополним разработанную

нечеткую модель на основании алгоритма логического вывода Мамдани алгоритмом Сугено, внутренняя структура такой модели будет иметь вид рис 4.9.

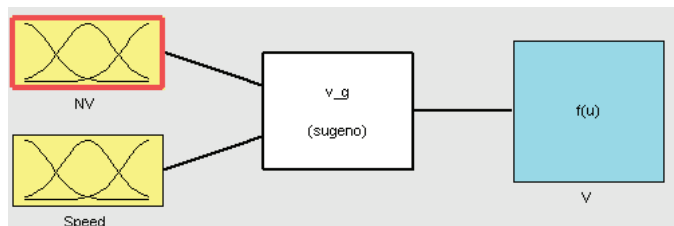


Рис. 4.9. Внутренняя структура нечеткой модели

На вход NV подается значение нормированной частоты, рассчитанной с помощью нечеткой модели построенной на основании алгоритма Мамдани, а на входы Speed задается скорость вращения мешалки.

База продукционных правил включает в себя семь термов:

1. *if* (H3Ч=1) *and* (Speed=480) *then* ($\Psi=1.47 \times \text{H3Ч} + 17.96$)
2. *if* (H3Ч=1) *and* (Speed=600) *then* ($\Psi=1.21 \times \text{H3Ч} + 21.14$)
3. *if* (H3Ч=1) *and* (Speed=720) *then* ($\Psi=0.91 \times \text{H3Ч} + 25.28$)
4. *if* (H3Ч=1) *and* (Speed=840) *then* ($\Psi=0.66 \times \text{H3Ч} + 29.52$)
5. *if* (H3Ч=1) *and* (Speed=960) *then* ($\Psi=0.43 \times \text{H3Ч} + 33.7$)
6. *if* (H3Ч=1) *and* (Speed=1080) *then* ($\Psi=0.52 \times \text{H3Ч} + 37.29$)
7. *if* (H3Ч=1) *and* (Speed=1200) *then* ($\Psi=0.49 \times \text{H3Ч} + 38.81$)

Распределение функций принадлежности входных и выходной переменной представлено на рисунках 4.10 - 4.12

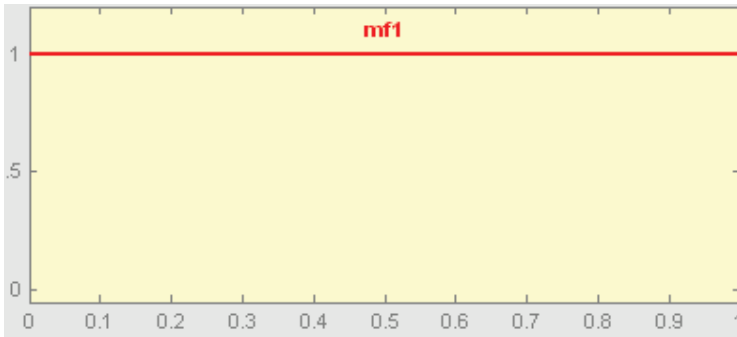


Рис. 4.10. Функция принадлежности лингвистической переменной НЗЧ

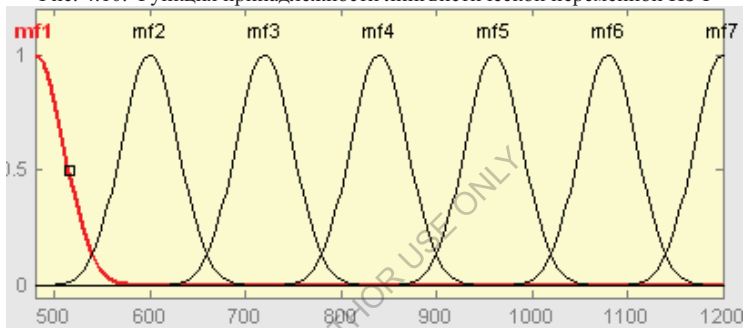


Рис. 4.11. Функции принадлежности лингвистической переменной Speed

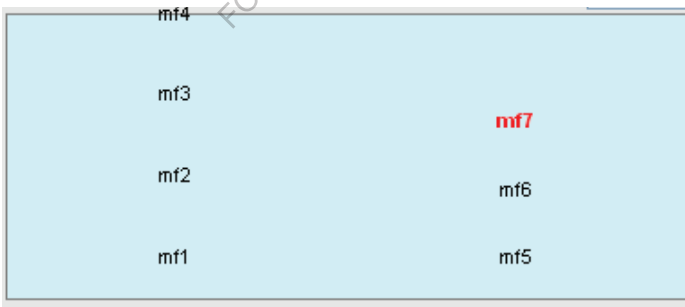


Рис. 4.12. Функции принадлежности лингвистической переменной Ч

База лингвистических правил работы нечеткой математической модели представлена на рис. 4.13.

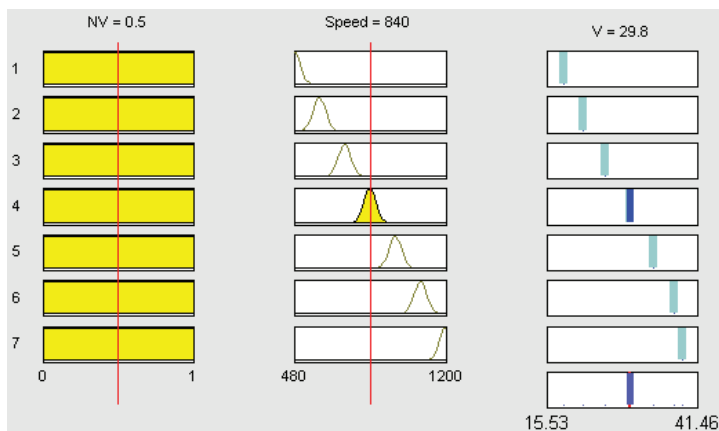


Рис. 4.13. База правил

Поверхность «входы – выход» нечеткой математической модели представлена на рис 4.14

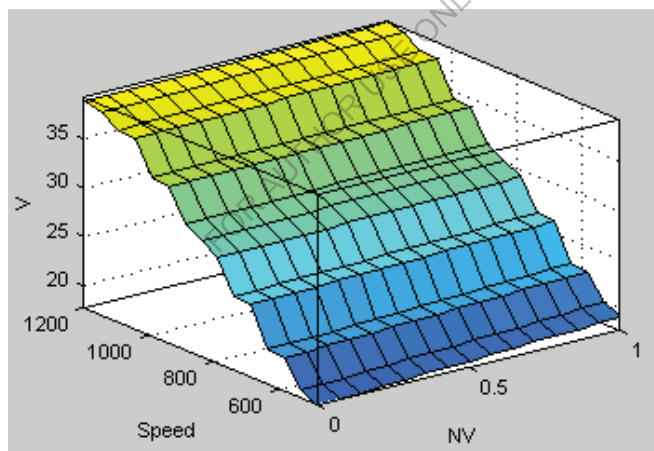


Рис. 4.14. Поверхность «входы – выход»

4.4. Проверка адекватности нечеткой математической модели

В результате мы получили нечеткую математическую модель, состоящую из двух алгоритмов нечеткого логического вывода, которая позволяет косвенно определять вязкость реакционной смеси в зависимости от степени конверсии полимера, а значит и от рецептуры загрузки реактора–

полимеризатора и от заданной скорости вращения мешалки.

Результаты моделирования для скорости вращения мешалки 480, 840 и 1200 об/ми 4.14-4.16.

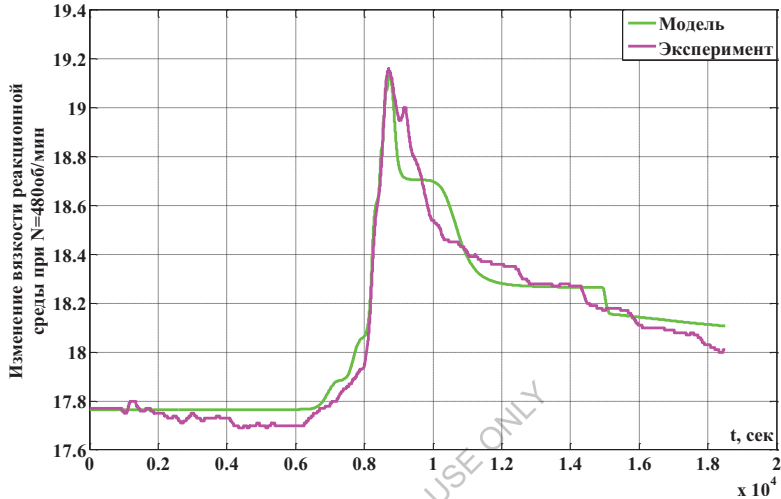


Рис. 4.14. Результаты моделирования при скорости вращения мешалки 480

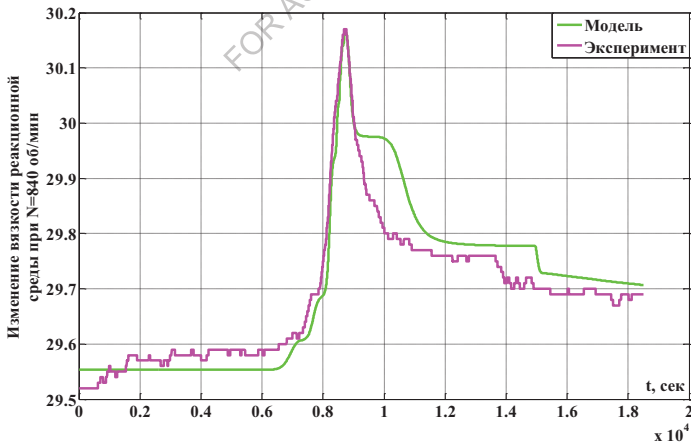


Рис. 4.15. Результаты моделирования при скорости вращения мешалки 840

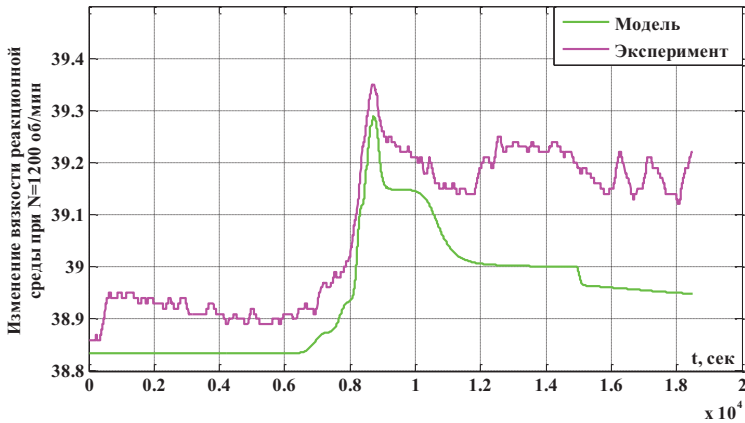


Рис. 4.16. Результаты моделирования при скорости вращения мешалки 1200

Адекватность математической модели проверяли по полученным экспериментальным данным, средняя относительная ошибка составляла в зависимости от скорости вращения мешалки от 3 до 15%, таким образом, полученная модель может быть использована для целей управления процессом суспензионной полимеризации стирола.

4.4. Выводы по главе 4

Получена нечеткая математическая модель, которая позволяет по заданной скорости вращения мешалки и рецептуре загрузки производить косвенную оценку изменения вязкости реакционной смеси.

На основании данной модели можно разработать систему управления скоростью вращения мешалки для целей предотвращения полной агломерации полимера во всем объеме реактора - полимеризатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кинетика полимеризационных процессов / А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, Н.С. Ениколопан. –М.: Химия, 1978. –320 с.
2. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы полимеризации // В.В. Кафаров, Н.И. Дорохов, Л.В. Дранишников – М.: Наука, 1991. – 350 с.
3. Vivaldo-Lima, E., Wood, P. E., Hamielec, A. E. and Penlidis, A., An Updated Review on Suspension Polymerization// Industrial & Engineering Chemistry Research, V. 36, P. 939.- 1997
4. Тареп, А.А. Физико-химия полимеров. 4-е изд. –М.:Научный мир, 2007. – 574 с.
5. J.C. Santos, C.N. Lopes, M.M. Reis, R. Giudici, C. Sayer, R.A.F. Machado, P.H.H. Araújo / Comparison of techniques for the determination of conversion during suspension polymerization reactions / Braz. J. Chem. Eng. vol.25 no.2 P. 2008.
6. Curteanu S. / Modeling and Simulation of Free Radical Polymerization of Styrene under Semibatch Reactor Conditions / CEJChem. 2003.- #1.- P. 69-90
7. Байзенбергер Дж.А., Себастиан Д.Х. Инженерные проблемы синтеза полимеров. Пер. с англ. –М.: Химия, 1988. – 688 с.
8. Tefera N., Weikert G., Westerterp K.R. Modeling of Free Radical Polymerization up to High Conversion. II. Development of a Mathematical Model. J. Appl. Polym. Sci., 1997.V.63, P.1663-1680.
9. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. –М.: Наука, 1965. – 340 с.
10. Konno Mikio, Arai Kunio, Saito Shozaburo// J. Chem. Eng. Japan. 1982. V. 15. P. 131.
11. Киреев В.В., Шаршакова Ю.В., Клочков А.Н., Савельянов В.П. Динамика формирования распределения частиц по размерам в

- суспензионной полимеризации стирола// Высокомолек. соед. Сер. В. – 2006. –Т. 48. № 5. –С.874-877
12. Савельянов В.П., Неустроева Т.В. Порог коагуляции как динамическая характеристика суспензионной полимеризации// Пластические массы. –2008. –№8. –С. 38–40
 13. Вент Д.П., Сафин М.А., Лопатин А.Г., Савельянов В.П. О роли физических состояний полимера в процессе суспензионной полимеризации стирола// Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-24. Сб. трудов XXIV междунар. науч. конф. В 10 т. Том 7. Секц. 11/ под общей ред. В.С. Балакирева.- Пенза: Пенз. Гос. Технолог. Ак-мия. –2011. –С. 74–76
 14. Вент Д.П., Сафин М.А., Лопатин А.Г., Савельянов В.П. Пилотная установка для изучения сложных реакционных систем // Вестник Международной академии системных исследований. Информатика. Экология, Экономика. Т. 13. Ч. I. –М.: МАСИ, 2011. –С. 114–115.
 15. Machado R.A. F., Pinto J.C., Araújo P.H.N, Bolzan A. Mathematical modeling of polystyrene particle size distribution produced by suspension polymerization// Braz. J. Chem. Eng. V.17, No 4-7, P.
 16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: уч. пособие. Т. VI. Гидродинамика. 3-е изд. перераб. –М.:Наука, 1986. –736 с.
 17. Верещагина Т.Н. Динамические свойства гетерогенных сред и колебательно-волновые процессы в теплообменных аппаратах.- Автореф. дисс. ... докт. техн. наук 01.04.14/ ГНЦ РФ-ФЭП.- Обнинск, 2007. –42 с.
 18. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. – Л.:Химия, 1986. –240 с.
 19. Савельянов В.П. Общая химическая технология полимеров.- уч. пособие для вузов. –М.:ИКЦ «Академкнига», 2007. –336 с.
 20. Брыков Б.А., Лопатин А.Г., Ивашков Д.Н., Киреев П.А. Гель-эффект. Причины возникновения и способы устранения // Труды НИ РХТУ

- им.Д.И. Менделеева. Серия: Кибернетика, Автоматизация, Математика, Информатизация / РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт. Новомосковск, 2016. С. 106-109
21. Ивашков Д.Н., Лопатин А.Г., Вент Д.П. Диссипация энергии в процессе суспензионной полимеризации стирола // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXX, № 4 (173). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 62-64 с.
22. Ивашков Д.Н., Лопатин А.Г. Разработка нечеткой математической модели изменения вязкости реакционной смеси // XIX научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов, студентов. Тезисы докладов. Часть 3 / ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал). Новомосковск, 2017. – 96 с.
23. Ивашков Д.Н., Лопатин А.Г. Исследование влияния скорости вращения мешалки на изменение вязкости реакционной смеси // XIX научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов, студентов. Тезисы докладов. Часть 3 / ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал). Новомосковск, 2017. – 97 с.
24. Усков А. А., Киселев Е. В. Теория нечетких супервизорных систем управления. Смоленск: Смоленский филиал АНО ВПО ЦС РФ "Российский университет кооперации", 2013. – 161 с.
25. Усков А.А., Круглов В.В. Интеллектуальные системы управления на основе методов нечеткой логики. Смоленск: Смоленская городская типография, 2003. – 177 с.
26. ГОСТ 14888-78. Бензоила перекись техническая. Технические условия. 15.08.1978 Госстандарт СССР
27. ГОСТ 10779-78. Спирт поливиниловый. Технические условия. 15.08.1978 Госстандарт СССР
28. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. –М.: Химия, 1985.–448 с.

29. Кафаров В. В., Глебов М. Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. –М.: Высшая школа, 1991. –400 с.
30. Процессы и аппараты химической технологии / Ю.А.Комисаров, Л.С.Гордеев, Д.П.Вент. –М.:Химия, 2011. –1230 с.
31. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов Учеб. пособие для вузов. – М.:ИКЦ «Академкнига», 2006. –416 с.
32. Системный анализ процессов химической технологии. Применение метода нечетких множеств / В.В. Кафаров, И.Н. Дорохов, Е.П. Макаров. –М.: Наука, 1986. –232 с.
33. Нечеткие множества в моделях управления и искусственного интеллекта / Под ред. Д.П. Поспелова. –М.:Наука, 1986. –156 с.
34. Дьяконов В., Круглов В. Математические пакеты расширения MATLAB: Специальный справочник. –Сбп.: Питер, 2001. –345 с.
35. Усков А. А., Кузьмин А. В. Интеллектуальные технологии управления. Искусственные нейронные сети и нечеткая логика. – М.:Горячая Линия – Телеком, 2004. –143 с.
36. Андриевская Н.В., Резников А.С., Черанев А.А. Особенности применения нейро-нечетких моделей для задач синтеза систем автоматического управления, фундаментальные исследования № 11, 2014, Технические науки с. 1445-1449
37. Кудинов Ю.И., Дорохов И.Н., Пашенко Ф.Ф. Нечеткие регуляторы и системы управления. Control science № 3, 2014, 14 с.
38. Fuzzy Control. Theory and Practice. Physika-Verlag. A Springer-Verlag Company. 2000.
39. Байченко А.А. Байченко Л.А., Арет В.А. Применение нечеткой логики в управлении предприятием пищевой промышленности // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Экономика и экологический менеджмент» № 3, 2014 с. 35-69

40. Панкевич О.Д., Штовба С.Д. Диагностирование трещин строительных конструкций с помощью нечетких баз знаний. –Винница. УНІВЕРСУМ-Вінниця. 2005. –108 с.
41. Леоненков А. Нечеткое моделирование в среде MATLAB и fuzzyTECH. –СПб: БХВ-Петербург, 2003. –736 с.
42. Нейронные сети, генетические алгоритмы и нечеткие системы. / Д.Рутковская, М.Пилиньский, Л.Рутковский –М.:Горячая линия – Телеком. 2004. –452 с.
43. Алгоритмы и системы нечеткого вывода при решении задач диагностики городских инженерных коммуникаций в среде MATLAB / Л.А.Демидова, В.В.Кираковский, А.Н.Пылькин. –М.:Радио и связь, Горячая линия - Телеком, 2005. – 365 с.
44. Алтунин А.Е., Семухин М.В. Модели и алгоритмы принятия решений в нечетких условиях. –Тюмень: Изд-во Тюменского государственного университета, 2000. –352 с.
45. Берштейн Л.С., Боженюк А.В. Нечеткие модели принятия решений: дедукция, индукция, аналогия. –Таганрог: Изд-во ТРТУ, 2001. –110 с.
46. Бочарников В.П. Fuzzy-Технология: математические основы практика моделирования в экономике. – СПб, 2001. –328 с.
47. Нечеткая логика и искусственные нейронные сети / В.В.Круглов, М.И.Дли, Р.Ю.Голунов. –М.:Физматлит, 2001. - 224 с.
48. Уткин Л.В., Шубинский И.Б. Нетрадиционные методы оценки надежности информационных систем. –СПб.: Любавич, 2000.– 173с.

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**More
Books!**



yes
I want morebooks!

Buy your books fast and straightforward online - at one of world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at
www.morebooks.shop

Покупайте Ваши книги быстро и без посредников он-лайн – в одном из самых быстрорастущих книжных он-лайн магазинов! окружающей среде благодаря технологии Печати-на-Заказ.

Покупайте Ваши книги на
www.morebooks.shop

KS OmniScriptum Publishing
Brivibas gatve 197
LV-1039 Riga, Latvia
Telefax: +371 686 204 55

info@omniscryptum.com
www.omniscryptum.com

OMNIScriptum



FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY