

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXX**

**№ 4**

Москва  
2016

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35  
У78

Рецензент:  
Российский химико-технологический университет  
имени Д. И. Менделеева

**Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXX,  
У78 № 4 (173). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 134 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на XI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2016», XXIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35

ISSN 1506-2017

© Российский химико-технологический  
университет им. Д. И. Менделеева, 2016

# Содержание

## *Информационные технологии, кибернетика и математика*

М. М. Петров, А. А. Досаев, А. С. Скичко

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИНВАРИАНТНЫХ СООТНОШЕНИЙ В МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО ДЕХЛОРИРОВАНИЯ ТРИХЛОРЭТИЛЕНА** 8

В. П. Фокин, С. П. Дударов

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АРХИТЕКТУР ЛОГИЧЕСКИХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ ДЛЯ КЛАССИФИКАЦИИ БИНАРНЫХ ВЕКТОРОВ** 11

А. Э. Варданян, Д. М. Гусев, С. П. Дударов

**РАЗРАБОТКА, ИССЛЕДОВАНИЕ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДИПЛОИДНЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ АЛГОРИТМОВ ВЕЩЕСТВЕННОГО КОДИРОВАНИЯ** 13

А. А. Глуханова, А. Ю. Захарова, Е. В. Мищенко, Т. В. Савицкая

**РАЗРАБОТКА И РЕАЛИЗАЦИЯ ИНФОРМАЦИОННО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ РЕСУРСОВ ПО РАСЧЕТУ НАДЕЖНОСТИ ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ В СРЕДЕ MOODLE** 15

А. А. Казаков, Т. И. Степанова, В. Е. Трохин, А. М. Бессарабов

**CALS-ТЕХНОЛОГИЯ МОДУЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ** 18

Д. В. Харламова, П. Г. Михайлова

**РАЗРАБОТКА ПРОГРАММЫ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ НЕКАНЦЕРОГЕННОГО РИСКА ЗДОРОВЬЮ НАСЕЛЕНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ЭВОЛЮЦИОННЫХ МОДЕЛЕЙ** 21

В. В. Банников, Т. В. Савицкая

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОСЛЕДСТВИЙ АВАРИЙ НА ОПАСНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА FLACS** 24

Г. А. Заремба, М. Ю. Гафитулин, А. М. Бессарабов

**СИСТЕМНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ (1990-2014)** 27

А. Н. Уклеина, Л. В. Трынкина, В. Е. Трохин, А. М. Бессарабов

**КОМПЬЮТЕРНЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ КАЧЕСТВА МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ** 30

Л. О. Хорошавин, Д. О. Краснов, П. Н. Дьячков, Э. М. Кольцова

**ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ОДНОСЛОЙНЫХ НАНОТРУБОК** 33

М. И. Криворучко, М. Б. Глебов

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ХЛОРОФОРМ-СЫРЦА С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ В ЭКСТАРКЦИОННОЙ  
КОЛОННЕ** 36

И. И. Митричев, А. Э. Варданян, А. В. Женса, Э. М. Кольцова

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА  
УДАЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА  
ВЫСОКОПОРИСТОМ КАТАЛИЗАТОРЕ** 39

А. С. Шанёва, Н. А. Федосова, Э. М. Кольцова

**РАСЧЕТЫ МАТЕРИАЛЬНЫХ БАЛАНСОВ ВСЕХ СТАДИЙ  
ЛАБОРАТОРНОГО И ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ  
КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА  $Al_2O_3$ -УНТ** 42

А. В. Иванова, И. И. Митричев, А. В. Женса, Э. М. Кольцова

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОДИНАМИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ** 45

Е. В. Писаренко, К. Ф. Абрамова, Ю. К. Бажанова, В. Н. Писаренко

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА НА  
ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ** 48

И. С. Маркин, Э. М. Кольцова

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ НЕФТИ В ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЕ  
СКВАЖИНЫ ПРИ ГАЗОХИМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА СКВАЖИНУ** 50

А. В. Легостаева, Э. М. Кольцова

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЛЬТРАЦИИ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ  
ВОЗДЕЙСТВИИ ПАРО-ГАЗОВОЙ СМЕСИ В ПЛАСТ** 53

А. С. Абросименкова, А. С. Скичко

**КРАТКИЙ ОБЗОР ПРОГРАММНЫХ ПАКЕТОВ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ  
БИОНАНООБЪКТОВ** 56

Б. А. Брыков, А. Г. Лопатин, Д. П. Вент

**ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ FUZZY ПИ-РЕГУЛЯТОРА** 59

Д. Н. Ивашков, А. Г. Лопатин, Д. П. Вент

**ДИССИПАЦИЯ ЭНЕРГИИ В ПРОЦЕССЕ СУСПЕНЗИОННОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА** 62

И. В. Предместьин, В. Р. Предместьин, П. А. Киреев, Ю. И. Беляев

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА ИНТУИТИВНОГО  
УПРАВЛЕНИЯ** 65

М. Л. Сазон, Е. Б. Филиппова, Н. Н. Дикая, В. В. Щербаков

**РАЗРАБОТКА ВИРТУАЛЬНОГО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА ПО  
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ “ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ  
ГРУППЫ VIA И ИХ СОЕДИНЕНИЙ”** 68

Н. А. Котлярова, В. А. Костиков, Э. М. Кольцова

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕМБРАННОГО КАТАЛИЗА НА  
ОСНОВЕ АППАРАТА МЕХАНИКИ СПЛОШНЫХ СРЕД** 71

М. Д. Пысин, Э. М. Кольцова

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В НАНОПОРЕ МЕМБРАНЫ** 74

Н. С. Клёнина, Т. В. Савицкая

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СЦЕНАРИЕВ РАЗВИТИЯ АВАРИЙ И АНАЛИЗ РИСКА НА ОПАСНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА TOXI+RISK** 77

Е. В. Писаренко, А. А. Мазуренко, В. Н. Писаренко

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ЭТИЛЕНА В ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ПИРОГАЗА** 80

М. К. Испусинов, Г. Н. Семёнов

**РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ АРХИВАЦИИ ДАННЫХ О ПАРАМЕТРАХ ХРАНЕНИЯ ЭЛЕКТРОРАДИОЭЛЕМЕНТОВ** 82

Д. А. Лукьянов, В. А. Василенко, Э. М. Кольцова

**КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ЭТЕРИФИКАЦИИ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ ДИОКТИЛОВОГО ЭФИРА** 85

В. А. Василенко, И. Н. Аркадьева, А. С. Скичко, Э. М. Кольцова

**РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ БИОТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ЛАККАЗЫ И ГЛЮКОЗОДЕГИДРОГЕНАЗЫ** 87

Н. В. Терезанов, А. В. Соболев

**К ВОПРОСУ О РАСЧЕТЕ ФИЛЬТРОВ В ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ САР ОБЩЕГО ВИДА** 91

Н. Е. Тришина

**АЛГЕБРА КВАТЕРНИОНОВ И РАССЛОЕНИЕ БИАКСИАЛЬНОГО ПРОСТРАНСТВА ЭЛЛИПТИЧЕСКОГО ТИПА** 94

Н. К. Иванова, А. Ф. Егоров

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА ПО ПРОИЗВОДСТВУ БЕЛКОВО-ВИТАМИННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ** 97

Ю. А. Балашкина, В. В. Макаров

**МЕТОДЫ РЕДУКЦИИ ОБЩЕЙ ЗАДАЧИ ПОЗИНОМИАЛЬНОГО ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ К ЗАДАЧЕ НУЛЕВОЙ СТЕПЕНИ ТРУДНОСТИ** 100

А. М. Васецкий, А. А. Лисовский, Е. Б. Филиппова

**РАСШИРЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛА ПОИСКОВОГО МЕХАНИЗМА САЙТА ПРОГРАММНЫМИ СРЕДСТВАМИ** 103

А. С. Васильев, С. Л. Захаров

**ПОСТРОЕНИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЛУЧАЙНОЙ ВЕЛИЧИНЫ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРИМЕНТА** 106

Д. Д. Белоус, А. Ю. Тыртышников, М. Г. Гордиенко

**КЛЕТОЧНО-АВТОМАТНЫЙ ПОДХОД ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР ПО РАЗМЕРАМ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА** 108

В. В. Пальчикова, М. Г. Гордиенко	
<b>МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ И РОСТА ПУЗЫРЬКА В ЖЕЛАТИНОВОЙ МАТРИЦЕ</b>	111
Э. В. Рахимова, А. С. Абросименкова, А. С. Скичко	
<b>ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА БИОСОРБЦИИ ИОНОВ КАДМИЯ И СВИНЦА</b>	114
С. А. Давлетова, М. Г. Гордиенко	
<b>СБОР, ОБРАБОТКА И АНАЛИЗ ДАННЫХ О РАСТВОРИМОСТИ АКТИВНЫХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ИНГРЕДИЕНТОВ В ЖИРОВЫХ ОСНОВАХ</b>	116
Н. С. Лисова, М. Б. Глебов	
<b>ОЧИСТКА ХЛОРОФОРМА-СЫРЦА МЕТОДАМИ РЕКТИФИКАЦИИ И ХЕМОРЕКТИФИКАЦИИ</b>	119
М. Д. Чёткин, Е. С. Куркина	
<b>МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ГРАФЕНА НА ПОВЕРХНОСТЬ МЕДИ</b>	122
Е. В. Писаренко, Н. А. Мамченков, В. А. Черемисин, В. Н. Писаренко	
<b>МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ПАРАФИНОВ ГАЗОКОНДЕНСАТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ</b>	125
М. Д. Тришкина, В. В. Макаров	
<b>АНАЛИЗ АКТИВНОСТИ ОГРАНИЧЕНИЙ В ГЕОМЕТРИЧЕСКОМ ПРОГРАМИРОВАНИИ</b>	127
О. Н. Гринюк, Н. В. Маслова, Ю. М. Сафронова, Д. С. Ермаков	
<b>ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИННОВАЦИОННОГО МЕНЕДЖМЕНТА В ОБРАЗОВАНИИ</b>	130

# **ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, КИБЕРНЕТИКА И МАТЕМАТИКА**

УДК 004.942:579.695

М. М. Петров, А. А. Досаев, А. С. Скичко\*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: olf\_1@list.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИНВАРИАНТНЫХ СООТНОШЕНИЙ В МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО ДЕХЛОРИРОВАНИЯ ТРИХЛОРЭТИЛЕНА

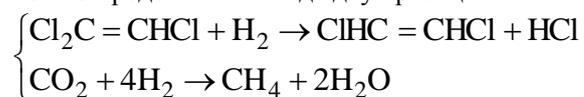
Работа посвящена математическому моделированию процесса микробиологического дехлорирования трихлорэтилена. Проведён поиск констант математической модели, определены инвариантные соотношения для них. Проанализирована возможность исследования путей интенсификации процесса на основе математической модели с инвариантными соотношениями.

**Ключевые слова:** трихлорэтилен; дехлорирование; дехлорирующие микроорганизмы; биоочистка; математическое моделирование; инвариантные соотношения.

Данная работа сосредоточена на очистке воды от трихлорэтилена (ТХЭ), так как этот продукт широко применяется в химической и смежных отраслях промышленности и в то же время это вещество – очень сильный яд: действует на нервную систему, вызывает головную боль, расстройства сердечной деятельности, обладает канцерогенным эффектом [1].

В работе [2] описаны экспериментальные исследования по микробиологическому восстановительному дехлорированию трихлорэтилена. Конечным продуктом процесса микробиологического дехлорирования является этилен, однако в указанной работе изучалась только одна стадия дехлорирования с целью определения возможности её интенсификации при искусственном увеличении в системе концентрации донора электронов – водорода. Микробиологическое дехлорирующее сообщество способно самостоятельно обеспечивать себя водородом в естественных условиях, однако его концентрации достаточно малы и процесс дехлорирования протекает слишком медленно. Чтобы более чётко осознать пути решения данной проблемы, необходимо детально изучить процесс естественного дехлорирования с помощью методов математического моделирования.

В экспериментальных исследованиях процесса микробиологического дехлорирования ТХЭ помимо непосредственно преобразования ТХЭ в дихлорэтилен (ДХЭ) отслеживалось выделение метана за счёт метаногенеза дехлорирующих микроорганизмов. Поэтому «химизм» процесса можно представить в виде двух реакций:



Первая реакция – основная в изучаемом процессе: замена атома хлора в молекуле ТХЭ на атом водорода в процессе метаболической активности дехлорирующих бактерий. Вторая реакция – образование метана, сопутствующее дехлорированию. Таким образом, модель должна

описывать изменение концентраций ТХЭ, ДХЭ, метана и водорода:

$$\frac{dC_t}{dt} = -W_g, \quad (1)$$

$$\frac{dC_d}{dt} = W_g, \quad (2)$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = W_b - W_g - 4W_m, \quad (3)$$

$$\frac{dC_m}{dt} = W_m. \quad (4)$$

В уравнениях (1)–(4) использованы следующие обозначения:  $C_t$ ,  $C_d$ ,  $C_{\text{H}_2}$ ,  $C_m$  – концентрации ТХЭ, ДХЭ, водорода и метана, мкмоль/л;  $W_g$  и  $W_m$  – скорости дехлорирования и метаногенеза, мкмоль/(л·ч);  $W_b$  – суммарная скорость процессов, определяющих производство водорода дехлорирующим сообществом.

Поскольку экспериментальные кривые, отражающие изменение концентраций ТХЭ, ДХЭ и метана, имеют линейный характер, влияние количества биомассы на протекание процессов дехлорирования и метаногенеза не рассматривается, по крайней мере, в рамках временного интервала, изученного экспериментально в [2] (в случае заметного влияния концентрации биомассы графики имели бы чётко выраженный экспоненциальный характер, учитывая, что процесс проводится в периодических условиях). Таким образом, вводить концентрацию биомассы в выражения для  $W_g$  и  $W_m$  не имеет смысла без знания об изменениях в процентном составе дехлорирующего сообщества.

При описании процесса дехлорирования ТХЭ следует учитывать двухсубстратное лимитирование непосредственно ТХЭ и водородом, а также возможность субстратного ингибирования ТХЭ:

$$W_g = \frac{K_g C_t C_{\text{H}_2}}{(K_{si} + C_t + C_t^2 K_i)(K_h + C_{\text{H}_2})}. \quad (5)$$

Для описания скорости метаногенеза в начальном приближении допустимо использовать уравнение Моно:

$$W_m = \frac{K_m C_{H_2}}{K_{sm} + C_{H_2}}. \quad (6)$$

Экспериментальная зависимость по водороду [2] не позволяет без дополнительных исследований сделать однозначный вывод, являются ли колебания концентрации водорода результатом неточности измерений или же результатом каких-либо сложных взаимодействий внутри дехлорирующего сообщества. Поэтому с учётом избытка в среде всех второстепенных субстратов величину  $W_b$  в первом приближении допустимо принять постоянной.

Для реализации математической модели была разработана программа на языке C# 6.0, использующая метод оптимизации Хука–Дживса для поиска кинетических констант. Критерий минимизации определялся по следующей формуле:

$$R = \sum_i \frac{(C_{\text{эксп}}^i - C_{\text{расч}}^i)^2}{C_{\text{эксп}}^i}, \quad (7)$$

где  $C_{\text{эксп}}^i$  – экспериментальная концентрация  $i$ -ого компонента,  $C_{\text{расч}}^i$  – расчётная концентрация этого же компонента в тот же момент времени.

В ходе проведения численного эксперимента было установлено, что однозначно определить значения констант математической модели невозможно в силу их взаимозависимости, т.е. количество решений стремится к бесконечности. Однако удалось установить следующие инвариантные соотношения:

$$K_g'' = \frac{K_g C_t}{(K_{s1} + C_t + C_t^2 K_i)(K_h + C_{H_2})} \approx 150 \pm 20,$$

$$K_m'' = \frac{K_m}{K_{sm} + C_{H_2}} \approx 11 \pm 1 \quad (8)$$

при условии  $C_t \approx \text{const}$ , так как концентрация ТХЭ в рассматриваемом процессе изменяется не более чем на 20 %. Таким образом, формулы (5) и (6) с учётом (8) можно упростить:

$$W_g = K_g'' C_{H_2}, \quad W_m = K_m'' C_{H_2}. \quad (9)$$

Соотношения (9) линейны относительно концентрации водорода и не отражают сути протекающих микробиологических процессов. Однако они дают вполне удовлетворительные расчётные результаты (рис. 1–4) для средних значений в (8). Это ещё раз подчёркивает, что естественное микробиологическое дехлорирование ТХЭ в силу ярко выраженного недостатка концентрации водорода в системе находится в слишком большой зависимости от метаболической активности членов сообщества, синтезирующих водород. Об этом же говорит и линейность экспериментальных графиков по ТХЭ, ДХЭ и метану.

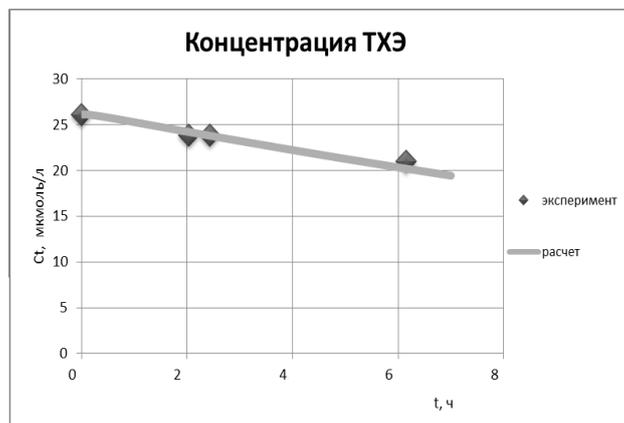


Рис. 1. Изменение концентрации ТХЭ, мкмоль/л

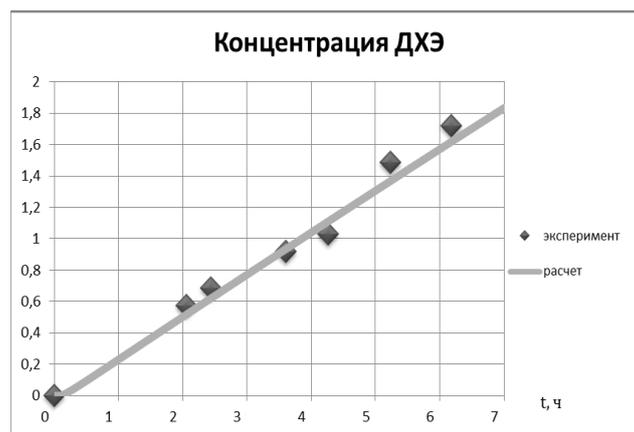


Рис. 2. Изменение концентрации ДХЭ, мкмоль/л

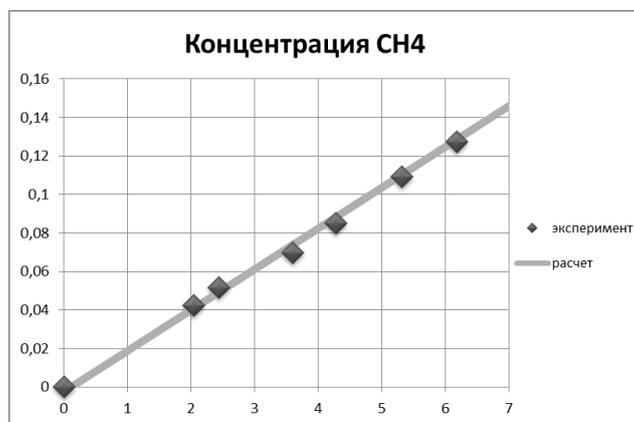


Рис. 3. Изменение концентрации метана, мкмоль/л

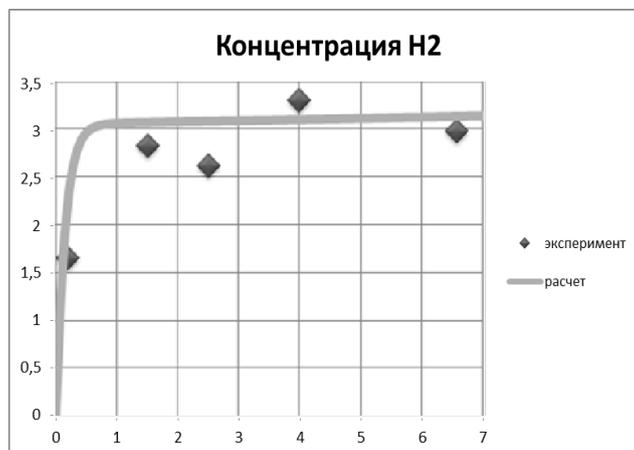


Рис. 4. Изменение концентрации водорода, мкмоль/л

Однако использование упрощённых соотношений (9) с целью математического исследования путей интенсификации изучаемого процесса вызывает большие сомнения, поскольку при увеличении концентрации водорода его влияние на скорости дехлорирования и метаногенеза будет ослабевать, а влияние других факторов (например, концентрации ТХЭ) – возрастать. Т.е. при больших концентрациях водорода инвариантные соотношения (8) скорее всего уже не будут константами. Таким образом, данное исследование показывает, что без предварительного экспериментального изучения процесса в условиях высоких концентраций водорода математическая модель процесса не

будет обладать хоть сколько-либо адекватными прогнозирующими способностями.

Отметим, что в [2] такие эксперименты были проведены. Модель (1)–(6) разрабатывалась таким образом, чтобы её без труда можно было в дальнейшем обобщить. Однако на первом этапе исследования нами осознанно рассматривался ограниченный экспериментальный материал с целью доказательства нецелесообразности серьёзного изучения с использованием математических методов экспериментальных работ, в которых не исследуется зависимость широкого диапазона концентраций значимых субстратов на метаболическую активность рассматриваемых микроорганизмов.

*Петров Максим Михайлович, студент 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Досаев Александр Алексеевич, студент 1 курса магистратуры факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Скичко Алексей Сергеевич, к.т.н., доцент кафедры Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

### Литература

1. Королев В.А. Очистка грунтов от загрязнений. М.: МАИК "Наука/Интерпериодика", 2001. 365 с.
2. Aulenta F., Reale P., Catervi A., Panero S., Majone M. Kinetics of trichloroethene dechlorination and methane formation by a mixed anaerobic culture in a bio-electrochemical system // *Electrochimica Acta*. 2008. V. 53. P. 5300–5305.

*Petrov Maxim Mikhailovich, Dosaev Alexandr Alexeevich, Skichko Alexey Sergeevich\**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: olf\_1@list.ru

### THE ANALYSIS OF INVARIANT RELATIONS IN THE MATHEMATICAL MODEL OF MICROBIOLOGICAL TRICHLOROETHENE DECHLORINATION

#### Abstract

This work is devoted to mathematical modeling of the process of microbiological dechlorination of trichloroethylene. The invariant relations for mathematical model constants were determined. Possibility of process optimization by means of the mathematical model with the invariant relations was analyzed.

**Key words:** trichloroethene; microbial dechlorination; mathematical modeling; invariant relations.

УДК 004.8:519.688

В. П. Фокин, С. П. Дударов\*

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: dudarov@muctr.ru

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АРХИТЕКТУР ЛОГИЧЕСКИХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ ДЛЯ КЛАССИФИКАЦИИ БИНАРНЫХ ВЕКТОРОВ

Проведён сравнительный анализ трёх архитектур логических нейронных сетей для решения задачи классификации бинарных векторов. Наилучшие результаты показала сеть, составленная из элементов полного функционального набора. Эффективность логических нейронных сетей поставлена под сомнение ввиду громоздкости их структуры.

**Ключевые слова:** логическая нейронная сеть; классификация образов; генетический алгоритм обучения.

Задача классификации – это задача однозначного определения класса для нескольких не пересекающихся множеств. Классификация лежит в основе распознавания образов. Например, одна и та же буква, изображённая разными шрифтами или почерками, принадлежит одному определённому классу. Зачастую задача классификации не может быть даже однозначно формализована, что затрудняет ее решение. Особую актуальность она приобретает при большом количестве характеристик, по которым выносятся решение и принадлежности к тому или иному классу. В этих случаях с успехом применяются искусственные нейронные сети, которые отличает уникальная способность к самоорганизации и возможность тонкой настройки обучения.

Данная работа посвящена исследованию различных архитектур логических нейронных сетей, возможности их использования для решения задач классификации образов, закодированными бинарными векторами. Рассматривались архитектуры КМ-, КИМ- и ПФН-сетей. Структура нейроноподобного КМ-элемента рассмотрена в работе [1]. Он представляет собой функциональный оператор для двух входных бинарных векторов, к которым применяются операции кроссовера и мутации, заимствованные из генетических алгоритмов. КМ-сеть составлена полностью из таких элементов.

Также в работе рассматривалась КИМ-сеть, составленная из КИМ-элементов. Они представляют собой развитие предыдущего типа элементов с добавлением генетической операции инверсии. Её наличие позволяет реализовать побитовый сдвиг в обрабатываемых векторах, что бывает очень важно при решении задачи классификации отдельных образов.

Третья архитектура – ПФН-сеть – составлена из элементов полного функционального набора (рис. 1). Как и предыдущие, она является сетью прямого распространения логических (бинарных) сигналов [2].

Количество входов данной сети равно количеству бинарных признаков, по которым различаются образы. Сеть содержит два скрытый слоя: инверсий и конъюнкций. В первом из них число нейронов равно числу входов. Его основное назначение – представить инвертированные входы сети для подачи во второй скрытый слой. Кроме них, на входы второго скрытого слоя также поступают, минуя первый слой, входные сигналы сети. Второй скрытый слой – слой конъюнкций. Выходной слой – слой дизъюнкций, количество элементов в котором равно длине выходного вектора. Элементы связываются между собой послойно, однако состав этих связей определяется в процессе обучения. В отличие, например, от многослойных перцептронов, где нейроны связаны по принципу «каждый с каждым», в ПФН-сетях связи выборочные.

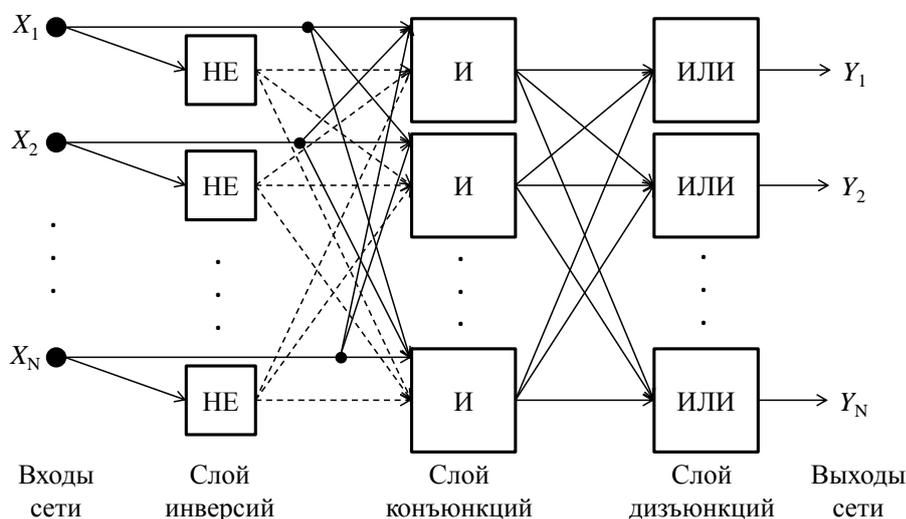


Рис. 1. Структура нейронной сети ПФН

Алгоритмы обучения логических нейронных сетей, являющихся по своей сути бинарными, реализуют направленный поиск [2] и стохастический поиск [1]. Возможны также реализации смешанного направленно-стохастического поиска [3]. При исследовании в рамках данной работы для обучения всех сетей использовался бинарный генетический алгоритм. В КМ- и КИМ-сетях объектом обучения были вектора-маски мутации, инверсии и кроссовера в соответствующих элементах, а в сети на основе ПФН – бинарные признаки наличия связей между нейронами соседних слоёв, определяющие всю структуру сети. Для обучения использован базовый репродуктивный план с добавлением стратегии «свежей крови» [4].

Алгоритм обучения реализован на языке программирования С++. Для повышения быстродействия использованы методы параллельного программирования на основе стандарта OpenMP. Использование директив данного стандарта позволяет, не нарушая структуру кода, использовать все ядра многоядерного процессора. Наибольшее сокращение времени обучения нейронных сетей было получено преимущественно при распараллеливании циклов сортировки и поиска элементов.

Для решения тестовой задачи классификации использована выборка из 64 примеров, относящихся

к 16 различным классам образов. Это специально выбранный наиболее сложный случай для 4-битовых выходных векторов. Структура ПФН-сети включала 8 входных признаков, 8 и 512 нейронов в первом и втором скрытых слоях соответственно, 4 нейрона в выходном слое.

В результате обучения различных нейронных сетей установлено:

1. Самая низкая классифицирующая мощность наблюдалась для КМ-сетей, самая высокая – для ПФН-сетей (распознавание 100 % классов образов и обучающих примеров), что объясняется отсутствием любых структурных и логических ограничений для сетей на основе элементов ПФН.

2. Имеет место нелинейный, многоэкстремальный характер зависимости эпох до полного обучения от объёма выборки, что связано с различной скоростью поиска оптимальных структур и весов с помощью генетического алгоритма для классов, различающихся численностью входящих в них примеров.

Таким образом, логические нейронные сети в действительности могут использоваться для решения задач классификации бинарных образов, однако в виду громоздкости их структуры, эффективность данных архитектур вызывает сомнения.

*Фокин Василий Павлович, студент 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Дударов Сергей Павлович, к.т.н., доцент кафедры Информационных компьютерных технологий, декан факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Фокин В. П. Структура, генетический алгоритм обучения и изучение вычислительной способности нейроноподобного КМ-элемента/ В. П. Фокин, С. П. Дударов. – Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXIX, № 4. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – С. 16–18.
2. Барский А. Б. Логические нейронные сети/ А. Б. Барский. – М: Интернет-университет информационных технологий, 2007. – 352 с.
3. Морунов Е. С. Гетероассоциативная искусственная нейронная сеть: задачи, элементы, структура и алгоритм обучения/ Е. С. Морунов, С. П. Дударов. – Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXIX, № 4. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – С. 9–11.
4. Дударов С. П. Математические основы генетических алгоритмов: учеб. пособие/ С. П. Дударов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 56 с.

*Fokin Vasily Pavlovich, Dudarov Sergey Pavlovich\**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: dudarov@muctr.ru

## COMPARATIVE ANALYSIS OF ARCHITECTURES OF LOGICAL NEURAL NETWORKS FOR BINARY VECTOR CLASSIFICATION

### Abstract

Comparative analysis has been carried out for three architectures of logical neural networks when task solution of binary vector classification. Neural network consisted of full functional set shows best results. However, effectivity of logical neural networks was questioned because of cumbersome their structure.

**Key words:** logical neural network; image classification; genetic algorithm of training.

УДК 519.688

А. Э. Варданян, Д. М. Гусев, С. П. Дударов\*

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: dudarov@muctr.ru

## РАЗРАБОТКА, ИССЛЕДОВАНИЕ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДИПЛОИДНЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ АЛГОРИТМОВ ВЕЩЕСТВЕННОГО КОДИРОВАНИЯ

Разработан диплоидный генетический алгоритм вещественного кодирования. Предложен подход к учёту доминантности и рецессивности вещественных генов. Проведено тестирование алгоритма с использованием шестимерной функции Швевеля. Показано, что, в сравнении с обычным алгоритмом, диплоидный генетический алгоритм вещественного кодирования находит оптимум быстрее за счёт значительного сокращения вычислительных ресурсов, необходимых для контролирования вырождения популяции.

**Ключевые слова:** диплоидный генетический алгоритм; генетический оператор; вещественное кодирование.

Генетические алгоритмы – разновидность эволюционных методов многомерной оптимизации. Благодаря стохастическому принципу формирования новых вариантов решения в процессе решения задачи оптимизации, а также принципам наследования, заимствованным из живой природы, с их помощью удаётся эффективно решать оптимизационные задачи очень высокой размерности даже для целевых функций с предельно сложным рельефом поверхности.

Традиционная проблема, с которой сталкиваются исследователи генетических алгоритмов, – систематическое вырождение популяции в процессе приближения к оптимуму. Она достаточно успешно решается введением в репродуктивный план специальных стратегий («свежей крови», разнообразия, пульсации размера популяции и других) [1]. Вместе с тем, нельзя не отметить, что вопрос эффективности использования полного размера популяции остаётся открытым даже при использовании этих стратегий.

В последнем случае, на наш взгляд, можно прибегнуть к подходу, предложенному в книге [2] – использованию диплоидных генетических алгоритмов, позволяющих кодировать определённые свойства особей хромосомными наборами, унаследованными от двух родительских особей, как это в реальности происходит в растительном или животном мире. В таких алгоритмах при декодировании хромосом анализируются оба возможных признака, но в фенотипе (при расчёте функции приспособленности – критерия оптимальности) проявляет себя признак лишь одного родителя – либо доминирующий, либо выбранный в соответствии с правилами разрешения конфликтов в парах с одинаковой доминантностью.

В настоящей работе предлагаются диплоидные генетические алгоритмы вещественного кодирования. Для их функционирования необходимо определить принципы учёта признака доминантности и правила разрешения конфликтов. Каждая особь обычного генетического алгоритма вещественного кодирования представляет собой вектор действительных чисел, значения которых

соответствуют оптимизируемым переменным [1]. В диплоидных алгоритмах каждая особь – это уже пара аналогичных векторов, доставшихся по одному от каждой родительской особи [2]. Для учёта признака доминантности каждому вещественному значению переменной предлагается поставить в соответствие бинарный признак гена: 0 – рецессивный, 1 – доминантный. В результате каждая особь популяции будет выглядеть следующим образом ( $x$ ,  $y$  – оптимизируемые действительные переменные от первого и второго родителя последовательно;  $a$ ,  $b$  – их бинарные признаки доминантности;  $n$  – количество оптимизируемых переменных):

$x_1(a_1)$	$x_2(a_2)$	...	$x_n(a_n)$
$y_1(b_1)$	$y_2(b_2)$	...	$y_n(b_n)$

Рассмотрим этапы диплоидного генетического алгоритма вещественного кодирования.

1. Выбор параметров настройки алгоритма: размера популяции, состава и вероятностей применения генетических операторов, состава стратегий, периодичности их применения и других настроек.

2. Инициализация начальной популяции. Определение результирующего генотипа, влияющего на фенотип каждой особи. Расчёт значений функции приспособленности.

3. Выбор родительских особей для синтеза потомка.

4. С заданной вероятностью к зиготам родительских особей применяются разновидности операторов вещественного кроссовера и вещественной мутации.

5. С учётом признаков доминантности и правила разрешения конфликтов определяется результирующий генотип дочерней особи и рассчитывается её приспособленность.

6. Дочерняя особь заменяет в популяции одну из ранее присутствовавших в ней.

7. Процедура повторяется с п. 3 до выполнения одного из условий окончания. При необходимости применяются ранее выбранные стратегии генетического алгоритма.

Порядок определения результирующего генотипа:

- если  $a_i$  доминирует над  $b_i$  ( $a_i > b_i$ ), выбирается  $x_i$ ;
- если  $b_i$  доминирует над  $a_i$  ( $b_i > a_i$ ), выбирается  $y_i$ ;
- если признак доминантности переменной в обеих зиготах одинаков ( $a_i = b_i$ ), выбирается переменная из зиготы более приспособленного родителя.

Выбор особи для исключения из популяции на шаге 6 выполняется равномерным случайным образом или случайно, пропорционально ухудшению приспособленности. При этом обязательно учитываются ограничения, накладываемые стратегиями. Возможные условия окончания: достижение заданного уровня критерия оптимальности, отсутствие улучшения критерия на протяжении предельного заданного количества эпох эволюции, исчерпание предельного заданного количества эпох.

Ранее проведенные исследования на тестовой функции Швевеля [3] показали эффективность использования в генетических алгоритмах вещественного кодирования комбинации простого (30 %) и дискретного (70 %) кроссоверов. Аналогичные состав операторов и функция были

выбраны для тестирования разработанного диплоидного алгоритма. Вероятность применения мутации к дочерней особи составляла 35 %, что близко к оптимальному значению, найденному в работе [3].

Результаты тестирования диплоидного алгоритма и его сравнения с обычным генетическим алгоритмом вещественного кодирования представлены в таблице 1. Использовалась шестимерная функция Швевеля, размер популяции составлял 20 особей.

Таблица 1. Сравнение обычного и диплоидного генетических алгоритмов вещественного кодирования

Разновидность алгоритма	Среднее время поиска оптимума, мс	Количество эпох эволюции
Обычный	39	334
Диплоидный	16	236

В результате сравнения можно заключить, что диплоидный алгоритм позволяет быстрее и за меньшее количество эпох найти оптимальное решение, что можно объяснить значительным сокращением у него вычислительных ресурсов, необходимых для контролирования вырождения популяции.

*Варданыян Андраник Эдуардович, студент 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Гусев Денис Михайлович, студент 1 курса магистратуры факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Дударов Сергей Павлович, к.т.н., доцент кафедры Информационных компьютерных технологий, декан факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

### Литература

1. Дударов С. П. Математические основы генетических алгоритмов: учеб. пособие/ С. П. Дударов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 56 с.
2. Вороновский Г. К. Генетические алгоритмы, искусственные нейронные сети и проблемы виртуальной реальности/ Г. К. Вороновский, К. В. Махотило, С. Н. Петрашев, С. А. Сергеев. – Харьков: ОСНОВА, 1997. – 112 с.
3. Гусев Д. М. Исследование и настройка генетического алгоритма вещественного кодирования с использованием тестовой функции Швевеля/ Д. М. Гусев, С. П. Дударов. – Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXVII, № 1. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – С. 37–42.

*Vardanyan Andranik Eduardovich, Gusev Denis Mikhailovich, Dudarov Sergey Pavlovich\**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: dudarov@muctr.ru

## DEVELOPMENT, INVESTIGATION AND COMPARATIVE ANALYSIS OF REAL-CODED DIPLOID GENETIC ALGORITHMS

### Abstract

Real-coded diploid genetic algorithm has been developed. Approach to accounting of dominance and recessiveness of real-coded genes has been suggested. Testing of algorithm using the six-dimensional Schwefel's function has been carried out. In comparing with basic algorithm has been shown the real-coded diploid genetic algorithm finds optimum faster due to significant reducing of computational resources required to control of population degeneration.

**Key words:** diploid genetic algorithm; genetic operator; real coding.

УДК 378.147.88

А. А. Глуханова\*, А. Ю. Захарова, Е. В. Мищенко, Т. В. Савицкая

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: sharikanna1997@gmail.com

## РАЗРАБОТКА И РЕАЛИЗАЦИЯ ИНФОРМАЦИОННО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ РЕСУРСОВ ПО РАСЧЕТУ НАДЕЖНОСТИ ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ В СРЕДЕ MOODLE

Рассмотрены особенности реализации информационно-образовательных ресурсов: лекций, лабораторных работ для подготовки студентов по проблеме анализа надежности технических систем в среде Moodle 2.6. Представлены особенности создания вычисляемых вопросов для проверки знаний в указанной области.

**Ключевые слова:** надежность технических систем; система дистанционного обучения.

Вопрос надежности является одной из основных проблем машиностроения, приборостроения и промышленности в целом. Обеспечение надежности химических производств направлено на повышение их безопасности, экономической эффективности и создания благоприятных условий для охраны окружающей среды. Отказы химико-технологического оборудования могут привести к снижению технических характеристик ниже допустимого уровня и явиться причинами аварий с большими материальными убытками, а в отдельных случаях могут иметь катастрофические последствия. Поэтому при профессиональной подготовке выпускников технических вузов большое внимание уделяется обучению студентов основам теории надежности, применяемым при проектировании и эксплуатации оборудования и установок производственных объектов.

Для повышения эффективности и качества подготовки выпускников, организации выполнения лабораторных работ, самостоятельной подготовки и итогового контроля знаний на кафедре компьютерно-интегрированных систем в химической технологии разрабатываются информационно-образовательные и учебно-исследовательские ресурсы, функционирующие в составе Междисциплинарной автоматизированной системы обучения (АСО), реализованной в модульной объектно-ориентированной среде Moodle 2.6 [1].

На сайте Междисциплинарной АСО [2] в среде дистанционного обучения Moodle, предназначенной для подготовки бакалавров, магистрантов и аспирантов по различным направлениям и программам, реализованы информационно-образовательные и учебно-исследовательские ресурсы, необходимые для процесса обучения в области анализа надежности технических систем и для подготовки к контролю знаний. Данная система ориентирована на проведение образовательного процесса, как в режиме реального времени, так и в системе удаленного доступа и предусматривает наличие различных типов вопросов в составе тестов,

разнообразные режимы функционирования тестов, а также предоставляет широкие возможности для анализа результатов тестирования. Система является открытой и предназначена для многопользовательского режима работы преподавателей, сотрудников, студентов и аспирантов.

В междисциплинарной АСО создан ряд курсов, посвященных проблемам надежности технических систем. Один из них: «Компьютерные системы проектирования химических производств» по направлению подготовки бакалавров 09.03.01 – Информатика и вычислительная техника, профиль «Системы автоматизированного проектирования», включает следующие лекции по проблемам надежности технических систем: «Методы проектирования химических производств с позиций надежности технических систем. Основные понятия теории надежности. Методы расчета аппаратурной и функциональной надежности простых и сложных систем», «Структурные, логико-вероятностные, вероятностные методы расчета надежности комбинированных систем. Метод «путей и сечений» и другие.

Второй – «Основы надежности технических систем», созданный в рамках направления подготовки бакалавров 28.03.02 Наноинженерия, профиль «Наноинженерия для химии, фармацевтики и биотехнологии», включает лекции: «Расчет показателей надежности систем с резервированием и последовательно-параллельных структур», «Определение показателей надежности мостовых и комбинированных структур логико-вероятностными методами и с использованием марковских случайных процессов».

Все вышеуказанные лекции включают основные понятия, определения, модели и методы расчета показателей надежности систем. Помимо лекций в упомянутых ранее курсах реализованы глоссарий основных терминов и тесты самоконтроля знаний по пройденному материалу. Также в рамках курса «Основы надежности технических систем» разработаны лабораторные работы на тему: «Расчет

показателей надёжности систем с последовательно-параллельной структурой с использованием программного комплекса MatLab» и «Расчет показателей надёжности систем с резервированием с использованием программного комплекса MatLab». Все расчеты в лабораторных работах ведутся в пакете прикладных программ MatLab [3].

Задания содержат описание работы системы, а именно ее структуры, наличие/отсутствие резервных элементов, известные показатели надежности и время работы каждого элемента системы. Необходимо рассчитать неизвестные параметры надежности при первоначально заданных условиях и после изменения структуры и/или времени работы системы, сравнить полученные результаты.

С использованием функций, написанных в m-файле, студенты рассчитывают основные показатели надежности систем, варьируя их структуры, интервалы времени работы. Также MatLab позволяет визуализировать проведенные вычисления посредством различных графиков, что наглядно иллюстрирует обучающимся основные зависимости теории надежности и влияние на них изменений исходной рассчитываемой системы (рис.1). Все разработанные варианты и типовые отчеты лабораторных работ были размещены в среде Moodle в формате \*.docx в ресурсе «Папка».

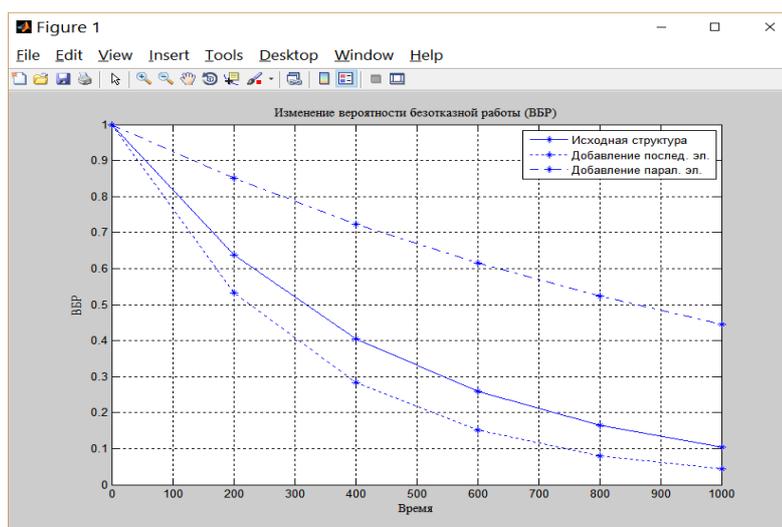


Рис. 1. Визуальное представление влияния варьирования структуры системы на вероятность безотказной работы на заданном интервале времени

Для более квалифицированной подготовки студентов в тесты самоконтроля и итогового контроля включены более трудоёмкие вопросы, которые требуют непосредственных вычислений. В качестве таких реализованы вопросы типа «Вычисляемый» [4]. Этот тип вопроса сложен тем, что для ответа на него по представленным значениям требуется рассчитать ответ, используя при этом необходимую формулу. Данный вопрос удобно использовать, так как при каждом новом ответе на него представленные значения будут меняться случайным образом в рамках указанных в настройках диапазонов. Так диапазоны указываются для каждого подстановочного знака, присутствующего в текстовой формулировке вопроса. В качестве подстановочного знака выступают буквы английского алфавита, обязательно заключенные в фигурные скобки. В качестве примера представлен вопрос 4.1: «На испытание поставлено  $N = \{a\}$  элементов. Испытания проводились в течении  $t = \{b\}$  часов. В процессе испытаний отказало  $n = 5$  элементов, при этом отказы зафиксированы в следующие моменты:  $\tau_1 = \{c\}$  ч,  $\tau_2 = \{d\}$  ч,  $\tau_3 = \{e\}$  ч,  $\tau_4 = \{g\}$  ч,  $\tau_5 = \{f\}$  ч, остальные элементы не отказали. Определить среднюю наработку до отказа  $T_0$ . Ответ округлить до первого знака после запятой».

После замены всех числовых значений на подстановочные знаки можно перейти к записи формулы, по которой будет происходить расчет верного ответа: « $\text{row}(\{z\}, 2) * \text{pow}((2 - \{z\}), 2)$ ». При создании формулы используются алгебраические операции и математические функции языка PHP. Так при каждом тестировании в формулу правильного ответа подставляются случайные значения. Эти значения выбираются случайным образом из набора данных диапазона возможных значений. Также необходимо задать значение и тип погрешности (относительная, номинальная или геометрическая), формат (указать количество знаков после запятой), единицы измерения, если это требуется. Далее следует перейти к заданию диапазонов значений подстановочных знаков. Здесь нужно указать минимальное и максимальное значение подстановочного знака, сколько десятичных знаков будет иметь подстановочный знак, а также тип распределения (равномерное, логарифмическое). Затем добавляется нужное количество наборов значений подстановочного знака. На рисунке 2 представлен конечный вид реализованного вопроса в банке тестовых заданий и проверка правильности его настройки. Это необходимо разработчику для проверки возможных допущенных ошибок в таких

настройках, как диапазон значений, тип погрешности, шаблон подстановки.

В банке тестовых заданий в междисциплинарной АСО по курсу «Основы надежности технических систем» реализовано 25 вопросов представленного выше типа, а также вопросы «На соответствие» и «Множественный выбор». Всего реализовано 6

категорий вопросов. После заполнения банка тестовых заданий можно перейти к созданию тестов. Так по выше указанному курсу было реализовано 8 тестов самоконтроля на темы: «Основные понятия и определения надежности технических систем», «Определение единичных и комплексных показателей надежности систем» и другие.

**Вопрос 1**  
Верно  
Баллов: 5,00 от максимума 5,00

На испытание поставлено  $N=106$  элементов. Испытания проводились в течение  $t=219$  часов. В процессе проведения испытаний отказало  $n=5$  элементов, при этом отказы зафиксированы в следующие моменты:  $\tau_1=59$  ч,  $\tau_2=73$  ч,  $\tau_3=83$  ч,  $\tau_4=128$  ч,  $\tau_5=141$  ч, остальные элементы не отказали. Определить среднюю наработку до отказа  $T_\sigma$ . Округлить до первого знака после запятой.

Ответ:  ✓

Верно  
Баллы за эту попытку: 5,00/5,00.

Рис. 2. Просмотр созданного вопроса

*Глуханова Анна Александровна, аспирантка 1 года обучения факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Захарова Анастасия Юрьевна, аспирантка 1 года обучения факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Мищенко Елена Викторовна, аспирантка 1 года обучения факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Савицкая Татьяна Вадимовна, д.т.н., профессор кафедры Компьютерно-интегрированных систем в химической технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.*

### Литература

1. Moodle.org: open-source community based tools for learning. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://moodle.org/> (дата обращения: 11.05.2016).
2. Междисциплинарная автоматизированная система обучения. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://cis.muctr.ru/alk> (дата обращения: 11.05.2016).
3. Официальный сайт MathWorks [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.mathworks.com/index.html?s\\_tid=gn\\_logo](http://www.mathworks.com/index.html?s_tid=gn_logo) (дата обращения: 15.05.2016).
4. Савицкая Т.В., Глуханова А.А. Создание банка тестовых заданий в среде дистанционного обучения moodle для проверки знаний студентов по надежности технических систем // Труды Международной научно-методической конференции «Информатизация инженерного образования» – ИНФОРИНО-2016. – М.: Изд-во МЭИ, 2016. – С. 627-630.

*Glukhanova Anna Aleksandrovna, Zakharova Anastasiya Yuryevna, Mishchenko Elena Viktorovna, Savitskaya Tatyana Vadimovna*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: sharikanna1997@gmail.com

## DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION OF INFORMATION-EDUCATIONAL RESOURCES ON THE CALCULATION OF TECHNICAL SYSTEMS RELIABILITY IN THE MOODLE

### Abstract

The features of the implementation of information-educational resources: lectures, laboratory work to students training in the problem of technical systems reliability analysis in Moodle 2.6 were considered. The features of calculated questions creation to test student's knowledge in this area were presented.

**Key words:** technical systems reliability; learning management system.

УДК 004.9: 661.11

А. А. Казаков, Т. И. Степанова, В. Е. Трохин, А. М. Бессарабов\*

ПАО Научный центр «Малотоннажная химия», Москва, Россия

107564, Москва, Краснобогатырская ул., д. 42

\* e-mail: bessarabov@nc-mtc.ru

## CALS-ТЕХНОЛОГИЯ МОДУЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

Для получения ассортимента неорганических кислот особой чистоты нами разработано гибкое многостадийное производство. На основе современных CALS-технологий разработана информационная структура технологических регламентов производств особо чистых неорганических кислот. Предложенная типовая схема рассмотрена на примере модуля химической очистки.

**Ключевые слова:** особо чистые вещества; неорганические кислоты; CALS-технология.

Среди веществ особой чистоты немаловажную роль играют высокочистые неорганические кислоты, необходимые в таких областях народного хозяйства, как атомная энергетика, микроэлектроника, волоконная оптика и др. Потребности современной промышленности, в свою очередь, стимулирует совершенствование существующих и разработку новых методов получения особо чистых кислот. Качество особо чистой кислоты определяется содержанием в ней лимитируемых микропримесей. При выборе способов очистки предпочтение отдается методам и оборудованию, в которых ограничена возможность внесения дополнительных загрязнений [1]. Для глубокой очистки неорганических кислот в основном применяются такие процессы как химическая очистка, абсорбция, адсорбция, ректификация, ионный обмен и т.д. В этих процессах обеспечивается очистка особо чистых кислот до содержания отдельных примесей на уровне  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  мас. %.

Созданная нами новая технология получения ассортимента неорганических кислот особой чистоты базируется на 7 типовых аппаратных модулях: химической очистки, ректификации, десорбции, адсорбции, абсорбции, коррекции состава и фильтрации [2]. Нами рассматривается разработка одного из важнейших блоков технологии – модуля химической очистки. Решение этой задачи требует применения современных систем компьютерной поддержки, из которых наиболее перспективной является CALS-технология (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) [3]. Работа выполнялась в рамках гранта РФФИ № 16-07-00823/16 «Теоретические основы разработки и внедрения автоматизированных CALS-систем управления жизненным циклом научных исследований в химической промышленности».

Модуль химической обработки предназначен для предварительной очистки кислоты (фтористоводородной 40-70 мас. % или соляной 38-45 мас. %) от микропримесей некоторых металлов, хлоридов (для HF) и некоторых органических соединений. В основе процесса лежит перевод (в процессе окисления) легколетучих соединений в

нелетучие. В качестве окислителей используется избыток нитрата серебра (для HF) и перманганата калия (для HCl и HF).

Мышьяк во фтористоводородной кислоте может существовать в различных степенях окисления, имеющих различную летучесть. Эта особенность мышьяка создает определенные трудности при дистилляционной очистке кислоты. С целью подбора наиболее подходящего окислителя нами проводилась обработка фтористоводородной кислоты сильными окислителями (пероксидом водорода, бихроматом калия, перманганатом калия) различной концентрации. Исследования проводили для 70% фтористоводородной кислоты квалификации «чистая» по ТУ 6-09-2622-88, разбавленной бидистиллированной водой до содержания фтористого водорода, соответствующего азеотропной смеси (34,5%) и 60% мас. Исходное содержание мышьяка в исследуемой кислоте –  $1 \cdot 10^{-4}$  мас. %. Интервал исследованных концентраций окислителей – от 0,05 до 10 г/л.

В результате проведенных исследований было установлено, что единственным надежным реагентом явился перманганат калия, который дает возможность окислить мышьяк (III) во фтористоводородной кислоте до валентности (V) и получить продукт после дистилляции с содержанием этой примеси  $10^{-7}$  –  $10^{-8}$  мас. %. Для полного окисления примеси As (III) в As (V) во фтористоводородной кислоте азеотропного состава требуется не менее 0,2 г/л перманганата калия. Меньшие концентрации приводят к неполному окислению мышьяка (III).

Оценка мольных соотношений используемого окислителя и окисляемого продукта показывает, что, по сравнению с содержанием микропримеси, мы вынуждены добавлять большой избыток перманганата калия  $KMnO_4$ . Это объясняется расходом перманганата калия на окисление органических и других восстанавливающих примесей, присутствующих в исходной кислоте. Следует отметить, что содержание примеси марганца в дистилляте во всех случаях не превышало  $10^{-7}$  –  $10^{-8}$  мас. %.

С учетом того, что большинство примесей неорганического характера во фтористоводородной кислоте являются труднолетучими, и при условии

окисления мышьяка имеется, возможность организовать простой и эффективный технологический процесс очистки фтористоводородной кислоты азеотропного состава. В ходе исследований было отмечено, что в концентрированной фтористоводородной кислоте перманганат калия ведет себя по-иному, чем в кислоте азеотропного состава, в силу чего процесс окисления мышьяка значительно осложняется. При относительно невысоком содержании фтористого водорода в кислоте восстановление перманганата калия происходит в соответствии со схемой:  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{O}_2$ , а при увеличении содержания фтористого водорода предположительно происходит разрушение перманганата калия по схеме:  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2$ .

Скорость второй реакции увеличивается с повышением концентрации фтористого водорода и температуры. В безводном фтористом водороде реакция протекает практически мгновенно с бурным выделением кислорода и тепла. Окисление мышьяка в концентрированной фтористоводородной кислоте возможно до содержания его в готовом продукте порядка  $10^{-8}$  мас. %, однако, расход окислителя при этом значительно возрастает. При увеличении концентрации фтористого водорода, например, до 80 мас. %, расход перманганата калия достигает 54 г, и использование данного метода становится бессмысленным. Таким образом, установлено, что как в разбавленной, так и в концентрированной фтористоводородной кислоте, в пределах концентрации фтористого водорода 70 мас. %, можно проводить окисление микропримеси мышьяка перманганатом калия с соблюдением рекомендаций по количеству добавляемого окислителя.

Полученные нами данные подтверждают тот факт, что при использовании перманганата калия в технологии получения концентрированной высокочистой фтористоводородной кислоты возникает опасность загрязнения чистого продукта примесью марганца, так как в этих условиях заметные количества перманганата калия разрушаются с образованием летучих соединений марганца. Избыточное содержание перманганат-иона в системе приводит к последующей реакции образования  $\text{MnO}_2$ , однако скорость этой реакции невелика, поэтому для устранения указанного эффекта при проведении технологического процесса необходима соответствующая выдержка между стадией обработки кислоты перманганатом калия и стадией дистилляции для перехода летучих соединений марганца в нелетучие. Избежать попадания летучих соединений марганца в готовый продукт при дистилляции, как уже отмечалось выше, можно также обработкой окислителем (перманганатом калия) раствора азеотропного состава.

Предварительные операции по очистке кислот проводят при комнатной температуре при перемешивании в реакторе смешения. В реактор добавляют расчетное количество действующего агента. Так процесс окисления происходит во времени, то для проведения технологического процесса необходима соответствующая выдержка (между

обработкой кислоты соответствующим реагентом и дистилляцией).

Основа модуля – реакционный аппарат, представляющий собой месильный бак, выполненный из фторопласта, и снабженный пропеллерной мешалкой (с частотой вращения до 120 об/мин), донным затвором, термометром и плоской фторопластовой крышкой с необходимой обвязкой. Также реактор снабжен обратным холодильником блочного типа, в качестве которого может быть любой аппарат такого рода с коррозионно-стойкими рабочими поверхностями, футерованными фторопластом. Остальные элементы модуля химической очистки: емкость исходного сырья, емкость химического реактива, фильтр для газа, поршневой мембранный насос, составной паропровод. Все детали, составляющие элементы модуля и находящиеся в непосредственном контакте с кислотой, также выполнены из химически инертного материала – фторопласта-4. Эффективность химической обработки заключается в снижении концентрации ионов мышьяка ( $\text{As}^{3+}$ ) с  $10^{-3}$  мас. % до  $10^{-5}$  и с  $10^{-2}$  мас. % до  $10^{-4}$  для фтористоводородной и соляной кислот соответственно. Содержание хлорид ионов (Cl) в фтористоводородной кислоте уменьшается на 2 порядка: с  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  мас. %.

Для автоматизированной разработки модуля химической очистки на основе информационного CALS-стандарта была создана типовая схема (протокол применения) для постоянного технологического регламента. В основе информационной структуры лежит «Положение о технологических регламентах производства продукции на предприятиях химического комплекса» В типовую схему CALS-проекта технологического регламента модульного производства неорганических кислот особой чистоты занесены следующие 14 основных категорий верхнего уровня: общая характеристика производств; характеристика производимой продукции; характеристика исходного сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов; описание технологического процесса и схемы; материальный баланс; нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов; нормы образования отходов производства; контроль производства и управление технологическим процессом; возможные неполадки в работе и способы их ликвидации; охрана окружающей среды; безопасная эксплуатация производства; перечень обязательных инструкций; чертеж технологической схемы производства; спецификация основного технологического оборудования.

Предложенная типовая схема рассмотрена на примере модуля химической очистки (рис.1), входящего в гибкое малотоннажное производство неорганических кислот особой чистоты [3]. Модуль предназначен для предварительной очистки кислоты (фтористоводородной или соляной) от микропримесей металлов, хлоридов и некоторых органических соединений.

В типовую схему CALS-проекта модуля химической очистки (подкатегория 13.1) помимо

чертежа всего модуля, занесена информация о его конструктивном составе. Эта информация содержится в восьми подкатегориях CALS-проекта.

Каждая из подкатегорий содержит подробную информацию о конструктивном элементе.

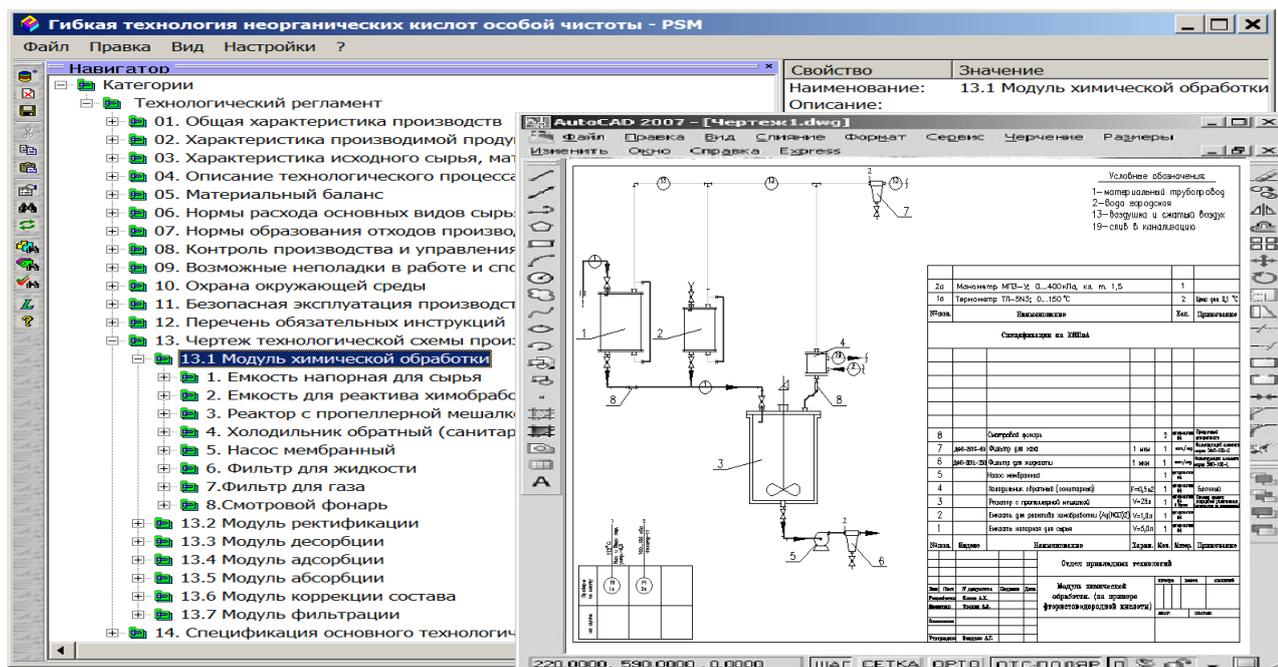


Рис. 1. CALS-проект гибкого модульного производства неорганических кислот особой чистоты (чертеж модуля химической очистки)

*Казаков Александр Александрович, научный сотрудник ПАО НЦ «Малотоннажная химия», Россия, Москва.*

*Степанова Татьяна Игоревна, к.т.н., старший научный сотрудник ПАО НЦ «Малотоннажная химия», Россия, Москва.*

*Трохин Василий Евгеньевич, к.х.н., директор ПАО НЦ «Малотоннажная химия», Россия, Москва.*

*Бессарабов Аркадий Маркович, д.т.н., профессор, заместитель директора ПАО НЦ «Малотоннажная химия», Россия, Москва.*

### Литература

1. Rectification purification of inorganic acids / Bessarabov A. [et al.]. Chemical Engineering Transactions. 2015. V. 43. P. 1021-1026.
2. Use of the CALS concept for development of equipment modules producing reagent-quality aliphatic hydrocarbons / Trokhin V.E. [et al.]. Chemical and Petroleum Engineering. 2012, V. 48, № 5-6. P. 271-277.
3. Kazakov A.A., Bessarabov A.M., Trokhin V.E. Development of equipment modules for flexible technology of high-purity inorganic acids // Chemical and Petroleum Engineering. 2015. V. 51, № 9-10. P. 597-603.

*Kazakov Aleksandr Aleksandrovich, Stepanova Tatiana Igorevna, Trokhin Vasilij Evgenievich, Bessarabov Arkadij Markovich\**

R&D Centre "Fine Chemicals", Moscow, Russia

\* e-mail: bessarabov@nc-mtc.ru

## CALS-TECHNOLOGY FOR MODULE OF CHEMICAL CLEANING OF HIGH PURE INORGANIC ACIDS

### Abstract

In order to obtain a range of high pure inorganic acids we have developed a flexible multistep production. The information structure of technological regulations for high pure inorganic acids production was developed based on modern CALS-technologies. The offered standard scheme is considered on the example of the chemical cleaning module.

**Key words:** high puritie substances; inorganic acids; CALS-technology.

УДК 351.773:004.42

Д. В. Харламова, П. Г. Михайлова\*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: mpavla@yandex.ru

## РАЗРАБОТКА ПРОГРАММЫ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ НЕКАНЦЕРОГЕННОГО РИСКА ЗДОРОВЬЮ НАСЕЛЕНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ЭВОЛЮЦИОННЫХ МОДЕЛЕЙ

В статье рассмотрены основные функциональные возможности разработанного программного обеспечения количественной оценки неканцерогенного риска здоровью населения на основе эволюционных моделей. Программа была протестирована на примере оценки риска при воздействии химических веществ на территории Даниловского района г. Москвы. Анализ полученных результатов представлен в статье.

**Ключевые слова:** неканцерогенный риск; эволюционные модели; программное обеспечение.

В последнее время загрязнение окружающей среды играет большую роль в ухудшении здоровья населения страны и провоцирует рост заболеваемости и смертности. Только в России более 70 млн. человек проживает в зонах с неблагоприятной экологической обстановкой.

Для количественной оценки потенциальной и реальной опасности для здоровья населения от уровней воздействия факторов окружающей среды в реальных условиях в последнее время широко используется концепция оценки риска.

В данной статье представлены результаты разработки алгоритма количественной оценки неканцерогенного риска здоровью населения на основе эволюционных моделей при воздействии химических веществ и программного обеспечения для его реализации.

Разработка алгоритма производилась на основе методических рекомендаций МР 2.1.10.0062-12 «Количественная оценка неканцерогенного риска при воздействии химических веществ на основе построения эволюционных моделей» [1].

Актуальность данной работы обуславливается использованием эволюционных моделей для оценки риска развития нарушений здоровья. Эволюционные уравнения строятся в виде рекуррентных соотношений, позволяющих организовывать итерационную расчетную процедуру по временным шагам. Данные модели позволяют рассчитывать неканцерогенный риск на любой заданный момент времени при помощи прогнозирования накопления риска эффектов с учетом продолжительности воздействия и возраста. Это дает возможность прогнозирования ожидаемой продолжительности жизни (прогнозируемая продолжительность жизни) и ее сокращения под воздействием факторов риска. Модель эволюции риска представляет собой систему рекуррентных соотношений по отдельным системам организма, в которые включены слагаемые, отражающие влияние отдельных факторов среды обитания на эволюцию риска функциональных нарушений критических систем [1].

Разработанный алгоритм включает следующие основные этапы.

1. В качестве исходных данных используются: зависимости концентраций загрязняющих веществ от времени; референтные концентрации (дозы) веществ.

2. Установление динамических закономерностей изменения концентраций с последующей аппроксимацией.

3. Расчет концентраций при условиях пожизненной экспозиции загрязняющих веществ.

4. Расчет риска функциональных нарушений отдельных систем организма.

5. Расчет кумулятивного риска, дополнительного риска, оценочного индекса риска и сокращения прогнозируемой продолжительности жизни.

Алгоритм программно реализован в интегрированной среде разработки приложений Delphi 7 на языке программирования Delphi.

Апробация разработанного программного обеспечения проводилась на примере оценки неканцерогенного риска при воздействии химических веществ для характеристики территории Даниловского района города Москвы, на территории которого располагается крупнейшая промзона «ЗИЛ», а также ТЭЦ и очистные сооружения. Площадь района по данным Мосгорстата – 1259,6 га, на которой проживает порядка 93 тыс. человек [2].

Для оценки неканцерогенного риска при воздействии химических веществ используются данные о значениях концентраций загрязняющих веществ за 2014 год, измеряемые автоматическими станциями контроля и опубликованные на официальном сайте государственного природоохранного бюджетного учреждения «Мосэкомониторинг» [3].

Население, проживающее на данной территории, подвергается воздействию диоксида азота, оксида углерода, диоксида серы, поступающих из атмосферного воздуха и вызывающих заболевания сердечно-сосудистой и дыхательной систем организма. Допустимые уровни их концентраций составляют 0,04, 3,0 и 0,05 мг/м<sup>3</sup>, соответственно.

При работе с программой необходимо ввести количество загрязняющих веществ, число пар данных, сами экспериментальные данные и выбрать

загрязняющие вещества. После этого можно задать степень аппроксимирующего полинома и при необходимости выбрать дополнительную математическую функцию (рис. 1).

Формирование сценариев экспозиции факторов для проведения расчетов по оценке неканцерогенных рисков проводится на основе данных мониторинга (табл. 1) с оценкой изменения концентраций во времени.

Данная программа позволяет аппроксимировать экспериментальные значения за исследуемый период экспозиции методом наименьших квадратов

и отображать графики изменения концентраций по исходным данным, а также по полученным аппроксимирующим зависимостям.

Моделирование неканцерогенного риска проводится согласно разделу IV, приложений А-В методических рекомендаций, что позволяет рассчитать риск функциональных нарушений отдельных систем организма при исследуемом сценарии и при референтных концентрациях [1].

Результаты расчета риска развития нарушений здоровья, связанные с воздействием химических факторов, представлены на рис. 2.

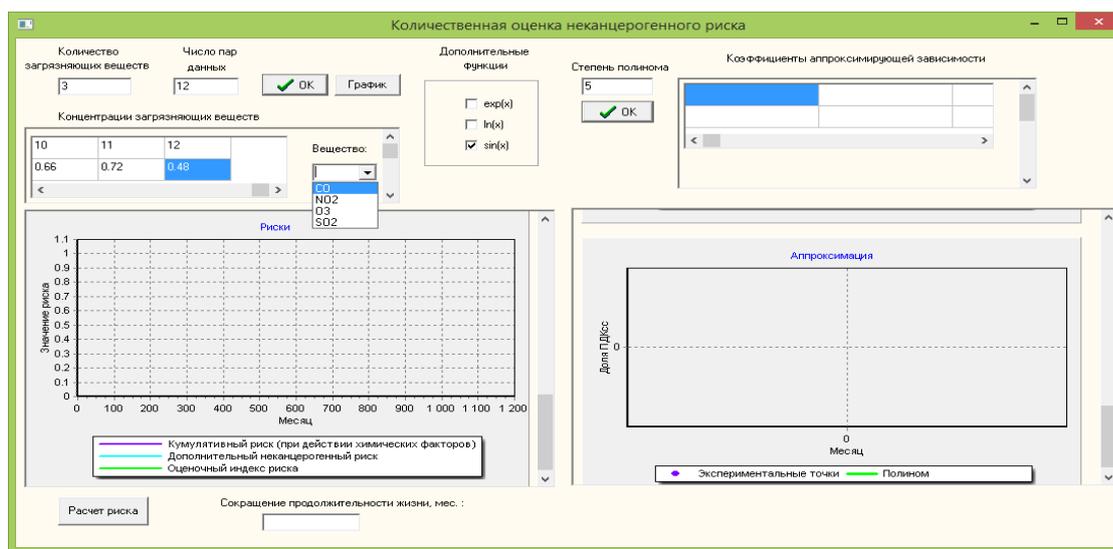


Рис. 1. Окно формы с введенными данными

Таблица 1. Среднемесячные концентрации загрязняющих веществ в мг/м<sup>3</sup> за 2014 г.

Вещества	месяцы											
	январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль	август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь
Диоксид азота	0,081	0,088	0,085	0,093	0,084	0,079	0,082	0,085	0,083	0,084	0,091	0,082
Оксид углерода	0,51	0,57	0,51	0,63	0,60	0,57	0,60	0,69	0,75	0,66	0,72	0,48
Диоксид серы	0,006	0,008	0,06	0,005	0,006	0,007	0,006	0,004	0,008	0,005	0,008	0,004

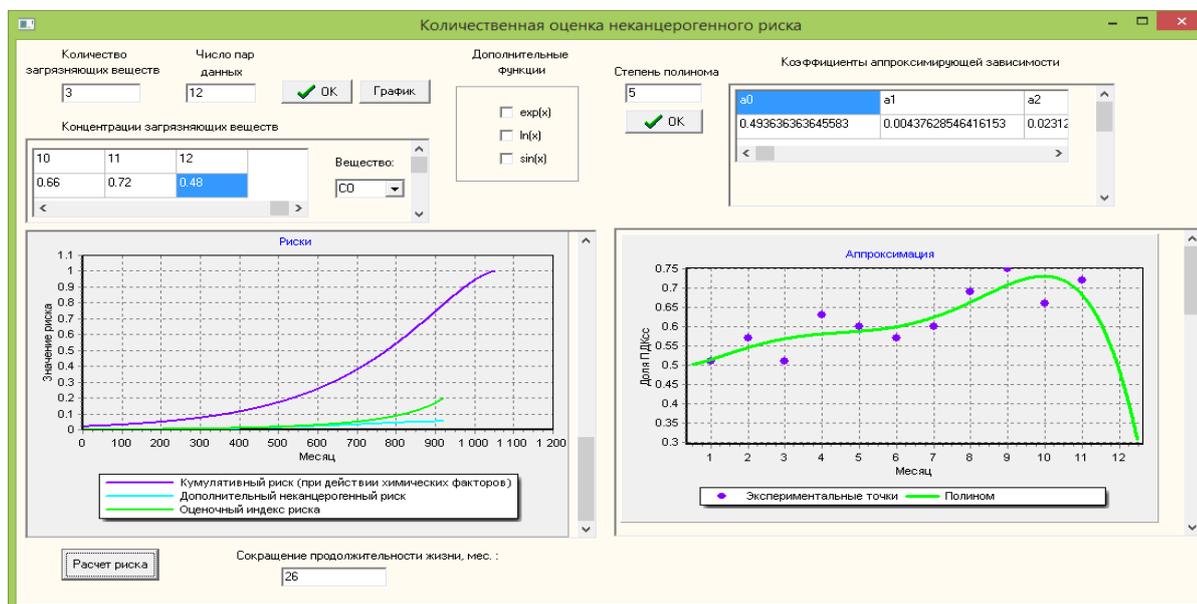


Рис. 2. Результаты расчета кумулятивного риска, дополнительного риска, оценочного индекса и сокращения прогнозируемой продолжительности жизни

Оценка величин дополнительного риска здоровью производится с использованием специального оценочного индекса риска (рис. 2). Конечное значение оценочного индекса риска по результатам расчетов составляет 0,2, что может оцениваться как умеренный риск. Такой риск приемлем для профессионалов и неприемлем для населения в целом. Появление такого риска требует разработки и проведения плановых оздоровительных мероприятий в условиях населенных мест. Рекомендуются меры по организации постоянного мониторинга химической нагрузки. Мероприятия по снижению химической нагрузки рекомендуется разрабатывать с учетом среднесрочной и краткосрочной перспективы (1–3 года) [1].

По результатам прогнозирования критического времени полной утраты функций отдельных систем, проведен расчет изменения прогнозируемой

продолжительности жизни (ППЖ). Сокращение ППЖ у экспонируемого населения при воздействии исследуемых химических веществ в течение всей жизни составит 26 месяцев (рис. 2), а прогнозируемая продолжительность жизни населения при данных условиях составит 87,5 лет.

Достоинствами данной программы являются: простота и удобство использования, возможность дополнения аппроксимирующего полинома математическими функциями, наглядность результатов расчета. Недостатком программы является ограниченное количество загрязняющих веществ.

В дальнейшем программа будет дорабатываться и дополняться новыми загрязняющими веществами, характеристикой риска с использованием специального оценочного индекса риска, а также будет введена структура дополнительного риска.

*Харламова Дарья Вячеславовна, студентка 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Михайлова Павла Геннадьевна, к.т.н., доцент кафедры Компьютерно-интегрированных систем в химической технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Количественная оценка неканцерогенного риска при воздействии химических веществ на основе построения эволюционных моделей. Методические рекомендации МР.2.1.10.0062-12 – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012 – 36 с.
2. Показатели муниципальных образований за 2014 год. Даниловский [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://moscow.gks.ru/wps/wcm/connect/rosstat\\_ts/moscow/resources/c6be70804aaf3198a853e99ed7b90b3a/Даниловский%282014%29.html](http://moscow.gks.ru/wps/wcm/connect/rosstat_ts/moscow/resources/c6be70804aaf3198a853e99ed7b90b3a/Даниловский%282014%29.html) (дата обращения: 24.04.2016).
3. Состояние воздуха на автоматической станции контроля загрязнения атмосферы «Кожуховский проезд» в 2014 году [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mosecom.ru/air/air-year/station/kozuhovskaya/> (дата обращения: 20.04.2016).

*Harlamova Darya Vyacheslavovna, Mikhailova Pavla Gennadevna\**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: mpavla@yandex.ru

## SOFTWARE DEVELOPMENT OF QUANTITATIVE NONCARCINOGENIC HUMAN HEALTH RISK ASSESSMENT OF CHEMICAL SUBSTANCES ON THE BASIS OF EVOLUTIONARY MODELS

### Abstract

This article describes the main functional features of the developed software of quantitative noncarcinogenic human health risk on the basis of evolutionary models. The program was tested on example of risk assessment of chemical substances in danilovsk district Moscow. The analysis of the results have been presented at the article.

**Key words:** noncarcinogenic risk; evolutionary models; software.

УДК 004.942

В. В. Банников\*, Т. В. Савицкая

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: tiron2007@rambler.ru

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОСЛЕДСТВИЙ АВАРИЙ НА ОПАСНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА FLACS

В данной статье проведен выбор программного комплекса для моделирования последствий аварий на промышленных объектах. Проведено моделирование аварии на гипотетическом опасном производственном объекте в ПК FLACS. Представлены результаты моделирования и проведен их сравнительный анализ.

**Ключевые слова:** аварии; моделирование; опасный производственный объект; FLACS.

Аварии на производстве могут иметь тяжелые последствия для жизни и здоровья работающего на нем персонала, а также для жителей и организаций, находящихся в зоне возможных аварий. Для анализа последствий возможных аварий необходимо провести моделирование вероятных ситуаций развития аварий на опасном производственном объекте (ОПО) с использованием специализированных программных комплексов (ПК). Целью данной работы является выбор программного комплекса для расчёта и анализ полученных результатов моделирования.

Специалистами ЗАО "Научно-технический центр исследований проблем промышленной безопасности" разработан программный комплекс "ТОКСИ+Risk", позволяющий оценить зоны воздействия основных поражающих факторов при авариях с участием опасных веществ (ОВ) [1].

Программный комплекс FLame ACceleration Simulator (ПК для моделирования ускорения пламени) FLACS является разработкой норвежской компании GexCon AS [2]. Данный ПК имеет некоторые уникальные особенности, например, построение реальной геометрии объекта. В комплексе реализованы зарубежные модели аварий на основе вычислительной гидродинамики [3-4], которые в результате настоящего исследования необходимо верифицировать и оценить области применения. Указанные комплексы переданы кафедре компьютерно-интегрированных систем в химической технологии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева для использования в учебном процессе: ПК FLACS на полгода, ТОКСИ+Risk – бессрочно.

ПК FLACS состоит из следующих компонентов:

- Pre-processor CASD (Computer Aided Scenario Design) – служит для ввода исходных данных, которые определяют процесс моделирования (геометрическая модель, вычислительная сетка, пористость, свойства сценариев).

- Post-processor Flowvis – модуль, предназначенный для визуального представления результатов моделирования процессов взрывов

газов, рассеивания газовых облаков и многофазных разливов.

- FLACS Run Manager – основной компонент программы, предназначен для непосредственного проведения расчетов, запуска Pre-processor CASD и Post-processor Flowvis и вызова командной строки.

Значительным отличием данного комплекса от ТОКСИ+Risk является учёт реальной геометрии моделируемого объекта, возможность моделирования рассеяния газа или жидкости ОВ по наклонной поверхности, в то время как в ТОКСИ+Risk рельеф учитывается только переменной загромождённости окружающего пространства. Проанализировав данную информацию, было принято решение провести моделирование в программном комплексе FLACS.

В качестве объекта исследования рассматривается гипотетический ОПО, на котором размещено не менее 30 единиц оборудования (ёмкости, резервуары, реакторы, насосы, технологические трубопроводы и т.п.), в которых обращаются этилен и водород. В качестве исходных данных задаются геометрические размеры единиц оборудования, которые указаны в таблице 1.

На рисунке 1 представлена общая схема расположения оборудования. В строениях 1, 3, 5 расположены различного вида резервуары для хранения ОВ. В строениях 2, 4 – насосное и компрессорное оборудование. Колонное и трубопроводное оборудование находится вне зданий на периметре гипотетического предприятия.

С использованием ПК FLACS моделировались сценарии с взрывом газа в различных видах оборудования при одинаковых условиях. Температура и давление окружения и оборудования заданы как 30 °С и 0.1 МПа соответственно. Моделирование происходит в безветренной ситуации. Класс устойчивости по Пасквиллу – А. Задана смесь этилена и гипотетического токсического вещества для оценки распространения опасных веществ в соотношении объемной доли 50% на 50%. Проводилось моделирование и для 100% объемной доли этилена.

Таблица 1. Размеры оборудования ОПО

Оборудование	Характеристический линейный размер, м	Диаметр, м	Высота внутренней части, м	Габаритный размер (ширина), м
Колонна	28	1.52	–	–
Компрессор	18	0.4	4	1.5
Насос (горизонт.)	18	0.4	3	1.5
РГСН-10 (Резервуар горизонтальный стальной наземный, 10 м <sup>3</sup> )	2.61	2	–	–
РВС-100 (Резервуар вертикальный стальной, 100 м <sup>3</sup> )	6	4.73	–	–
Сепаратор	13	2.8	–	–
Трубопровод (горизонт.)	44	0.2	–	–

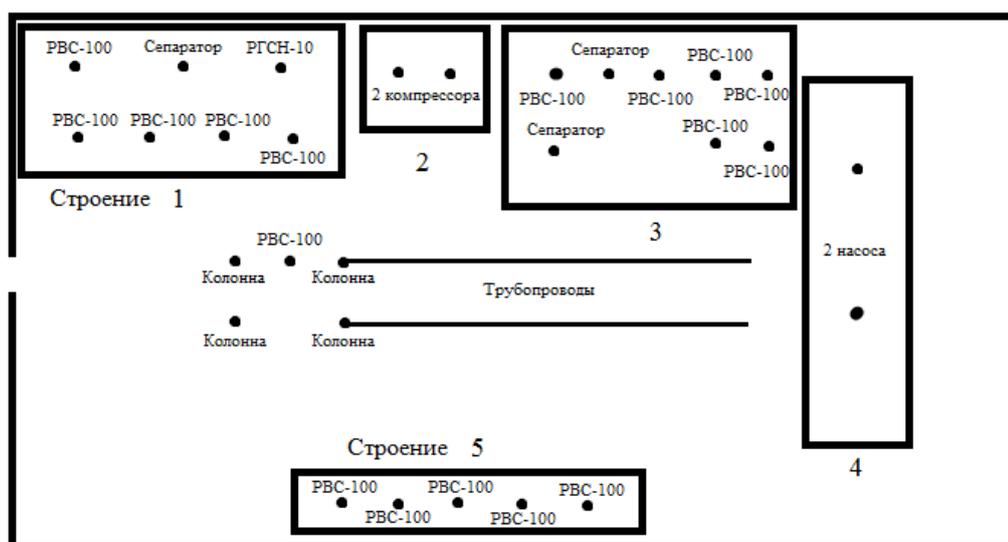


Рис. 1. Общая схема гипотетического предприятия

Таблица 2. Основные результаты расчётов с использованием ПК FLACS

Сценарий	Максимальное давление, бар	Максимальное значение массовой доли топлива	Максимальное значение массовой доли продукта горения	Время фиксирования максимального значения давления, с
50% этилена				
РВС-100	<b>0.13</b>	0.012	0.34	0.2
Колонна	0.011	0.05	<b>0.04</b>	0.5
Компрессор	0.023	0.08	0.32	0.6
Сепаратор	0.034	0.14	0.34	0.4
Насос	0.014	0.147	0.32	0.7
РГСН-10	0.017	0.068	0.27	0.6
Трубопровод	0.003	0.115	0.28	0.2
100% этилена				
РВС-100	<b>0.18</b>	0.0052	0.27	<b>0.01</b>
Колонна	0.015	0.021	<b>0.034</b>	0.4
Компрессор	0.028	0.034	0.27	0.6
Сепаратор	0.024	0.06	0.22	0.4
Насос	0.02	0.064	0.25	0.5
Трубопровод	0.005	0.048	0.23	0.2
Водород				
Компрессор (С)	<b>0.19</b>	0.015	0.17	0.24
Компрессор (Ч)	<b>1.25</b>	<b>0.53</b>	0.27	0.22

В таблице 2 представлены результаты моделирования в ПК FLACS. Как видно из представленных результатов, значение максимального давления для резервуара РВС-100 на порядок выше остальных, что вероятно зависит от размера оборудования. Так же следует обратить внимание на максимальное значение массовой доли продукта горения при аварии в колонне, его низкое значение по сравнению с остальными может объясняться расположением данного оборудования на открытой местности и на большой высоте, и, следовательно, стремительным рассеиванием продукта по территории предприятия. Так как время загорания равно 0, поэтому взрыв происходит критически быстро, фактически менее чем за секунду. Это легко заметить, анализируя время фиксирования максимального давления. Так же, можно заметить, что данное время для смеси воздуха с этиленом без гипотетического токсического вещества в отдельных случаях уменьшилось на порядок. Следует отметить, что результаты моделирования со 100% объемной долей этилена показали более высокие значения максимального давления, чем результаты моделирования смеси воздуха с этиленом и гипотетическим токсическим веществом.

Наиболее масштабной по распространению является авария с компрессорным оборудованием, так как здание, в котором он расположен (строение 2, рис.1), окружено с двух сторон близко стоящими

строениями, в то время как масштабы остальных аварий сопоставимы.

Отдельно проводилось моделирование компрессора с чистым водородом (Ч) и водородом в смеси с воздухом (С). Наиболее опасным является взрыв компрессора с чистым водородом, образующееся давление на два порядка выше, чем ранее рассчитанное. Так же на два порядка отличаются значения массовой доли топлива.

Выводы:

- Самым опасным сценарием является взрыв оборудования РВС-100 благодаря своим небольшим размерам, что способствует повышению максимального давления и мгновенному взрыву.

- Наличие смеси воздуха с этиленом и гипотетическим токсическим веществом понижает максимальное давление в сравнении со смесью воздуха и чистого этилена.

- Наименее опасными видами аварий являются аварии в колоннах, расположенных на открытом воздухе, из-за чего происходило быстрое рассеяние опасного вещества и разбавление воздухом.

- Взрыв компрессора с чистым водородом опаснее взрыва компрессора со смесью водорода и воздуха.

- Полученные результаты моделирования подтвердили эффективность использования ПК FLACS для расчёта последствий аварий.

**Банников Владимир Валерьевич**, аспирант 2 года обучения факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Савицкая Татьяна Вадимовна**, д.т.н., профессор кафедры Компьютерно-интегрированных систем в химической технологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

### Литература

1. Использование программного комплекса ТОКСИ+Risk для оценки пожарного риска / Агапов А.А. [и др.]. Безопасность труда в промышленности. 2010. № 1. С. 44-50.
2. Сайт компании Gexcon [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.gexcon.com/> (дата обращения: 07.05.2016).
3. Computational Fluid Dynamics (CFD) model simulations of dispersion from chlorine railcar releases in industrial and urban areas / Hanna S.R. [et al.]. Atmos. Environ. 2009. № 43. P. 262-270.
4. Hansen O.R., Melheim J.A., Storvik I.E. CFD-Modeling of LNG Dispersion Experiments // Sintering AIChE Spring National Meeting, 7th Topical Conference on Natural Gas Utilization, Houston, 2007. P. 275-284.

*Bannikov Vladimir Valerevich\*, Savitskaya Tatyana Vadimovna*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: tiron2007@rambler.ru

## MODELING CONSEQUENCES OF ACCIDENTS ON ESPECIALLY DANGEROUS INDUSTRIAL OBJECTS BY USING FLACS SOFTWARE SYSTEM

### Abstract

This article describes choice software for modeling consequences of accidents at industrial objects. Modeling of accident on the hypothetical especially dangerous industrial object is simulated by using software FLACS. The results of modeling and comparative analysis have been presented.

**Key words:** accidents; simulation; especially dangerous industrial object; FLACS.

УДК 001.895: 061.6: 303.732.4: 66.012

Г. А. Заремба, М. Ю. Гафитулин, А. М. Бессарабов\*

ПАО Научный центр «Малотоннажная химия», Москва, Россия

107564, Москва, Краснобогатырская ул., д. 42

\* e-mail: bessarabov@nc-mtc.ru

## СИСТЕМНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ (1990-2014)

Проанализирована динамика (1990-2014) интеллектуальных ресурсов для государственного, вузовского и предпринимательского секторов научного комплекса России. Проведены системные исследования человеческого капитала научного комплекса химической и нефтехимической промышленности.

**Ключевые слова:** системный анализ; интеллектуальный потенциал; химическая наука.

Мониторинг и оценка инновационного потенциала научного комплекса России, представляющего собой сложную и слабоформализуемую систему, основываются на ряде индикаторов, которые позволяют точно и достоверно описывать текущую ситуацию, а также определять ближайшие и отдаленные перспективы развития рассматриваемой системы. В качестве базовых индикаторов, характеризующих инновационное развитие научного комплекса России на разных уровнях его иерархии, используются три обособленных уровня показателей: интеллектуальные ресурсы (человеческий капитал), финансовые ресурсы и основные фонды [1]. Системность рассматриваемых показателей отражает специфичность оценки инновационного потенциала научного комплекса, поскольку традиционные методы анализа, используемые в экономических исследованиях, не всегда учитывают особенности сферы научной деятельности [2]. Каждый уровень показателей содержит индикаторы, раскрывающие особенности соответствующего аспекта инновационного анализа.

На первом этапе нашей работы рассматривается весь научный комплекс России в целом, анализируемый в разрезе секторов науки: академического (государственного), вузовского и

отраслевого (предпринимательского) [3]. Данный уровень анализа позволяет получить представление об общей структуре и численных характеристиках научного комплекса, а также определить удельный вес отраслевой науки.

В рамках системного анализа интеллектуальных ресурсов научного комплекса сначала рассматривалась динамика среднесписочной численности персонала ( $N_p$ ) по всем секторам (рис. 1). На фоне общего падения показателя можно выделить ряд этапов: резкое снижение и относительная стабилизация.

Начало 90-х годов характеризуется резким скачком выбытия персонала. Наибольшие потери при этом понесла отраслевая наука. Начиная с 1998 г., резкое падение численности прекращается, но не останавливается.

Отраслевой (предпринимательский) сектор занимает лидирующее положение по общей численности персонала на протяжении всего анализируемого периода – удельный вес сектора составлял от 55% до 77% в разные годы. Однако, коэффициент интенсивности оборота кадров с 1990 по 2014 г. в отраслевом секторе составил -3.7, по сравнению с вузовским (-2.17) и академическим (-1.15) секторами.

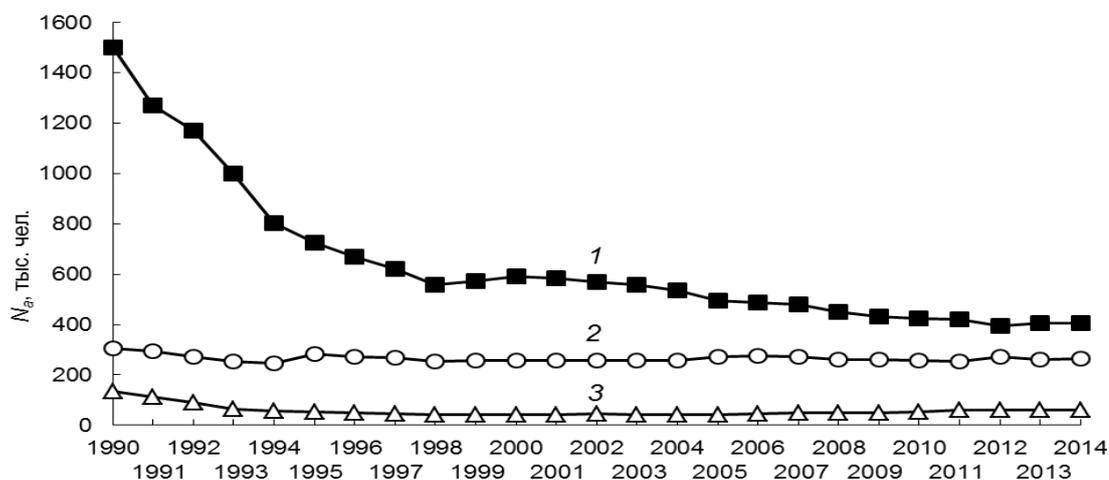


Рис. 1. Динамика среднесписочной численности персонала в научном комплексе России (1990–2014 гг.): 1 – предпринимательский сектор; 2 – государственный сектор; 3 – сектор высшего образования

Для успешного внедрения современных технологий и качественной реализации инновационных проектов одним из основных требований является наличие высококвалифицированного персонала, который в науке характеризуется численностью специалистов высшей квалификации (СВК), обладающих ученой степенью кандидата и доктора наук. Оценка интеллектуальных ресурсов с привлечением этих индикаторов представляет собой надежный и точный инструмент. В данном случае рассматривались данные по всему научному комплексу за последние 20 лет.

Показано, что общая численность СВК упала за 20 лет на 6.9 тыс. человек (или 5.8%). Данное изменение индикатора было вызвано снижением количества кандидатов наук (на 15.9%), в то время, как количество докторов наук выросло на 45%. Согласно результатам анализа можно сделать вывод о том, что в последние годы специалисты проявляют меньшую заинтересованность в проведении научных исследований с последующей подготовкой и защитой кандидатской диссертации, предпочитая более перспективные области экономики для реализации своего опыта и знаний.

Проведенный анализ динамики инновационного потенциала научного комплекса России показывает, что предпринимательский сектор занимает лидирующее положение по основным инновационным индикаторам. Все это говорит о необходимости максимального внимания государственных органов к этому сектору науки, так как от него можно получить очень большую отдачу для всего народного хозяйства.

Одним из базовых сегментов отраслевой науки России является химический комплекс, во многом определяющий инновационное развитие химической

и нефтехимической промышленности [1]. Для ведущих научных организаций этого комплекса были проведены системные исследования человеческого капитала, финансовых ресурсов и основных фондов. Информационный массив составляли полученные и обработанные статистические данные (статформа «2-наука») по 83 отраслевым НИИ химического комплекса государственной и акционерной форм собственности, в том числе 26 государственных унитарных предприятий (ГУП) и 57 акционерных обществ (АО). В категорию АО объединены НИИ, созданные в форме акционерного общества, структура акционерного капитала которых не учитывалась при группировке.

Одним из важнейших элементов оценки инновационного потенциала является анализ интеллектуальных ресурсов. Разработанный нами программный модуль, реализующий данную процедуру, выделен в отдельную подсистему [4]. Оценка интеллектуальных ресурсов структурирована по трем основным направлениям: кадровые ресурсы, научные ресурсы и подготовка научных кадров. В кадровые ресурсы входят среднесписочная численность, численность исследователей и их удельный вес. Научные ресурсы представлены специалистами высшей квалификации (СВК): доктора и кандидаты наук и долей СВК в среднесписочной численности. В категорию подготовка научных кадров входят сведения об аспирантах: количество поступивших и закончивших аспирантуру, а также защитивших диссертацию. Важнейшим индикатором интеллектуального потенциала является динамика приведенной среднесписочной численности (ССЧ) на один НИИ государственной или акционерной формы собственности (рис. 2).

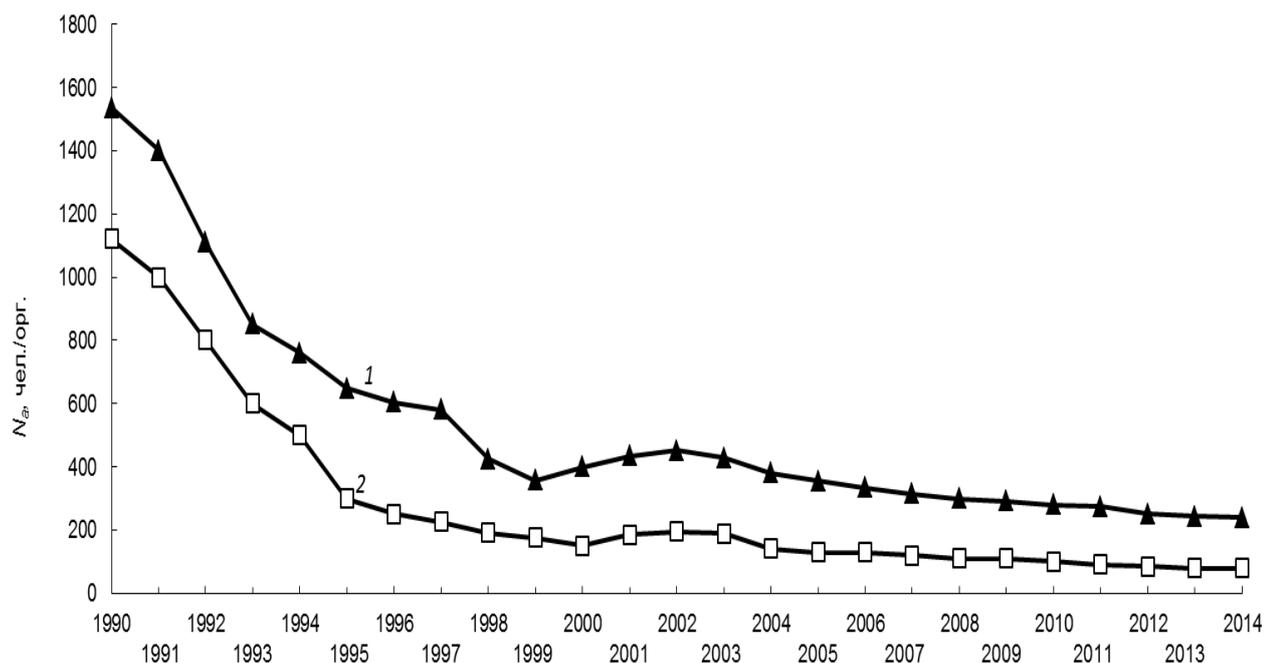


Рис. 2. Динамика среднесписочной численности в химическом научном комплексе (1990-2014 гг.): 1 – ГУП; 2 – АО

Согласно полученным результатам для научных организаций в форме ГУП можно выделить три периода изменения ССЧ. Период 1990-1999 гг. характеризовался снижением показателя (в 4.3 раза), далее последовал рост (за 1999-2002 гг. в 1.3 раза). После 2002 года наметилась тенденция непрерывного снижения ССЧ в ГУПах, и к 2014 году коэффициент перепада ССЧ (отношение ССЧ в 1990 г. к ССЧ 2014 г.) составил 6.4. Тенденция изменения ССЧ акционерных организаций, также включает схожие временные периоды и характеризуется общим снижением индикатора (в 7.5 раза за 1990-2000 гг. и в 2.4 раза за 2002-2014 гг., при кратковременном росте в 2000-2002 гг. на 12%).

Далее была исследована динамика изменения количества специалистов высшей квалификации (СВК, исследователи, имеющие ученую степень доктора или кандидата наук) за аналогичный период. Численность СВК в ГУП за все годы было выше, чем для АО в 1.4-3 раза. Для АО этот показатель имеет отрицательную тенденцию за весь исследуемый период времени (1990-2014 гг.), перепад составил 80 человек в расчете на одну научную организацию. В ГУПах количество СВК снизилось за 1990-2004 гг. в 3.4 раза, а затем началась положительная динамика и к 2014 году численность увеличилась в 1.3 раза. Рост численности СВК в ГУПах показывает заинтересованность

квалифицированных специалистов в работе, прежде всего, в государственных химических НИИ.

Также был проведен анализ структуры возрастного состава сотрудников НИИ. Показано, что за весь исследуемый период (1990-2014 гг.) продолжался рост среднего возраста сотрудников и сокращение очень важного индикатора интеллектуального потенциала – удельного веса специалистов моложе 30 лет. Данные зависимости практически совпадают для НИИ обеих форм собственности. Одной из причин ухода молодых из научной сферы является низкая возможность российского ученого совершенствоваться, реализовать себя, утвердиться в жизни. Он хочет видеть перспективу и чувствовать себя, по крайней мере, на одном уровне с зарубежными коллегами. Показательно, что в России всего несколько процентов опрошенных с уважением относятся к профессии ученого, а в США – 56% [5].

Результаты системного анализа инновационных ресурсов научного комплекса России за 1990-2014 гг. показали в целом снижение индикаторов человеческого капитала. Предпринимательский сектор химической науки в разрезе ГУП и АО показал такие же закономерности, как и научный комплекс России. Однако, потери человеческого капитала были еще выше.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-07-00823.

*Заремба Галина Александровна, младший научный сотрудник ПАО НЦ «Малотоннажная химия», Россия, Москва.*

*Гафитулин Михаил Юрьевич, к.т.н., ведущий научный сотрудник ПАО НЦ «Малотоннажная химия», Россия, Москва.*

*Бессарабов Аркадий Маркович, д.т.н., профессор, заместитель директора ПАО НЦ «Малотоннажная химия», Россия, Москва.*

#### Литература

1. Бессарабов А.М., Кулов Н.Н., Квасюк А.В. Системный анализ инновационных ресурсов отраслевой химической науки (1990-2010) // Теоретические основы химической технологии. 2012. Т. 46, № 6. С. 648-656.
2. Критерии оценки эффективности деятельности научных учреждений / Королева Т.С. [и др.]. Труды Санкт-Петербургского научно-исследовательского института лесного хозяйства. 2014. № 2. С. 94-111.
3. Индикаторы науки: 2016. Статистический сборник. – М.: НИУ ВШЭ, 2016. 304 с.
4. Бессарабов А.М., Поляков А.В. Разработка информационно-аналитической системы для оценки инновационного потенциала отраслевых НИИ химического комплекса (1990-2003 гг.) // Информационные технологии. 2005. № 11. С. 44-52.
5. Рогов С.М. Россия должна стать научной сверхдержавой // Вестник Российской академии наук. 2010. Т. 80. № 7. С. 579-590.

*Zaremba Galina Aleksandrovna, Gafitulin Mihail Yurievich, Bessarabov Arkadiy Markovich\**

R&D Centre "Fine Chemicals", Moscow, Russia

\* e-mail: bessarabov@nc-mtc.ru

#### SYSTEM RESEARCHES OF INTELLECTUAL RESOURCES OF CHEMICAL SCIENCE (1990-2014)

##### Abstract

Dynamics (1990-2014) of intellectual resources for the state, high school and enterprise sectors of Russian scientific complex was analyzed. System researches of human capital of a scientific complex of chemical and petrochemical industry are conducted.

**Key words:** system analysis; intellectual potential; chemical science.

УДК 004.9: 543.61: 661.11

А. Н. Уклеина, Л. В. Трынкина, В. Е. Трохин, А. М. Бессарабов\*

ПАО Научный центр «Малотоннажная химия», Москва, Россия

107564, Москва, Краснобогатырская ул., д. 42

\* e-mail: bessarabov@nc-mtc.ru

## КОМПЬЮТЕРНЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ КАЧЕСТВА МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

На основе информационных CALS-технологий разработана система компьютерного менеджмента качества органических растворителей особой чистоты. Работа системы проанализирована на примере газожидкостной хроматографии ассортимента четыреххлористого углерода различных квалификаций.

**Ключевые слова:** компьютерный менеджмент качества; CALS-технологии; органические растворители; особо чистые вещества; газожидкостная хроматография.

Среди веществ особой чистоты, востребованных в различных отраслях народного хозяйства (научные исследования, промышленное производство, обеспечение образовательного процесса) высокочистые растворители занимают одно из ведущих мест как по величине ассортимента, так и по разнообразию физико-химических свойств. Они применяются в электронной, электротехнической и радиопромышленности; тонком органическом и фармацевтическом синтезе, где требуется использование технологических сред, реагентов и вспомогательных веществ с гарантированными свойствами [1]. Производство растворителей особой чистоты характеризуется существенным ростом требований потребителей к такому понятию как качество. При этом значительно увеличилось число параметров, определяющих качество продукта, и возросли требования к методам контроля. Решение этих проблем возможно только на основе современной системы компьютерного менеджмента качества (КМК-системы). Система создана на основе информационной CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) [2]. Она осуществляет ввод, обработку и хранение информации об основных элементах аналитического мониторинга: перечень объектов для контроля; сведения об используемых аналитических методах и эксплуатации используемых приборов; метрологическое обеспечение работы; блок нормативно-технической документации (ГОСТ, ТУ и пр.).

Для управления большими объемами информации по аналитическому оборудованию, применяемому при определении показателей качества, на основе концепции CALS нами была разработана база данных аналитических приборов [3]. Для каждого из рассматриваемых методов контроля в базу занесены соответствующие приборы, сгруппированные по странам-производителям и фирмам-разработчикам.

Например, по рассмотренному нами подуровню газовой хроматографии для определения основного вещества в базу занесены 15 приборов 10 фирм-разработчиков. Все приборы в базе данных газовых хроматографов разбиты по подкатегориям «Страна производитель/Фирма». Из всей совокупности разработчиков только 3 производителя предлагают

серии приборов: Япония (Shimadzu) – GC2010, GC2014; Россия (Цвет) – Цвет-800, «ЦВЕТАНАЛИТИК»; Россия (Кристалл) – Кристалл-2000, Кристалл-2000М, Кристалл-5000. Все остальные производители выпускают единичные марки газовых хроматографов: Корея, Acme-6100; США, Agilent 6850; США, Clarus 500; США, PerkinElmer AutoSystem XL; Россия, ГАЛС-311; Россия, Яуза-200; Россия, ЛГХ-3000. По каждому из рассматриваемых узлов в базу данных могут быть занесены дополнительные информационные подкатегории. Например, для важнейшего узла: «Детектор» – в газовой хроматографии занесены 5 основных типов детекторов (ПФД, ФИД и др.).

Для каждого газового хроматографа рассматриваются следующие основные узлы (рис. 1,а): 1 – баллон с сжатым газом; 2 – блок подготовки газ-носителя; 3 – регулятор расхода газа; 4 – измеритель расхода газа; 5 – фильтр; 6 – микрошприц для введения пробы; 7 – испаритель; 8 – хроматографическая колонка; 9 – термостат; 10 – детектор; 11 – компьютер; 12 – интегратор; 13 – принтер.

Одним из основных узлов газового хроматографа является устройство ввода пробы, предназначенное для точного введения ее в хроматографическую колонку. В каждом хроматографе также устанавливают испаритель пробы у входа в хроматографическую колонку. В испарителе поддерживается такая температура, при которой происходит полное и быстрое испарение жидкого образца. Жидкую пробу дозируют микрошприцем, впуск газообразных проб осуществляют кранами-дозаторами. Вместе с газом-носителем введенный парообразный образец поступает в колонку, где происходит его сорбция. В зависимости от поставленной задачи для разделения смесей колонку заполняют подходящим сорбентом – неподвижной фазой. Хроматографические колонки различны по форме, размерам и материалам. Наиболее распространены спиральные, U- и W-образные колонки длиной от 2 до нескольких десятков метров. Внутренний диаметр колонок обычно от 3 до 6 мм. Колонки изготавливают из нержавеющей стали, меди, латуни, стекла. Материал колонок должен обладать химической инертностью по отношению к компонентам пробы.

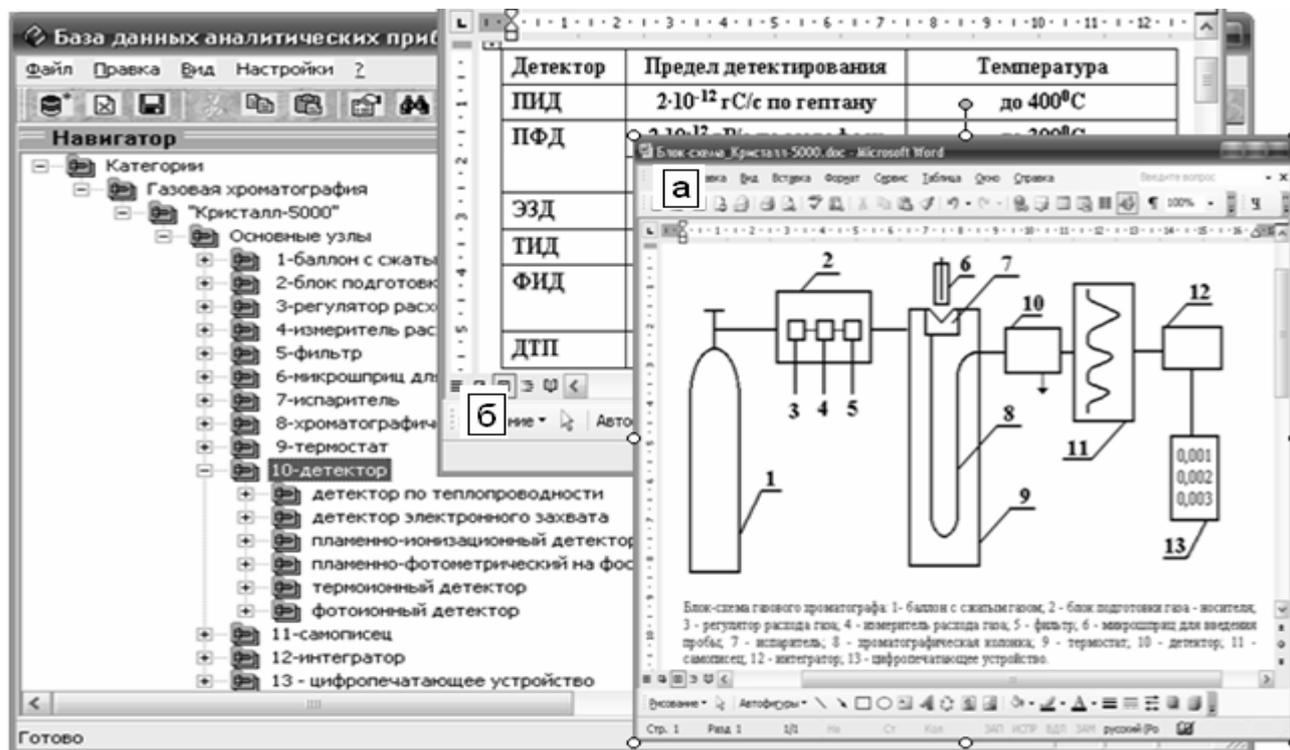


Рис. 1. База данных аналитических приборов. Газовая хроматография:  
а – блок-схема газового хроматографа (пояснения в тексте); б - таблица типов детекторов

По каждому из рассматриваемых узлов в базу данных занесены дополнительные информационные подкатегории. Например, для обнаружения изменений в составе газа, прошедшего через колонку, предназначен детектор. Он непрерывно измеряет концентрацию компонентов на выходе их из хроматографической колонки и преобразует концентрацию в электрический сигнал, который регистрируется компьютером. В CALS-систему занесены следующие основные типы детекторов (рис. 1): ДТП (детектор по теплопроводности), ПВД (пламенно-ионизационный детектор), ЭЗД (детектор электронного захвата), ТИД (термоионный детектор), ФИД (фотоионный детектор), ПФД (пламенно-фотометрический на фосфор или серу). Характеристики детекторов представлены в таблице (рис. 1,б).

Одним из наиболее распространенных детекторов является ДТП (катарометр). Принцип его работы основан на измерении сопротивления нагретой вольфрамовой нити, которое зависит от теплопроводности омывающего газа. Количество теплоты, отводимое от нагретой нити при постоянных условиях, зависит от состава газа. Чем больше теплопроводность газа-носителя, тем большей чувствительностью будет обладать катарометр. Наиболее подходящим газом-носителем с этой точки зрения является водород, теплопроводность которого значительно превышает соответствующую характеристику большинства других газов. Однако в целях техники безопасности чаще применяется гелий, теплопроводность которого также достаточно велика. Достоинствами катарометра являются простота, достаточная точность и надежность в работе. Однако из-за невысокой чувствительности он не применяется

для определения микропримесей. Наибольшей чувствительностью обладают ионизационные детекторы, например, пламенно-ионизационный, позволяющий обнаруживать до 10<sup>-12</sup> г. В этих детекторах измеряют электрическую проводимость пламени водородной горелки. При появлении в пламени водорода примесей органических соединений происходит ионизация пламени, пропорциональная концентрации примеси, что легко может быть измерено. Недостатком данного детектора является то, что он применим только для анализа органических веществ, а к неорганическим, таким как аммиак, сероводород, кислород, азот, оксид серы, оксид углерода и т.д., чувствительность детектора резко падает. Очень высокой чувствительностью обладает аргонный детектор, ионизация в котором происходит при столкновении молекул определяемого вещества с метастабильными атомами аргона, образующимися под действием радиоактивного β-излучения. В термоионном детекторе в пламя горелки вводят соли щелочных металлов. При попадании в такое пламя соединений фосфора появляется ионный ток, пропорциональный содержанию атомов фосфора. Это селективный фосфорный детектор высокой чувствительности.

В базу данных занесены и другие типы детекторов: термохимические, пламенно-фотометрические, микрокулонометрические, ультразвуковые и т.д. В современные газовые хроматографы устанавливают одновременно до трех испарителей и четырех детекторов. Встроенная функция самодиагностики поддерживает постоянное сохранение характеристик оптимальной настройки и обеспечения качества измерений в соответствии с требованиями GLP/GMP для задач любой сложности в нефтехимии,

фармацевтической и химической промышленности, контроле пищевых продуктов и др.

Метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ) в разработанной КМК-системе был применен при аналитическом мониторинге ассортимента четыреххлористого углерода (ЧХУ) различных квалификаций [4]. В качестве неподвижных фаз использовались полиэтиленгликоль (ПЭГ-1000, ПЭГ-300), Апиэзон L, трикрезилфосфат (ТКФ) и Полисорб 1. Были использованы колонки из нержавеющей стали диаметром 3 мм и длиной 3-4 м.

На основе проведенной работы было выявлено, что лучшее разделение происходит на колонке 3,0×4000 мм, при использовании в качестве неподвижной фазы 10 % ПЭГ-1000, носитель – динохром Н с размером частиц 0,25-0,315 мм, температура термостата колонки 6000С. Значительный интерес может представлять наложение результатов анализа различными методами. На основе статистических данных анализа ЧХУ методом ГЖХ и ИК при длине волны была исследована зависимость концентрации углеводов (мг/л), определенных на концентратомере Ан-2, от концентрации 1,2-дихлорэтана (% масс.) в ЧХУ. Анализ полученной зависимости выявил ее линейный характер в исследуемом диапазоне концентраций – от

0 до 0,16 % масс. дихлорэтана. Кроме того, было обнаружено, что при концентрации 1,2-дихлорэтана менее 0,02 % масс. содержание углеводов будет удовлетворять требованиям ТУ.

Полученный результат позволяет подтвердить вывод, что основное влияние на качество ЧХУ оказывает 1,2-дихлорэтан, являющейся лимитирующей примесью. Исходя из полученного результата возможно использовать более быстрый метод анализа содержание 1,2-дихлорэтана на концентратомере Ан-2 (занимает 1-2 минуты против 15-20 минут методом ГЖХ без пробоподготовки). Также представляется возможным конструирование автоматического анализатора 1,2-дихлорэтана в установке очистки с использованием проточной кюветы [4].

Применение CALS-систем компьютерного менеджмента качества при аналитическом мониторинге позволяет существенно сократить время аналитических исследований и повысить качество (достоверность) проводимых работ. С помощью выбранной информационной технологии создается эффективная система контроля качества продукции, соответствующая международным стандартам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-07-00823.

*Уклеина Алина Николаевна, младший научный сотрудник ПАО НЦ «Малотоннажная химия», Россия, Москва.*

*Трынкина Любовь Владимировна, главный метролог ПАО НЦ «Малотоннажная химия», Россия, Москва.*

*Трохин Василий Евгеньевич, к.х.н., директор ПАО НЦ «Малотоннажная химия», Россия, Москва.*

*Бессарабов Аркадий Маркович, д.т.н., профессор, заместитель директора ПАО НЦ «Малотоннажная химия», Россия, Москва.*

#### Литература

1. CALS-технология для выбора аналитического оборудования на примере мониторинга ассортимента органических растворителей / Трынкина Л.В. [и др.]. Ремонт, восстановление, модернизация. 2013. № 6. С. 15-21.
2. Bessarabov A., Kvasyuk A. Cybernetic researches in technology of chemical reagents and high-purity substances // Clean Technologies and Environmental Policy. 2015. V. 17, № 5. P. 1365-1371.
3. Разработка базы данных аналитических приборов для CALS-системы компьютерного менеджмента качества химических реактивов и особо чистых веществ / Бессарабов А.М. [и др.]. Промышленные АСУ и контроллеры. 2011. № 11. С. 45-56.
4. Determination of oil products in waste and natural waters using tetrachloromethane / Trokhin V. [et al.]. Chemical Engineering Transactions. 2013. V. 35. P. 1411-1416.

*Ukleina Alina Nikolaevna, Trynkina Lyubov Vladimirovna, Trokhin Vasilij Evgenievich, Bessarabov Arkadiy Markovich\**

R&D Centre "Fine Chemicals", Moscow, Russia

\* e-mail: bessarabov@nc-mtc.ru

#### COMPUTER QUALITY MANAGEMENT BY METHOD OF THE GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY OF HIGH PURE ORGANIC SOLVENTS

##### Abstract

Computer quality management system of high pure organic solvents was developed based on information CALS-technologies. System activity was analyzed on the example of gas-liquid chromatography investigation of the range of tetrachloromethane of various qualifications.

**Key words:** computer quality management; CALS-technologies; organic solvents; high pure substances; gas-liquid chromatography.

УДК 004.946

Л. О. Хорошавин<sup>1</sup>, Д. О. Краснов<sup>1</sup>, П. Н. Дьячков<sup>2</sup>, Э. М. Кольцова<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31

\* e-mail: kolts@muctr.ru

**ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ОДНОСЛОЙНЫХ НАНОТРУБОК**

В разрабатываемый авторами программный комплекс добавлена возможность осуществлять вычисления электронного строения нанотрубок произвольной геометрии и состава элементарной ячейки, в частности нанотрубок из золота. В качестве апробации осуществлен квантовомеханический расчет электронного строения нанотрубки Au(4,4) методом линейаризованных присоединенных цилиндрических волн.

**Ключевые слова:** моделирование; нанотрубки; клиент-серверное приложение; высокопроизводительные вычисления.

До недавнего времени изучение наночастиц золота ограничивались кластерами размерами от нескольких атомов до нескольких десятков атомов. В настоящее время удалось получить линейные одноатомные нанопровода, нанотрубки [1] и наностержни длиной до 250 нм. Такой повышенный интерес к наноструктурам из золота обусловлен в первую очередь перспективами использования их в области наноэлектроники, в частности, в качестве контактов между функциональными элементами. Так же как в случае углеродных нанотрубок электронные свойства нанотрубки из золота, такие, как концентрация и подвижность носителей, ширина запрещенной зоны, проводимость и другие определяются её геометрией. Основными параметрами геометрии нанотрубки являются диаметр и хиральность, т.е. угол ориентации плоскости атомов относительно оси трубки. Идеальная золотая нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр плоскость, выложенную правильными треугольниками, в вершинах которых расположены атомы золота. Хиральность такой нанотрубки задается набором целых чисел ( $m, n$ ) – индексами хиральности, которые однозначным образом определяют геометрию нанотрубки. Чтобы представить пространственное расположение атомов в идеальной нанотрубке, необходимо отложить на плоскости вектор (рис. 1,а):

$$C = (n \cdot R_1, m \cdot R_2),$$

где  $R_1$  и  $R_2$  – базисные векторы, а  $n$  и  $m$  – целые числа.

Теперь если провести перпендикулярно к этому вектору через концы его две прямые ( $L$  и  $L'$ ), а затем вырезать часть плоскости, находящуюся между ними и свернуть так, чтобы прямые  $L$  и  $L'$  совместились, то эти прямые окажутся образующими цилиндра. Индексы хиральности нанотрубки ( $m, n$ ) так же определяют ее радиус:

$$R_{NT} = \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}}{2\pi} \cdot d_{Au-Au},$$

где  $d_{Au-Au}$  – расстояние между атомами золота на плоскости.

Основным отличием нанотрубки из золота от углеродной нанотрубки заключается в том, что при учете винтовой симметрии системы в ее элементарной ячейке один атом, в то время как в углеродной – два. Это приводит к тому, что формулы винтовой трансляции (рис. 1,б) элементарной ячейки принимают вид:

$$h = \frac{L \cdot \sqrt{3} d_{Au-Au}}{2\sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}},$$

$$\omega = 2\pi \frac{n \cdot p_1 + m \cdot p_2 + 0.5(n \cdot p_2 + m \cdot p_1)}{n^2 + m^2 + n \cdot m},$$

где  $\omega$  – угол смещения вокруг оси нанотрубки,  $h$  – смещение вдоль оси,  $p_1 \geq p_2$  – целые числа, удовлетворяющие уравнению

$$L = p_2 \cdot n - p_1 \cdot m.$$

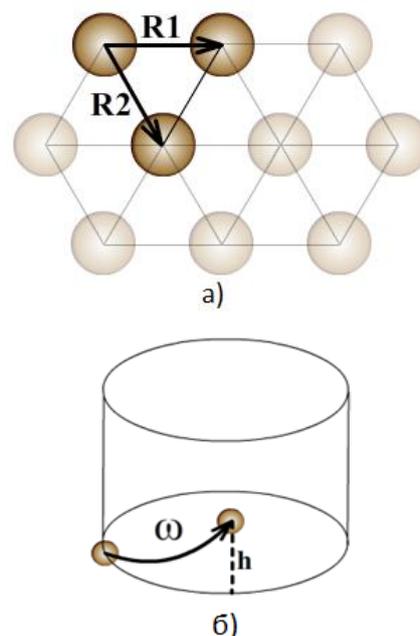


Рис. 1. Параметры геометрии нанотрубки из золота: а) базисные вектора, б) винтовая симметрия.

Метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн [2] основан на одноэлектронной модели, благодаря чему нахождение электронного строения сводится к решению одноэлектронного уравнения Шрёдингера. При построении электронного потенциала используется маффин-тин приближение. Оно заключается в том, что в окрестностях атома потенциал считается сферически симметричным и зависящим только от расстояния до ядра, а в пространстве между сферами потенциал постоянен и ограничен двумя цилиндрическими барьерами – внешним радиусом  $a$  и внутренним радиусом  $b$ . Эти барьеры отделяют область нанотрубки от внешней и внутренней вакуумных областей. Радиусы потенциальных барьеров определяются следующим образом:

$$a = R_{NT} + \delta, \quad b = R_{NT} - \delta,$$

где  $\delta$  – среднее арифметическое значение ковалентного и ван-дер-ваальсова радиусов атома золота.

Все описанные изменения были внесены в вычислительное ядро программного комплекса [3], что привело к тому, что текущий формат входных данных стал недостаточен. Ранее для однозначного определения геометрии углеродной нанотрубки было необходимо ввести индексы хиральности  $n$  и  $m$  и расстояние между атомами углерода, а все

остальные данные система рассчитывала автоматически. С переходом к элементарной ячейке произвольного строения и состава добавились данные, которые нужно ввести в ручном режиме. Для этих целей в клиентский модуль программного комплекса был добавлен режим конструктора. Этот режим представляет собой ряд шагов, в процессе которого пользователь в интерактивном режиме вводит следующие данные: количество атомов в элементарной ячейке  $N_{at}$ , индексы хиральности  $n$  и  $m$ , угол смещения вокруг оси нанотрубки  $\omega$ , смещение вдоль оси  $h$ , радиусы потенциальных барьеров  $a$  и  $b$ . Так же для каждого атома элементарной ячейки необходимо задать заряд ядра, число валентных электронов, энергии электронных орбиталей, радиус маффин-тин сферы, а так же координаты атома в элементарной ячейке в декартовой или цилиндрической системе координат. После завершения ввода данных на экран выводится визуальное представление геометрии нанотрубки.

Для моделирования электронного строения нанотрубки Au(4,4) использовались следующие параметры геометрии:  $N_{at} = 1$ ,  $n = 4$ ,  $m = 4$ ,  $\omega = 0.785$  рад,  $h = 2.74$  ат. ед,  $a = 8.885$  ат. ед,  $b = 3.205$  ат. ед, радиус маффин-тин сферы атома золота = 2.74 ат. ед. На рис. 2 представлено изображение нанотрубки Au(4,4), полученное на основании представленных выше данных о геометрии.

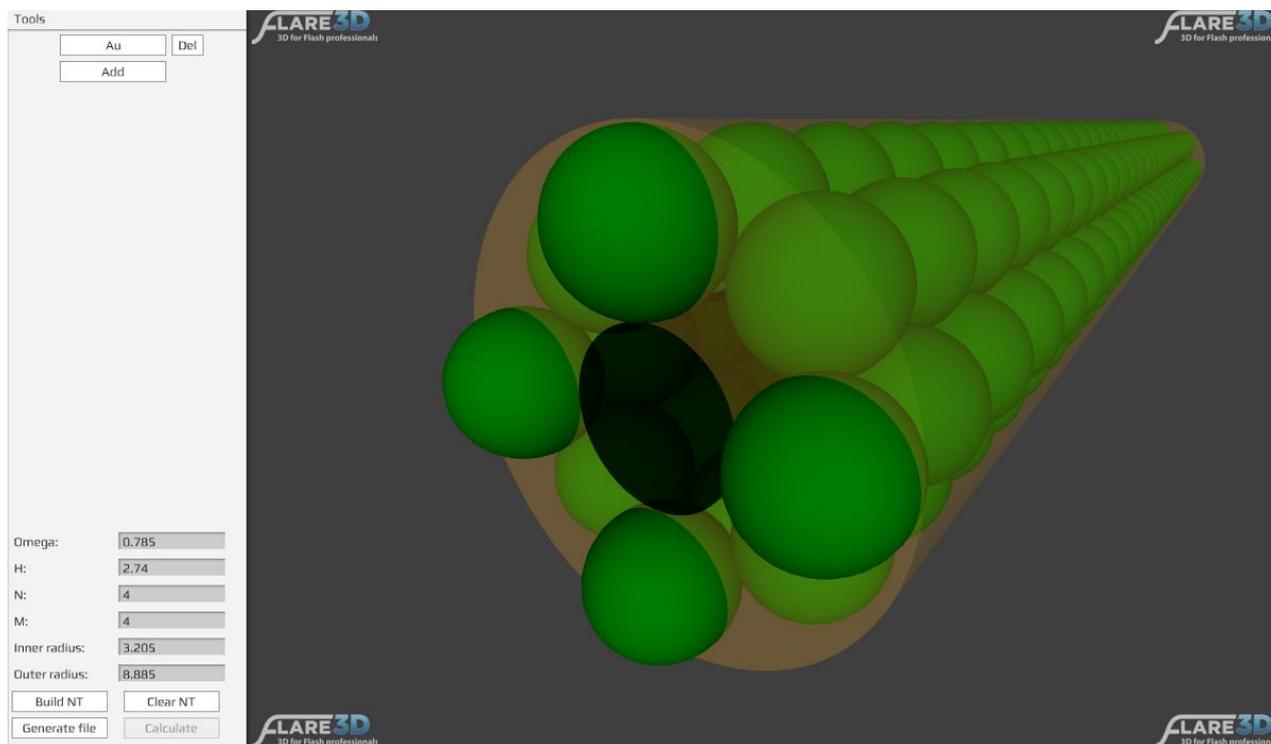


Рис. 2. Геометрия нанотрубки Au(4,4) в рамках маффин-тин приближения

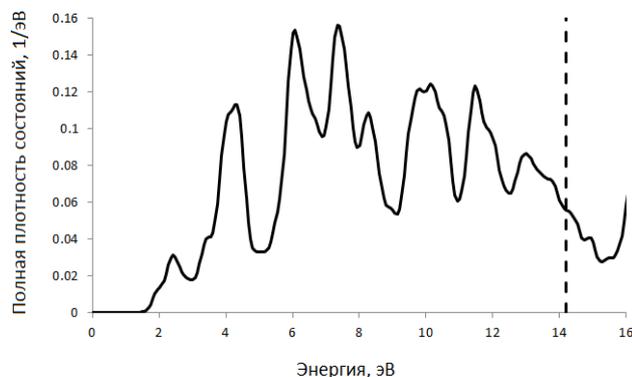


Рис. 3. Полная плотность состояний электронов в нанотрубке Au(4,4)

На рис. 3 представлена полная плотность состояний электронов, полученная в результате моделирования нанотрубки Au(4,4). Отсутствие запрещенной щели на уровне энергии Ферми говорит о том, что данная нанотрубка обладает металлическим характером электронного строения. Более того, относительно высокая плотность состояний в окрестности энергии Ферми свидетельствует о том, что данная нанотрубка имеет достаточно высокую туннельную проводимость. Ширина валентной зоны составляет 12 эВ.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 14-07-00960.

*Хорошавин Леонид Олегович, аспирант 3 года обучения факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Краснов Дмитрий Олегович, студент 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Дьячков Павел Николаевич, д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории квантовой химии Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Россия, Москва.*

*Кольцова Элеонора Моисеевна, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Oshima Y., Onga A., Takayanagi K. Helical gold nanotube synthesized at 150 K // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91, № 20. P. 205503-205506.
2. Дьячков П. Н., Кепп О. М., Николаев А. В. Метод линейных присоединенных цилиндрических волн в теории электронной структуры нанопроводов // Доклады Академии Наук. Физическая химия. 1999. Т. 365, № 2. С. 215-220.
3. Хорошавин Л. О., Кольцова Э. М. Архитектура высокопроизводительного клиент-серверного приложения для квантово-механического расчета однослойных углеродных нанотрубок, содержащих дефекты атомного масштаба // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. 28, № 1. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. – С. 26-29.

*Khoroshavin Leonid Olegovich<sup>1</sup>, Krasnov Dmitry Olegovich<sup>1</sup>, Dyachkov Pavel Nikolaevich<sup>2</sup>, Koltsova Eleonora Moiseevna<sup>1\*</sup>*

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

\* e-mail: kolts@muctr.ru

#### PROGRAM COMPLEX FOR MODELING OF ELECTRONIC PROPERTIES OF SINGLE WALLED NANOTUBES

##### Abstract

The program complex developed by the authors has been changed to provide simulation of the electronic structure of the nanotubes with custom elementary cell geometry and composition, in particular of gold nanotubes. Performed quantum mechanical calculation of the electronic structure of nanotubes Au (4,4) using the linearized augmented cylindrical waves.

**Key words:** modeling; nanotubes; client-server application; high-performance computing.

УДК 371.69:004.3

М. И. Криворучко, М. Б. Глебов\*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: glebov@muctr.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ХЛОРОФОРМ-СЫРЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ В ЭКСТАРКЦИОННОЙ КОЛОННЕ

В работе рассматривается задача получения чистого и особо чистого хлороформа. Приводится направление «зеленой химии» где представляется замена традиционных растворителей, с использованием ионных жидкостей, а так же построение математической модели NRTL и расчета параметров экстракционной колонны для данных веществ.

**Ключевые слова:** ионная жидкость; математическая модель; экстракция; хлороформ.

В химической технологии, технологиях основного органического и нефтехимического синтеза и ряде других существует необходимость разделения многокомпонентных смесей. Как правило, такие системы характеризуются сложным характером фазового поведения и требуют разработки специальных приемов разделения, одним из которых является экстракция. В последнее время в качестве разделяющих агентов в процессе экстракции наряду с традиционными растворителями используются ионные жидкости (ИЖ), так как эти соединения не горючи, термически устойчивы, обладают низким давлением паров и низкой токсичностью, а также могут быть использованы повторно.

Главным и существенным фактором при выборе ионной жидкости является учет взаимодействия его молекул с молекулами исходных веществ, так как создается баланс сил межмолекулярных взаимодействий в силу наличия ионов и постоянного дипольного момента. Эти свойства ионных жидкостей должно обеспечивать сильное взаимодействие как с молекулами, имеющими свободные электронные пары, так и с молекулами, располагающими функциональными группами, в которых на периферии соседних фрагментов молекул локально сконцентрированы как электронная плотность [1].

Поскольку ионные жидкости невозможно очистить перегонкой (давление их насыщенного пара практически равно нулю), то на практике очищают исходные соединения, из которых собираются получать ионную жидкость.

Для чистых ионных жидкостей до настоящего времени нет единого целостного представления об их структуре, в силу косвенной природы применяемых методов. Распространенной является точка зрения, согласно которой в жидком состоянии структура имидазолиевых ИЖ определяется сильными межионными кулоновскими взаимодействиями, которые относительно быстро экранируются при удалении от центрального иона (т.е. являются достаточно локальными)

Теоретически можно отогнать любые органические примеси из ионной жидкости, так как многие из последних устойчивы к нагреванию до очень высоких температур: не разлагаются вплоть до 400 °С.

Также можно очистить ионные жидкости активированным углем, с последующей фильтрацией через короткую колонку с нейтральным оксидом алюминия. Воду отгоняют нагреванием в течение нескольких часов до 60 °С при пониженном давлении.

В промышленности способность ионных жидкостей к очистке для повторного использования играет важнейшую роль из-за высокой стоимости последних. Эффективность варьируется от плохой до очень хорошей.

Поэтому выбор ИЖ по физико-химическим свойствам нашей системы стало вещество содержащее фтористый и сульфатный анион – 1-этил-3-метилимидазолиум трифторметансульфонат. Данное вещество имеет строение, как показано на рис. 1.

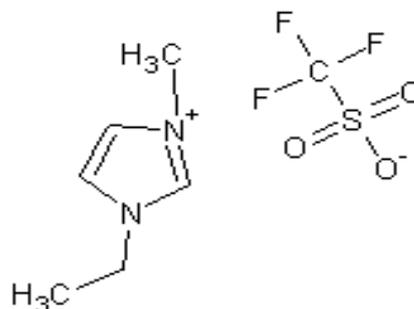


Рис. 1. 1-этил-3-метилимидазолиум трифторметансульфонат

Брутто-формула (система Хилла):



Молекулярная масса (в а.е.м.): 260,234.

Температура плавления (в °С): – 9°С.

Плотность: 1,39 г/см<sup>3</sup> (20°С, состояние вещества – жидкость) [2].

Использование модели NRTL для электролитов на основании концепции локальных составов. В этой концепции рассматривается молекула компонента и

её ближайшее окружение. Полагают, что при различии энергий взаимодействия одинаковых и разных молекул их мольные доли в окружении центральной молекулы должны отличаться от мольных долей в растворе, поэтому представляет большой интерес расчета коэффициентов активности. На всех этих предприятиях для очистки хлороформа применяется химический метод с использованием серной кислоты, что ведет к серьезным экологическим проблемам (большое количество сбрасываемой загрязненной серной кислоты). В связи с этим остро стоит проблема в разработке экологически чистых способов очистки хлороформа-сырца. В качестве таких способов в работе рассматривается применение экстракции загрязнений ионными жидкостями. Следует отметить, что отделение примесей другими методами (ректификации, адсорбции и т.д.) сопряжено со сложностями, обусловленными

близостью свойств основного компонента и примесей (1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена).

Таким образом, целью стало изучение возможности получения чистого хлороформа методом экстракции с использованием ИЖ [3].

В качестве экстрактора можно использовать экстракционную колонну с ситчатыми тарелками. Выбор данного типа экстрактора обусловлен несколькими причинами:

- 1) такой экстрактор прост по устройству;
- 2) имеет достаточно высокую производительность;
- 3) в них отсутствуют движущиеся части;
- 4) вследствие секционирования продольное перемешивание в этих аппаратах невелико [4].

Условная схема такого экстрактора представлена на рис. 2.

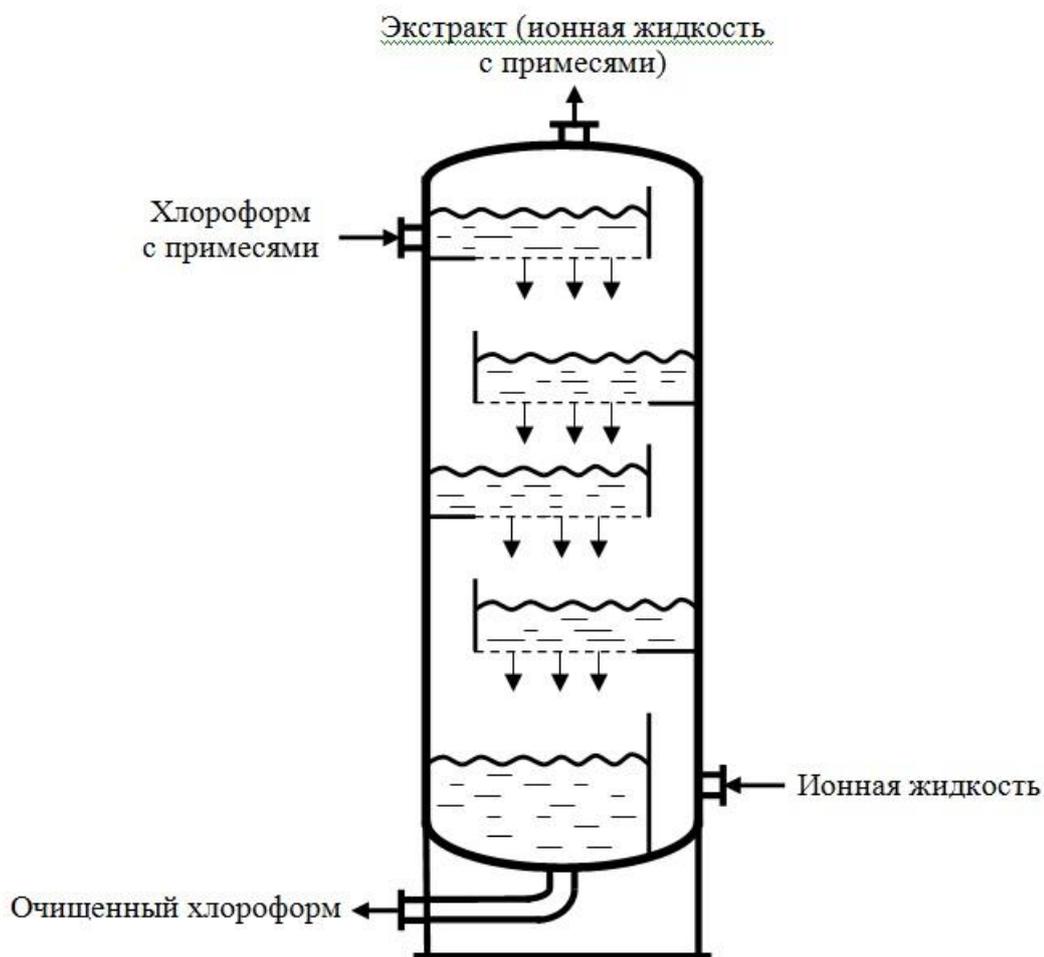


Рис. 2. Экстракция в ситчатой колонне

В колоннах этого типа жидкая фаза многократно диспергируется и коалесцирует, протекая через установленные в колонне тарелки, в которых имеется большое число отверстий. Скорость экстракции при этом многократно возрастает вследствие многократного редиспергирования и, по существу, вследствие увеличения числа концевых эффектов. Однако, вероятно, наиболее важным

преимуществом аппаратов этого типа является уменьшение в них обратного перемешивания в результате секционирования колонны.

На рис. 2 показана ситчатая колонна, предложенная Харрингтоном. В этой колонне сплошная фаза, представляющая собой ионную жидкость, движется снизу вверх, экстрагируя примеси хлороформа из жидкой фазы, которая в

свою очередь движется сверху вниз, перетекая с тарелки на тарелку.

Нами делается допущение о состоянии равновесия на каждой ступени разделения, чтобы произвести расчёт [3].

Для определения режимных параметров экстрактора запишем балансовые уравнения с учетом того, что:

1) используемая в работе модель основывается на равновесном подходе;

2) используется допущение о постоянстве мольных расходов рафината и экстрагента.

С учетом сделанных допущений система математического описания процесса экстракции примет вид:

1. Общий материальный баланс для каждой стадии (N уравнений):

$$E_i + R_i + E_{i+1} + R_{i-1} = 0. \quad (1)$$

2. Покомпонентный материальный баланс для каждой стадии (число уравнений равно числу стадий, умноженному на число компонентов):

$$E_i Y_i^j + R_i X_i^j + E_{i+1} Y_{i+1}^j + R_{i-1} X_{i-1}^j = 0. \quad (2)$$

3. Для каждого из потоков выполняются следующие стехиометрические соотношения:

$$\sum_{i=1}^M x_{i,n} = \sum_{i=1}^M y_{i,n} = 1. \quad (3)$$

У нас имеется четырехкомпонентная смесь, следовательно, для расчета необходимы покомпонентные материальные балансы только для трех компонентов, а для четвертого компонента расчет можно провести по стехиометрическим соотношениям.

По вышеприведенным соотношениям был приведен проектный расчет экстрактора для очистки хлороформ-сырца.

Полученные экспериментальные данные позволили выявить общие соотношения между структурой и термодинамическими свойствами ионных жидкостей в растворе.

*Криворучко Мария Ивановна, студентка 1 курса магистратуры факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Глебов Михаил Борисович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Глебов М.Б., Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Химико-технологические процессы. М.: Химия, 1999. 402 с.
2. Современное состояние и основные тенденции развития перспективных ионных жидкостей / Бурмистр М.В. [и др.]. Вестник Удмуртского Университета. Физика. Химия. 2012. №1. С. 55-68.
3. Решетов С.А. Ионные жидкости как разделяющие агенты: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2010. 25 с.
4. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. М.: Наука, 1966. 426 с.

*Krivoruchko Maria Ivanovna, Glebov Mikhail Borisovich\**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: glebov@muctr.ru

## STUDY OF THE PROCESS OF PURIFICATION OF THE CHLOROFORM CRUDE WITH THE USE OF IONIC LIQUID IN AN EXTRACTION COLUMN

### Abstract

This paper considers the problem of obtaining pure and highly pure chloroform. Given the direction of "green chemistry" where it appears the replacement of traditional solvents. With the use of ionic liquids as well as the construction of mathematical models NRTL and calculation of parameters of an extraction column for these materials.

**Key words:** Ionic liquid; mathematical model; extraction; chloroform.

УДК 004.942.42:66.074.32+66.074.33

И. И. Митричев\*, А. Э. Варданян, А. В. Женса, Э. М. Кольцова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: imitrichev@muctr.ru

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ВЫСОКОПОРИСТОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В статье приведены результаты компьютерного моделирования процесса очистки выхлопного газа бензинового двигателя. Для решения задачи используется метод конечных объемов, решение производится для расчетной области – геометрической модели участка высокопористого ячеистого материала (ВПЯМ). Моделирование выполнено при различных значениях диаметра ячейки ВПЯМ и размера элементарного участка. Найден оптимальные параметры участка ВПЯМ, дающие минимальную концентрацию вредных газов NO, CO, N<sub>2</sub>O при различных значениях ограничения по гидравлическому сопротивлению.

**Ключевые слова:** высокопористый материал; оптимизация; компьютерное моделирование; оксид азота; выхлопные газы; перепад давления.

Высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) являются эффективными носителями катализаторов, поскольку они сочетают как высокую порозность (до 98 %), так и значительную доступную потоку поверхность. Материалы могут быть изготовлены из металла или оксидов. Изготовление высокопористого материала основано на повторении структуры удаляемого шаблона (например, губчатого материала) или пены (техника вспенивания). Другие популярные носители катализатора – сотовые, представляет собой множество параллельных каналов. Сотовые носители широко применяется в автомобильных катализаторах.

Известно, что по сравнению с сотовыми носителями, ВПЯМ обладает большей удельной поверхностью, и, следовательно, позволяет уменьшить размер каталитического блока. Однако существует и недостаток ВПЯМ – гидравлическое сопротивление ВПЯМ выше на порядок, чем у сотовых катализаторов [1].

Гидравлическое сопротивление и объем катализатора, необходимый для заданной степени каталитической очистки выхлопного газа, зависят от структуры ВПЯМ (рис. 1), а именно, от диаметра ячейки ( $d_{яч}$ ) и от того, насколько тесно располагаются ячейки друг к другу в пространстве. В модельном представлении, основанном на принципах симметрии и на выделении элементарного повторяющегося участка ВПЯМ [1], характеристика плотности расположения ячеек может быть отражена как параметр  $a$ , или сторона элементарного участка (рис. 1). С уменьшением  $a$  повышается число пор на единицу длины.

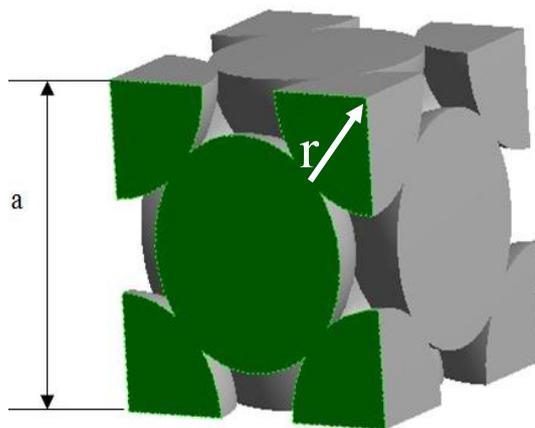


Рис. 1. Геометрическая структура элементарного участка ВПЯМ

В данной работе была поставлена цель – найти оптимальные характеристики ВПЯМ ( $d_{яч}$ ,  $a$ ) для использования в автомобильных каталитических преобразователях обеспечивающие: 1) самую высокую степень очистки от CO и NO; 2) минимальное количество побочного продукта N<sub>2</sub>O; 3) катализатор не должен превышать заданное значение гидравлического сопротивления.

Основными нормируемыми токсичными компонентами выхлопных газов двигателей на бензиновом топливе являются оксиды углерода, азота и углеводороды [2]. При этом оксиды азота (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, далее – NO<sub>x</sub>) являются одними из наиболее токсичных компонентов отработавших газов.

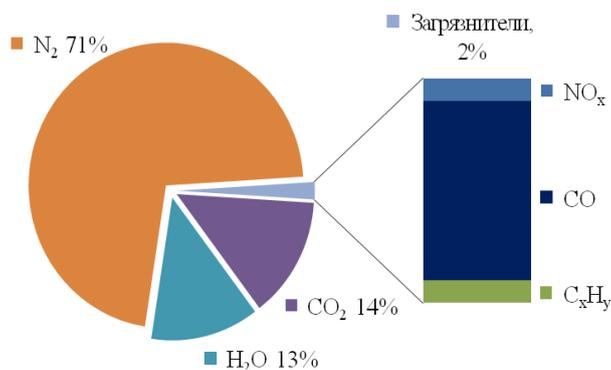


Рис. 2. Основные компоненты выхлопных газов двигателей, работающих на бензиновом топливе [2]

Компьютерное моделирование движения газа с учетом химической реакции осуществлялось путем численного решения уравнений Навье–Стокса в осредненной форме, а также уравнения переноса концентрации компонентов газовой смеси. В качестве решения был выбран метод конечных объемов. Расчеты выполнялись в программном пакете ANSYS® FLUENT®. Математическая модель в общем случае несжимаемого течения может быть записана как (скорость  $u$ , концентрация  $c$ , в сокращении Эйнштейна) [3]:

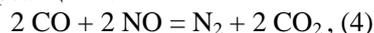
$$\frac{\partial u_j}{\partial x_j} = 0, \quad (1)$$

$$\rho \frac{\partial u_i}{\partial t} + \rho u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \mu \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial (-\rho \overline{u'_i u'_j})}{\partial x_j}, \quad (2)$$

$$\rho \frac{\partial c_k}{\partial t} + \rho u_j \frac{\partial c_k}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( D \frac{\partial c_k}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial (-\rho \overline{c'_k u'_j})}{\partial x_j}. \quad (3)$$

Неизвестное слагаемое с чертой в уравнении (2) рассчитано с применением  $k$ - $\epsilon$  модели турбулентности, а последнее слагаемое в уравнении (3) рассчитывалось через коэффициент турбулентной диффузии [3].

Использовалась кинетическая модель реакции NO и CO на платиновом катализаторе из работы [4]. Химическое взаимодействие этих двух веществ на поверхности катализатора приводит к двум итоговым реакциям:



Исследуемая модельная газовая смесь содержала стехиометрическое для реакции (4) соотношение загрязнителей NO и CO (табл. 1).

Оптимизация геометрических параметров проводилась средствами ANSYS® DesignXplorer®. В состав целевой функции входили значения концентрации CO, NO и N<sub>2</sub>O на расстоянии 15 мм от входа потока внутрь ВПЯМ с катализатором. Оптимизация проводилась при трех различных значениях ограничения по суммарному перепаду давления на слое ВПЯМ в каталитическом конвертере: 15 кПа, 5 кПа и 1 кПа соответственно. Данный ряд значений соответствует возможным значениям перепада давления на каталитическом конвертере в легковом автомобиле.

Общая длина катализатора составляла 20  $a$ , и была выбрана так, чтобы на одинаковую поверхность катализатора приходился одинаковый массовый расход. Использованы три значения параметра  $a$ , равные 1, 2 и 3 мм, при которых диаметр ячейки лежит в диапазоне, типичном для ВПЯМ. Диаметр ячейки заключен в некоторых пределах согласно условию сохранения канальной структуры модели:

$$d_{\text{яч}} \in (\sqrt{2}a / 2; \sqrt{6}a / 3). \quad (6)$$

По результатам оптимизации (табл. 2) можно сделать вывод, что при всех значениях ограничения на перепад давления внутри каталитического конвертера максимальную степень очистки от NO и CO обеспечивает ВПЯМ-катализатор с наименьшим значением параметра  $a$ , равным 1 мм. Иными словами, для достижения высоких степеней очистки от NO и CO в автомобильных нейтрализаторах лучше использовать ВПЯМ с высокими значениями показателя «число пор на единицу длины».

Таблица 1. Состав исследуемой газовой смеси (в скобках указаны массовые доли веществ)

a, мм	Объемная доля на входе в каталитический конвертер					Массовый расход, кг/с/мм <sup>2</sup> вх. сечения	Температура, К
	CO	NO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>		
1	0,003	0,003	0,14	0,13	до	1,75×10 <sup>-7</sup>	673
2	(0,0029)	(0,00311)	(0,2128)	(0,0809)	1,0		
3							

Таблица 2. Результаты оптимизации при различных значениях параметра  $a$  и ограничения по перепаду давления

Перепад давления, кПа	15			5			1		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
a, мм	1	2	3	1	2	3	1	2	3
d <sub>яч</sub> , мм	0,729	1,437	2,151	0,749	1,454	2,156	0,767	1,517	2,23
CO,	1×10 <sup>-4</sup>	2,5×10 <sup>-4</sup>	3,1×10 <sup>-4</sup>	1,3×10 <sup>-4</sup>	2,6×10 <sup>-4</sup>	3,2×10 <sup>-4</sup>	2,6×10 <sup>-4</sup>	3,0×10 <sup>-4</sup>	3,5×10 <sup>-4</sup>
NO,	1,2×10 <sup>-5</sup>	1,7×10 <sup>-5</sup>	3,0×10 <sup>-5</sup>	1,1×10 <sup>-5</sup>	1,8×10 <sup>-5</sup>	3,0×10 <sup>-5</sup>	1,1×10 <sup>-5</sup>	2,2×10 <sup>-5</sup>	4,2×10 <sup>-5</sup>
N <sub>2</sub> O,	9,4×10 <sup>-5</sup>	3,7×10 <sup>-4</sup>	4,5×10 <sup>-4</sup>	2,1×10 <sup>-4</sup>	3,8×10 <sup>-4</sup>	4,6×10 <sup>-4</sup>	2,7×10 <sup>-4</sup>	4,4×10 <sup>-4</sup>	4,9×10 <sup>-4</sup>

Концентрация NO, CO, N<sub>2</sub>O также зависит от величины диаметра ячейки ВПЯМ, и можно достичь сравнительно высоких степеней очистки уменьшая диаметр ячеек. Однако при уменьшении диаметра ячеек растет гидравлическое сопротивление. Если максимальный перепад давления на каталитическом конвертере равен 5 кПа, что ниже, чем на стандартном сотовом катализаторе, то ограничению по перепаду давления удовлетворяют ВПЯМ-катализаторы с  $d_{яч}$  не менее 0,749 мм. При значении  $d_{яч} = 0,749$  мм конверсия CO на 15 мм катализатора составит 95,5 %, а конверсия NO – 99,6 %.

Полученные результаты говорят о возможности эффективного использования ВПЯМ-катализаторов для взаимной детоксикации NO и CO в автомобильном каталитическом конвертере. Также результаты позволяют осуществить выбор высокопористого материала для использования в детоксикации выхлопных газов при различных ограничениях по величине гидравлического сопротивления.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, научный проект № 14-07-00960.

*Митричев Иван Игоревич, ведущий программист кафедры Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Варданян Андраник Эдуардович, студент 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Женса Андрей Вячеславович, к.т.н., доцент кафедры Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Кольцова Элеонора Моисеевна, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Митричев И.И., Кольцова Э.М., Женса А.В. Компьютерное моделирование газодинамической обстановки внутри каналов высокопористого ячеистого материала // *Фундаментальные исследования*. 2012, № 11(2). С. 440-446.
2. Self-Study Programme 230: Motor Vehicle Exhaust Emissions. [Электронный документ] / AUDI, 2000. – Режим доступа: [http://www.volkspage.net/technik/ssp/ssp/SSP\\_230.pdf](http://www.volkspage.net/technik/ssp/ssp/SSP_230.pdf) (дата обращения: 20.05.2016).
3. Versteeg Н. К., Malalasekera W. An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method. New-York: Pearson Education, 2007. 502 p.
4. Лисова Н.С., Митричев И.И., Кольцова Э.М. Определение кинетических параметров реакции CO+NO // *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. 29, № 4.* – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – С. 60-62.

*Mitrichev Ivan Igorevich\*, Vardanyan Andranik Eduardovich, Zhensa Andrey Vyacheslavovich, Koltsova Eleonora Moiseevna*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: imitrichev@muctr.ru

## COMPUTER SIMULATION AND OPTIMIZATION OF THE REMOVAL OF NITROGEN OXIDE AND CARBON MONOXIDE ON A HIGHLY POROUS CATALYST

### Abstract

Results of computer simulation of petrol engine exhaust gas treatment are presented in the article. A finite volume method is used to solve the problem with the use of the solution domain equal to the geometrical model of a fragment of a highly porous permeable cellular material (HPPCM). The simulation is done with the different size of HPPCM cell and the different fragment size. The optimal parameters of HPPCM fragment are found which provide a minimal concentration of three pollutants: NO, CO and N<sub>2</sub>O under different limitations on a pressure drop value.

**Keywords:** open-cell foam; optimization; computer simulation; nitrogen oxide; exhaust gas; pressure drop.

УДК 004.946

А. С. Шанёва, Н. А. Федосова, Э. М. Кольцова\*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: kolts@muctr.ru

## РАСЧЕТЫ МАТЕРИАЛЬНЫХ БАЛАНСОВ ВСЕХ СТАДИЙ ЛАБОРАТОРНОГО И ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА $Al_2O_3$ -УНТ

На основе экспериментальных исследований по разработке пути получения керамического композиционного материала  $Al_2O_3$ -УНТ выделены основные этапы и стадии процесса. Проведён расчёт материальных балансов стадий получения керамоматричного композита  $Al_2O_3$ -УНТ (5 % об. и 30 % об.) для производства объемом 600 тонн в год. Разработана программа позволяющая проводить расчёт материальных балансов для композиционного материала  $Al_2O_3$ -УНТ с указанной производительностью и составом.

**Ключевые слова:** оксид алюминия; композит; углеродные нанотрубки; технологическая схема.

Проведены экспериментальные исследования по получению керамоматричного композита  $Al_2O_3$ -УНТ двумя методами спекания: спекание в вакууме без приложения давления, искровым плазменным спеканием с приложением давления. Для первого метода содержание углеродных нанотрубок (УНТ) находилось в интервале (3–24 % об.), во втором – (20–50 % об.). На основании результатов экспериментальных исследований и математического моделирования этих процессов найдено оптимальное количество УНТ и для них найдены оптимальные режимы спекания для содержания УНТ – 5 % об. (спекание в вакууме) и 30 % об. (искровое плазменное спекание) [1,2].

Процесс получения состоял из следующих стадий: диспергирование УНТ, гомогенизация суспензии  $Al_2O_3$ -УНТ, сушка и гранулирование композитного порошка, спекание.

Произведен расчет материального баланса получения композита  $Al_2O_3$ -УНТ (5 и 30 % об. УНТ) по лабораторным данным.

Провели расчет необходимого исходного количества порошка оксида алюминия (марки ГЛМК) в количестве 100 г.

Исходные характеристики компонентов: плотность углеродных нанотрубок – 2,0 г/см<sup>3</sup>; насыпная плотность углеродных нанотрубок – 0,05 г/см<sup>3</sup>; плотность оксида алюминия – 4,0 г/см<sup>3</sup>; насыпная плотность оксида алюминия – 0,43 г/см<sup>3</sup>.

На стадии диспергирования используется водный раствор (1 %) поливинилового спирта для ультразвуковой обработки УНТ. Необходимый объем водного раствора поливинилового спирта определялся из расчета соотношения объема раствора к объему УНТ как 5:1. Исходя из концентрации водного раствора поливинилового спирта 1 %, был рассчитан объем воды и объем поливинилового спирта.

На стадии гомогенизации суспензии УНТ и порошка  $Al_2O_3$  рассчитали объем композитной суспензии, учитывая объем водного раствора поливинилового спирта, объем УНТ, объем порошка оксида алюминия.

Результаты расчетов для стадий диспергирования и гомогенизации представлены в таблице 1.

Для стадии сушки принимали допущение, что конечная влажность порошка составляет 5 % масс. Рассчитали массу полученного порошка, массу испарившейся воды. Считаем, что количество поливинилового спирта для данной стадии не изменяется.

При спекании порошка композита происходит испарение воды и разложение поливинилового спирта. Рассчитали конечное количество композита  $Al_2O_3$ -УНТ после спекания.

Результаты расчетов для стадии сушки и спекания представлены в таблице 2.

Таблица 1. Результаты расчетов стадий диспергирования и гомогенизации для лабораторного получения композита  $Al_2O_3$ -УНТ

Стадии Компонент Состав	Диспергирование			Гомогенизация	
	Объем ПВС (см <sup>3</sup> )	Объем воды (см <sup>3</sup> )	Масса УНТ (г)	Объем оксида алюминия (см <sup>3</sup> )	Объем суспензии УНТ (см <sup>3</sup> )
$Al_2O_3$ -УНТ (5 % об. УНТ)	2,63	260,5	2,63	25	264,5
$Al_2O_3$ -УНТ (30 % об. УНТ)	21,43	2121,43	21,42	25	2153,6

Таблица 2. Результаты расчетов стадий процесса сушки и спекания для лабораторного получения композита  $Al_2O_3$ -УНТ

Стадии Компонент Состав	Сушка			Спекание		
	Масса $Al_2O_3$ -УНТ (г)	Масса исп. воды (г)	Объем композитной суспензии (см <sup>3</sup> )	Масса $Al_2O_3$ -УНТ(г)	Масса исп. воды (г)	Масса ПВС (г)
$Al_2O_3$ -УНТ (5 % об. УНТ)	111,33	254,96	289,5	102,63	5,57	3,13
$Al_2O_3$ -УНТ (30 % об. УНТ)	154,66	2113,7	2178,6	121,43	7,73	25,5

После проведения расчетов материального баланса по лабораторным данным был проведен расчет процесса получения керамического композита для промышленного производства мощностью 600 т/год. Проведено масштабирование лабораторных данных, полученных при расчете материального баланса для стадий производства композиционного материала  $Al_2O_3$ -УНТ с использованием технологии спекания в вакууме и искрового плазменного спекания.

При расчете материального баланса для промышленного производства композита  $Al_2O_3$ -УНТ примем следующее:

– размер композитных плиток – 300×300×15 мм (спекание в вакууме композита с содержанием УНТ 5 % об.);

– плотность композита  $Al_2O_3$ -УНТ с содержанием 5 % об. УНТ – 3,83 г/см<sup>3</sup>;

– плотность композита  $Al_2O_3$ -УНТ с содержанием 30 % об. УНТ – 3,86 г/см<sup>3</sup>;

– общая мощность производства – 600 т/год.

Исходя из заданной годовой производительности 600 т/год (~151,8 кг/ч при 247 рабочих днях по 2 восьмичасовые смены), рассчитано необходимое количество композитных плиток.

Рассчитали исходное количество компонентов (УНТ и оксид алюминия) для производства плиток композита  $Al_2O_3$ -УНТ (5 % об. УНТ) с производительностью 29,595 шт/ч и композита  $Al_2O_3$ -УНТ (30 % об. УНТ) с производительностью 37,115 шт/ч.

Результаты расчетов для стадий диспергирования и гомогенизации представлены в таблице 3.

Спекания композита составом  $Al_2O_3$ -УНТ (5 % об. УНТ) производилось в вакууме, а составом  $Al_2O_3$ -УНТ (30 % об. УНТ) – искровое плазменное спекание. Результаты расчетов для стадии сушки и спекания представлены в таблице 4.

Для промышленного производства плиток композитного материала  $Al_2O_3$ -УНТ с содержанием УНТ 5 % об. и производительностью 600 т/год (151,6 кг/ч) необходимо обеспечить расход исходного порошка оксида алюминия в количестве 147,7 кг/ч, расход УНТ в количестве 3,89 кг/ч, расход воды в количестве 0,385 м<sup>3</sup>/ч, расход поливинилового спирта в количестве 0,00389 м<sup>3</sup>/ч.

По результатам оптимизации процесса спекания композиционного порошка  $Al_2O_3$ -УНТ в вакууме провели расчет материальных балансов для содержания УНТ 5 % об. (производительности 600 т/год).

Рассчитали материальные балансы количества входных и выходных веществ для каждой стадии технологической схемы получения композита  $Al_2O_3$ -УНТ с содержанием УНТ 5 % об. и 30 % об.

Для повышения точности расчетов материальных балансов и снижения временных затрат была написана программа с графическим интерфейсом на языке Delphi позволяющая произвести расчеты по лабораторным данным и расчеты для промышленного производства (рис. 1).

Таблица 3. Результаты расчетов стадий диспергирования и гомогенизации для промышленного производства композита  $Al_2O_3$ -УНТ

Стадии Компонент Состав	Диспергирование			Гомогенизация	
	Объем ПВС (м <sup>3</sup> )	Объем воды (м <sup>3</sup> )	Масса УНТ (кг)	Объем оксида алюминия (м <sup>3</sup> )	Объем суспензии УНТ (м <sup>3</sup> )
$Al_2O_3$ -УНТ (5 % об. УНТ)	0,004	0,385	3,89	0,037	0,391
$Al_2O_3$ -УНТ (30 % об. УНТ)	0,027	2,65	26,77	0,031	2,69

Таблица 4. Результаты расчетов стадий сушки и спекания для промышленного производства композита  $Al_2O_3$ -УНТ

Стадии Компонент Состав	Сушка			Спекание		
	Объем композитной суспензии (м <sup>3</sup> )	Масса порошка $Al_2O_3$ -УНТ (кг)	Масса исп. воды (кг)	Масса ПВС (кг)	Масса исп. воды (кг)	Масса $Al_2O_3$ -УНТ (кг)
$Al_2O_3$ -УНТ (5 % об. УНТ)	0,4	164,5	376,7	4,6	8,2	151,6
$Al_2O_3$ -УНТ (30 % об. УНТ)	2,7	193,2	2640,5	31,85	69,6	151,7

Рис. 1. Интерфейс программы для расчета материальных балансов

Данная программа позволяет производить расчет материального баланса каждой стадии процесса получения композитного порошка при заданных входных данных.

По результатам расчётов материальных балансов были построены технологические схемы промышленного производства керамоматричного

композита  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -УНТ в программном пакете Honeywell UniSim Design. Данная схема может быть использована в качестве основы при построении линии производства композитного материала.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ 14-19-00522.

*Шанёва Анна Сергеевна, студентка 1 курса магистратуры факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Федосова Наталья Алексеевна, ведущий программист кафедры Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Кольцова Элеонора Моисеевна, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Керамический композиционный материал с углеродными нанотрубками, полученный по технологии искрового плазменного спекания / Федосова Н.А. [и др.]. Стекло и керамика. 2015. № 1. С. 14-17.
2. Моделирование свойств конструкционного композитного материала, армированного углеродными нанотрубками, с использованием перцептронных комплексов / Дударов С.П. [и др.]. Компьютерные исследования и моделирование. 2015. Т. 7. № 2. С. 253-262.

*Shaneva Anna Sergeevna, Fedosova Natalia Alekseevna, Koltsova Eleonora Moiseevna\**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: kolts@muctr.ru

## CALCULATION OF MATERIAL BALANCES ALL STAGES OF LABORATORY AND INDUSTRIAL PRODUCTION OF CERAMIC COMPOSITE $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNT

### Abstract

The main stages of the process are highlighted on the basis of experimental research to develop ways of obtaining a ceramic composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNT. Calculation of material balances held production steps ceramic matrix composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNT (5% vol. and 30% vol.) for the production of 600 tons per year. The program allows to carry out the calculation of material balances for the composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNT with the specified performance and composition.

**Key words:** alumina; composite; carbon nanotubes; technology system.

УДК 004.942; 66.011

А. В. Иванова, И. И. Митричев, А. В. Женса, Э. М. Кольцова\*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: kolts@muctr.ru

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОДИНАМИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ

Данная работа посвящена моделированию газодинамики процесса каталитической очистки токсичных автомобильных выбросов. Изучено, как размеры ячеек высокопористого ячеистого катализатора влияют на гидравлические потери.

**Ключевые слова:** катализатор; высокопористый материал; гидравлическое сопротивление; Solidworks; компьютерное моделирование.

Катализаторы – это вещества, которые ускоряют химическую реакцию, но не входят в состав конечных продуктов. Использование катализаторов широко распространено в промышленности и химическом производстве. Также они используются для нейтрализации токсичных газовых выбросов. К достоинствам каталитической очистки относятся довольно большая степень очистки, небольшие габариты, высокая продуктивность и простота автоматического управления. Но метод может быть осложнен образованием побочных продуктов, которые требуется удалять из смеси. Также существенным недостатком является высокая стоимость катализаторов. Транспорт является одним из главных источников загрязнения атмосферного воздуха. Современные автомобили должны соблюдать установленные требования норм вредных выбросов, поэтому подавляющее большинство автомобилей используют каталитический нейтрализатор, который преобразовывает CO, CH и NO<sub>x</sub> в CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и N<sub>2</sub>. Внутри корпуса каталитического конвертера помещается блок сотовой, либо ячеистой структуры. При проектировании автомобильного катализатора одной из главных задач является поиск компромисса между минимизацией сопротивления, создаваемого катализатором по отношению к выхлопным газам, которая возрастает с увеличением площади поверхности контакта катализатора, и продолжительностью контакта выхлопных газов с катализатором [1].

На эффективность катализатора и каталитического процесса значительно влияют характеристики используемого носителя катализатора: пористая структура, форма и размер структурных элементов, условия тепло- и массообмена, а также гидродинамические характеристики. Высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) в совокупности своих характеристик являются одним из наиболее перспективных носителей катализаторов. Они представляют собой высокопористую проницаемую ячеистую пластину с пористостью 75 – 97%. Размер ячейки составляет 0.5 – 4.0 мм. К преимуществам высокопористых ячеистых материалов относится довольно низкое гидравлическое сопротивление,

высокая газопроницаемость, высокая прочность, фильтрующая способность, жаростойкость, небольшая цена. По материалу подложки ВПЯМ делятся на керамические и металлические.

Гидравлическое сопротивление и объем катализатора необходимый для очистки, зависит от структуры ВПЯМ (рис. 1), а именно от диаметра ячейки и размера стороны элементарного куба [2].



Рис. 1. Геометрическая структура элементарной ячейки ВПЯМ

Размеры ячейки также определяют ее порозность ( $\epsilon$ ) – общий объем ячеек (свободный объем).

Компьютерное моделирование процесса очистки с помощью программы Solidworks [3] позволяет теоретически определить, как структура катализатора влияет на гидравлическое сопротивление, и позволяет дать рекомендации для более эффективного использования катализатора такой структуры.

Таблица 1. Размеры элементарной ячейки

№	$R$ , мм	$a$ , мм	$\epsilon$
1	1	2.5	0.9472
2	1	2.6	0.8988
3	1	2.65	0.8489
4	1	2.7	0.8026

В таблице 1 приведены размеры ячеек, которые использованы в работе. Здесь  $R$  – радиус элементарной ячейки,  $a$  – размер стороны элементарного куба.

В автомобильный конвертер помещается блок, состоящий из 25000-30000 ячеек. Смоделировать такой блок в программе невозможно, поэтому был построен блок из 64 ячеек (рис. 2) и помещен в конвертер.

В программе Solidworks с помощью операции «Вытянутая бобышка» была построена объемная модель элементарной ячейки (рис. 2).

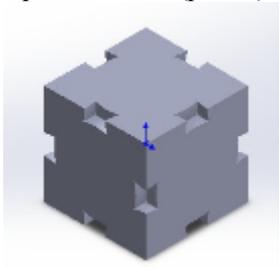


Рис. 2. Модель элементарной ячейки ВПИМ

Далее с помощью операции «Линейный массив» составлена сборка, содержащая 64 ячейки и представляющая собой блок, представленный на рис. 3.

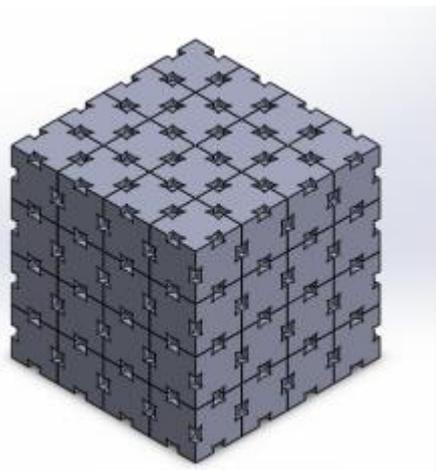


Рис. 3. Блок ячеистой структуры

После завершения графической части следует расчетная часть в приложении Solidworks Flow Simulation. Задаются граничные условия, они требуются там, где поток входит в систему или покидает ее [3]. На входе задано граничное условие «Скорость на входе», значение которого равно 12 м/с. На выходе задано граничное условие «Статическое давление». Также задаются поверхности на входе и выходе, в которых требуется определить среднее полное давление на входе и на выходе, а затем запускается расчет. При высоких значениях сетки продолжительность расчета составила около часа.

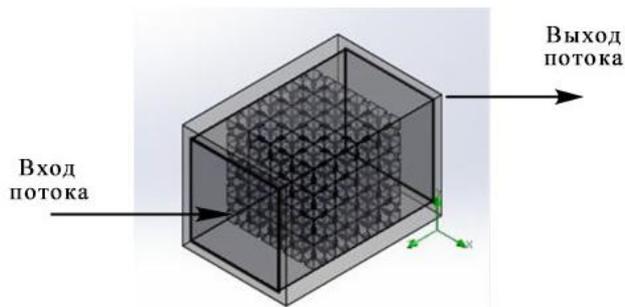


Рис. 4. Направление движения потока

На рис. 4 изображено, как направлен поток в конвертере. В качестве текучей среды выбран воздух.

После завершения расчета во вкладке «Цели» можно посмотреть рассчитанные значения перепада давления. Далее с помощью инструмента «Калькулятор» нажатием на правую кнопку мыши вставляется формула расчета полных потерь на давление. Программа требует ввести значение среднего давления в двух точках, плотность текучей среды и скорость движения потока, и после этого рассчитывает коэффициент гидравлического сопротивления.

Гидравлические потери вычисляются как разница между давлением на входе и выходе  $\Delta P$ , и определяются по формуле:

$$\xi = \frac{\Delta P}{\rho V^2 / 2},$$

где  $\rho$  – плотность воздуха при температуре 293 К,  $V$  – скорость движения воздуха.

Скорость движения потока была задана равной 12 м/с, плотность воздуха при температуре 20 °С равна 1.204 кг/м<sup>3</sup>. Результаты расчетов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость гидравлических потерь от порозности ячеек

Порозность ячейки ( $\epsilon$ )	Гидравлические потери ( $\xi$ ), Па
0.9472	0.3781
0.8988	0.5356
0.8489	0.7825
0.8026	0.9267

Из таблицы 2 видно, что чем больше порозность, тем меньше сопротивление катализатор оказывает потоку. Также следует отметить, что чем меньше размер стороны элементарной ячейки, тем больше порозность. То есть, эффективнее всего использовать мелкочаеистый блок в качестве катализатора.

**Иванова Анна Владимировна**, студентка 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Митричев Иван Игоревич**, ведущий программист кафедры Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Женса Андрей Вячеславович**, к.т.н., доцент кафедры Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Кольцова Элеонора Моисеевна**, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

#### Литература

1. Постнов В.Н. Гетерогенные катализаторы. Санкт-Петербург: Издательство СПбГУ, 2014. 120 с.
2. Беспалов А.В., Дёмин В.В., Бесков В.С. Гидравлическое сопротивление катализатора различных геометрических форм и размеров // Теоретические основы химической технологии. 1991. Т. 25. № 4. С. 533-541.
3. Алямовский А.А. SolidWorks Simulation. Как решать практические задачи. Санкт-Петербург: БХВ-Петербург, 2012. 145 с.

*Ivanova Anna Vladimirovna, Mitrichev Ivan Igorevich, Zhensa Andrey Vyacheslavovich,  
Koltsova Eleonora Moiseevna\**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: kolts@muctr.ru

## MODELING OF THE GAS DYNAMIC CATALYTIC PROCESS EXHAUST GASES CLEANING

### Abstract

This work is devoted to modeling gas dynamics of the process of catalytic treatment of toxic automobile emissions. Studied how the cell size of a highly porous honeycomb catalyst effect on the hydraulic losses.

**Key words:** catalyst; high porous material; hydraulic resistance; Solidworks; computer modeling.

УДК 661.715:66.097.3:665.644

Е. В. Писаренко\*, К. Ф. Абрамова, Ю. К. Бажанова, В. Н. Писаренко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: evpisarenko@mail.ru

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Изучена кинетика реакции гидроизомеризации н-гексана на высококремнистых цеолитах в проточном реакторе в интервале температур 280-320 °С, давлении 0.1-4.0 МПа, объемных скоростей сырьевого потока 0.1-3.0 ч<sup>-1</sup>. Построена кинетическая модель пятимаршрутной реакции гидроизомеризации н-гексана и оценены по экспериментальным данным ее кинетические константы. Установлено соответствие кинетической модели экспериментальным данным. По результатам динамического эксперимента построены модели зерна катализатора и каталитического реактора. С их использованием определены режимы работы каталитического реактора, обеспечивающие получение бензина-изомеризата с октановыми числами 90-92 по исследовательскому методу.

**Ключевые слова:** моделирование; гидроизомеризация н-гексана; цеолиты; катализ; кинетическая модель; модель зерна; модель реактора; адекватность.

Как известно процесс каталитической изомеризации алканов является основой производства получения бензина-изомеризата. Последний при использовании в качестве моторного топлива при работе двигателя внутреннего сгорания характеризуется малыми выбросами в окружающую среду токсичных газов и при этом октановые числа бензина-изомеризата достаточно высоки 84-88 пунктов по моторному методу и 86-90 по исследовательскому методу. Следовательно, при рациональном проведении в каталитическом реакторе реакции изомеризации может быть получен продукт, являющийся заменой бензину-алкилату, октановые числа которого по исследовательскому методу достигают 93-95. Однако бензин-алкилат получают каталитическим алкилированием парафинов изоалканами в присутствии серной кислоты. Во-первых, во многих регионах РФ изоолефины (наиболее перспективным среди них является изобутилен) являются дефицитным продуктом и, во-вторых, использование серной кислоты в качестве катализатора приводит к загрязнению окружающей среды и коррозии технологического оборудования, что крайне нежелательно и на многих заводах по этой причине подобные установки закрыты, а альтернативных дешевых технологий процессов алкилирования до сих пор пока не существует. Поэтому процесс изомеризации алканов и приобрел в настоящее время столь важное значение.

При изомеризации алканов, например, н-гексана образуются следующие изомерные алканы: 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан. Причем последние два имеют особенно большие октановые числа. Однако механизм такой многомаршрутной реакции до сих пор не установлен и нет до сих пор ее кинетической модели [1-2]. Данная каталитическая реакция протекает на разных цеолитах с различной скоростью и различной селективностью. Это объясняется тем, что реакция гидрирования протекает успешно на бифункциональных

катализаторах. Один из центров катализатора отвечает за протекание на своей поверхности реакций гидрирования/дегидрирования (обычно это металлический центр – Pd, Re, и т.п.), другой центр – брэнстедовский и/или льюисовский – кислотные центры катализатора, отвечающие за реакции изомеризации олефинов, их олигомеризации, алкилирования и крекинга.

Установлено, что скорость и селективность реакций изомеризации алканов зависит от силы этих центров и от их количественного отношения на поверхности катализатора. Имеет значение и размер пор и объем полостей, в которых они расположены, ибо последние определяют во многом селективность реакции изомеризации. Необходимо учитывать и разработку поверхности катализатора в ходе проведения процесса в зерне.

Предложен стадийный механизм реакции гидроизомеризации н-гексана в 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан. Механизм реакции является пятимаршрутным и построена соответствующая ему кинетическая модель. В проточном реакторе с объемом катализатора 20 мл проведены кинетические эксперименты. При постановке опытов варьировали объемной скоростью сырьевого потока, мольным соотношением реагентов, температурой и давлением в реакционной зоне реактора. Было поставлено 46 опытов. Анализировали газохроматографически составы катализата – изомерные алканы, водород, н-гексан. При использовании метода наименьших квадратов оценены параметры кинетической модели.

Проведена серия дополнительных последовательно планируемых экспериментов, по результатам которых вычислены точность оценок констант и точность оценок откликов модели (иначе прогнозирующая способность модели). Доказана по критерию Бартлетта адекватность модели имеющимся экспериментальным данным, полученным в широкой области изменения термодинамических параметров.

По результатам динамического эксперимента построены модели зерна катализатора и каталитического реактора. С их использованием определены режимы работы каталитического реактора, обеспечивающие получение бензина-изомеризата с октановыми числами 90-92 по исследовательскому методу.

Осуществлено проведение динамического адсорбционного эксперимента в проточно-циркуляционном каталитическом реакторе. В поток газа-носителя гелия вводился индикатор с определенным изменением его концентрации во времени. По результирующей откликовой кривой определяли модель поровой структуры катализатора и энергетические показатели его активных центров. Исходный стартовый эксперимент был планируем, т.е. определяли такую форму индикаторного сигнала, который позволял бы идентифицировать тип модели и ее параметры с заданной точностью. В качестве индикаторов использовали метан, пропан, н-гексан, бензол. По результатам адсорбционного эксперимента установлено, что модель пористой структуры гранулы может быть выбрана бидисперсной, модель кинетики адсорбции на ней – модель Зельдовича-Рогинского. Для зерен катализаторов различных

размеров и внутренней структуры проведен макрокинетический эксперимент. Оценены макропараметры модели и факторы эффективности работы зерна катализатора.

Построена по результатам стендового эксперимента модель каталитического адиабатического реактора. Определены макрокинетические параметры модели реактора. Рассчитаны режимы работы адиабатического трехсекционного реактора, обеспечивающие получение бензина-изомеризата с октановыми числами 90-92 по исследовательскому методу. Длительность непрерывной работы реактора превосходит 700 часов. Катализатор выдерживает 10 регенераций.

При проведении сравнительных испытаний разработанного высококремнистого цеолитного катализатора установлено, что он по своим основным показателям не уступает зарубежным аналогам, т.е. катализаторам фирм UOP и Shell. Его высокая селективность во многом определяется сформированной пористой структурой отдельных гранул. Новый катализатор может быть без больших экономических затрат изготовлен на отечественных каталитических фабриках.

*Писаренко Елена Витальевна, д.т.н., профессор кафедры Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Абрамова Ксения Федоровна, студент 1 курса магистратуры факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Бажанова Юлия Константиновна, студент 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Писаренко Виталий Николаевич, д.т.н., профессор кафедры Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Toch K. A systematic methodology for the modeling of intrinsic chemical reaction kinetics: Hexane hydroisomerization on a bifunctional zeolite / K.Toch, J.W.Thybaut, G.B.Marin // Applied Catalysis A: General. – 2004. – V. 269. – P. 203-214.
2. Van de Runstraat A. Microkinetics modeling of the hydroisomerization of n-hexane / A. van de Runstraat, J. van Grondelle, R.A. van Santen // Ind. Eng. Chem. Res. – 1997. – V. 36. – P. 3116-3125.

*Pisarenko Elena Vitalyevna\*, Abramova Ksenia Fedorovna, Bazhanova Julia Konstantinovna, Pisarenko Vitaly Nikolayevich*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: evpisarenko@mail.ru

## MODELING OF N-HEXANE HYDROISOMERIZATION REACTION OVER ZEOLITE CATALYSTS

### Abstract

The kinetics of n-hexane hydroisomerization reaction over high-silica zeolites in a plug-flow reactor in the range of temperatures of 280-320 ° C, pressures of 0.1-4.0 MPa, volumetric flow rates of raw stream of 0.1-3.0 h<sup>-1</sup> was studied. The kinetic model of five-route reaction of n-hexane hydroisomerization has been constructed. Kinetic constants were estimated based on experimental data. The adequacy of kinetic model to experimental data was proved. Models of catalyst grain and the catalytic reactor have been suggested owing to results of dynamic experiment. Regimes of the catalytic reactor operation providing isomerizate gasoline with research octane numbers of 90-92 (RON) were determined with the use of mathematical models developed.

**Key words:** modeling; n-hexane hydroisomerization; zeolites; catalysis; kinetic model; grain model; reactor model; adequacy.

УДК 004.94; 621.039.542.3

И. С. Маркин, Э. М. Кольцова\*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: kolts@muctr.ru

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ НЕФТИ В ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЕ СКВАЖИНЫ ПРИ ГАЗОХИМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА СКВАЖИНУ

За основу при построении математической модели горения топлива принята модель конкурирующих пламён, или модель Бекстеда-Дерра-Прайса. С использованием модели получены зависимости скорости горения и температуры от давления в скважине, которые после применяются при моделировании горения заряда в условиях скважины. Для данных вычислений была реализована программа, позволяющая производить расчёты для различных параметров заряда и скважины.

**Ключевые слова:** твердое топливо; модель Бекстеда-Дерра-Прайса; скорость; горение; горизонтальная скважина; фильтрация.

Газоконденсатные месторождения России характеризуются низкой пластовой проницаемостью, следствием чего является большое число малодобитных и простаивающих скважин. Частично это связано и с особенностями фазового поведения газоконденсатных систем.

Существует ряд методов повышения продуктивности скважин: механические, акустические, тепловые, химические, термохимические и другие.

Достаточно эффективен метод обработки скважины твердотопливными газогенераторами. При его использовании происходит прогрев призабойной зоны и расплавление парафинов, что позволяет в значительной степени очистить поровое пространство вокруг ствола скважины.

Заряд помещается в скважину, и производится его воспламенение. Процесс сгорания приводит к одновременному воздействию на призабойную зону пласта следующих факторов: механическое воздействие при расширении большого объема пороховых газов (продуктов горения топливного заряда) за короткое время в малом объеме ствола скважины, заполненной жидкостью, образование разветвленной системы трещин в прилегающей зоне нефтяного пласта, интенсивное тепловое воздействие, расплавляющим органические высоковязкие отложения, кислотное воздействие (среди продуктов горения содержатся HCl и HF), растворяющее карбонатную составляющую породы.

Моделирование процесса горения смесевой твердотопливной композиции проводилось на основе основных брутто-реакций процесса. Для этого была принята модель конкурирующих пламен (модифицированная модель Бекстеда-Дерра-Прайса) [2,3].

После получения данных по модели горения рассчитывалось горение топлива в условиях скважины. Исходя из зависимости скорости горения от давления, вычислялась масса сгоревшего заряда, затем выделившееся на основе этого количество газообразных продуктов горения, рассчитывалось количество фильтрации парогазовой смеси в пласт

[1] и на основе массы оставшегося газа вычислялось новое давление в скважине.

Современные теоретические подходы к моделированию многофазной фильтрации в пористой среде применительно к задачам нефтяной и газовой промышленности можно разделить на классические, в основе которых лежит идея осреднения в механике многофазных сред, и статистические подходы, появившиеся в последнее время и учитывающие случайность распределения неоднородности пласта.

Условно, эту задачу можно разбить на два процесса: производство парогазовой смеси или смеси водяных паров, образованных в результате нагрева воды заполняющей скважину и газов горения; фильтрация парогазовой смеси в призабойную зону пласта. Для горизонтальной скважины моделирование процесса фильтрация парогазовой смеси было произведено с помощью метода Джоши (1):

$$q_h = \frac{0.007078 k_h h (P_R - P_{wf})}{\mu_0 \beta_0} \ln \left[ \frac{a + \sqrt{a^2 - \left(\frac{L}{2}\right)^2}}{\frac{L}{2}} \right] + \left(\frac{h}{L}\right) \ln \left[ \frac{h}{2r_w} \right], \quad (1)$$

$$a = \left(\frac{L}{2}\right) \left[ 0.5 + \sqrt{0.25 + \left(\frac{2r_{eh}}{L}\right)^4} \right]^{0.5}, \quad (2)$$

где  $a$  – половина главной оси эллипса дренирования,  $L$  – длина горизонтального участка скважины (м),  $h$  – высота резервуара (м),  $r_w$  – радиус скважины (м),  $r_{ev}$  – радиус дренирования вертикальной скважины (м),  $\mu$  – вязкость нефти (Па·с),  $\beta$  – объемный коэффициент нефти (м<sup>3</sup>/ст.м<sup>3</sup>),  $\Delta P$  – перепад давления от дренажной границы к стволу скважины (Па).

Моделирование проводилось с использованием заряда массой 50 кг, что обеспечивает мощный эффект по повышению давления и тепловому воздействию и в то же время сохраняет насосно-компрессорную колонну в рабочем состоянии. Воздействие такого типа заряда приведет к образованию разветвленной системы трещин в околоскважинном пространстве. Повышение температуры породы снижает вязкость нефти и расплавляет осаждающиеся высоковязкие парафиновые отложения в призабойной зоне, что дает значительный эффект по интенсификации притока нефти к скважине.

Таблица 1. Результаты расчетов фильтрации парогазовой смеси в пласт

t, сек	P, атм	T, C	Q, м <sup>3</sup> /с
0.1	252.117	2303.92	0.736658
0.2	303.803	2307.98	1.63497
0.3	354.652	2371	2.68172
0.4	408.852	2437.11	3.97549
0.5	462.666	2497.26	5.44174
0.6	513.422	2551.33	6.99063
0.7	558.944	2593.17	8.51679
...	...	...	...
10.2	200	2304.64	3.43E-08
10.3	200	2304.64	2.27E-08
10.4	200	2304.64	1.50E-08

Для моделирования использовался однородный по проницаемости, пористости и песчаности пласт, геометрические размеры которого составляют 55×18,25×18,25 м. Этого достаточно для оценки

распределения фронта давления и температуры объему. В центре модели заложена скважина (рис. 1).

Результаты моделирования показали, что температурное воздействие на призабойную зону распространяется на расстояние свыше 1 м от ствола скважины, что достаточно для эффективной тепловой обработки скважины, пиковое значение температуры достигает 320 C<sup>0</sup>.

Рассчитанный радиус фронта уменьшения вязкости нефти за счет ее нагрева составил 1,5 метра, что достаточно для улучшения параметров течения водонефтяной смеси, в момент максимального прогрева призабойной зоны вязкость нефти уменьшается примерно в 1000 раз.

Анализ распространения фронта давления (рис. 2) показал, что пиковое значение пластового давления в процессе закачки составило 620 атм, таким образом перепад давлений составил 420 атм. Такие высокие значения давления типичны при проведении гидроразрыва пласта, соответственно в результате воздействия парогазовой смесью в породе возможно возникновение трещин.

Полученные результаты по давлению, температуре и химического воздействия для карбонатных месторождений свидетельствуют о возможности образования трещин в призабойной зоне и глубоком тепловом и химическом воздействии на призабойную зону пласта. Это дает основание рекомендовать метод обработки для активизации нефтяных горизонтальных скважин.

Работа выполнена при частичной поддержке грантом РФФИ № 14-07-00960.

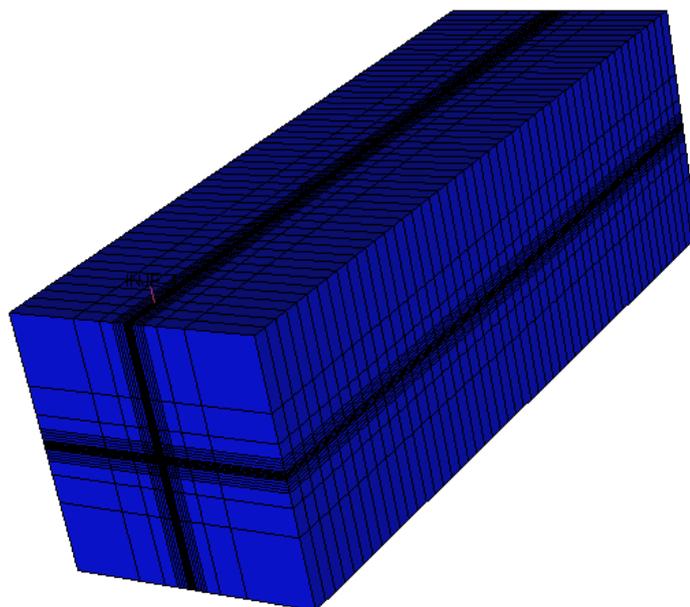


Рис. 1. Общий вид модели пласта с горизонтальной скважиной в центре

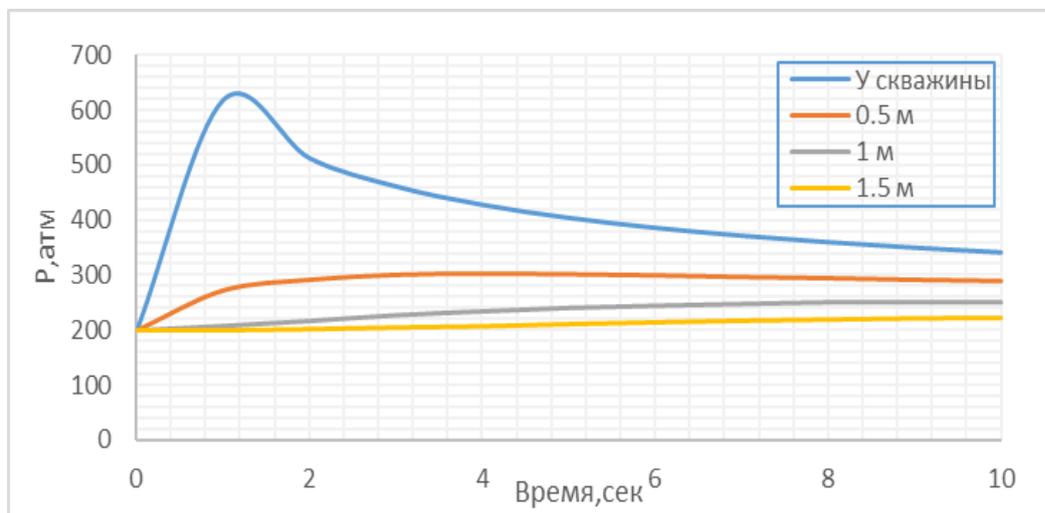


Рис. 2. График изменения давления во времени на разном удалении от нефтяной скважины

*Маркин Иван Сергеевич*, студент 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

*Кольцова Элеонора Моисеевна*, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

### Литература

1. Chaudhry A.U. Oil well testing handbook. Burlington: Gulf Professional Publishing, 2004. 701 p.
2. Моделирование процессов горения твёрдых топлив / Гусаченко Л.К. [и др.]. Новосибирск: Наука, 1985. 183 с.
3. Математическое моделирование воздействия на призабойную зону высокотемпературной парогазовой смесью при горении твердотопливного заряда в условиях нефтяной скважины / Федосеев М.А. [и др.]. Теоретические основы химической технологии. 2010. Т. 44, № 4. С. 417-424.

*Markin Ivan Sergeevich, Koltsova Eleonora Moiseevna\**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: kolts@muctr.ru

## **SIMULATION OF THE FLOW OF OIL IN THE BOTTOMHOLE ZONE WELLS FOR GAS AND CHEMICAL EFFECTS ON THE WELL**

### **Abstract**

The basis of the construction of a mathematical model of fuel combustion accepted model of competing flames or model Beksteda-Derry-Price. Using the model derived temperature dependence of the burning rate and the pressure in the well, after which are used for modeling the combustion of the charge in a borehole. Program allows for calculations has been implemented for the calculation of data for the various parameters and charge wells.

**Key words:** solid fuel; model Beksteda-Derry-Price; speed; burning; horizontal well; filtration.

УДК 004.94; 621.039.542.3

А. В. Легостаева, Э. М. Кольцова\*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: kolts@muctr.ru

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЛЬТРАЦИИ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ПАРО-ГАЗОВОЙ СМЕСИ В ПЛАСТ

Выбран метод воздействия высокотемпературной паро-газовой смеси на призабойную зону пласта для обработки ствола скважины, а вследствие увеличения ее дебита. Предложена модель плоскорадиального фильтрационного потока, которая подходит для вертикальных скважин. Разработана программа расчета объемного расхода газа в скважине по описанной модели, для автоматизации данных расчетов.

**Ключевые слова:** перхлорат аммония; твердое топливо; модель Бекстеда-Дерра-Прайса; высокотемпературная; фильтрация; модель; нефть; газ.

Нефть, газ и вода находятся, в большинстве случаев, в порах и трещинах осадочных горных пород. Их движение может происходить в результате естественных процессов или в результате обработки скважин. Движение жидкостей, газов и их смесей через твердые тела, содержащие связанные между собой поры или трещины, называется фильтрацией.

В настоящей работе выбран высокотемпературный метод обработки скважины при сгорании твердотопливного заряда. Примерный состав такого топлива включает 5-20% алюминиевого порошка, 40-60% окислителя перхлората аммония, от 3 до 8,5% добавок (ДОС, ПТФЭ, стеараты металлов), связующий каучук (например, фторкаучук СКФ-32). При сгорании твердотопливного заряда, происходит прогрев призабойной зоны и расплавление парафинов, это позволяет в существенной степени очистить поровое пространство вокруг ствола скважины.

Процесс горения такого топлива описывается по модели Бекстеда-Дерра-Прайса. Модель дает

хорошее согласие расчета с экспериментом, а также дает зависимость скорости горения от давления, что позволило вычислить массу сгоревшего заряда [1].

При описании плоскорадиального фильтрационного потока, предполагается, что имеется пласт постоянной толщины  $h$  и заданной протяженности. В пласте пробурена вертикальная скважина, которая проходит через всю его толщину. В таком фильтрационном потоке движение частиц будет происходить по горизонтальным траекториям, радиально сходящимся к скважине. В плоскорадиальном одномерном потоке давление и скорость фильтрации в любой точке зависят только от расстояния  $r$  данной точки от оси скважины. На рис. 1 приведена схема плоскорадиального фильтрационного потока. Схематично пласт ограничен поверхностью цилиндра радиусом  $R_k$ , (контур питания), где давление постоянно и равно  $p_k$ ; на поверхности цилиндра радиусом  $r_c$  (забой скважины) давление равно  $p_c$  [2].

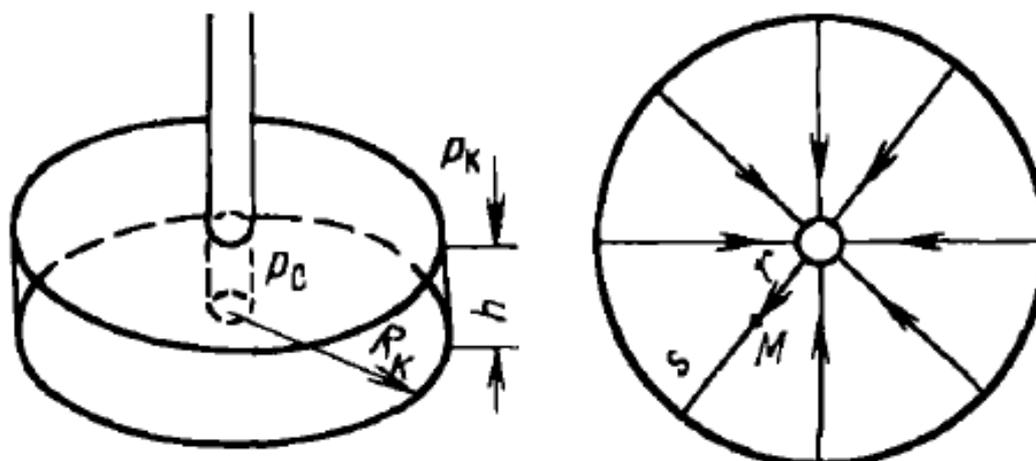


Рис. 1. Схема плоскорадиального потока фильтрации

Уравнения математической модели имеют вид:

1. Для несжимаемой жидкости:

массовый расход

$$Q_m = \frac{2 \pi k}{\mu} p_0 \frac{p_k - p_c}{\ln(R_k / r_c)}; \quad (1)$$

распределение давления

$$p(r) = p_k - \frac{p_k - p_c}{\ln(R_k / r_c)} \ln(R_k / r_c), \quad (2)$$

$$r_c \leq r \leq R_k;$$

объемный расход

$$Q = \frac{Q_m}{\rho_c} = \frac{2 \pi k}{\mu} \frac{(p_k - p_c)}{\ln(R_k / r_c)}; \quad (3)$$

объемная скорость фильтрации

$$W = \frac{k(p_k - p_c)}{\mu \ln(R_k / r_c)} r. \quad (4)$$

2. Для газа:

массовый расход газа

$$Q_m = \frac{\pi k h p_{ат}}{\mu} \frac{(p_k^2 - p_c^2)}{\ln(R_k / r_c)} = const; \quad (5)$$

распределение давления в потоке газа

$$p(r) = \sqrt{p_k^2 - \frac{(p_k^2 - p_c^2)}{\ln(R_k / r_c)} \ln(R_k / r_c)}, \quad (6)$$

$$r_c \leq r \leq R_k;$$

объемный расход газа в пластовых условиях и объемная скорость фильтрации

$$Q(r) = \frac{Q_m p_{ат}}{\rho p_r} = \frac{\pi k h p_{ат}}{\mu} \frac{(p_k^2 - p_c^2)}{\ln(R_k / r_c) p(r)}, \quad (7)$$

$$W = \frac{Q(r)}{2 \pi r} = \frac{k(p_k^2 - p_c^2)}{\mu 2 \ln(R_k / r_c) p(r) r}; \quad (8)$$

объемный расход газа при атмосферном давлении

$$Q_{ат} = \frac{Q_m}{\rho_{ат}} = \frac{\pi k h}{\mu p_{ат}} \frac{(p_k^2 - p_c^2)}{\ln(R_k / r_c) p(r)} = const \quad (9)$$

Из формул 1 и 3 следует, что дебит прямо пропорционален перепаду давления:

$$\Delta p = p_k - p_c.$$

Для несжимаемой жидкости давление меняется вдоль координаты по логарифмическому закону (рис. 2, кривая 1). В газовом потоке более резкое падение давления вблизи скважины и намного меньшее вдали от нее, поэтому, кривая давления для газа располагается выше, чем для жидкости (рис. 2, кривая 2).

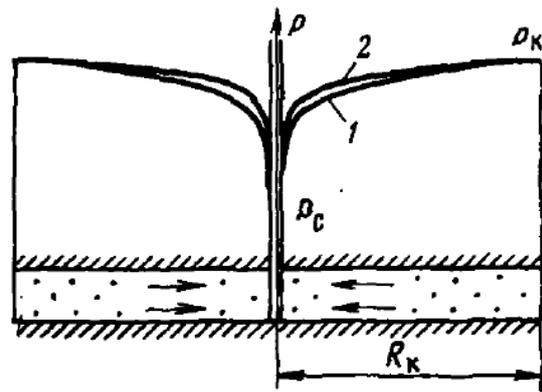


Рис. 2. Кривые распределения давления в плоскорадиальном фильтрационном потоке: 1 – для жидкости, 2 – для газа

Отношение массового дебита скважины к перепаду давления называется коэффициентом продуктивности скважины  $K$ . Для жидкости, из формулы (1):

$$K = \frac{Q_m}{\Delta p} = \frac{2 \pi k h}{\mu \ln(R_k / r_c)}. \quad (10)$$

Расчет производился, как и в [1], для 50-ти килограммового заряда твердого топлива с шагом по времени 0,1. Разработана программа для автоматизации данных расчетов. Входными данными являются свойства породы, флюидов, проницаемость, толщина пласта, вязкость, начальные температура и давление, а также значения температуры, давления и паро-газового потока в процессе горения твердотопливного заряда.

Для расчета, в программе использовались основные геолого-физические характеристики мелекесского горизонта Жирновского месторождения. Запасы мелекесского горизонта относятся к трудноизвлекаемым по нескольким параметрам: высокая вязкость добываемой нефти, слабая проницаемость коллектора, низкое пластовое давление.

Результаты расчета представлены в таблице 1.

Таблица 1. Расчет в условиях нефтяной скважины

№	P, атм	T, °C	Q, м³/с
1	730.75	2760	24.7749
2	743.9	2769	25.7479
3	662.16	2706	19.9838
4	588.34	2644	15.3541
5	531.83	2595	12.1793
...	...	...	...
142	200.07	2347	0.013
143	200.06	2347	0.012

Также, расчет можно адаптировать для газоконденсатной скважины (формулы (5–8)), но на данный момент отсутствуют экспериментальные данные.

Результаты расчетов показывают, что горение твердотопливного заряда оказывает большое температурное воздействие на скважину, прогревая ее до температуры, необходимой для очистки

порового пространства ствола скважины. Также, вовремя горения заряда происходит значительный перепад давлений (депрессия), что способствует образованию трещин в стволе скважины, которые содействуют увеличению продуктивности скважины.

Таким образом, результаты исследования показывают обоснованность, и эффективность

выбора метода воздействия высокотемпературной паро-газовой смеси на призабойную зону пласта для увеличения добычи нефти и газового конденсата в малодебитных скважинах.

Работа выполнена при частичной поддержке грантом РФФИ № 14-07-00960.

*Легостаева Алина Валерьевна, студентка 1 курса магистратуры факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Кольцова Элеонора Моисеевна, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

### Литература

1. Легостаева А.В., Кольцова Э.М. Математическое моделирование процесса горения твердого топлива // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2015. Т. 29, № 4. С. 89-91.
2. Басниев К.С., Кочина И.Н., Максимов В.М. Подземная гидромеханика: Учебник для вузов. М.: Недра, 1993. 416 с.

*Legostaeva Alina Valerevna, Koltsova Eleonora Moiseevna\**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: kolts@muctr.ru

## MODELING OF FILTRATION DURING HIGH-TEMPERATURE IMPACT GAS – VAPOR MIXTURE IN RESERVOIR

### Abstract

The chosen method is the impact of the high-temperature gas-vapor mixture on bottom-hole formation zone for borehole processing therefore its flowrate. The model of radial two-dimensional filtration flow was suggested. It's appropriate for vertical hole. The software programme calculating the volumetric gas discharge in bore hole for this model to automate these calculations was developed.

**Key words:** ammonium perchlorate; solid fuel; model Bested-Derry-Price; high temperature; filtering; model; oil; gas.

УДК 004.942:577.2

А. С. Абросименкова\*, А. С. Скичко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: anna-abrosimenkova@yandex.ru

## КРАТКИЙ ОБЗОР ПРОГРАММНЫХ ПАКЕТОВ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ БИОНАНООБЪКТОВ

В данной работе рассмотрены методы моделирования бионанообъектов и основные программные пакеты, предназначенные для этого; приведены примеры практического использования моделирования бионанообъектов.

**Ключевые слова:** бионанотехнология; математическое моделирование; белок; фолдинг.

Бионанотехнология – это раздел нанотехнологий, в котором необходимые атомные перестройки осуществляются с использованием принципов, методов и способов, подсказанных биологией [1]. Для того чтобы понять и применять атомные биоперестройки, необходимо исследовать бионанообъекты, созданные природой. К природным бионанообъектам относят: бактерии, вирусы, белки, ДНК и РНК.

Основными строительными элементами (элементарными частицами) в бионаномире являются: белки (если они являются частью какой-либо бионаноструктуры), аминокислоты, липиды и полисахариды. Из элементарных частиц образуются бионаноструктуры. На рис. 1 представлены стратегии создания таких структур. В процессе создания структур могут применяться как одна стратегия создания, так и их совокупность. Наиболее распространённая стратегия сборки бионанообъектов – самоассемблирование. Самоассемблирование определяется как спонтанная сборка молекул в структурированные, стабильные, нековалентно-связанные агрегаты [1]. Распространённый вид самоассемблирования – это белковый фолдинг. Этот процесс основан на быстром переборе различных возможных конформаций, пока не будет достигнут термодинамический минимум [1]. Именно такая стратегия создания бионаноструктур в настоящее время вызывает наибольший интерес при моделировании искусственных бионанообъектов.



Рис. 1. Стратегии создания бионаноструктур

Вид структуры и её расположение в пространстве зависят от межатомных взаимодействий в молекуле. Ковалентные связи соединяют атомы, формируя стабильные структуры с определённой геометрией, а несколько типов нековалентных связей контролируют взаимодействия внутри молекул и между ними. Также особые свойства воды способны кардинально модифицировать форму и стабильность биомолекул.

Природные бионанообъекты существенно отличаются от объектов макромира:

- природные бионанообъекты были созданы в результате эволюции, т.е. естественных последовательных изменений, и имеют оптимальную, приспособленную к окружающей среде структуру;
- природные бионанообъекты созданы для выполнения определённых задач в специфической окружающей среде (на бионанообъекты действуют физические силы, отличные от сил, действующих на макрообъекты).

Природные биомолекулы имеют достаточно сложную внешнюю поверхность. Они работают в активном внешнем окружении, создающем постоянные флуктуации, раскачивающие части бионаномашин, которые связаны между собой сложным набором взаимодействий [1].

Для упрощения создания бионаномашин используют моделирование. Моделируют различные бионаноструктуры и принципиально различные процессы в них. Рассмотрим моделирование на примере самой распространённой бионаномашин – «белок». Существует 4 вида моделирования белка в зависимости от его структуры:

- моделирование первичной структуры на основе гомологического подхода;
- моделирование отдельных вторичных структур;
- моделирование фолдинга белка;
- моделирование взаимодействий белков (четверичная структура).

Наиболее важно моделирование третичной структуры белка.

Фолдинг белка – процесс спонтанного сворачивания полипептидной цепи в уникальную пространственную структуру (третичную структуру) (рис. 2) [2].

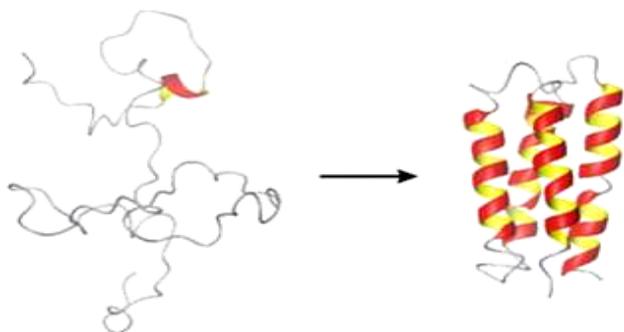


Рис. 2. Фолдинг белка

Фолдинг происходит, если выполняются два условия: белок энергетически стабилен, и существует единственная стабильная конформация белка. Задача моделирования фолдинга состоит в том, чтобы научиться предсказывать финальную структуру белковой глобулы на основе аминокислотной последовательности, а уже по этой структуре возможно определить свойства белка. При создании, необходимо обращать внимание на

возможность существования этого белка в третичной структуре.

Однако точное моделирование третичной структуры на данном этапе развития вычислительной техники затруднительно, так как белок – очень сложная молекула (т.е. существует большое количество конформаций), а разница энергий между первичной и различными видами третичных структур мала.

Поэтому моделирование упрощают следующими способами:

- моделирование проводят по готовым известным белкам;
- упрощают описание молекул белка.

Существует ряд программных пакетов, моделирующих белки и учитывающих все особенности наномира и среды обитания бионаномолекул. Обзор характеристик наиболее популярных инструментов для моделирования бионанообъектов представлен в таблице 1 [7].

Таблица 1. Характеристики основных пакетов для моделирования белков

Название пакета	Страна-производитель	Используемые методы моделирования	Способ предоставления пользования	Примечание
MoDyp	Россия	молекулярная динамика	свободное пользование	имеется интерактивный интерфейс
DockSearch	Россия	докинг	свободное пользование	работает с базой данных трёхмерных структур
Spartan [3]	США	молекулярная механика, квантовая химия	коммерческий пакет	имеется интерактивный интерфейс, множество версий пакета
Alchemy 2000	США	молекулярная механика, квантовая химия	коммерческий пакет	имеются графический интерфейс и мощные средства визуализации, интегрируется с Spartan
NAMD [4]	США	молекулярная динамика	свободное пользование	прилагается комплект скомпилированных бинарных файлов для различных параллельных вычислительных платформ
VMD	США	молекулярная динамика	свободное пользование	имеется визуализация, интегрируется с NAMD
GROMACS [5]	Нидерланды	молекулярная динамика	свободное пользование	один из самых быстрых пакетов для моделирования белков
HyperChem [6]	США	молекулярная динамика, молекулярная механика, квантовая химия	коммерческий пакет, свободное пользование в течение 30 дней	наиболее популярный пакет, имеется множество примеров и подробной документации

Каждый из представленных в таблице 1 пакетов подходит для моделирования бионаномолекул. Под определённую задачу необходимо выбрать наиболее подходящий пакет, учитывая все его особенности и возможности.

Если научиться эффективно моделировать белки, то появится возможность создать множество различных искусственных бионаномашин, которые можно использовать для:

- создания белков, которые определяют раковые клетки;
- доставки лекарств в труднодоступные места;
- эффективного диагностирования и профилактики ВИЧ, СПИД;
- создания искусственных биологических тканей.

Недавно с помощью компьютерного моделирования был воссоздан белок, к которому прикрепляется вирус ВИЧ. На воссозданной молекуле обозначались площадки для модификации этого белка (мутации) и из множества конформаций выбрали наиболее энергетически стабильные, а затем в лабораторных условиях проводилась мутация этого белка. Так была получена вакцина для профилактики ВИЧ [8].

Однако следует заметить, что научные разработки, основанные на использовании компьютерного моделирования для упрощения синтеза белка, преимущественно носят коммерческий характер, и поэтому в открытом доступе информацию о них найти практически невозможно.

*Абросименкова Анна Сергеевна, студентка 1 курса магистратуры факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Скичко Алексей Сергеевич, к.т.н., доцент кафедры Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Огурцов А.Н. Введение в бионанотехнологию. Харьков: НТУ "ХПИ", 2010. 136 с.
2. Folding@home. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://folding.stanford.edu/Russian/Science> (Дата обращения: 5.05.2016).
3. Spartan. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.wavefun.com/products/spartan.html> (Дата обращения: 5.05.2016).
4. NAMD. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ks.uiuc.edu/Research/namd/> (Дата обращения: 5.05.2016).
5. Gromacs. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.gromacs.org/About\\_Gromacs](http://www.gromacs.org/About_Gromacs) (Дата обращения: 5.05.2016).
6. HyperChem. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.hyper.com/Products/tabid/354/Default.aspx> (Дата обращения: 5.05.2016).
7. Сайт экологического сообщества GreenFuture. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://greenfuture.ru/profile/Нона/Молекулярное%20моделирование%20и%20конструирование/#id5> (Дата обращения: 6.06.2016).
8. Исследование структурных свойств и мутаций вируса СПИДа на основе компьютерного моделирования, химического синтеза и медицинского исследования. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://uip.bas-net.by/structure/1\\_mc/zadan\\_3\\_2\\_05.php](http://uip.bas-net.by/structure/1_mc/zadan_3_2_05.php) (Дата обращения: 5.05.2016).

*Abrosimenkova Anna Sergeevna\*, Skichko Alexey Sergeevich*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: [anna-abrosimenkova@yandex.ru](mailto:anna-abrosimenkova@yandex.ru)

## SHORT OVERVIEW OF SOFTWARE PACKAGES FOR MODELLING OF BIONANOOBJECTS

### Abstract

In this work the methods of modeling of bionanoobjects and the basic software packages for this purpose are discussed. The example of practical using of bionanoobject modeling is presented.

**Key words:** bionanotechnology; mathematical modeling; protein; folding.

УДК 681.5

Б. А. Брыков<sup>1\*</sup>, А. Г. Лопатин<sup>2</sup>, Д. П. Вент<sup>2</sup><sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

<sup>2</sup>Новомосковский институт (филиал) РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

301665, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8

\* e-mail: brybogdan@yandex.ru

**ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ FUZZY ПИ-РЕГУЛЯТОРА**

В результате работы была построена система автоматического управления с использованием fuzzy ПИ-регулятора, были получены графики переходных процессов по заданию и по нагрузке для трех различных типов функций принадлежности и двух методов дефаззификации. Были посчитаны показатели качества регулирования для каждого переходного процесса. В результате было выявлено наилучшее сочетание типа функций принадлежности и метода дефаззификации.

**Ключевые слова:** функции принадлежности; fuzzy ПИ-регулятор; Matlab Simulink; Fuzzy Logic Toolbox; метод дефаззификации; показатели качества регулирования; переходный процесс.

Традиционные регуляторы, применяемые на сегодняшний день на большинстве объектов химической технологии благодаря их простоте и низкой стоимости, не всегда могут показывать достаточно высокое качество регулирования ввиду того, что зачастую отсутствует точная информация об объекте управления и о действующих на него возмущающих воздействиях. Таким образом, становится все более актуальной задача синтеза fuzzy ПИ-регулятора, который можно считать логическим развитием традиционного ПИ-регулятора [1,2]. Отличительной особенностью таких регуляторов является наличие экспертной базы знаний, которая включает в себя все особенности рассматриваемого объекта химической технологии, из чего следует, что именно fuzzy регуляторы могут работать и показывать более высокое качество регулирования по сравнению с

классическими регуляторами, зная только общие особенности поведения рассматриваемого технологического процесса.

С целью определения оптимального вида функций принадлежности и метода дефаззификации для синтеза fuzzy ПИ-регулятора было проведено имитационное моделирование системы автоматического управления в среде Matlab Simulink при возмущении по заданию и по нагрузке (рис. 1).

Fuzzy ПИ-регулятор был реализован при помощи пакета Fuzzy Logic Toolbox в среде Matlab. В данном случае был выбран тип регулятора Мамдани. Он имеет две входные переменные – для пропорциональной (P) и интегральной (I) частей соответственно, а также одну выходную переменную (U), представляющую собой управляющее воздействие на объект управления (рис. 2).

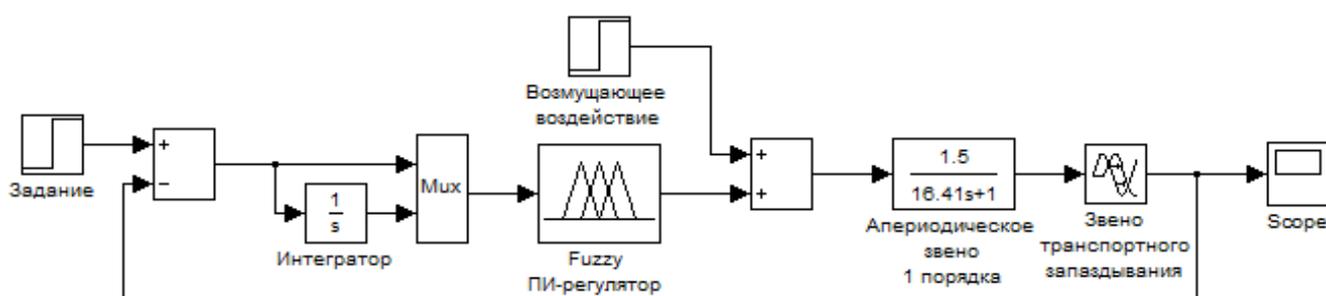


Рис. 1. Система автоматического управления, используемая для имитационного моделирования

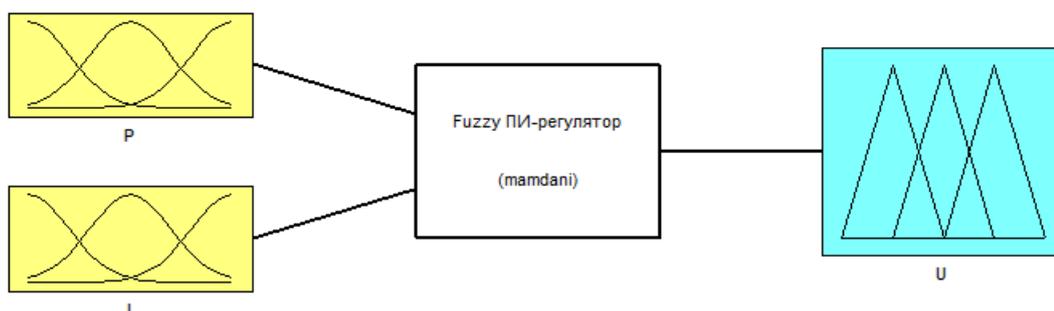


Рис. 2. Структура fuzzy ПИ-регулятора

Входные переменные описываются тремя функциями принадлежности: negative (N) – отрицательная, zero (Z) – ноль, positive (P) – положительная. Выходная переменная описывается пятью функциями принадлежности: negative big (NB) – отрицательная большая, negative medium (NM) – отрицательная средняя, zero (ZE) – ноль, positive medium (PM) – положительная средняя, positive big (PB) – положительная большая. База знаний регулятора представлена в таблице 1.

Таблица 1. База знаний fuzzy ПИ-регулятора

I	P		
	N	Z	P
N	NB	NM	ZE
Z	NM	ZE	PM
P	ZE	PM	PB

В качестве объекта управления было использовано апериодическое звено первого порядка с запаздыванием, так как большое число объектов химической технологии можно описать данным звеном. Передаточная функция такого звена выглядит следующим образом:

$$W_{об}(S) = \frac{1.5}{16.4S + 1} e^{-4.3S}, \quad (1)$$

Имитационное моделирование проводилось для трех типов функций принадлежности: треугольных,

гауссовских, трапециевидных с использованием метода дефаззификации centroid. После чего был использован метод дефаззификации bisector и те же самые 3 типа функций принадлежности.

Суть операции дефаззификации заключается в том, что нечеткая выходная переменная U преобразуется в четкое значение, которое является управляющим воздействием на объект управления, поэтому качество переходного процесса напрямую зависит от выбора метода дефаззификации.

**Вариант первый.** Рассматриваются 3 графика переходного процесса, где в fuzzy ПИ-регуляторе были использованы 3 различных вида функций принадлежности и метод дефаззификации centroid (рис. 3).

Для оценки качества регулирования с использованием различных типов функций принадлежности при использовании метода дефаззификации centroid были посчитаны показатели качества регулирования (время переходного процесса  $t_p$ , перерегулирование  $\sigma$ , динамическая ошибка  $Y_{дин}$ ) по заданию и по нагрузке, которые приведены в таблице 2.

**Вариант второй.** Рассматриваются 3 графика переходного процесса, где в fuzzy ПИ-регуляторе были использованы 3 различных вида функций принадлежности и метод дефаззификации bisector (рис. 4).

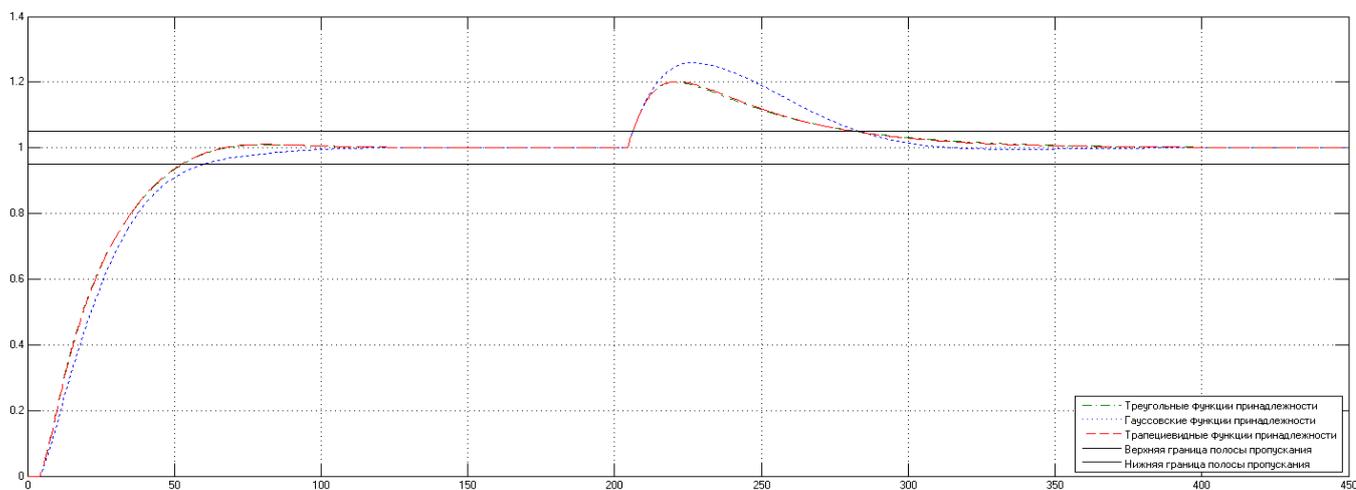


Рис. 3. Графики переходных процессов при использовании метода дефаззификации centroid

Таблица 2. Показатели качества регулирования при использовании метода дефаззификации centroid

Тип используемых функций принадлежности	Показатели качества					
	По заданию			По нагрузке		
	$t_p, c$	$\sigma, \%$	$Y_{дин}$	$t_p, c$	$\sigma, \%$	$Y_{дин}$
Треугольные	52.88	1	0.010	82.42	0	0.197
Гауссовские	59.95	0	0.001	83.36	1.7	0.264
Трапециевидные	52.43	1.1	0.011	81.53	0	0.201

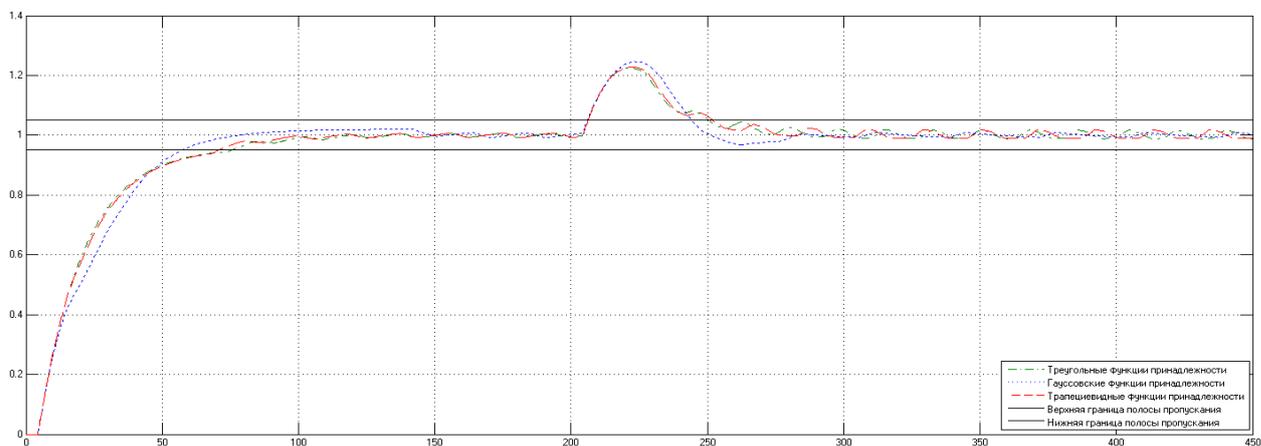


Рис. 4. Графики переходных процессов при использовании метода дефаззификации bisector

Таблица 3. Показатели качества регулирования при использовании метода дефаззификации bisector

Тип используемых функций принадлежности	Показатели качества					
	По заданию			По нагрузке		
	$t_p, c$	$\sigma, \%$	$Y_{дин}$	$t_p, c$	$\sigma, \%$	$Y_{дин}$
Треугольные	75.50	0	0.006	50.58	0	0.225
Гауссовские	57.33	1.92	0.019	44.31	13.49	0.246
Трапециевидные	70.74	0	0.006	51.98	0	0.227

Чтобы оценить качество регулирования с использованием метода дефаззификации bisector, были посчитаны показатели качества регулирования (время переходного процесса  $t_p$ , перерегулирование  $\sigma$ , динамическая ошибка  $Y_{дин}$ ) по заданию и по нагрузке, которые приведены в таблице 3.

Исходя из посчитанных показателей качества регулирования, можно прийти к выводу, что

наиболее оптимальным сочетанием типа функций принадлежности и метода дефаззификации при регулировании по заданию является сочетание трапециевидных функций принадлежности с методом дефаззификации centroid, а при регулировании по нагрузке – сочетание треугольных функций принадлежности с методом дефаззификации bisector.

**Брыков Богдан Александрович**, студент 1 курса магистратуры факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Лопатин Александр Геннадиевич**, к.т.н., доцент кафедры Автоматизации производственных процессов НИИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.

**Вент Дмитрий Павлович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой Автоматизации производственных процессов НИИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.

### Литература

1. Бураков М.В. Нечеткие регуляторы: учеб. пособие. СПб.: ГУАП, 2010. 252 с.
2. Гостев В.И. Нечеткие регуляторы в системах автоматического управления. К.: Радиоаматор, 2008. 972 с.

*Brykov Bogdan Aleksandrovich*<sup>1\*</sup>, *Lopatin Aleksandr Gennadievich*<sup>2</sup>, *Vent Dmitri Pavlovich*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Novomoskovsk Institute (D. Mendeleev University Branch), Novomoskovsk, Russia

\* e-mail: brybogdan@yandex.ru

## SIMULATION MODELING OF FUZZY PI-CONTROLLER WORKING

### Abstract

As a result of this work was built an automatic control system using fuzzy PI-controller, were prepared the graphics of transients on the instructions and the load for three different types of membership functions and two defuzzification methods. Were counted regulatory quality indicators for each transition. As a result was revealed the best combination of the membership functions type and defuzzification method.

**Key words:** membership functions; the fuzzy PI controller; Matlab Simulink; Fuzzy Logic Toolbox; defuzzification method; regulatory quality indicators; transition process.

УДК 541.11

Д. Н. Ивашков<sup>1\*</sup>, А. Г. Лопатин<sup>2</sup>, Д. П. Вент<sup>2</sup><sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

<sup>2</sup>Новомосковский институт (филиал) РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

301665, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8

\* e-mail: johnny.beard.jb@gmail.com

## ДИССИПАЦИЯ ЭНЕРГИИ В ПРОЦЕССЕ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

В результате исследования процесса суспензионной полимеризации стирола обнаружен эффект диссипации энергии на перемешивание реакционной смеси, которое приводит к увеличению температуры процесса полимеризации.

**Ключевые слова:** стирол; полистирол; суспензионная полимеризация; диссипация энергии; вязкость реакционной смеси.

В процессе суспензионной полимеризации стирола образующийся в ходе реакции полистирол (ПС) отлично растворяется в своем мономере – стироле. Следствием этого является изменение физического состояния реакционной смеси.

Для исследования динамики процесса суспензионной полимеризации стирола были проведены 2 эксперимента с одинаковыми условиями загрузки компонентов: соотношение вода – мономер 0.955, стабилизатор (1% ПВС) – мономер 0.136, инициатор – мономер 0.0096; при температуре в 91°C. Разница между опытами заключалась в разном числе оборотов: первый опыт при 840 об/мин, второй – при 1080 об/мин. В результате процесс имел два возможных исхода, положительный, то есть с образованием полимерного бисера при 840 об/мин и отрицательный, то есть с полным сворачиванием дисперсии и образованием одной большой капли полимера, наматывающейся на мешалку при 1080 об/мин. Вид полученных регистрируемых кривых представлен на рис. 1, положительный исход это кривые 1f, 1u и отрицательный исход это кривые 2f, 2u.

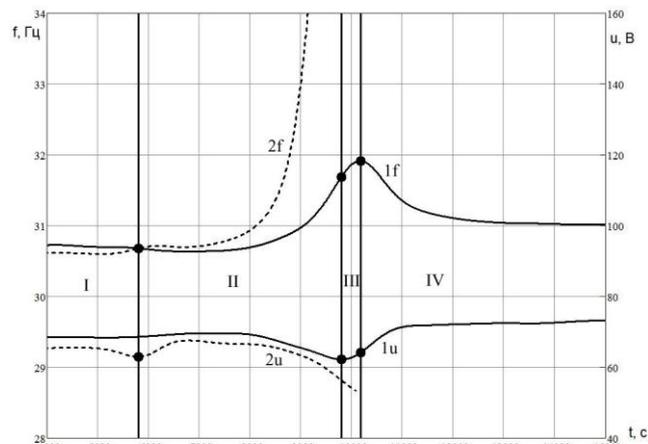


Рис. 1. Кривые изменения управляющих переменных во времени:

1 – нормальный опыт, 2 – опыт с образованием полимерного блока

Поддержание постоянными температуры и числа оборотов мешалки требует в разные периоды процесса разных значений управляющих величин. В определенный период реакции обнаруживается увеличение потребления энергии на перемешивание (кривая 1f) и уменьшение затрат на поддержание постоянной температуры (кривая 1u).

В опыте с полной коагуляцией (опыт 2) мощность, требуемая для поддержания постоянной скорости мешалки, вполне предсказуемо уходит в бесконечность. Это позволяет отнести период существенных изменений в затратах мощности на нагрев и перемешивание к строго определенному периоду процесса; а именно, к его так называемой “липкой” стадии. Её физико-химическая суть заключается в том, что, начиная примерно с 60% превращения мономера в полимер, полимерно-мономерные частицы (ПМЧ) постепенно теряют способность к диспергированию, но сохраняют способность к коалесценции. Результатом этого является рост среднего диаметра ПМЧ, который, в зависимости от начальных условий, обуславливает два известных конечных результата: образование полимерного бисера с определённым распределением частиц по размерам при нормальном течении процесса, или полной коагуляции.

Обращает на себя внимание и сложная форма кривой затрат мощности на нагрев реакционной смеси, на которой четко прослеживается четыре участка. В самом начале реакции (участок I) потребление мощности на нагрев реакционной смеси почти не изменяется во времени. На участке II потребность в нагреве уменьшается с заметным ускорением во времени вплоть до достижения точки минимума, но одновременно отмечается рост потребляемой мощности на перемешивание смеси (кривая 1f). Этот участок соответствует так называемой “липкой” стадии процесса со сложной динамикой роста среднего диаметра ПМЧ и их вязкости. В нормальном процессе зависимость

среднего диаметра ПМЧ от времени имеет характерный S-образный вид с перегибом в области «липкой» стадии.

На участке III за короткое время, по сравнению с масштабом времени участков I и II, резко нарастает потребность в дополнительном нагреве. Одновременно растут и затраты энергии на перемешивание. Наконец, участок IV характеризуется падением потребляемой мощности, как на нагрев, так и на перемешивание с выходом на постоянные их значения по завершении реакции.

Действительно [1], будучи первоначально просто каплями мономера, они в конце становятся твердыми частицами. Первоначально вязкий раствор полимера в мономере по мере накопления в нем полимера проходит через вязко текучее состояние растворов растущей концентрации в высокоэластическое, и, наконец, в твердое стеклообразное состояние. Эти состояния отличаются характером реакции ПМЧ на прилагаемые к ним напряжения деформации, создаваемые перемешивающим устройством. До определенной степени превращения мономера в полимер. ПМЧ легко деформируются и способны распадаться на более мелкие капли. Однако при некоторой определенной концентрации полимера в ПМЧ, достигается состояние высокой эластичности, при котором распад на более мелкие капли затрудняется. При этом, по-видимому, достигается концентрация, при которой температура в реакторе сравнивается с температурой текучести  $T_T$  ПМЧ. Подведенная энергия при этом рассеивается в виде тепла. Степень превращения мономера продолжает нарастать и при определенной ее величине происходит еще одно изменение их физического состояния: температура синтеза сравнивается с температурой стеклования  $T_C$ . ПМЧ становятся твердыми в том смысле, что подводимые к ним напряжения сдвига и растяжения приводят лишь к очень малым деформациям, характерным для твердых тел. Соответственно резко уменьшается и роль диссипативных процессов.

Это приводит к важному для понимания закономерностей суспензионной полимеризации выводу: в период «липкой» стадии процесса в реакторе появляется дополнительный тепловой источник, который и обуславливает повышение температуры реакционной смеси. Физическая природа такого источника это: дополнительное количество тепла появляется в результате диссипации механической энергии перемешивания на неньютоновских ПМЧ.

Известно [2], что энергия диссипации в жидкостях прямо пропорциональна их вязкости. Для несжимаемых жидкостей:

$$\dot{E}_{\text{кин}} = -\frac{\eta}{2} V \dot{\omega}^2, \quad (1)$$

где  $V$  – объем реакционной смеси,  $\dot{\omega}$  – частота вращения мешалки, а верхней точкой обозначены производные по времени. В нашем случае  $\dot{\omega}$

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 соотношением:

$$V = V_0(1 + \varepsilon x_M). \quad (2)$$

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

$$\dot{V} = V_0 \varepsilon \dot{x}_M, \quad (3)$$

т.е. оно полностью определяется кинетикой реакции полимеризации.

Отсюда для оценки вклада кинетической энергии диссипации получаем:

$$\dot{E}_{\text{кин}} = -\frac{\eta V_0 \varepsilon f}{2} \frac{dx_M}{dt}. \quad (4)$$

Однако вязкость  $\eta$  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 [3] предложена формула, учитывающая сфероидальные колебания капель при сдвиговых колебаниях среды, создаваемых у нас лопастями вращающейся мешалки:

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

где:  $\eta^*$  – 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,  $\varphi$  – объемная доля дисперсной фазы.

Величину  $\delta_2$  – 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 водной фазы  $\eta_2$ , которая определяется концентрацией стабилизатора также можно считать величиной постоянной. Тогда эффективная вязкость дисперсии в целом будет определяться только вязкостью ПМЧ  $\eta_1$ . Имеющиеся в литературе [2] 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. 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 (5) переходит в известную формулу Эйнштейна для суспензии твердых частиц:

$$\frac{\eta^*}{\eta_2} = 1 + \frac{5}{2} \varphi \left( 1 + \frac{a}{3\delta_2} \right). \quad (6)$$

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

Подстановкой (6) в (4) получаем оценку вклада энергии диссипации:

$$\dot{E}_{\text{кин}} = -\frac{\eta_2 V_0 \varepsilon f}{2} \left[ 1 + \frac{5}{2} \varphi \left( 1 + \frac{a}{3\delta_2} \right) \right] \frac{dx_M}{dt}. \quad (7)$$

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

Таким образом, тепловой поток диссипации механической энергии прямо связывается с вязкостью смеси и управляющей частотой, обуславливающей постоянство скорости вращения мешалки.

*Ивашков Дмитрий Николаевич, студент 1 курса магистратуры факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Лопатин Александр Геннадиевич, к.т.н., доцент кафедры Автоматизации производственных процессов НИИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.*

*Вент Дмитрий Павлович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой Автоматизации производственных процессов НИИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.*

### Литература

1. 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. Т. 7. Секция 11/ под общей ред. В.С. Балакирева. – Пенза: Пенз. Гос. Технолог. Ак-мия, 2011. – С. 74-76.
2. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Дранишников Л.В. Системный анализ процессов химической технологии: процессы полимеризации. М.: Наука, 1991. 350 с.
3. Верещагина Т.Н. Динамические свойства гетерогенных сред и колебательно-волновые процессы в теплообменных аппаратах: дис. ... докт. техн. наук. Обнинск: ФЭИ, 2007. 208 с.

*Ivashkov Dmitri Nikolaevich<sup>1\*</sup>, Lopatin Alexander Gennadievich<sup>2</sup>, Vent Dmitri Pavlovich<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Novomoskovsk Institute (D. Mendeleev University Branch), Novomoskovsk, Russia

\* e-mail: johnny.beard.jb@gmail.com

### DISSIPATION ENERGY DURING THE SUSPENSION POLYMERIZATION OF STYRENE

#### Abstract

As a result of research of styrene suspension polymerization process is detection the energy dissipation effect for mixing the reaction mixture that increases the polymerization temperature.

**Key words:** styrene; polystyrene; suspension polymerization; energy dissipation; the viscosity of the reaction mixture.

УДК 681.384

И. В. Предместьин<sup>1</sup>, В. Р. Предместьин<sup>2</sup>, П. А. Киреев<sup>2</sup>, Ю. И. Беляев<sup>2\*</sup><sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

<sup>2</sup>Новомосковский институт (филиал) РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

301665, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8

\* e-mail: teplofon@bk.ru

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА ИНТУИТИВНОГО УПРАВЛЕНИЯ**

В работе рассмотрены возможности создания нового метода регулирования. Были проведены экспериментальные исследования, показывающие преимущества разработанного метода регулирования по сравнению с существующими методами.

**Ключевые слова:** регулятор; прогноз; настройки ПИД регулятора; показатель равновесия; система управления; объект регулирования.

Повышение эффективности работы химических и нефтехимических производств, в том числе существенное увеличение прибыли, в значительной мере зависит от качества работы систем регулирования.

подавляющее большинство систем регулирования в России используют ПИД регуляторы, настройки которых достаточно чувствительны к изменению характеристик объекта регулирования. Основными факторами, влияющими на настройки ПИД регулятора изменение свойств сырья, нагрузки в широких пределах на аппарат, изменением природных условий (окружающая среда), периодически происходящий ремонт и обновление технологического оборудования, в частности исполнительных устройств.

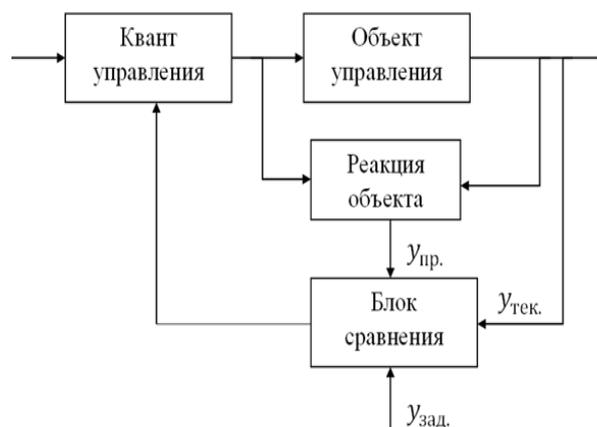
Все это приводит к тому, что настройки ПИД регуляторов, установленные фирмой-поставщиком не обеспечивают требуемого качества регулирования технологического процесса. Поэтому оператору-наладчику часто приходится подстраивать настройки регулятора. Следует заметить, что по существу в России отсутствуют технические руководства по синтезу и наладке САР. Поэтому процесс настройки регулятора превращается в искусство. Только очень опытный оператор, и то не всегда, может справиться с этой проблемой.

Для решения этой проблемы были проведены исследования, которые позволили бы создать принципиально новый метод управления.

Для проведения исследований была создана лабораторная установка, состоящая из вертикально расположенной трубы, с находящимся внутри нагревательным элементом (тэн), мощность которого регулируется с помощью тиристорного усилителя, вентилятора, подающего воздух внутрь трубы через заслонку, положение которой изменяется при помощи исполнительного механизма. Температура воздуха на выходе трубы измеряется при помощи термометра сопротивления. Управление

осуществлялось компьютером с помощью многофункциональной платы сбора и обработки сигналов PCI-1710.

Структурная схема системы управления представлена на рис. 1. На объект управления подаётся квант управления, возникает реакция объекта, благодаря которой можно сделать прогноз. Прогнозируемое, заданное и текущие значения подаются на блок сравнения, и в результате получается новый квант управления.



**Рис. 1.** Структурная схема системы управления

Рассмотрим более подробно алгоритм работы. Для того чтобы сделать прогноз, необходимо, чтобы после подачи воздействия  $\Delta U_0$  (рис. 2) прошло некоторое время ( $\Delta \tau$ ), которое было названо реакцией объекта. Для определения этого времени был введён критерий, названный показателем равновесия, который рассчитывается по формуле:

$$f = \frac{y'}{y} \tau. \quad (1)$$

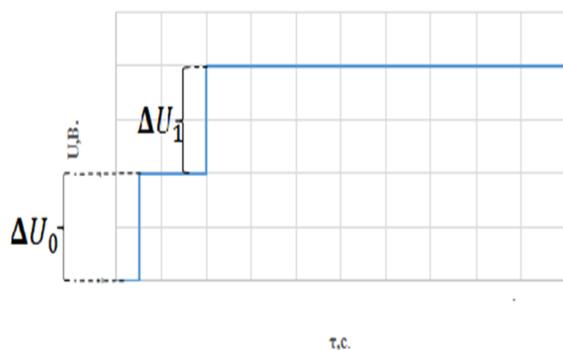


Рис. 2. Управляющее воздействие

Рис. 3 иллюстрирует первый шаг алгоритма. После подачи первого кванта управления находим коэффициент чувствительности  $k_1$  по формуле:

$$k_1 = \frac{U_{пр} - U_0}{\Delta U_0}, \quad (2)$$

а также время реакции  $\Delta t$  из номограммы показателя равновесия (рис. 4).

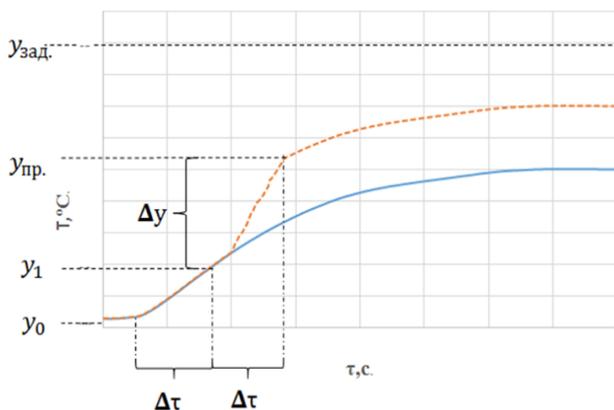


Рис. 3. Переходный процесс

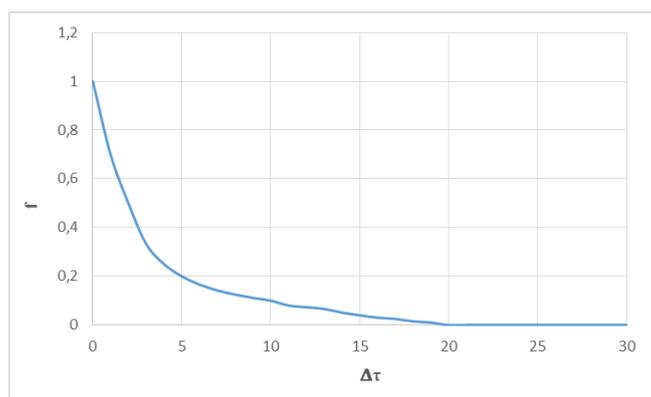


Рис. 4. Номограмма показателя равновесия

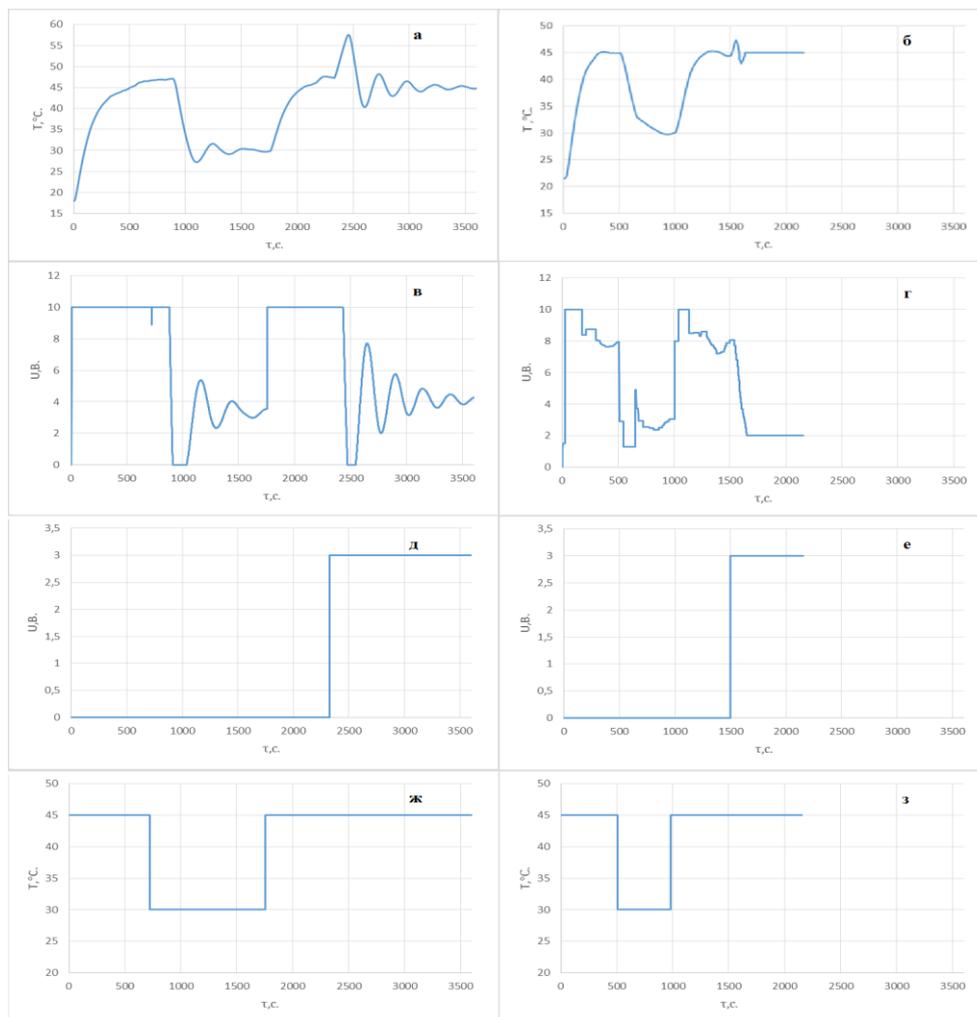
Значение  $\Delta u$  было названо интуицией регулятора.

Далее рассчитывается следующий квант управления  $\Delta U_1$ :

$$\Delta U_1 = \frac{U_{зад.} - U_0}{k_1}. \quad (3)$$

Затем осуществляется пересчёт кванта управления для следующего такта.

При разработке алгоритма и проверки его эффективности, в сравнении с ПИД регулятором были проведены десятки исследований. В качестве датчика температуры использовался платиновый термометр сопротивления с малой инерционностью (0,2 с). В этом случае результаты работы ПИД регулятора и интуитивного регулятора практически идентичны. Второй этап исследований был связан с подключением программного эмулятора, в результате чего инерционность возросла до 3 минут. Рис. 5 иллюстрируют работу ПИД и интуитивного регуляторов при этой инерционности. Из сравнения графиков видно, что время переходного процесса для ПИД регулятора – 10 минут, для интуитивного регулятора – 5 минут. Кроме того, ПИД регулятор при увеличении инерционности объекта с 0,2 секунды до 3 минут потерял устойчивость, и возникло перерегулирование. При изменении нагрузки путём закрытия заслонки на подачи воздуха на 75% для ПИД регулятора перерегулирование составило 10 °С, а для интуитивного – 3 °С. Следует также заметить, что интуитивный регулятор не требует никакой предварительной настройки.



**Рис. 5. Сравнение работы интуитивного и ПИД регуляторов: переходный процесс: а) ПИД регулятор, б) интуитивный регулятор; управляющее воздействие: в) ПИД регулятор, г) интуитивный регулятор; возмущающее воздействие: д) ПИД регулятор; е) интуитивный регулятор; задание: ж) ПИД регулятор, з) интуитивный регулятор**

*Предместын Иван Владимирович, студент 1 курса магистратуры факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Предместын Владимир Рудольфович, к.т.н., доцент кафедры Автоматизации производственных процессов НИИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.*

*Киреев Павел Анатольевич, к.т.н., доцент кафедры Автоматизации производственных процессов НИИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.*

*Беляев Юрий Иванович, д.т.н., профессор кафедры Автоматизации производственных процессов НИИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.*

*Predmestin Ivan Vladimirovich<sup>1</sup>, Predmestin Vladimir Rudolfovich<sup>2</sup>, Kireev Pavel Anatolievich<sup>2</sup>, Belyaev Yuri Ivanovich<sup>2\*</sup>*

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Novomoskovsk Institute (D. Mendeleev University Branch), Novomoskovsk, Russia

\*e-mail: teplofon@bk.ru

## DEVELOPMENT AND RESEARCH METHOD INTUITIVE CONTROL

### Abstract

In this work considers the possibility of creating a new method of regulation. Experimental studies have been conducted which show the advantages of the developed of regulation method compared to existing methods.

**Key words:** regulator; forecast; setting the PID regulator; the equilibrium rate; the control system; the object of regulation.

УДК 004.9:621.78:54(075.8)

М. Л. Сазон, Е. Б. Филиппова\*, Н. Н. Дикая, В. В. Щербаков

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: SilvaF@mail.ru

## РАЗРАБОТКА ВИРТУАЛЬНОГО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ “ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ VIA И ИХ СОЕДИНЕНИЙ”

Данная работа посвящена разработке виртуального лабораторного практикума с использованием мультимедийной платформы Adobe Flash Professional. Этот лабораторный практикум позволяет наиболее реалистично отображать процесс проведения лабораторных работ по неорганической химии, способствуя пониманию и усвоению теоретического материала по неорганической химии в процессе удаленного выполнения лабораторных работ.

**Ключевые слова:** виртуальная лаборатория; лабораторные работы; неорганическая химия.

Эффективность нынешнего образовательного процесса все больше находится в зависимости от применения информационных компьютерных технологий. С их помощью решаются следующие основные задачи:

- повышение качества преподавания;
- облегчение самоподготовки обучающихся;
- улучшение уровня мотивации к самообучению;
- обеспечение гибкости процесса обучения;
- предоставление возможности дистанционного обучения.

Из главных направлений развития образования так же необходимо выделить то, что из-за значительного объема учебных планов школьникам и студентам для эффективного освоения дисциплин необходимо изучать часть материала самостоятельно. Причем его объем составляет не менее 40% от всего объема, изучаемого в учебном процессе, материала.

Принимая во внимание ограниченное финансирование образовательных учреждений, высокую стоимость лабораторного оборудования и химических реагентов, можно сделать вывод о необходимости использования мультимедиа учебно-методических пособий, особенно в проведении практических занятий.

Данная работа посвящена созданию виртуального лабораторного практикума по неорганической химии элементов группы VIA и их соединений и внедрению этого практикума в уже существующий и применяющийся в обучении студентов и школьников лабораторного практикума, разработанного на кафедре информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д.И. Менделеева [1].

За основу для разработки сценариев работ взят лабораторный практикум по неорганической химии [2]. Разработанный блок работ практикума повторяет стилистику прошлых версий разработки

(рис. 1). Однако данная работа выполнена в более новой версии продукта от Adobe Systems под названием Adobe Flash Professional CS 6.

Для реализации виртуального лабораторного практикума вся его разработка разделена на следующие этапы:

- 1) составление сценария проведения лабораторной работы;
- 2) разработка блок-схемы выполнения лабораторной работы;
- 3) создание или загрузка из библиотеки необходимых символов;
- 4) написание программного кода для управления объектами и осуществления их взаимодействия.

При создании программного кода использованы методики, изложенные в работе [3]. Однако следует отметить такие особенности программного кода, как введение пошагового исполнения функций и отсутствие сложных вложенных конструкций, в результате которых:

- повысилось быстродействие выполнения программ;
- ликвидированы сбои в работе программ, которые отмечались ранее;
- появилась возможность реализации синхронизованного озвучивания.

Как известно, человек имеет шесть органов чувств: зрение, слух, вкус, обоняние, осязание, чувство равновесия и положения в пространстве. Но из всех этих каналов передачи информации в виртуальной реальности можно использовать лишь два: зрение и слух.

Следовательно, был сделан вывод о необходимости введения звуковых фрагментов в виртуальный лабораторный практикум. Для внедрения аудиоинформации было проведено озвучивание реплик профессора Неорхима, помогающего в выполнении лабораторных работ.



Рис. 1. Примеры лабораторных работ

Добавление аудиоинформации к учебным материалам привело к:

- повышению интереса студентов к процессу обучения;
- увеличению концентрации их внимания на выполняемых действиях;
- улучшению понимания и усвоения получаемой информации.

Для записи фраз профессора был выбран формат MP3, так как он является самым распространённым форматом цифрового кодирования звуковой информации. Формат поддерживается во всех операционных системах, во всех аудиоплеерах и видеопроигрывателях, а также во всех веб-обозревателях.

Для улучшения качества записи был использован синтезатор речи, позволяющий трансформировать письменный текст в звук.

Прежде чем приступить к управлению звуком с помощью ActionScript, необходимо загрузить аудиоданные в проигрыватель Flash Player.

Существует несколько способов загрузки звуковых данных в Flash Player. Можно загрузить внешний звуковой файл в SWF-файл; можно встроить звуковые данные в SWF-файл непосредственно в процессе его создания. В разрабатываемой лаборатории используется второй метод загрузки, так как он обладает наибольшей динамичностью и использует

меньшее количество ресурсов. Для работы с потоковыми аудиозаписями в ActionScript требуются несколько классов из пакета flash.media. Класс Sound служит для получения доступа к звуковой информации: сначала загружается аудиофайл или назначается функция событию, которое сэмперирует звуковые данные, а затем начинается воспроизведение. После запуска воспроизведения звука проигрыватель Flash Player предоставляет доступ к объекту SoundChannel. Так как загруженный аудиофайл может являться одним из нескольких звуков, воспроизводимых на компьютере пользователя, каждый из этих звуков использует собственный объект SoundChannel. Через динамики компьютера в конечном итоге воспроизводится объединенный вывод всех объектов SoundChannel. Данный экземпляр SoundChannel можно использовать для управления свойствами звука и остановки его воспроизведения. В завершение, если требуется управлять объединенным звуком, это можно сделать с помощью класса SoundMixer.

Таким образом, благодаря упрощению программного кода, использованию синтезатора речи и использованию классов Sound и SoundMixer проведено озвучивание фраз виртуального помощника – профессора Неорхима, что существенно повысило качество создаваемого учебного пособия.

Разработанный виртуальный лабораторный практикум по неорганической химии состоит из четырех блоков интерактивных работ из раздела “Сера, селен, теллур” практикума [2], включающего 24 лабораторные работы. Все эти работы озвучены и объединены в единый виртуальный практикум с шестью, ранее созданными блоками интерактивных лабораторных работ по неорганической химии, (67 работ) и шестью блоками работ по общей химии (36 лабораторных работ) [1].

В таблице 1 приведено содержание данного практикума. Он размещен на Учебном портале РХТУ имени Д.И. Менделеева в модульной объектно-ориентированной среде обучения Moodle и находится в открытом доступе. То есть, не только студенты университета, но и школьники, и все прочие желающие познакомиться со свойствами отдельных элементов и их соединений, могут им воспользоваться и удаленно выполнить соответствующие лабораторные работы.

Таблица 1. Содержание виртуального лабораторного практикума

Раздел курса	№ темы	Название темы
Общая химия	1	Определение свойства кристаллогидрата
	2	Приготовление раствора заданной концентрации
	3	Изучение окислительно-восстановительных реакций
	4	Получение и свойства комплексных соединений
	5	Гидролиз солей
	6	Определение концентрации раствора титрованием
Неорганическая химия	1	Щелочные и щелочноземельные металлы
	2	Бор и алюминий
	3	Углерод и кремний
	4	Фосфор
	5	Сурьма и висмут
	6	Азот
	7	Сера, селен, теллур

*Сазон Маргарита Леонидовна, студентка 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Филиппова Елена Борисовна, к.т.н., доцент кафедры Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Дикая Надежда Николаевна, к.х.н., доцент кафедры Общей и неорганической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Щербаков Владимир Васильевич, д.х.н., профессор кафедры Общей и неорганической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Виртуальный лабораторный практикум по общей и неорганической химии: Общая химия. Неорганическая химия: химические свойства элементов групп IA, IIA, IIIA, IVA и их соединений, вып. 2: электронное учебное пособие / Сиплатова Е.А. [и др.]. Регистрац. свидетельство № 37677 – ФГУП НТЦ «ИНФОРМРЕГИСТР», номер гос. рег-ции обязат. экз. эл. изд-ия – 0321403147, 28.10.2014.
2. Практикум по неорганической химии / Воробьев А.Ф. [и др.]. М: ТИД «Альянс», 2004. 249 с.
3. Разработка виртуального лабораторного практикума по неорганической химии «Химические свойства элементов групп IA, IIA, IIIA, IVA и их соединений» / Сиплатова Е.А. [и др.]. Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. 28, № 1. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. – С. 60-63.

*Sazon Margarita Leonidovna, Filippova Elena Borisovna\*, Dikaya Nadezhda Nikolaevna, Scherbakov Vladimir Basilevich*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: SilvaF@mail.ru

#### DEVELOPMENT OF VIRTUAL LABORATORY COURSE IN INORGANIC CHEMISTRY "CHEMICAL PROPERTIES OF ELEMENTS OF GROUP VIA AND THEIR COMPOUNDS"

##### Abstract

This work is devoted to development of a virtual laboratory course with use of the multimedia Adobe Flash Professional platform. This laboratory course shows the process of conducting a laboratory work on inorganic chemistry in the most realistic way.

**Key words:** virtual laboratory; laboratory work; inorganic chemistry.

УДК 004.94:66.097.081.6

Н. А. Котлярова, В. А. Костиков, Э. М. Кольцова\*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: kolts@muctr.ru

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕМБРАННОГО КАТАЛИЗА НА ОСНОВЕ АППАРАТА МЕХАНИКИ СПЛОШНЫХ СРЕД**

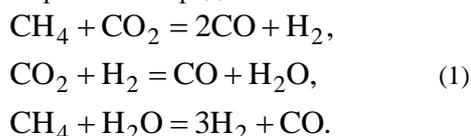
Осуществлено компьютерное моделирование реакции углекислотой конверсии метана с применением катализатора карбида молибдена в нанопоре на основе аппарата механики сплошных сред. В качестве средства моделирования использовался пакет ANSYS Fluent. Проведён предварительный анализ протекающих реакций, а так же расчёт кинетики процесса на основании имеющихся экспериментальных данных. Результаты показали, что возможно продуктивно использовать подобный метод с целью удовлетворительного прогнозирования параметров процесса.

**Ключевые слова:** синтез-газ; углекислотная конверсия метана; моделирование; кинетическая модель; нанопора; мембранный катализ.

Углекислотная конверсия метана (УКМ) – один из перспективнейших процессов переработки углеводородов. Продуктом реакции УКМ является синтез-газ с соотношением  $H_2:CO$ , равным единице. Полученная смесь используется для синтеза углеводородов – синтез Фишера-Тропша [1]. Этот метод позиционирует себя как процесс, в ходе которого образуются вещества, способные составить альтернативу нефти.

Для ускорения процесса УКМ и повышения его эффективности используются различные катализаторы. Различают два принципиально разных вида: массивные и нанесенные. Наиболее эффективными приняты нанесенные никелевые катализаторы за одним исключением – они подвержены коксованию с течением времени, что снижает их каталитические свойства [2]. Одним из удачных способов избежать этого является применение карбидов различных металлов, в частности карбида молибдена. При относительно высоких температурах и повышенном давлении он так же активен, как, например, катализаторы с добавлением благородных металлов (иридий, рутений и др.), используемые так же для реакций УКМ. Именно такой катализатор, полученный CVD – методом [3] (метод химического осаждения из газовой фазы), использовался в поставленном эксперименте, данные по которому и были взяты за основу моделирования.

Поверхностные реакции углекислотной конверсии метана на карбид-молибденовом катализаторе можно представить схемой:



Для моделирования реакций схемы (1) выбран пакет ANSYS Fluent. За счет широкого спектра физических моделей он позволяет решать различные задачи от обтекания крыла самолета до горения кокса в печах. Он используется для моделирования ламинарных и турбулентных течений жидкостей и

газов, дает неплохую точность решения для различных скоростных режимов.

Построена кинетическая модель процесса. В ходе расчета физико-химических свойств выявлено, что вторая реакция в системе (1) обратима, так как ее энергия Гиббса при определенных условиях проведения эксперимента, а именно при  $T = 800^\circ C$ , положительна. С учетом этого факта математическая модель была скорректирована соответствующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{CH_4}}{dt} &= -k_1 C_{CH_4} C_{CO_2} - k_3 C_{CH_4} C_{H_2O}, \\ \frac{dC_{CO_2}}{dt} &= -k_1 C_{CH_4} C_{CO_2} - k_2 C_{CO_2} C_{H_2} + k_{-2} C_{CO} C_{H_2O}, \\ C_{CO} &= C_{CO}^0 - 2(C_{CH_4} - C_{CH_4}^0) + (C_{CO_2} - C_{CO_2}^0), \\ C_{H_2} &= C_{H_2}^0 - 2(C_{CH_4} - C_{CH_4}^0) + 3(C_{CO_2} - C_{CO_2}^0), \\ C_{H_2O} &= C_{H_2O}^0 - (C_{CO_2} - C_{CO_2}^0). \end{aligned} \quad (2)$$

**Таблица 1. Средние значения тепловых эффектов реакций**

№ реакции	$\Delta H(T)$ , кДж/моль	$E(\text{акт})$ , кДж/моль
1	256,9	150
2	33,8	130
3	223,1	220

Вычислены энергии активаций и тепловые эффекты реакций в диапазоне экспериментальных температур ( $800^\circ C - 890^\circ C$ ), значения этих величин приведены в таблице 1. Наблюдается незначительное изменение значений энтальпии с изменением температуры, а так же замечаем, что все реакции эндотермические.

Проведен расчет констант прямых и обратных скоростей всех трех реакций (таблица 2) на основе имеющихся экспериментальных данных, которые послужат входными данными для моделирования процесса так же, как и составы смеси на входе в пору и на выходе из нее.

Таблица 2. Константы скоростей реакций для  $T = 820^\circ\text{C}$ 

№ реакции	1		2		3
Константа	$k_1, \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$	$k_2, \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$	$k_{-2}, \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$	$k_3, \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$	
Значение	1304,2	4495,1	3708,9	2837,2	

Для упрощения рассматриваем процесс, проходящий в пределах одной поры. Длина ее составляет 73,16 мкм, диаметр поры равен 40 нм. Модель имеет простую осесимметричную геометрию (рис. 1), сетка выбрана прямоугольная (рис. 2) со сгущением на входе и на выходе из поры для получения более достоверной картины процесса, в качестве граничных условий для уравнения Навье-Стокса задается перепад давлений, который и является движущей силой процесса. Стоит отметить, что пора имеет диаметр, сравнимый с длиной свободного пробега молекул. В таких случаях принято учитывать диффузию Кнудсена, однако нашей задачей было изучить возможность моделирования процесса с использованием классических законов движения жидкостей и газов.

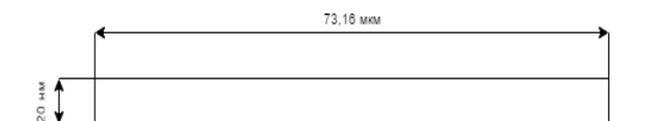


Рис. 1. Геометрия модели рассматриваемой нанопоры

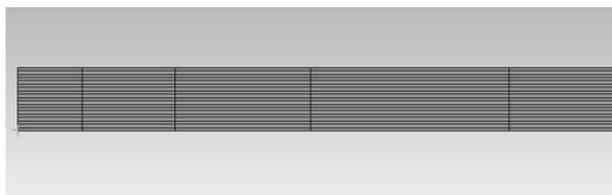


Рис. 2. Модель поры с расчетной сеткой

Результаты получены при  $T = 820^\circ\text{C}$  и рабочем давлении  $P = 102063,24$  Па. Кинетические кривые процесса (рис. 3), полученные на нашей модели, достаточно хорошо соотносятся с экспериментом. Выход продуктов УКМ по экспериментальным данным имел значение  $\text{H}_2:\text{CO}$  (эксп.) = 0,9, а по результатам моделирование это соотношение составило  $\text{H}_2:\text{CO}$  (модел.) = 0,796. Это говорит о реальной возможности использования пакета

ANSYS Fluent для моделирования реакций в порах подобного размера. На графике (рис. 3) заметно, что наибольшее соответствие по кинетической кривой оказалось у углекислого газа, так же неплохо соотносятся между собой данные по метану. Что касается продуктов реакций – имеются незначительные расхождения, особенно в начальный период течения процесса. Это может быть связано с тем, что построенная нами кинетическая модель не отражает всех особенностей поведения реальной системы. Исследуемые реакции в реальности могут иметь порядок, отличный от теоретического в связи со сложными механизмами поверхностных превращений. Вероятно, в системе также протекают побочные реакции, и их учет в кинетической модели позволил бы скорректировать полученные кривые. На основе имеющихся экспериментальных данных не представляется возможным однозначно определить все участвующие в этом процессе вещества и составить уравнения реакций с их участием.

С другой стороны, поскольку химические превращения проходят на поверхности катализатора, важную роль могут иметь и процессы подвода реагирующих веществ, где диффузионный перенос может выступать в роли лимитирующей стадии. Осуществление процесса на мембранном катализаторе выгодно отличается благодаря малому размеру пор и направленному потоку. Однако и здесь эти явления могут оказывать существенное влияние на общую кинетику процесса. Величина влияния на кинетические кривые будет наиболее существенна при высокой скорости реакции, то есть в начале процесса конверсии или при малых временах контакта. С увеличением времени контакта процесс определяется закономерностям химической кинетики, в то время как проявление диффузионных эффектов ожидается на начальном этапе процесса.

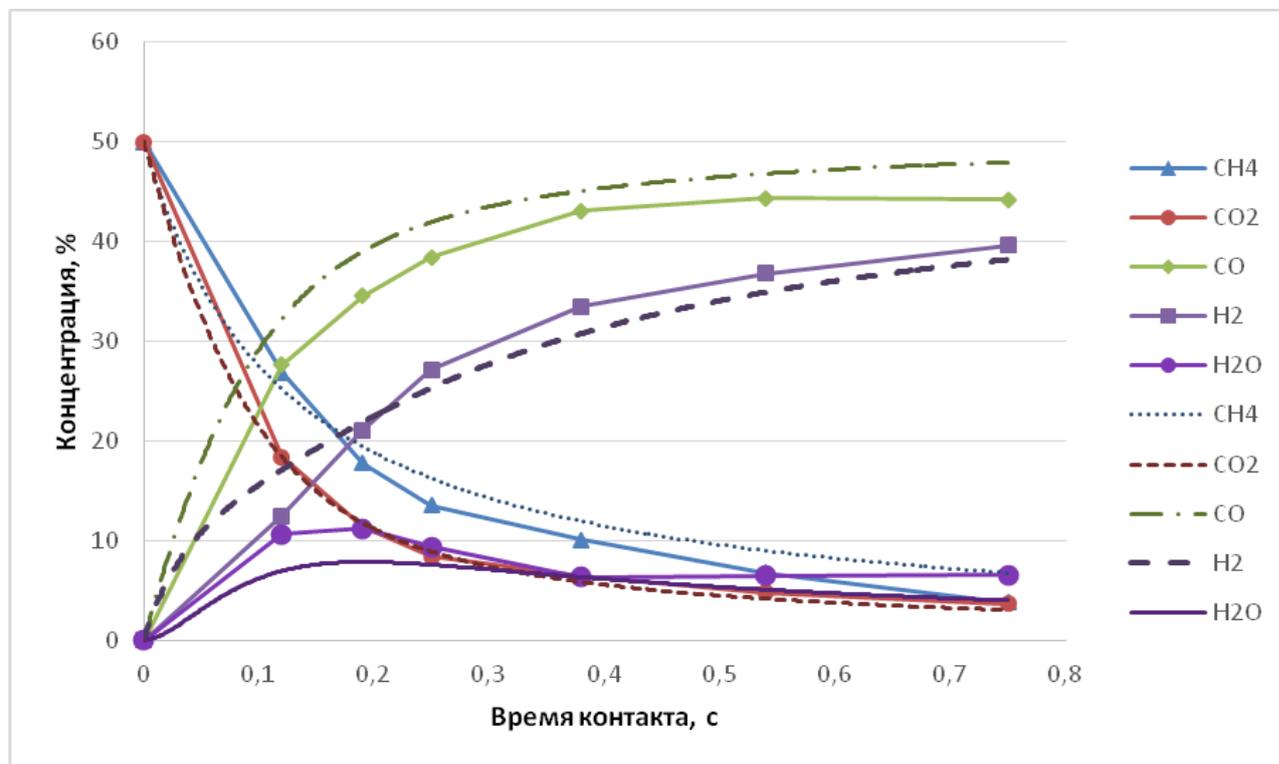


Рис. 3. Сравнение результатов моделирования с экспериментом,  $T = 820^{\circ}\text{C}$   
(сплошными линиями обозначен эксперимент)

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 15-03-08183.

**Котлярова Наталья Александровна**, студентка 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Костиков Владимир Анатольевич**, ассистент кафедры Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Кольцова Элеонора Моисеевна**, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

#### Литература

1. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. Процесс Фишера–Тропша и оско–синтез // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 3. – С. 69–74.
2. Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Российский химический журнал. – 2000. Т. 44, № 1. – С. 19–33.
3. Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В. Мембранный каталитический реактор. Кинетическое моделирование процесса углекислотной конверсии метана // Катализ в промышленности. – 2015. – Т. 15, № 3. – С. 54–59.

*Kotlyarova Natalia Alexandrovna, Kostikov Vladimir Anatolyevich, Koltsova Eleonora Moiseevna\**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: kolts@muctr.ru

## COMPUTER MODELLING OF MEMBRANE CATALYSIS BASED ON CONTINUUM MECHANICS PRINCIPLES

### Abstract

Computer simulation of the carbon dioxide conversion of methane reaction with carbide-molybdenum catalyst in nanopore was carried out based on principles of continuum mechanics using ANSYS Fluent package as a simulation tool. Conducted a preliminary analysis of the reactions, as well as the calculation of the kinetics of the process on the basis of the available experimental data. The results indicated that it is productive to use such a method to predict the process parameters despite to nano-size of the pore.

**Key words:** syngas; carbon dioxide conversion of methane; modeling; kinetic model; nanopore; membrane catalysis.

УДК 004.94; 621.039.542.3

М. Д. Пысин, Э. М. Кольцова\*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: kolts@muctr.ru

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В НАНОПОРЕ МЕМБРАНЫ

За основу математической модели протекания химической реакции в нанопоре мембраны принята теория активных соударений. С использованием модели была реализована программа, позволяющая производить расчеты таких параметров как: степень превращения, концентрации на выходе из поры и степень конверсии. Получено, что для пор больших размеров расчет занимает много времени. Принято решение оптимизации программы.

**Ключевые слова:** мембранные технологии; нанопора; модель; оптимизация; мембрана; параллельное программирование; CUDA.

Мембранные технологии – одна из важнейших и интереснейших областей развития современной науки и промышленности [1]. Их повсеместное использование в медицине, очистке сточных вод, нефтяной и химической промышленности ускорило развитие этих отраслей и их эффективность. Одной из важнейших отраслей является мембранный катализ. Это процесс мембранного разделения, совмещенный с катализируемым химическим процессом.

Несмотря на всю перспективность развития, данная технология имеет и ряд минусов. Главный фактор, тормозящий развитие отрасли, – это высокая стоимость исследований.

В настоящее время исследования направлены на улучшение существующих свойств, таких как: высокая селективность, термическая и химическая стойкость.

Удобнее и эффективнее подбирать параметры с помощью моделирования явлений, происходящих в структурах мембран.

Для моделирования процесса протекания химической реакции внутри нанопоры мембраны необходимо разделить процесс на несколько стадий [2]:

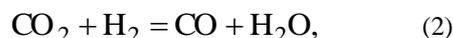
- молекулярная диффузия вещества сквозь нанопору,
- кнудсеновская диффузия вещества сквозь нанопору,
- химическая реакция внутри нанопоры.

Для моделирования молекулярной диффузии используется метод молекулярной динамики, получившей широкое распространение с увеличением производительности компьютеров и активного использования технологии параллельного программирования. Так как по методу молекулярной динамики в процессе моделирования рассматривается каждая частица в отдельности, для параллельного программирования было решено использовать технологию CUDA. CUDA хорошо подходит для задач, которые имеют большой объем данных, но эти данные обрабатываются одним и тем же набором инструкций. CUDA позволяет запускать множество параллельных процессов называемых

нитьями. Использование этой технологии значительно ускоряет процесс расчета по методу молекулярной динамики [3].

Для моделирования кнудсеновской диффузии и химической реакции было принято решение рассматривать процесс для каждой частицы в отдельности, в этом случае так же можно использовать технологию CUDA.

После завершения программного комплекса было проведено моделирование для поры со следующими параметрами: длина 10 мкм, радиус 10 нм, при различных давлении и температуре. Были использованы реакции:



В результате поиска кинетических параметров были определены энергии активации реакций: для реакции (1)  $E_A = 60$ , для реакции (2)  $E_A = 30$  кДж, для реакции (3)  $E_A = 100$  кДж. Была получена зависимость степени конверсии метана от температуры и давления (рис. 1,2).

После установления соответствия данных полученных в результате моделирования и в результате эксперимента на реальной физической модели, были предприняты попытки моделирования процесса внутри пор с большими размерами. В результате было выяснено, что программа работает медленно. С увеличением размера поры увеличивается количество рассматриваемых частиц, что приводит к значительному увеличению времени расчета. 89 часов занимает расчет для пор с параметрами: длина 10 мкм, радиус 10 нм, а для поры с параметрами: длина 10 мкм, радиус 30 нм, время возрастает пропорционально квадрату радиуса и составляет примерно 840 часов. На основе анализа полученных данных было принято решение оптимизировать программу.

Для выявления узких мест в программе был проведен расчет с замером времени на каждом шаге алгоритма (таблицы 1 и 2). Для ускорения процесса расчет велся для первых итераций.

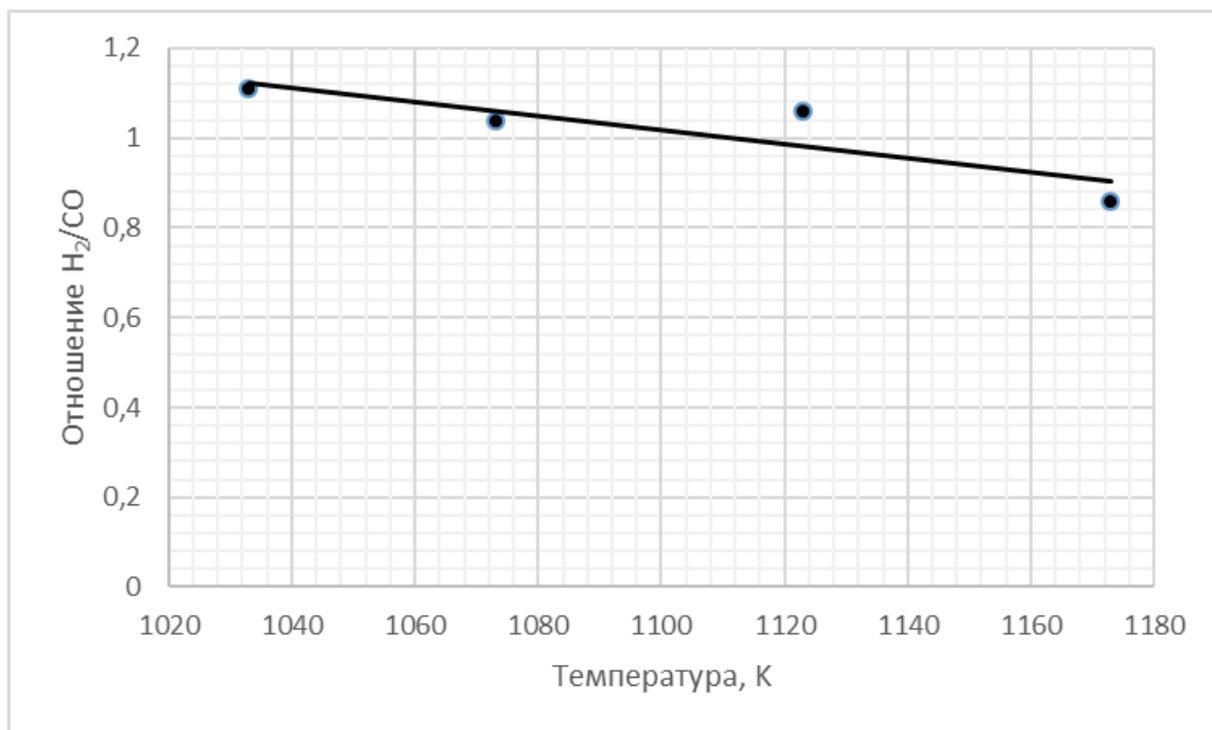


Рис. 1. График зависимости отношения  $H_2/CO$  от температуры

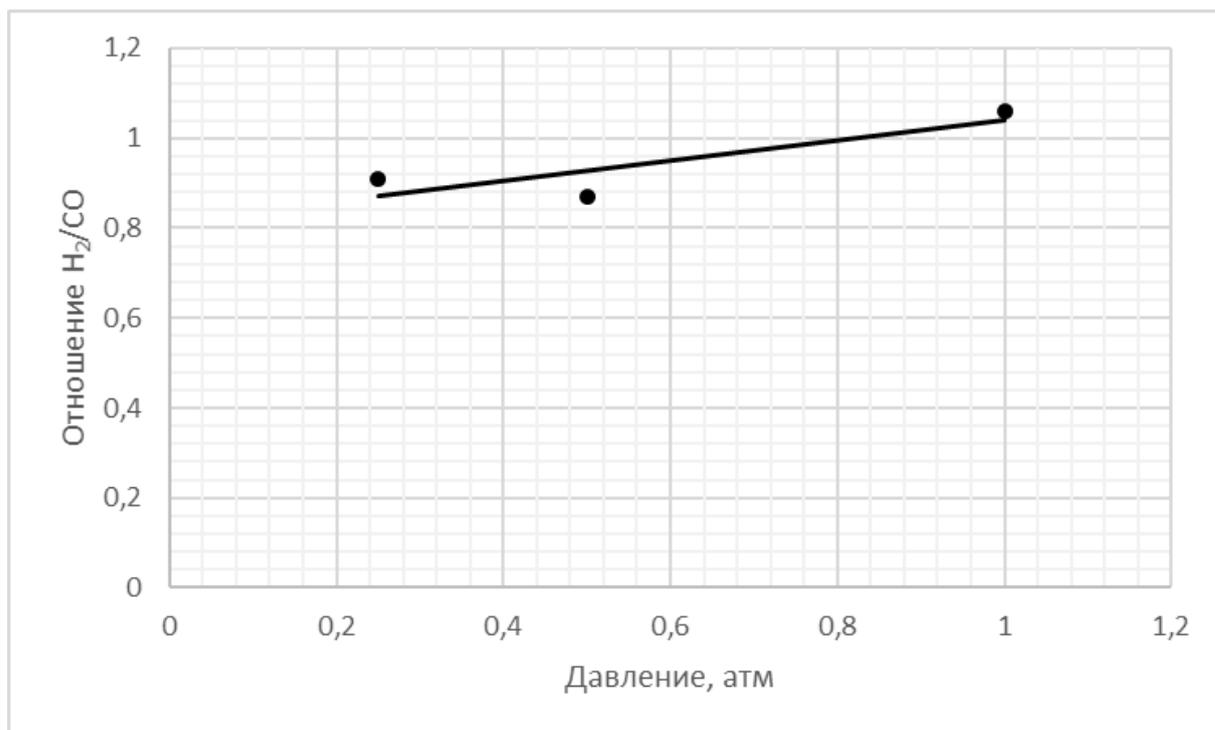


Рис. 2. График зависимости отношения  $H_2/CO$  от давления

Таблица 1. Результаты замера времени по стадиям расчета процесса на одной итерации

Копирование на ГУ	Сортировка	Столкновение между частицами	Шаг по времени (расч. корд., скор.)	Столкновение со стенкой	Расчет реакции
9193,34	19280,82	43255,14	11686,51	15703,27	126402,71
0,919	1,928	4,325	1,168	1,57	12,64
3,12%	6,55%	15,69%	3,97%	5,33%	42,91%

Таблица 2. Результаты замера времени по стадиям расчета процесса на одной итерации

Копирование на ЦП	Добавление частиц	Возврат вылетевших частиц с конца поры	Возврат частиц вылетевших за границы по радиусу	Подсчет средних значений	Общее время
10043,65	7440,0	2340,0	13280,0	31830,0	294550,03
1,004	0,744	0,234	1,328	3,128	29,45
3,41%	2,53%	0,79%	4,51%	10,8%	100%

Рассматривая полученные данные, обнаружено, что основное влияние на время протекания процесса расчета имеют: расчет реакции и расчет столкновения между частицами. Проведен подробный анализ кода. В результате анализа было определено несколько пунктов, изменение которых приведет к уменьшению времени выполнения расчета.

Основные изменения затрагивают функции расчета реакции, так как она имеет наибольшее влияние на время выполнения расчета:

- использование разделяемой памяти при расчете новых параметров частиц,
- избавление от промежуточного массива, на создание и копирование которого тратится время,
- перенос процесса добавления частиц, получившихся в результате реакции в последовательную часть программы, для того чтобы

основной массив с частицами копировался на ЦП только в конце параллельной части,

– перенос цикла, идущего по реакциям на графический ускоритель, для уменьшения времени затрачиваемого на создания, инициализацию и копирование необходимых данных для начала расчета реакции,

– совмещение алгоритмов расчета столкновения между частицами и одной из стадий расчета химической реакции,

– изменения алгоритма добавления частиц, получившихся в результате реакции при помощи использования стандартных структур, содержащихся в языке C++, в частности использование структуры под названием очередь.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 14-07-00960.

*Пысин Максим Дмитриевич*, студент 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

*Кольцова Элеонора Моисеевна*, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

### Литература

1. Дытнерский Ю.И. Мембранное разделение газов // Ю.И. Дытнерский, В.П. Брыков, Г.Г. Каграманов. М.: Химия, 1991. – 344 с.
2. Чан Х.К. Метод молекулярной динамики для математического моделирования массопереноса и оптимизации процессов разделения смесей в нанопорах анодного оксида алюминия: дисс. ... канд. техн. наук. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 232 с.
3. Погосбемян М.Ю. Моделирование динамики молекулярных реакций на высокопроизводительных многопроцессорных кластерах: дисс. ... канд. ф.-м. н. – М.: НИИ механики МГУ им. М. В. Ломоносова, 2005. – 122 с.

*Pyisin Maxim Dmitrievich, Koltsova Eleonora Moiseevna\**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: kolts@muctr.ru

## MODELING CHEMICAL REACTIONS IN NANOPORES MEMBRANE

### Annotation

The mathematical model of the chemical reaction in the nanopore membrane accepted theory of active collisions. Using the model program was implemented, allows the calculation of parameters such as the degree of conversion, the concentration at the outlet of the pores and degree of conversion. An application that is running slow for large pores. It was decided to optimize the program.

**Key words:** membrane technologies; nanopore; model optimization; the membrane; parallel programming; CUDA.

УДК 681.3

Н. С. Клёнина\*, Т. В. Савицкая

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: nklyonina@yandex.ru

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СЦЕНАРИЕВ РАЗВИТИЯ АВАРИЙ И АНАЛИЗ РИСКА НА ОПАСНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА TOXI+RISK

Рассмотрены функциональные возможности программного комплекса TOXI+Risk, предназначенного для количественной оценки риска аварий, пожарного риска, зон воздействия поражающих факторов аварии и других последствий. Представлены результаты моделирования 5 аварий, произошедших за 2009-2012 гг. на опасных производственных объектах.

**Ключевые слова:** авария; анализ риска; моделирование взрывов и пожаров; опасное вещество.

Нефтехимическая, нефтегазоперерабатывающая промышленность и объекты нефтепродуктообеспечения представляют собой сложные объекты с точки зрения анализа риска и последствий аварий. Существует большое количество различных причин возникновения аварий на опасных производственных объектах (ОПО), связанных с неполадками технологического оборудования, ошибками производственного персонала и другими факторами риска, которые часто приводят к проливам и утечкам опасных веществ в атмосферу, к взрывам и пожарам, к социальному и материальному ущербу. Для того чтобы годы избежать или минимизировать последствия аварий на ОПО необходимо проводить расчет рисков произошедших аварий и анализировать полученные значения, для принятия адекватных мер защиты. Это возможно с помощью моделирования аварийных ситуаций с использованием программных комплексов.

В данной работе была проведена систематизация аварий на ОПО, по данным из информационных бюллетеней Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору было рассмотрено 30 аварий, произошедших за 2009-2012 гг. [1]. Из них были выбраны 5 аварий, имеющих наиболее полное описание, исходные данные, данные последствий аварии, разное оборудование и опасное вещество (ОВ), которые представлены ниже:

1) Авария в резервуарном парке по переработке углеводородного сырья, сопровождающаяся разгерметизацией резервуара, из-за перегрева нефти, и последующим пожаром и взрывом газовой смеси (Славянский битумный завод, г. Славянск-на-Кубани).

2) Взрыв колонны цеха производства аммиачной селитры с последующим взрывом и выбросом аммиака, из-за резкого тепловыделения реакции азотной кислоты и аммиака (Завод минеральных удобрений, г. Кирово-Чепецк).

3) Авария во время сливно-наливных операций сжиженного углеводородного газа (СУГ), сопровождающаяся обрывом сливного рукава и

последующим взрывом железнодорожной цистерны (пункт сливно-наливных операций, г. Кострома).

4) Авария на технологическом трубопроводе «Линия изобутан-сырец», сопровождающаяся разгерметизацией трубопровода и последующим взрывом газовой смеси и пожаром (ОАО «Тольяттикаучук»).

5) Авария на складе хранения нефти и нефтепродуктов, сопровождающаяся взрывом паровоздушной смеси углеводородов и последующим пожаром в подземном резервуаре, использовавшемся не по назначению («Дельтаком», г. Ангарск).

Для уточнения исходных данных для моделирования в программном комплексе (ПК) TOXI +Risk [2] был проведен поиск подложек места аварии, метеоусловий на дату аварии, регламенты хранения, транспортировки и обращения с опасными веществами, а также поиск недостающих данных с места аварии.

Для выбранных аварий с использованием программного комплекса были проведены:

- расчет массы опасного вещества, участвовавшего во взрыве;
- расчет последствий взрыва, давления, импульса во фронте ударной волны и зон поражения различной тяжести;
- подбор деревьев событий для каждой аварии;
- расчет анализа риска, для персонала и третьих лиц;
- сравнение полученных расчетных данных с последствиями аварий.

С использованием ПК было проведено моделирование распространения ОВ в облаке, взрыв топливовоздушной среды (ТВС) и анализ риска последствий аварийных ситуаций. На примере самой опасной аварии № 3, с большим количеством пострадавших, подробно показаны все расчеты.

Для расчета массы опасного вещества, участвующего во взрыве использован модуль ТОКСИ, был выбран сценарий аварии – ОВ – жидкость, полное разрушение оборудования, и заданы исходные данные: опасное вещество –

пропан, объем емкости – 55,7 м<sup>3</sup>, доля газа в емкости – 0,1, температура окружающего воздуха – 22,1°С, скорость ветра 3 м/с, класс устойчивости атмосферы – А, давление в оборудовании – 20 атм. и температура в оборудовании – 22,1°С.

В результате расчета получены расстояния на которых достигается: 0,5НКПВ – 287 м по ветру, против ветра – 58 м; НКПВ – 219 м по ветру, против ветра – 58 м; ВКПВ – 105 м по ветру, против ветра – 48 м. Максимальная взрывоопасная концентрация вещества в облаке достигается через 20 секунд и составляет 4079,5 кг, что имеет тяжелые последствия взрыва. Протяженность зоны по ветру составляет 132,5 м.

Для расчета последствий взрыва использован модуль Взрыв ТВС, где были заданы вещество, агрегатное состояние и масса опасного вещества, участвующая во взрыве, рассчитанная ранее. Результаты расчета в виде графических зависимостей представлены ниже (рис. 1).

Из представленных зависимостей можно сделать выводы: кривая 1 – со 100% вероятностью промышленные здания получают сильные разрушения, с возможным восстановлением поврежденных стен без их сноса на расстоянии 80 м от эпицентра взрыва; кривая 2 – вероятность повреждения зданий, которые подлежат сносу 82% достигается на расстоянии 46 м; кривая 3 – 94% вероятность отброса людей волной давления достигается на расстоянии 40 м; кривая 4 – 28% вероятность разрыва барабанных перепонок у людей достигается на расстоянии 48 м.

Для расчета анализа риска последствий аварийной ситуации были заданы: количество обслуживающего персонала – 3 сотрудника, третьи лица – 10 человек, оборудование – железнодорожная цистерна, резервуар сжиженного углеводородного газа и компрессор. Для каждой единицы оборудования выбиралось дерево событий из базы данных ПК. Для настоящей аварии было использовано 2 дерева, одно из которых представлено на рис. 2.

Всего программой были рассчитаны 162 сценария: из них 99 приняли исход пожара, 42 – взрыва ТВС, 14 – факельного горения и 7 – аварийного выброса опасных веществ. Почти каждый сценарий имеет пострадавших и погибших по выбранным критериям: зонам поражения ударной волной, термического излучения и по другим. После суммирования в результате наложения изолиний, соответствующих уровням поражения по выбранным критериям, получается, что из 95 попавших в зону аварии 66 человек могут погибнуть. Количество пострадавших и погибших имеет такое большое значение из-за того, что авария произошла днем, а обслуживающий персонал работает посменно. Причем наиболее опасные сценарии 6 и 8 (взрыв ТВС), при которых могут погибнуть 13 из 16 и 8 из 10 человек, попавших в зону аварии, соответственно. При расчете остальных аварий были введены исходные данные, представленные в таблице 1, и получены результаты расчетов.

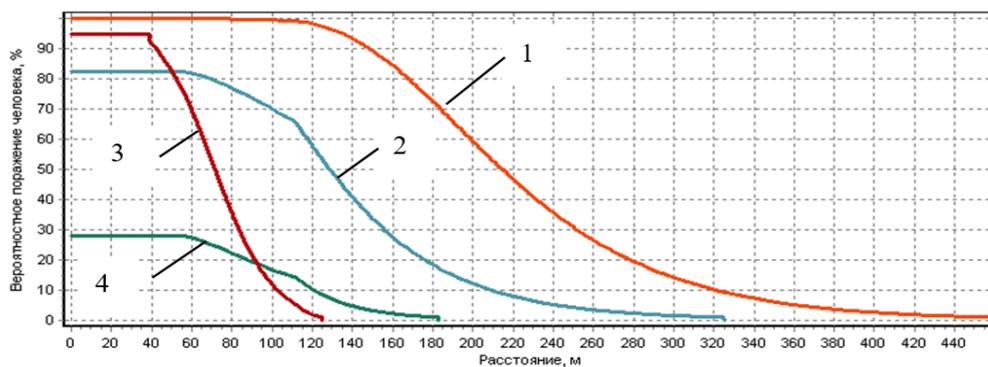


Рис. 1. Вид основных графических зависимостей:

- 1 – восстановление поврежденных стен промышленных зданий возможно без их сноса,
- 2 – поврежденные здания подлежат сносу, 3 – отброс людей волной давления, 4 – разрыв барабанных перепонок у людей

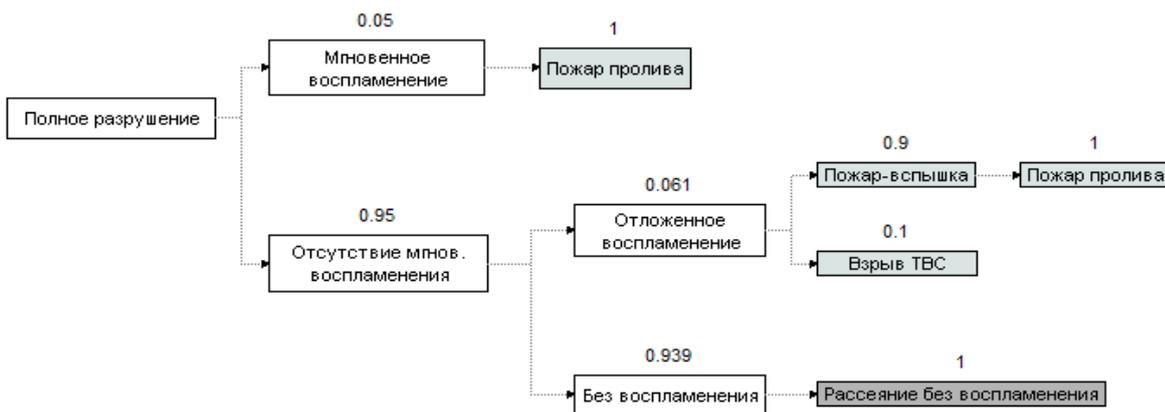


Рис. 2. Дерево исходов для железнодорожной цистерны и для резервуара СУГ

Таблица 1. Исходные данные и результаты расчетов аварий

Характеристики аварий	Номер аварии				
	1	2	3	4	5
<b>Исходные данные аварий</b>					
Опасное вещество	нефть	аммиак	пропан	изобутан	бензин
Объем оборудования, м <sup>3</sup>	60	43	55,7	23,55	840
Доля газа в ёмкости	0,1	0,5	0,1	0,05	0,04
Температура окружающего воздуха, °С	-3,3	-13,4	22,1	9,4	25,3
Скорость ветра, м/с	2,3	2	3	штиль	1
Категория устойчивости атмосферы	С	Д	А	Д	А
Рискующие сотрудники/третьи лица, чел	5/20	6/0	3/10	10/15	5/0
<b>Результаты расчетов аварий</b>					
НКПВ по/против ветра, м	19/0	191/100	219/58	99/82	44/17
ВКПВ по/против ветра, м	11/0	138/80	105/48	31/25	14/8
Протяженность зоны по ветру, м	9,91	156,46	132,5	29,42	26,85
Длительность поступления ОБ в атмосферу, с	5,1	6,2	6,25	6,12	6,35
Взрывоопасная масса ОБ в облаке, кг	4,7	2221,5	4079,5	289,6	95,7
Граница сильных разрушений достигается на, м	12,57	35,47	127,57	52,76	0
Граница области значительных разрушений, м	21,65	124,25	219,8	90,89	50,18
Всего расчетов, в том числе:	70	75	162	48	62
Рассеяние	18	3	7	4	2
Пожар	28	36	99	16	36
Взрыв ТВС	24	36	42	24	24
Факельное горение	0	0	14	0	0
Максимальное количество попавших в зону аварии, чел	14	26	95	47	4
Максимальное количество погибших, чел	11	25	66	39	3

По найденным значениям (таблица 1) можно сделать вывод, что авария № 3 по сравнению с другими авариями действительно самая опасная, у неё довольно большая взрывоопасная масса ОБ в

облаке, наибольшее расстояние границы сильных разрушений. Данная авария имеет большее количество сценариев развития и большее количество пострадавших и погибших.

*Клёнина Наталья Сергеевна, студентка 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Савицкая Татьяна Вадимовна, д.т.н., профессор кафедры Компьютерно-интегрированных систем в химической технологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Ежегодные отчёты о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.gosnadzor.ru/public/annual\\_reports](http://www.gosnadzor.ru/public/annual_reports) (дата обращения: 05.05.2016).
2. Программный комплекс по оценке последствий аварий ТОКСИ+// ЗАО «Научно-технический центр исследований проблем промышленной безопасности». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://safety.ru> (дата обращения: 22.11.2015).

*Klenina Natalia Sergeevna\*, Savitskaya Tatiana Vadimovna*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: nklyonina@yandex.ru

## **SIMULATION OF SCENARIOS OF ACCIDENTS AND RISK ANALYSIS FOR HAZARDOUS PRODUCTION FACILITIES WITH THE USE OF THE SOFTWARE SYSTEM, TOXI+RISK**

### **Abstract**

The functional capabilities of the software complex, TOXI+Risk, designed to quantify accident risk, fire risk, areas of impacts accident impacts and other consequences. Presents the simulation results of the 5 accidents that occurred in 2009-2012 at hazardous production facilities.

**Key words:** accident; risk analysis; modelling of explosions and fires; hazardous substance.

УДК 541.128:661.715.3

Е. В. Писаренко\*, А. А. Мазуренко, В. Н. Писаренко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: evpisarenko@mail.ru

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ЭТИЛЕНА В ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ПИРОГАЗА

Для реализации в промышленности высокоселективного процесса гидрирования ацетилена подобран нанопалладиевый катализатор гидрирования. Установлены промоторы нанокатализатора. Показана эффективность его работы. Предложен стадийный механизм реакции гидрирования ацетилена и построена кинетическая модель. По результатам эксперимента оценены константы модели. Выведена модель зерна катализатора и показано ее соответствие эксперименту. Установлены условия формирования в зерне множественности стационарных состояний. Построена модель каталитического политропического реактора. По модели установлена область высокоселективного проведения процесса гидрирования, обеспечивающего концентрацию этилена на выходе из реактора, равной его входной в сырье.

**Ключевые слова:** моделирование; оптимизация; гидрирование ацетилена; кинетическая модель; модель зерна; модель реактора; этан-этиленовая фракция пирогаза.

Последние годы характеризуются значительными изменениями цен на ключевые продукты химического и нефтехимического синтезов, производимых из газа, нефти и газоконденсата. Так, в частности, цены на этилен высокой чистоты за последние 10 лет увеличились в два раза, в то время как мощности их производств возросли приблизительно в 1.8 раза. При этом колебание цен на углеводородные продукты не способствовали снижению себестоимости их производства с увеличением производительности заводов.

В основном этилен получается пиролизом бензиновой фракции углеводородов нефти в пиролизных печах. Продуктовый их поток содержит смесь насыщенных и ненасыщенных углеводородов, которые разделяются на отдельные фракции в колоннах газодифракционирования. Этилен содержится в ЭЭФ пирогаза совместно с этаном и ацетиленом. Для получения полиэтилена высокого качества ЭЭФ должна быть очищена от ацетилена. Его содержание должно быть снижено от 0.5-0.8 % об. до 1 ppm, что достигается селективным гидрированием ацетилена в ЭЭФ пирогаза. Однако используемые в нефтехимической промышленности катализаторы не обладают должной активностью и селективностью и при гидрировании ацетилена имеют место значительные потери этилена. При большой мощности производств этилена и его высокой себестоимости последние обстоятельства приводят предприятия к значительным экономическим потерям, которые могут достигать десятков миллионов долларов.

В соответствии с принципами системного анализа каталитических процессов первым этапом реконструкции каталитических производств является направленный подбор новых катализаторов, обеспечивающих существенное увеличение производительности промышленных каталитических процессов. Новый катализатор подбирали в классе промотированных палладийдиалюмооксидных катализаторов. Они позволяют производить

высокоочищенный этилен без образования дополнительных жидких продуктов, называемых в промышленности как «зеленое» и «желтое» масло. Подобранный катализатор, относящийся к классу нанокатализаторов, содержит, по крайней мере, три промотора. При его эксплуатации в начале процесса не было не только никаких потерь этилена, но и был заметный его прирост за счет гидрирования ацетилена до этилена. Длительные испытания нового катализатора марки КПНМ-45 показали, что при его годичной эксплуатации в промышленных условиях потерь этилена не наблюдалось вовсе.

На следующем иерархическом уровне осуществляли построение стадийного механизма реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен. В проточном и проточно-циркуляционных реакторах осуществляли проведение кинетического эксперимента. В ходе проведения опытов варьировали температурой в реакторе от 60 °С до 120 °С, давлением от 0.1 до 3 МПа, объемной скоростью газового потока от 2000 до 6000 ч<sup>-1</sup>. Дифференциальные уравнения как квазигомогенной, так и бидисперсной модели зерна нанокатализатора решали методом ортогональных коллокаций. Концентрацию индикатора на входе в каталитический реактор подавали в виде определенной наперед заданной функции от времени. Сконструирована при этом дозирующая система, допускающая возможность:

- 1) подачи импульсов индикатора определенных объемов в дискретные заданные моменты времени,
- 2) задание возмущений индикатором прямоугольной формы заданного объема в заданные промежутки времени,
- 3) задание возмущений реагирующих компонентов реакции в реактор в различные моменты времени и при различных объемных скоростях подвижной фазы, а также при различных объемах катализатора с различными концентрациями наноактивных центров по поверхности палладийдиалюмооксидного катализатора.

Предусмотрена непрерывная обработка результатов экспериментов и расчет новой индикаторной кривой для проведения последующего каталитического и/или адсорбционного эксперимента. Показано, что при проведении подобной стратегии реализации динамических адсорбционных и/или кинетических опытов существенно сокращается время экспериментирования при решении следующих задач:

- 1) установления модели пористой структуры адсорбентов и катализаторов,
- 2) определения их математической модели,
- 3) оценки кинетических и макрокинетических параметров модели зерна,
- 4) построения модели зерна с высокими прогнозируемыми возможностями,
- 5) определения областей проведения экспериментов с большими информационными свойствами.

Указанная выше методология позволила определить качественный и количественный состав наночастиц палладиевого катализатора, наиболее информативную область протекания реакции селективного гидрирования ацетилена, области множественности стационарных состояний реакции гидрирования ацетилена и реакции гидрирования этилена.

Всего было поставлено 60 кинетических и адсорбционных опытов. По их результатам методом

нелинейных наименьших квадратов дооценены значения кинетических констант [1]. В последующей серии из 5 последовательно планируемых опытов проведен уточняющий эксперимент по оценке кинетических и макрокинетических параметров модели зерна катализатора. Показано, что полученная модель обладает высокой прогнозирующей способностью.

На четвертом иерархическом уровне построена модель каталитического реактора с использованием значений макрокинетических параметров, полученных на холодном стенде, или стенде, где реакция химического гидрирования ацетилена была проведена с содержанием палладия на поверхности катализатора более 0.5 % масс. Показано соответствие модели результатам эксперимента.

По модели реактора с нанопалладиевым алюмооксидным катализатором вычислены режимы работы реактора, обеспечивающие проведение реакции гидрирования ацетилена без потерь этилена в сырье. При этом объемные скорости потока варьировали в диапазоне от 2000 ч<sup>-1</sup> до 4000 ч<sup>-1</sup>. Определена область селективного проведения процесса получения этилена с содержанием ацетилена в продуктивном потоке менее 2 ppm. Результаты моделирования подтверждены опытно-промышленным экспериментом.

*Писаренко Елена Витальевна, д.т.н., профессор кафедры Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Мазуренко Александра Александровна, соискатель ученой степени кафедры Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Писаренко Виталий Николаевич, д.т.н., профессор кафедры Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

### Литература

1. Писаренко Е.В. Изучение кинетики реакции гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции пирогаза / Е.В. Писаренко, Д.А. Добрынин, В.Н. Писаренко // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. 25, № 1. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. – С. 14-16.

*Pisarenko Elena Vitalyevna\*, Mazurenko Alexandra Alexandrovna, Pisarenko Vitaly Nikolayevich*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: [evpisarenko@mail.ru](mailto:evpisarenko@mail.ru)

## PROCESS OPTIMIZATION OF ETHYLENE PURIFICATION IN ETHANE-ETHYLENE FRACTION OF PYROLYSIS GAS

### Abstract

For industrial use of high-selective process of hydrogenation of acetylene the nanopalladium catalyst of hydrogenation is has been chosen. Nanocatalyst promoters were determined. The efficiency of catalyst operation was shown. The step by step mechanism of acetylene hydrogenation reaction was offered and the kinetic model was constructed. Due to results of experiments model constants were estimated. The model of grain of the catalyst was determined and its adequacy to experimental data was proved. Formation conditions in grain of steady state multiplicity were established. The model of the catalytic polytropic reactor was constructed. With the use of reactor model developed, the area of high-selective hydrogenation process performance providing ethylene concentration at reactor outlet equal to inlet ethylene concentration in raw materials was established.

**Key words:** modeling; optimization; acetylene hydrogenation; kinetic model; grain model; reactor model; ethane-ethylene fraction of pyrolysis gas.

УДК 004.67

М. К. Испусинов, Г. Н. Семёнов\*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: sem1237@yandex.ru

## РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ АРХИВАЦИИ ДАННЫХ О ПАРАМЕТРАХ ХРАНЕНИЯ ЭЛЕКТРОРАДИОЭЛЕМЕНТОВ

Предложен подход к архивации данных о параметрах хранения влагочувствительных электрорадиоэлементов с использованием баз данных и SCADA-системы. Реализована система на примере взаимодействия программного пакета MasterSCADA и СУБД MS SQL-сервер.

**Ключевые слова:** система архивации; база данных; SCADA-система; шкаф сухого хранения.

Одна из актуальных задач АСУ ТП является разнообразное представление данных за прошедший период времени, помогающее в оценке результатов и качества функционирования технологического процесса. В качестве таких представлений используются тренды (графики зависимости параметров от времени), журналы сообщений, различные расчеты с использованием данных, поступивших за определенный период времени. Все эти представления базируются на использовании архивной подсистемы SCADA-пакета. Современные SCADA-системы позволяют использовать внутреннее файловое хранилище, внешний SQL-сервер или сочетать эти варианты. Качество архивной подсистемы зависит от сетевой архитектуры системы, структуры базы данных, настройки параметров SCADA-системы для обеспечения пользовательских запросов.

Цель данной системы: ведение архива данных о параметрах хранения электрорадиоэлементов (ЭРЭ); статистический сбор и анализ данных режимов

хранения ЭРЭ (относительная влажность и текущая температура) в шкафу сухого хранения в течение заданного периода времени, а также анализ сведений о сроках хранения, времени жизни, времени нахождения в производстве влагочувствительных ЭРЭ.

### Функциональная модель системы

Основными этапами были: разработка требований к системе, разработка сетевой архитектуры, выбор платформы, программного обеспечения, СУБД, проектирование структуры данных; рабочее проектирование и тестирование версий системы.

При разработке требований к системе использовались диаграммы потоков данных (DFD – Data Flow Diagram) и методологии структурного анализа и проектирования информационных систем (SADT). Функциональная модель системы представлена в виде комбинации диаграммы потоков данных и модели бизнес-процессов в нотации IDEF0 (рис. 1).

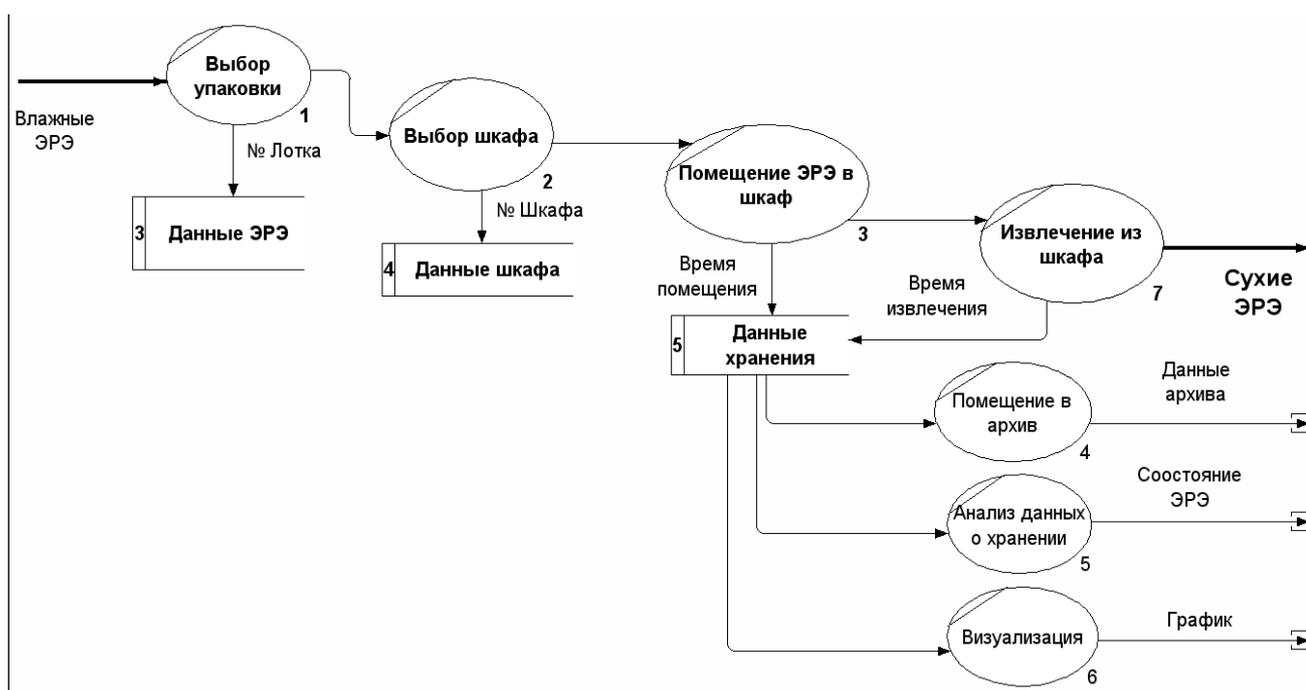


Рис. 1. Функциональная модель

На практике часто встречаются ситуации, когда при детализации процесса IDEF0-диаграммы, наилучшим образом для изображения бизнес-процессов подходит DFD-диаграмма. В этом случае существует возможность изображения диаграммы декомпозиции в виде DFD-диаграммы [1]. Так, в нашем случае процесс сухого хранения ЭРЭ на контекстной IDEF0-диаграмме представлен в виде DFD-диаграммы, что дает ещё возможность определить основные объекты для хранения данных

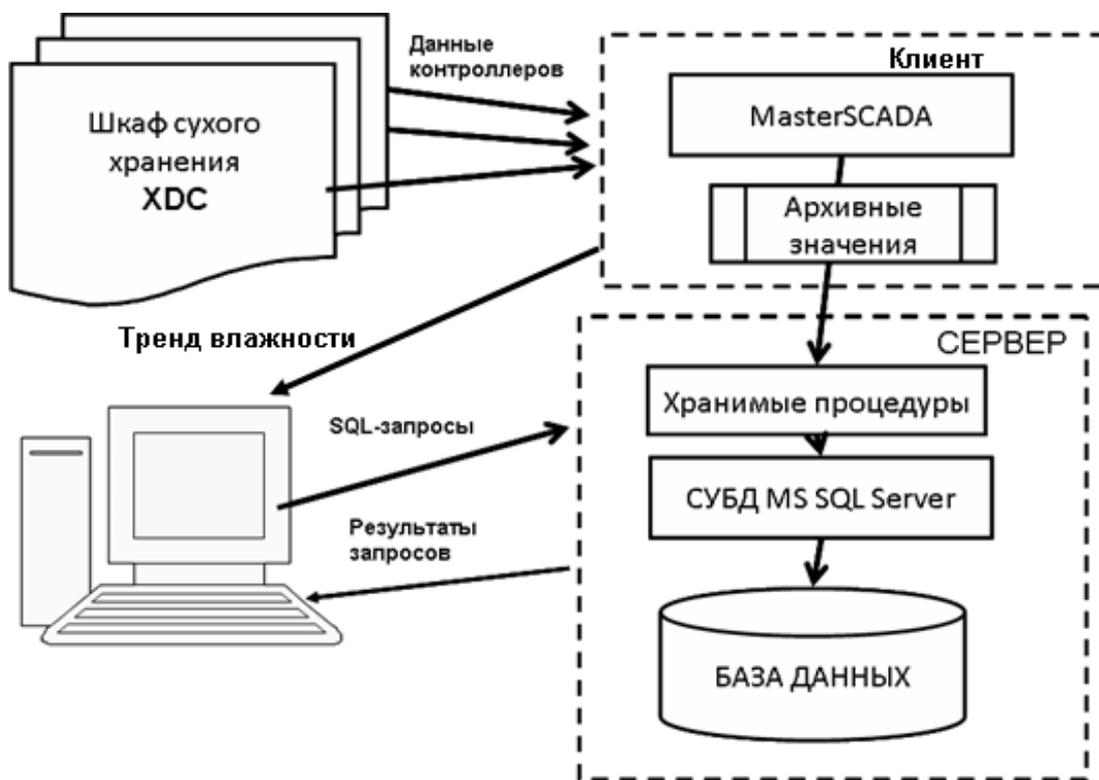


Рис. 2. Сетевая архитектура системы

Разработана сетевая (клиент-серверная) двухуровневая архитектура системы архивации, представленная на рис. 2.

Первый уровень (клиент) представляет работающее приложение MasterSCADA, куда поступают данные с контроллеров шкафа через OPC-серверы и там же создаются архивные значения температуры и влажности в шкафах. Второй уровень (сервер) представляет работающий SQL-сервер конкретной СУБД, база данных которой содержит архивные значения. Пользователь по сети может напрямую обращаться к базе данных для получения информации о состоянии ЭРЭ. Система позволяет, обращаясь к MasterSCADA, получать данные о параметрах хранения ЭРЭ (температуры и влажности) в виде графических трендов.

Использование баз данных имеет ряд преимуществ особенно при работе с большими объемами данных крупных проектов:

– В сетевом проекте при использовании баз данных компьютер напрямую (минуя SCADA-систему) обращается к базе данных, что ускоряет процесс выборки данных.

в виде накопителей данных (данные ЭРЭ, данные шкафа, данные хранения).

#### Концептуальная модель системы

В данном проекте в качестве основной платформы была выбрана система MasterSCADA, предназначенная для сбора, архивирования, отображения данных технологического процесса. Данная система позволяет записывать данные с нижнего уровня (контроллеров) в базу данных, а также считывать из нее вместо файлового архива.

– Базы данных поддерживают слои – отдельные хранимые наборы архивных значений параметра, отличающиеся периодом записи, способ предварительной обработки перед записью и длительностью хранения, что повышает быстродействие при извлечении данных для их обработки и отображения. Использование баз данных позволяет строить тренды изменения параметра за длительные периоды времени, например, за неделю и более, что является одним из требований к системе.

#### Информационно-логическая модель данных

Одной из задач данного проекта была разработка информационно-логической модели данных, позволяющая реализовать требования к системе по части выполнения пользовательских запросов (рис. 3).

Основные пользовательские запросы включают в себя:

- время размещения ЭРЭ в зоне сухого хранения;
- время нахождения ЭРЭ в производстве;
- оставшееся время жизни ЭРЭ;
- статус элемента – (годен до... /не годен).

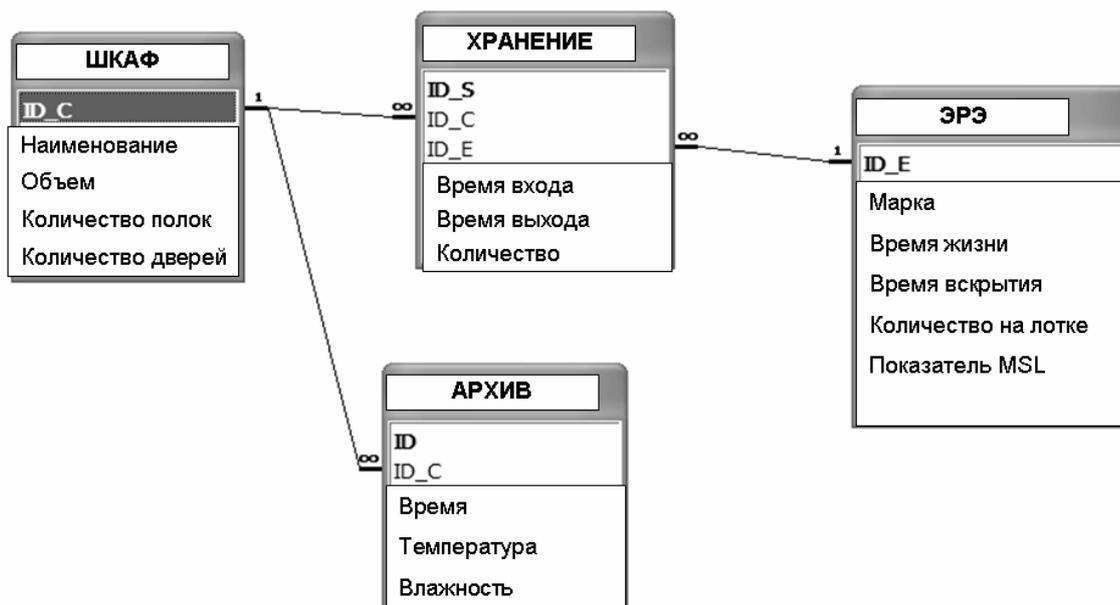


Рис. 3. Информационно-логическая модель

### Результаты

Проект системы архивирования выполнен в бесплатном пакете MasterSCADA с использованием СУБД MS SQL Server 2014 Express. Настройка системы MasterSCADA позволяет создавать временные слои архивных данных за различные периоды времени, например, сутки, месяцы и т.д. [2].

Таким образом, была разработана двухуровневая система, где на первом уровне осуществляется журнал учета текущих параметров хранения, а на втором журнал учета времени жизни электрорадиоэлементов.

*Испусинов Максют Камалиденович, студент 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Семёнов Геннадий Николаевич, к.т.н., доцент кафедры Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

### Литература

1. Грекул В.И., Денищенко Г.Н., Коровкина Н.Л. Проектирование информационных систем. М.: Интернет-университет информационных технологий, 2005. 304 с.
2. Веселуха Г.Л. Применение MasterSCADA для построения систем учета ресурсов // Журнал "ИСУП" [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.isup.ru/articles/2/8352> (дата обращения: 27.05.2016).

*Ispusinov Maksut Kamalidenovich, Semenov Gennadiy Nikolaevich\**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: sem1237@yandex.ru

## DEVELOPMENT OF BACKUP SYSTEM ABOUT THE PARAMETERS OF ELECTRONIC COMPONENTS STORAGE

### Abstract

An approach to archiving data about the parameters of the storage of moisture-sensitive electronic components with use of databases and SCADA-system. Implemented system is an example of software package and database interaction MasterSCADA MS with SQL-Server.

**Keywords:** electronic components; backup system; database; SCADA-system; cupboard dry storage.

УДК 519.62:54.057+547.326

Д. А. Лукьянов, В. А. Василенко, Э. М. Кольцова\*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: kolts@muctr.ru

## КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ЭТЕРИФИКАЦИИ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ ДИОКТИЛОВОГО ЭФИРА

Разработана математическая модель процесса этерификации янтарной кислоты 1-октанолом с получением диоктилового эфира янтарной кислоты. Проведена серия экспериментов по получению диоктилсукцината. Модель построена на основе аппарата формальной кинетики. Получено хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными данными.

**Ключевые слова:** этерификация; янтарная кислота; математическое моделирование.

Сложные эфиры – важный класс химических соединений, со структурой R-COOR', где R и R' – углеводородные радикалы. Сложные эфиры широко используются в химической и пищевой промышленности в качестве растворителей, пластификаторов и ароматизаторов.

Наиболее распространенным способом получения сложных эфиров является нагревание карбоновой кислоты, R-CO-OH, со спиртом, R'-OH, с удалением образующейся воды из реакционной смеси. В качестве катализаторов процесса этерификации применяют различные химические и биологические катализаторы (ферменты: липаза, эстераза). А именно: ионообменные смолы, метаносульфокислоты, третичные амины.

По результатам исследования [1] одними из наиболее привлекательных катализаторов процесса этерификации янтарной кислоты из ферментативной жидкости 1-октанолом в двухфазной системе являются додецилбензолсульфокислота DBSA, иономер Nafion NR-50 и иммобилизованная липаза Novozym 435, причем наиболее оптимальным является DBSA.

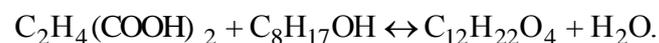
В данной работе была изучена кинетика реакции этерификации янтарной кислоты и 1-октанола с образованием диоктилового эфира с использованием в качестве катализатора лаурилсульфат натрия. Выбор данного катализатора обоснован тем, что его свойства близки к DBSA, который не производится в Российской Федерации, а также низкой стоимостью и доступностью.

Эксперименты по изучению кинетики этерификации проводились в ФГУП ГосНИИ генетики и селекции промышленных микроорганизмов.

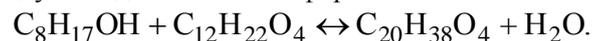
В круглодонной колбе с магнитной мешалкой (скорость вращения 1000 об/мин) объемом 250 мл 2.8 г янтарной кислоты было разведено в 40 мл воды. Температура водного раствора янтарной кислоты была доведена до 60°C, затем было добавлено 40 мл октанола, с температурой 25°C. Отбор проб проводился через каждые 10 мин без остановки реакции этерификации. Затем отобранная проба (0,6 мл) центрифугировалась и разделялась на 2 фазы. Отбиралась органическая фаза (верхний

слой) для определения концентрации диоктилсукцината в ней. Была определена равновесная концентрация эфира равная 135 г/л, что соответствует 85% выходу. Далее из октанольной фазы спирт был отделен методом перегонки, а затем возвращен в реакционную массу для повторной этерификации оставшейся янтарной кислоты. Было получено еще 22 г/л диоктилового эфира. Таким образом, суммарный выход эфира за 2 стадии составил 97%.

Ниже представлена модель процесса этерификации с учетом обратимого образования промежуточного продукта – моно-октилового эфира в результате взаимодействия спирта и янтарной кислоты:



Дальнейшее взаимодействие промежуточного продукта со спиртом и образование целевого продукта – диоктилового эфира:



Уравнение изменения концентрации янтарной кислоты:

$$\frac{dC_{SA}}{dt} = -k_1 C_{SA} C_{Oct} + k_{-1} C_{MOS} C_w. \quad (1)$$

Уравнение изменения концентрации 1-октанола:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{Oct}}{dt} = & -k_1 C_{SA} C_{Oct} + k_{-1} C_{MOS} C_w - \\ & - k_2 C_{MOS} C_{Oct} + k_{-2} C_{DOS} C_w. \end{aligned} \quad (2)$$

Уравнение изменения концентрации моно-октилового эфира янтарной кислоты:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{MOS}}{dt} = & k_1 C_{SA} C_{Oct} - k_{-1} C_{MOS} C_w - \\ & - k_2 C_{MOS} C_{Oct} + k_{-2} C_{DOS} C_w. \end{aligned} \quad (3)$$

Уравнение изменения концентрации диоктилового эфира янтарной кислоты:

$$\frac{dC_{DOS}}{dt} = k_2 C_{MOS} C_{Oct} - k_{-2} C_{DOS} C_w \quad (4)$$

Уравнение изменения концентрации воды:

$$\frac{dC_w}{dt} = k_1 C_{SA} C_{Oct} - k_{-1} C_{MOS} C_w + k_2 C_{MOS} C_{Oct} - k_{-2} C_{DOS} C_w \quad (5)$$

где  $C_{SA}$  – концентрация янтарной кислоты, моль/л;  
 $C_{Oct}$  – концентрация 1-октанола, моль/л;  $C_{MOS}$  –

концентрация моно-октилового эфира, моль/л;  $C_{DOS}$  – концентрация диоктилового эфира, моль/л;  $C_w$  – концентрация воды, моль/л;  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$ ,  $k_{-2}$  – константы скоростей прямых и обратных реакций л/(моль·мин).

Кинетические уравнения (1-5) численно решались методом Рунге-Кутты 4-го порядка в пакете Matlab 7.0. Сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными представлено на рис. 1.

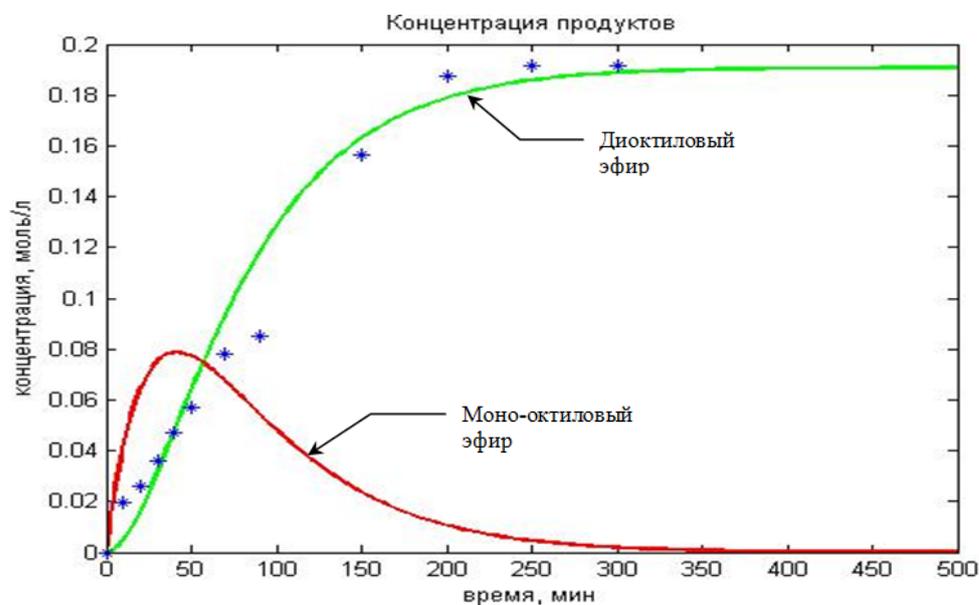


Рис. 1. Зависимость концентрации продуктов этерификации от времени: сплошные кривые – расчетные данные, точки – экспериментальные данные

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке по гранту РФФИ № 16-08-01140.

*Лукьянов Дмитрий Александрович, студент 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Василенко Виолетта Анатольевна, к.т.н., доцент кафедры Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Кольцова Элеонора Моисеевна, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

- Delhomme C., Goh S.L.M., Kühn F.E., Weuster-Botz D. Esterification of bio-based succinic acid in biphasic systems: Comparison of chemical and biological catalysts // Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. 2012. V. 80. P. 39-47.

*Lukianov Dmitrii Aleksandrovich, Vasilenko Violetta Anatoliyevna, Koltsova Eleonora Moiseyevna\**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: kolts@muctr.ru

## KINETIC MODEL OF ESTERIFICATION PROCESS OF SUCCINIC ACID WITH DIOCTYL SUCCINATE FORMATION

### Abstract

A mathematical model of esterification process of succinic acid and 1-octanol with an ester obtaining was developed. A series of experiments on dioctyl succinate production was carried out. The model is based on the formal kinetics. There is a good agreement between the experimental and calculated data.

**Key words:** esterification; succinic acid; mathematical modeling.

УДК 519.711.2

В. А. Василенко\*, И. Н. Аркадьева, А. С. Скичко, Э. М. Кольцова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: violetta.a.vas@gmail.com

## РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ БИОТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ЛАККАЗЫ И ГЛЮКОЗОДЕГИДРОГЕНАЗЫ

В работе описана математическая модель биотопливного элемента (БТЭ) на основе лакказы и глюкозодегидрогеназы, объединяющая в себе уравнения ферментативной и электрохимической кинетики, материальный баланс и баланс заряда, позволяющие получить как локальную информацию, например, о распределении концентрации различных частиц или потенциалов внутри БТЭ, так и глобальную – о выходных значениях тока.

**Ключевые слова:** математическое моделирование; биотопливный элемент; лакказа; глюкозодегидрогеназа.

БТЭ – устройства для преобразования химической энергии топлива в электрическую с применением ферментов в качестве катализаторов. Считается, что такие источники энергии могут быть использованы в качестве питающих устройств и сенсоров в медицинской, военной и экологической областях [1]. Одним из наиболее перспективных направлений использования энергии БТЭ является возможность их применения в медицинской области в качестве источника питания для имплантируемых устройств (кардиостимулятора, искусственной

почки и др.) [2], а также сенсоров, непрерывно измеряющих содержание глюкозы в крови.

По мнению авторов работы, наибольший интерес представляют ферменты лакказы (L) и глюкозодегидрогеназа (GDH), способные к прямому, без использования медиаторов переносу электронов между электродами и активными центрами ферментов, а их высокая селективность позволяет отказаться от использования разделительной мембраны в составе конструкции БТЭ. Принципиальная схема БТЭ на основе лакказы и глюкозодегидрогеназы представлена на рис. 1.

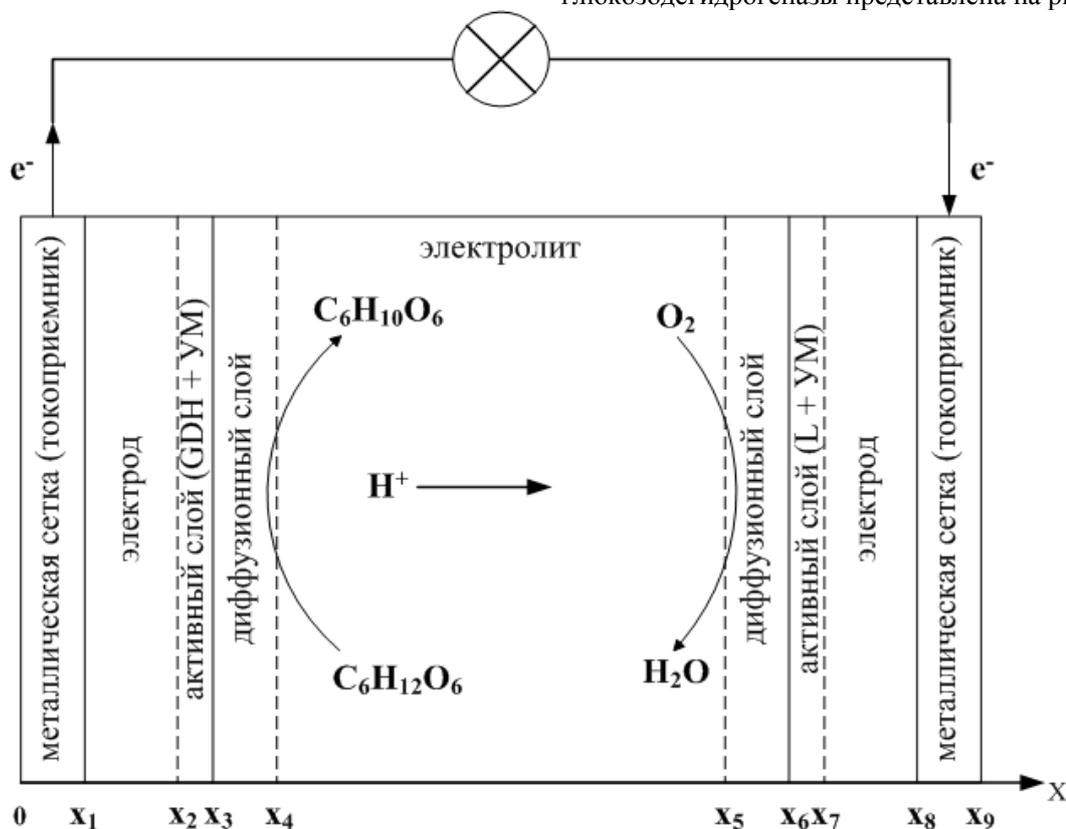
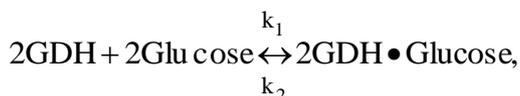


Рис. 1. Принципиальная схема БТЭ на основе лакказы и глюкозодегидрогеназы, иммобилизованных на углеродном материале (УМ)

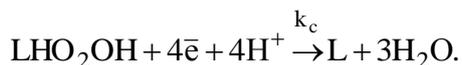
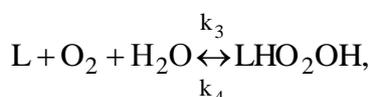
БТЭ представляет собой электрохимическую систему, состоящую из двух электродов с адсорбированными ферментами, разделенных электролитом и связанных посредством внешнего проводника электронов.

Лакказа ускоряет реакцию восстановления кислорода до воды [3], может использоваться в качестве катализатора на катоде БТЭ. Глюкозодегидрогеназа окисляет β-D-глюкозу до δ-глюколактона [4], используется в качестве катализатора на аноде БТЭ.

Токообразующие реакции анода:



Токообразующие реакции катода:



В данном случае электродные процессы могут быть схематически представлены в виде простейшей кинетической схемы:



где E – фермент, S – субстрат, ES – фермент-субстратный комплекс, P – продукт.

Однако скорости данных электродных реакций не могут быть описаны с использованием уравнения Михаэлиса-Ментен для ферментативных реакций, поскольку только первые стадии являются ферментативными. Вторые – электрохимические, описывают уравнением Батлера-Фольмера [5].

Уравнения, характеризующие скорости анодных процессов:

$$W_1 = k_1[\text{GDH}][\text{Glu cose}],$$

$$W_2 = k_2[\text{GDH} \bullet \text{Glu cose}],$$

$$W_a = a^a \theta^a k_a [\text{GDH} \bullet \text{Glucose}]^p \exp\left(\frac{\beta n F \eta_s^a}{RT}\right).$$

Уравнения, характеризующие скорости катодных процессов:

$$W_3 = k_3[\text{L}][\text{O}_2],$$

$$W_4 = k_4[\text{LHO}_2\text{OH}],$$

$$W_c = a^c \theta^c k_c [\text{LHO}_2\text{OH}]^q [\text{H}^+]^q \exp\left(\frac{-\alpha n F \eta_s^c}{RT}\right),$$

где индекс «a» характеризует анодный процесс, а «с» – катодный;  $a_j$  – поверхность электрода;  $\theta_j$  – степень заполнения активных центров (в предположении малости  $\theta_j$  можно воспользоваться изотермой Генри и считать  $\theta_j = \text{const} \cdot c_0$ , где  $c_0$  – приэлектродная концентрация электроактивных частиц [6]); [Glucose], [O<sub>2</sub>] –

приэлектродные концентрации субстратов; [H<sup>+</sup>] – приэлектродная концентрация протонов;  $k_j$  – константы скорости соответствующих стадий катодной и анодной реакций; p, q – порядки анодной и катодной электрохимических реакций; α, β – катодный и анодный коэффициенты переноса электрона; n – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции; F – постоянная Фарадея;  $\eta_{sj}$  – поверхностное перенапряжение (скачок потенциала между поверхностью электрода и раствором); R – газовая постоянная; T – температура.

Поверхностные концентрации ферментов и фермент-субстратных комплексов связаны с общим количеством фермента, нанесенным на электрод, следующим соотношением:

$$[E_0] = [E] + [ES].$$

Анодное и катодное поверхностные перенапряжения рассчитывают по следующим соотношениям:

$$\eta_s^a = \Phi_s^a - \Phi_1^a,$$

$$\eta_s^c = \Phi_s^c - \Phi_1^c - E_{\text{eq}}^c,$$

где  $\Phi_{sj}$  – потенциал электрода;  $\Phi_{lj}$  – потенциал жидкости в приэлектродной области;  $E_{\text{eq}}^c$  – равновесный потенциал катодной реакции для заданных условий.

Скорости электродных реакций связаны с плотностью тока следующим соотношением:

$$W_j = \frac{i_n}{nF}.$$

Поток растворенных частиц электролита в БТЭ рассматриваемого типа возникает за счет их миграции в электрическом поле (для заряженных частиц) и диффузии вследствие градиента концентраций:

$$N_i = -z_i u_i F c_i \nabla \Phi - D_i \nabla c_i,$$

где  $N_i$ ,  $z_i$ ,  $u_i$ ,  $c_i$ ,  $D_i$  – молярный поток, заряд, подвижность, концентрация, коэффициент диффузии i-ой частицы; Φ – потенциал. Подвижность связана с коэффициентом диффузии уравнением Нернста-Эйнштейна:

$$D_i = RT u_i.$$

Материальный баланс для элемента малого объема приводит к дифференциальному закону сохранения:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla N_i + S_i,$$

где  $S_i$  – источник/сток i-ых частиц (произведение стехиометрического коэффициента частицы на скорость реакции с соответствующим знаком – «+» для продуктов, «-» для реагентов; табл. 1); данная составляющая присутствует только в областях протекания гетерогенных реакций (в активных слоях  $x_2 \leq x \leq x_3$ ;  $x_6 \leq x \leq x_7$ ).

Таблица 1. Подвижные частицы БТЭ на основе лакказы и глюкозодегидрогеназы

Участники электродных процессов	S <sub>i</sub>	
	анод	катод
GDH	$-2W_1 + 2W_2 + 2W_a$	-
Glucose	$-2W_1 + 2W_2$	-
GDH•Glucose	$2W_1 - 2W_2 - 2W_a$	-
H <sup>+</sup>	$4W_a$	$-4W_c$
L	-	$-W_3 + W_4 + W_c$
O <sub>2</sub>	-	$-W_3 + W_4$
H <sub>2</sub> O	-	$-W_3 + W_4 + 3W_c$
LHO <sub>2</sub> OH	-	$W_3 - W_4 - W_c$

Для раствора справедливо условие electroneutrality:

$$\sum_i z_i c_i = 0.$$

Плотность тока в растворе электролита возникает вследствие движения заряженных частиц:

$$i = F \sum_i z_i N_i.$$

Для электрохимических систем справедлив закон сохранения заряда:

$$\nabla i = 0.$$

Связь электрического потенциала с плотностью заряда выражается уравнением Пуассона:

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{F}{\epsilon} \sum_i z_i c_i,$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды.

Для исследуемого БТЭ применимы следующие начальные и граничные условия (НУ и ГУ).

НУ ( $t = 0$ ). Для реагентов:

$$c_{O_2} = \begin{cases} c_{O_2}^0, & x_4 \leq x \leq x_5 \\ 0, & x_5 \leq x \leq x_7 \end{cases}$$

$$c_{Glucose} = \begin{cases} c_{Glucose}^0, & x_4 \leq x \leq x_5 \\ 0, & x_2 \leq x \leq x_4 \end{cases}$$

$$c_{GDH} = c_{GDH}^0, & x_2 \leq x \leq x_3;$$

$$c_L = c_L^0, x_6 \leq x \leq x_7.$$

Концентрация продуктов  $c_i = 0$ .

ГУ. В общем виде для всех растворенных частиц условия на внешних границах  $x_2$  и  $x_7$  могут быть представлены в виде:

$$\frac{z_i F D_i^{eff} c_i}{RT} \nabla \Phi + D_i^{eff} \nabla c_i = 0,$$

т.е. поток растворенных частиц отсутствует. Области  $0 \leq x \leq x_2$  и  $x_7 \leq x \leq x_9$  проводят только электронный ток.

Предполагается, что БТЭ функционирует в потенциостатическом режиме, т.е. напряжение ячейки ВБТЭ является наложенным через эквипотенциальные поверхности металлических токоприемников:

$$\Phi = \begin{cases} 0 & (0 \leq x \leq x_1) \\ V_{БТЭ} & (x_8 \leq x \leq x_9) \end{cases}$$

Толщина диффузионных слоев  $x_3 \leq x \leq x_4$  и  $x_5 \leq x \leq x_6$  определяется следующим соотношением [6]:

$$\delta(y) \approx 10 \left( \frac{Dv y}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}},$$

где  $v$  – динамическая вязкость раствора;  $y$  – расстояние от нижнего края электрода;  $g$  – ускорение свободного падения.

Для объема электролита  $x_4 \leq x \leq x_5$  в уравнении (4) отсутствует диффузионная составляющая, поскольку отсутствуют градиенты концентраций. Концентрация кислорода в этой области постоянна и равна его растворимости в воде при данных условиях.

Для активных слоев электродов  $x_2 \leq x \leq x_3$  и  $x_6 \leq x \leq x_7$  материальный баланс (5) записывается с учетом пористости среды.

Разработанная математическая модель будет применена для оценки кинетических параметров электродных реакций по модельным исследованиям отдельных электродов. Адекватность модели будет проверена по экспериментальным данным, полученным на полуэлементах на основе указанных ферментов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, научный проект №16-08-01140

**Василенко Виолетта Анатольевна**, к.т.н., доцент кафедры Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Аркадьева Ирина Николаевна**, аспирантка 3 года обучения факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

**Скичко Алексей Сергеевич**, к.т.н., доцент кафедры Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

*Кольцова Элеонора Моисеевна, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

### Литература

1. Kim R.E., Hong S.-G., Ha S., Kim J. Enzyme adsorption, precipitation and crosslinking of glucose oxidase and laccase on polyaniline nanofibers for highly stable enzymatic biofuel cells // *Enzyme and Microbial Technology*. 2014. V. 66. P. 35-41.
2. Cosnier S., Le Goff A., Holzinger M. Towards glucose biofuel cells implanted in human body for powering artificial organs: Review // *Electrochemistry Communications*. 2014. V. 38. P. 19-23.
3. Tarasevich M.R., Chirkov Yu.G., Bogdanovskaya V.A., Kapustin A.V. Fractal and percolation properties of active layer structure at oxygen electrode based on nanocomposite material of dispersed carbon carrier/laccase // *Electrochimica Acta*. 2005. V. 51. № 3. P. 418-426.
4. Ratautas D., Marcinkevicien L., Meškys R., Kulys J. Mediatorless electron transfer in glucose dehydrogenase/laccase system adsorbed on carbon nanotubes // *Electrochimica Acta*. 2015. V. 174. P. 940-944.
5. Newman J., Thomas-Alyea K.E. *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons, 2004. 648 p.
6. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. *Физико-химические основы электрохимии: Учебник. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. 424 с.*

*Vasilenko Violetta Anatolievna\*, Arkadeva Irina Nikolaevna, Skichko Alexey Sergeevich, Koltsova Eleonora Moiseevna*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: violetta.a.vas@gmail.com

## **MATHEMATICAL MODEL DEVELOPMENT OF LACCASE/GLUCOSE DEHYDROGENASE-BASED BIOFUEL CELL**

### **Abstract**

This paper presents the mathematical model of the laccase/glucose dehydrogenase based biofuel cell (BFC), which combined equations of enzyme kinetic and electrochemical kinetic, material balance and charge balance and which lets to get such local information as, for example, the concentration distributions of different particles or potential distribution inside BFC, as well as global information about output current densities.

**Key words:** mathematical modelling; biofuel cell; laccase; glucose dehydrogenase.

УДК 62-503.5

Н. В. Терезанов<sup>1</sup>, А. В. Соболев<sup>2\*</sup><sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

<sup>2</sup>Новомосковский институт (филиал) РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

301665, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8

\* AlexSobolev75@mail.ru

**К ВОПРОСУ О РАСЧЕТЕ ФИЛЬТРОВ В ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ САР ОБЩЕГО ВИДА**

В статье рассматривается общий подход к синтезу фильтров энергосберегающей системы автоматического регулирования.

**Ключевые слова:** энергосберегающая система автоматического регулирования; фильтры; динамическая оптимизация; квадратичный интегральный критерий; переходные процессы.

Оптимизировать химико-технологические процессы одновременно по динамическим и энергетическим показателям способно внедрение энергосберегающих систем автоматического регулирования (ЭСАР) [1]. Отличительным признаком структуры ЭСАР (рис. 1) является избыточное число каналов управления одной регулируемой переменной. В каждом из каналов при этом присутствуют специальные фильтры, которые разделяют их работу в частотном диапазоне таким образом, чтобы обеспечить одновременно энергетическую эффективность и высокую динамическую точность.

Подход к расчету фильтров в ЭСАР с двумя управляющими воздействиями рассмотрен в работе [2]. В структуре ЭСАР имелся явно выраженный динамически эффективный канал управления, не выгодный между тем с позиции энергосбережения, и

более инерционный энергоэффективный канал, обладающий худшими динамическими свойствами.

Однако в общем случае число каналов управления может быть больше двух. В связи с этим обратимся к методике расчета ЭСАР с  $n$ -контурами регулирования одной переменной. Производить ранжирование управляющих воздействий предлагается в ряд по энергетическим и динамическим характеристикам соответствующих каналов. Причем при изменении порядкового номера канала от  $i = 1$  до  $i = n$  (рис. 1) будем полагать, что степень энергосбережения при использовании текущего управляющего воздействия понижается, а динамические свойства канала управления, позволяющие оптимизировать критерий динамической точности ЭСАР в определенном частотном диапазоне, наоборот, повышаются.

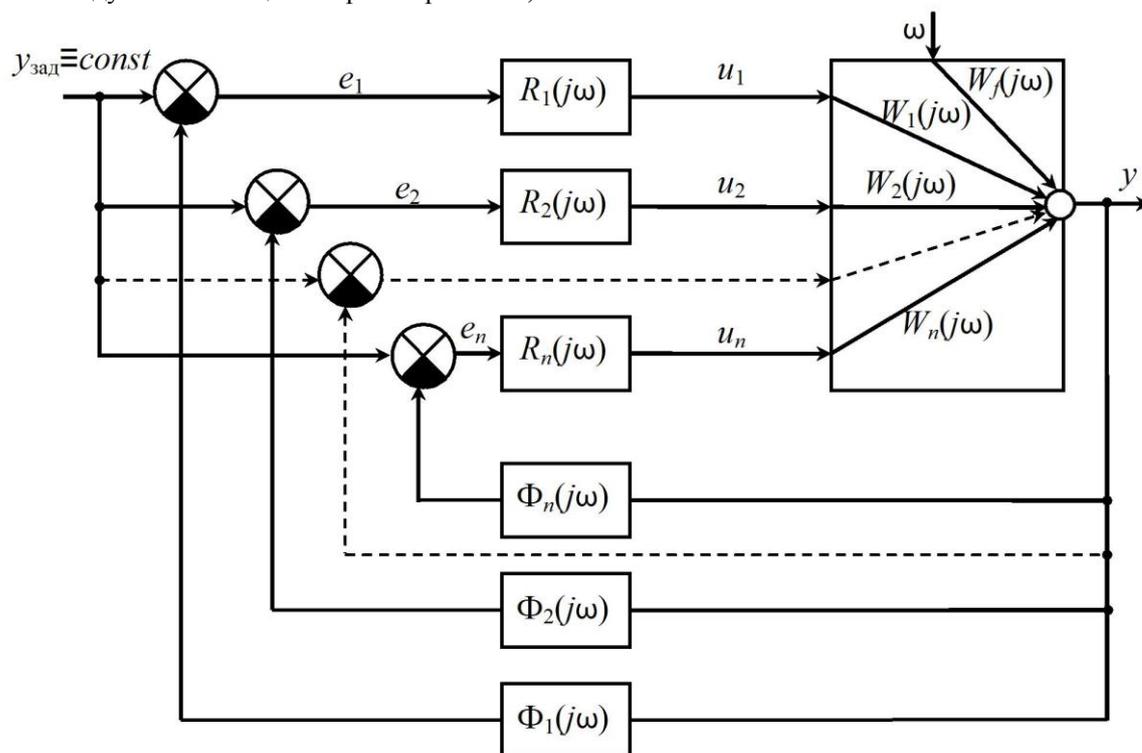


Рис. 1. Общая структура ЭСАР:  $W_f(j\omega)$  – частотная передаточная функция по каналу возмущения;  $W_i(j\omega)$  – частотная передаточная функция объекта по  $i$ -му каналу управления ( $i = 1, \dots, n$ );  $R_i(j\omega)$  – частотная передаточная функция  $i$ -го регулятора;  $\Phi_i(j\omega)$  – частотная передаточная функция  $i$ -го фильтра

В общем виде задачу синтеза ЭСАР в частотной области можно сформулировать следующим образом: при заданном объекте управления необходимо определить передаточные функции и настройки регуляторов  $R_i(j\omega)$ , а также характеристические частоты полосовых фильтров  $\Phi_i(j\omega)$ , при которых достигаются заданные показатели качества регулирования, и обеспечивается минимум критерия энергосбережения.

В качестве критерия динамической оптимизации при синтезе ЭСАР будем рассматривать квадратичный интегральный критерий, значение которого может быть вычислено по следующей формуле:

$$I = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \left| \frac{W_f(j\omega)}{1 + \sum_{i=1}^n R_i(j\omega) \Phi_i(j\omega) W_i(j\omega)} \right|^2 \frac{1}{\omega^2} d\omega. \quad (1)$$

Примем допущение об идеальности фильтрующих элементов:

$$\Phi_1(j\omega) = \begin{cases} 1, & \omega \leq \omega_1 \\ 0, & \omega > \omega_1 \end{cases}$$

$$\Phi_2(j\omega) = \begin{cases} 1, & \omega_1 < \omega \leq \omega_2 \\ 0, & \omega_1 \geq \omega > \omega_2 \end{cases}$$

...

$$\Phi_i(j\omega) = \begin{cases} 1, & \omega_{i-1} < \omega \leq \omega_i \\ 0, & \omega_{i-1} \geq \omega > \omega_i \end{cases}$$

...

$$\Phi_n(j\omega) = \begin{cases} 1, & \omega > \omega_{n-1} \\ 0, & \omega < \omega_{n-1} \end{cases}$$

где  $\omega_1, \dots, \omega_i, \dots, \omega_{n-1}$  – значения пороговой частоты, разделяющей свойства  $i$ -х каналов управления ( $i = 1, \dots, n$ ).

Тогда в силу свойства аддитивности интеграла квадратичный критерий для ЭСАР будет иметь вид:

$$I = \frac{1}{\pi} \int_0^{\omega_1} \left| \frac{W_f(j\omega)}{1 + R_1(j\omega) W_1(j\omega)} \right|^2 \frac{1}{\omega^2} d\omega + \frac{1}{\pi} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \left| \frac{W_f(j\omega)}{1 + R_2(j\omega) W_2(j\omega)} \right|^2 \frac{1}{\omega^2} d\omega + \dots + \frac{1}{\pi} \int_{\omega_{i-1}}^{\omega_i} \left| \frac{W_f(j\omega)}{1 + R_i(j\omega) W_i(j\omega)} \right|^2 \frac{1}{\omega^2} d\omega + \dots + \frac{1}{\pi} \int_{\omega_{n-1}}^{\infty} \left| \frac{W_f(j\omega)}{1 + R_n(j\omega) W_n(j\omega)} \right|^2 \frac{1}{\omega^2} d\omega.$$

Принимая, что частотная передаточная функция замкнутой одноконтурной САР по  $i$ -му каналу управления имеет вид:

$$W_{z.c.i}(j\omega) = \frac{1}{1 + R_i(j\omega) W_i(j\omega)},$$

выражение для квадратичного критерия можно переписать как:

$$I = \frac{1}{\pi} \int_0^{\omega_1} |W_{z.c.1}(j\omega)|^2 \frac{|W_f(j\omega)|^2}{\omega^2} d\omega + \frac{1}{\pi} \int_{\omega_1}^{\omega_2} |W_{z.c.2}(j\omega)|^2 \frac{|W_f(j\omega)|^2}{\omega^2} d\omega + \dots + \frac{1}{\pi} \int_{\omega_{i-1}}^{\omega_i} |W_{z.c.i}(j\omega)|^2 \frac{|W_f(j\omega)|^2}{\omega^2} d\omega + \dots + \frac{1}{\pi} \int_{\omega_{n-1}}^{\infty} |W_{z.c.n}(j\omega)|^2 \frac{|W_f(j\omega)|^2}{\omega^2} d\omega = F(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_i, \dots, \omega_{n-1}).$$

Из последнего выражения следует, что при известных свойствах одноконтурных систем значение квадратичного критерия для ЭСАР можно улучшить оптимальным выбором полосы пропускания  $i$ -го фильтра. Такое разделение каналов управления в целом упрощает процедуру синтеза ЭСАР, позволяя вначале рассчитывать регуляторы (по методике для одноконтурных систем), а уже после рассчитывать фильтры.

Для нахождения интересующих нас значений пороговой частоты  $\omega_1, \dots, \omega_i, \dots, \omega_{n-1}$ , требуется решить оптимизационную задачу. Необходимое условие существования экстремума для квадратичного критерия ЭСАР запишется в следующем виде:

$$\begin{cases} \frac{\partial F(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_i, \dots, \omega_{n-1})}{\partial \omega_1} = 0; \\ \frac{\partial F(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_i, \dots, \omega_{n-1})}{\partial \omega_2} = 0; \\ \dots \\ \frac{\partial F(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_i, \dots, \omega_{n-1})}{\partial \omega_i} = 0; \\ \dots \\ \frac{\partial F(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_i, \dots, \omega_{n-1})}{\partial \omega_{n-1}} = 0. \end{cases} \quad (2)$$

В качестве примера разрешим (2) относительно  $\omega_1$ . В результате получим:

$$\frac{1}{\pi} \left( |W_{z.c.1}(j\omega_1)|^2 - |W_{z.c.2}(j\omega_1)|^2 \right) \frac{|W_f(j\omega_1)|^2}{(\omega_1)^2} = 0,$$

откуда вытекает единственное возможное решение:

$$|W_{z.c.1}(j\omega_1)| = |W_{z.c.2}(j\omega_1)|.$$

Т.е. частота  $\omega_1$  находится в точках пересечения амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) замкнутых одноконтурных систем регулирования для смежных каналов управления. Аналогичным образом определяются остальные частоты до  $\omega_{n-1}$ .

Условие (2) является необходимым, но не достаточным. Точек, претендующих на точки экстремума, может оказаться несколько. Результаты исследований показывают, что по возможности нужно выбирать первую из них.

Полученные таким образом частоты используются для определения настроечных параметров реальных фильтров в структуре ЭСАР.

**Терезанов Никита Владимирович**, студент 1 курса магистратуры факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Соболев Алексей Валерьевич**, к.т.н., доцент кафедры Естественнонаучных и математических дисциплин НИИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.

#### Литература

1. Соболев А.В., Ляшенко А.И., Вент Д.П., Соболева Ю.В. Энергосберегающая система автоматического регулирования // Патент России № 2494433. 2013. Бюл. № 27.
2. Соболев А.В., Ляшенко А.И., Соболева Ю.В., Вент Д.П. К вопросу о расчете энергосберегающей системы регулирования с цифровыми фильтрами // Известия ТулГУ. Технические науки. Вып. 11. Тула: Изд-во ТулГУ, 2013. С. 198-208.

*Nikita Vladimirovich Terezanov*<sup>1</sup>, *Alexey Valerievich Sobolev*<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Novomoskovsk Institute (D. Mendeleev University Branch), Novomoskovsk, Russia

\* AlexSobolev75@mail.ru

### TO QUESTION ABOUT SYNTHESIS OF FILTERS IN ENERGY-SAVING SYSTEM OF AUTOMATIC REGULATION OF GENERAL VIEW

#### Abstract

In the article the general approach to synthesis of filters in energy-saving system of automatic regulation is considered.

**Key words:** energy-saving system of automatic regulation; filters; dynamic optimization; quadratic integral criterion; transition processes.

УДК 514.762.3

Н. Е. Тришина

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

e-mail: natbelova@mail.ru

## АЛГЕБРА КВАТЕРНИОНОВ И РАССЛОЕНИЕ БИАКСИАЛЬНОГО ПРОСТРАНСТВА ЭЛЛИПТИЧЕСКОГО ТИПА

В статье рассматривается расслоение алгебры кватернионов на смежные классы по подалгебре комплексных чисел и ассоциированное с ним расслоение биаксиального пространства эллиптического типа прямыми линейной конгруэнции. Рассмотрена связность расслоения алгебры кватернионов и порождаемая ей нелинейная связность проективного расслоения. Исследованы деривационные уравнения адаптированного репера проективного расслоения.

**Ключевые слова:** алгебра кватернионов; расслоение; биаксиальное пространство; связность.

### 1. Векторное расслоение алгебры кватернионов

Рассмотрим ассоциативную алгебру кватернионов  $A$  с базисом

$$\{e_0, e_1, e_2, e_3\}, \quad e_0 = 1, \\ e_1^2 = e_2^2 = e_3^2 = -1,$$

$$e_1 e_2 = -e_2 e_1 = e_3, \quad e_2 e_3 = -e_3 e_2 = e_1, \quad e_3 e_1 = -e_1 e_3 = e_2.$$

В  $A$  можно ввести скалярное произведение:

$$(x, y) = \frac{x\bar{y} + y\bar{x}}{2}.$$

Подалгебра  $R(e_1)$  с базисом  $e_0, e_1$  изоморфна алгебре комплексных чисел. Множество обратимых элементов  $A_0$  алгебры кватернионов – группа Ли по умножению. Множество обратимых элементов  $R(e_1)$  подалгебры  $R(e_1)$  есть ее подгруппа Ли.

Рассмотрим фактормножество  $A_0/R(e_1)$  правых смежных классов. Оно диффеоморфно комплексной проективной прямой  $P(i)$ , то есть двумерной сфере  $S^2$ . Каноническая проекция

$$p: A_0 \rightarrow P(i),$$

$$p(x^0 + x^1 e_1 + x^2 e_2 + x^3 e_3) = [(x^0 + x^1 i) : (x^2 + x^3 i)]$$

задает главное локально тривиальное расслоение, изоморфное расслоению Хопфа. Слоями этого расслоения будут 2-плоскости, натянутые на векторы  $x, y = ix$ .

В области

$$U = \{x \in A_0 \mid x^0 + x^1 e_1 \neq 0\}$$

зададим расслоенные координаты

$$a^0 = x^0, \quad a^1 = x^1, \\ u^1 = \frac{x^0 x^2 + x^1 x^3}{(x^0)^2 + (x^1)^2}, \quad u^2 = \frac{x^0 x^3 - x^1 x^2}{(x^0)^2 + (x^1)^2},$$

где  $a^0, a^1$  – слоевые,  $u^1, u^2$  – базисные координаты. Здесь

$$u^1 + i u^2 \in P(i),$$

то есть  $(u^1, u^2)$  – стереографические координаты на  $S^2$ . Рассмотрим связность, определяемую горизонтальным распределением  $G$ . Введем поле адаптированных реперов:

$$e_\alpha = \frac{\partial}{\partial a^\alpha}, \quad g_i = \frac{\partial}{\partial u^i} - \Gamma_i^\alpha \frac{\partial}{\partial a^\alpha}, \quad \alpha = 0, 1, i = 1, 2. \quad (1)$$

Здесь  $\Gamma_i^\alpha$  – коэффициенты линейной связности,  $g_i$  – горизонтальные лифты векторов натурального репера на  $P(i)$ , образующие локальный базис горизонтального распределения, ортогонального слоям. Тогда из равенств

$$(e_\alpha, g_i) = 0$$

получим значения коэффициентов линейной связности в координатах:

$$\Gamma_{10}^0 = \Gamma_{20}^1 = \Gamma_{11}^1 = -\Gamma_{21}^0 = \frac{u^1}{(u^1)^2 + (u^2)^2 + 1},$$

$$\Gamma_{11}^0 = \Gamma_{21}^1 = \Gamma_{20}^0 = -\Gamma_{10}^1 = \frac{u^2}{(u^1)^2 + (u^2)^2 + 1}.$$

### 2. Проективное расслоение биаксиального пространства

Пусть  $\Lambda$  – группа гомететий расслоения  $(A_0, p, P(i))$ . Тогда  $B_3 = A_0/\Lambda$  – есть проективное расслоенное пространство над  $P(i)$ . Переход от расслоения  $(A_0, p, P(i))$  к расслоению  $(B_3, \pi, P(i))$  осуществляется с помощью морфизма  $l: A_0 \rightarrow B_3$  над  $P(i)$  [4]. Тотальное пространство  $B_3$  является биаксиальным пространством эллиптического типа со структурным аффинором  $I$  и одновременно эллиптическим пространством, метрика которого порождается нормой на алгебре  $A$ . Слоями

расслоения  $(B_3, \pi, P(i))$  будут прямыми абсолютной линейной конгруэнции. Это расслоение является главным локально тривиальным расслоением со структурной группой  $S^1$ .

Рассмотрим область, в которой  $x^0 \neq 0$ . Тогда расслоенные координаты проективного расслоения выражаются через координаты векторного следующего образом:

$$a = u^0 = \frac{a^1}{a^0}, \quad u^i = u^i.$$

В работе [4] было показано, что всякая линейная связность векторного расслоения индуцирует инфинитезимальную связность в проективном расслоении с локальными компонентами:

$$\Upsilon_i^a(a, u) = p_{ib}^a(u) a^a a^b + q_{ib}^a(u) a^b + r_i^a(u), \quad (2)$$

$$p_{ib}^a = -\Gamma_{ib}^0, \quad q_{ib}^a = \Gamma_{ib}^a - \delta_b^a \Gamma_{i0}^0, \quad r_i^a = \Gamma_{i0}^a,$$

где  $a^b$  – слоевые,  $u^i$  – базисные координаты. Пользуясь формулой (2), найдем значения коэффициентов нелинейной связности расслоения  $(B_3, \pi, P(i))$  в координатах:

$$\Upsilon_1 = \frac{-u^2(a^2 + 1)}{(u^1)^2 + (u^2)^2 + 1},$$

$$\Upsilon_2 = \frac{u^1(a^2 + 1)}{(u^1)^2 + (u^2)^2 + 1}.$$

Так как для любого  $x \in B_3: x^2 > 0$ , то мы можем выбрать нормализацию Вейерштрасса. После введения криволинейных координат локально вектор касательного пространства определяет точку проективного пространства [3]. Рассмотрим адаптированный репер,  $l$ -связанный с репером (1).

$$z_0 = Ix, \quad z_i = \partial_i x - \Upsilon_i \partial x, \quad i, j, k, \dots = 1, 2,$$

где

$$\partial_i = \frac{\partial}{\partial u^i}, \quad \partial = \partial_0 = \frac{\partial}{\partial a}.$$

Точки  $x, z_0, z_i$  образуют проективный репер.

Проективная связность определяется горизонтальным распределением  $H$ , ортогональным слоям, поэтому, умножая  $z_i$  на  $z_0$  и приравнявая полученные выражения нулю, имеем

$$\Upsilon_i = \frac{\beta_i}{\beta}, \quad (3)$$

$$\beta_i = (\partial_i x, z_0), \quad \beta = \beta_0 = (\partial x, z_0).$$

Компоненты метрического тензора

$$G_{AB} = z_A z_B, \quad A, B = 0, 1, 2,$$

в адаптированном репере имеют вид:

$$(G_{AB}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{((u^1)^2 + (u^2)^2 + 1)^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{((u^1)^2 + (u^2)^2 + 1)^2} \end{pmatrix}.$$

Коэффициенты римановой связности имеют вид:

$$\Gamma_{0B}^A = \Gamma_{AB}^0 = 0,$$

$$-\tilde{\Gamma}_{12}^2 = \tilde{\Gamma}_{22}^1 = -\tilde{\Gamma}_{11}^2 = \frac{2u^1}{(u^1)^2 + (u^2)^2 + 1},$$

$$-\tilde{\Gamma}_{12}^1 = -\tilde{\Gamma}_{22}^2 = \tilde{\Gamma}_{11}^1 = \frac{2u^2}{(u^1)^2 + (u^2)^2 + 1}.$$

Так как компоненты метрического тензора зависят только от базисных координат, то справедлива следующая теорема.

**Теорема.** Метрический тензор  $G_{AB}$  является  $H$ -проектируемым в смысле Егизаряна [2]. Следовательно, соответствующая риманова связность также  $H$ -проектируема.

Запишем деривационные уравнения проективного репера:

$$\begin{cases} \partial_j z_i = A_{ij}^k z_k + B_{ij} x + C_{ij} z_0, \\ \partial z_i = A_i^k z_k + B_i x + C_i z_0, \end{cases}$$

$$\begin{cases} \partial_i x = z_i + \beta_i z_0, \\ \partial x = \beta z_0, \end{cases}$$

$$\begin{cases} \partial_i z_0 = P_i^k z_k + Q_i x + R_i z_0, \\ \partial z_0 = Q x + R z_0. \end{cases}$$

Введем тензоры:

$$g_{ij} = G_{ij}, \quad b_{ij} = (\partial_i x, \partial_j z_0).$$

В однородных координатах

$$b_{ij} = (\partial_i x, \partial_j Ix) = -(\partial_i Ix, \partial_j x) = -b_{ji},$$

поэтому тензор  $b_{ij}$  кососимметричен. Будем использовать тензоры  $G_{AB}$  и  $g_{ij}$  для поднятия и опускания соответствующих индексов.

Умножая правую и левую части деривационных уравнений на  $z_A$  и  $x$ , получим выражения некоторых коэффициентов через  $g_{ij}$  и  $b_{ij}$ . Тогда деривационные уравнения переписутся в виде:

$$\begin{cases} \partial_j z_i = A_{ij}^k z_k - g_{ij} x - b_{ij} z_0, \\ \partial z_i = A_i^k z_k, \end{cases} \quad (4)$$

$$\begin{cases} \partial_i x = z_i + \beta_i z_0, \\ \partial x = \beta z_0, \end{cases}$$

$$\begin{cases} \partial_i z_0 = b_i^k z_k - \beta_i x, \\ \partial z_0 = -\beta x. \end{cases}$$

Выясним смысл коэффициентов. Для этого рассмотрим преобразование расслоенных координат:

$$a = f(a', u^i), \quad u^i = f^i(u^i'). \quad (5)$$

Тогда

$$\partial' = p_0^0 \partial, \quad \partial_{i'} = p_i^0 \partial + p_i^i \partial_i,$$

где

$$p_{A'}^0 = \frac{\partial f}{\partial u^{A'}}, \quad p_{i'}^i = \frac{\partial f^i}{\partial u^{i'}}.$$

При преобразовании координат (5) коэффициенты деривационных уравнений преобразуются следующим образом:

$$\begin{aligned} A_{i'j'}^{k'} &= p_k^{k'} (\partial_{j'} p_{i'}^k + p_{j'}^A p_{i'}^k A_{iA}^k), \\ A_{i'0'}^{k'} &= p_k^{k'} p_{0'}^0 p_{i'}^k A_{i0}^k, \quad (A_{i0}^k = A_i^k), \\ \beta_{i'} &= p_{i'}^A \beta_A, \quad \beta' = p_{0'}^0 \beta, \\ b_{i'j'} &= p_{i'}^i p_{j'}^j b_{ij}, \quad g_{i'j'} = p_{i'}^i p_{j'}^j g_{ij}. \end{aligned}$$

Следовательно, по отношению к преобразованиям (5), величины  $A_{iA}^k$  образуют линейный объект,  $A_{i0}^k$  – смешанный тензор,  $g_{ij}$ ,  $b_{ij}$  – тензоры,  $\beta_A$  – ковектор. Величины

$$\Upsilon_{ij}^k = A_{ij}^k - \delta_j^k A_i, \quad A_i = A_{is}^s$$

есть коэффициенты некоторой связности с кручением.

Рассмотрим условия интегрируемости уравнений (4). Тогда мы получим:

$$\begin{aligned} \partial_{[1} A_{|ij]}^k - A_{[ij}^s A_{|s|]}^k - g_{i[j} \delta_{l]}^k - b_{i[j} b_{l]}^k &= 0, \\ A_{i[j}^k g_{l]k} - \partial_{[1} g_{j]i} + b_{i[j} \beta_{l]} &= 0, \\ A_{i[j}^k g_{l]k} - g_{i[j} \beta_{l]} - \partial_{[1} b_{|ij]} &= 0, \\ \partial_{[0} A_{|ij]}^k + A_{i[j}^s A_{|s|0]}^k &= 0, \end{aligned}$$

$$\beta b_{ij} - \partial g_{ij} + A_i^k g_{kj} = 0,$$

$$\beta g_{ij} - \partial b_{ij} + A_i^k b_{kj} = 0,$$

$$A_{[ij]}^k + \beta_{[i} b_{j]}^k = 0,$$

$$b_{[ij]} - \partial_{[j} \beta_{i]} = 0,$$

$$A_i^k - \beta b_i^k,$$

$$\partial_i \beta - \partial \beta_i = 0,$$

$$\partial_{[j} b_{i]}^k + b_{[i}^s A_{|s|j]}^k - \beta_{[i} \delta_{j]}^k = 0,$$

$$b_{[i}^k b_{|k|j]} = 0,$$

$$\partial b_i^k + b_i^s A_s^k + \beta \delta_i^k.$$

Из этих условий имеем:

$$b_{ij} = \partial_{[j} \beta_{i]}, \quad A_i^k = \beta b_i^k,$$

$$\partial g_{ij} = 0, \quad \partial b_{ij} = 0, \quad b_i^s b_s^k = -\delta_i^k.$$

Третье и четвертое из этих условий означают Н-проектируемость тензоров  $g_{ij}$  и  $b_{ij}$  в смысле Егизаряна. Следовательно, их можно рассматривать как тензоры на  $S^2$ , причем  $g_{ij}$  – метрический тензор сферы.

**Тришина Наталья Евгеньевна**, к.ф.-м.н., доцент Высшего химического колледжа РАН РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

### Литература

1. Вишнеvский В.В., Широков А.П., Шурыгин В.В. Пространства над алгебрами: учеб. пособие. Казань: Изд-во Казанского унив., 1985. 262 с.
2. Егизарян К.М. Спроектированные инвариантные аффинные связности // Труды геометрического семинара. Т. 12. – Казань: Изд-во Казанского унив., 1980. – С. 27-37.
3. Норден А.П. Пространства аффинной связности. М.: Наука, 1976. 432 с.
4. Шапуков Б.Н. Проективные расслоения и проективные связности // Известия высших учебных заведений. Математика. 1995. № 5. С. 83-90.

*Trishina Natalia Evgenyevna*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

e-mail: natbelova@mail.ru

## THE QUATERNION ALGEBRA AND THE BUNDLE OF BIAxIAL SPACE OF ELLIPTIC TYPE

### Abstract

In this paper, we consider the bundle of quaternion algebra and the bundle of biaxial space of elliptic type. We consider the connection of the bundle of quaternion algebra and nonlinear connection of the bundle of the biaxial space.

**Key words:** quaternion algebra; bundle; connection; biaxial space.

УДК 004.021:663.14.039

Н. К. Иванова\*, А. Ф. Егоров

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: natalia\_347@mail.ru

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА ПО ПРОИЗВОДСТВУ БЕЛКОВО-ВИТАМИННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

В данной статье разработана математическая модель, описывающая динамику и статику реактора по производству белково-витаминных концентратов. Математическая модель приводится к линейным уравнениям в пространстве состояний при помощи пакета прикладных программ MathCad, а так же рассчитываются переменные стационарного и динамического состояния, характеризующие процесс ферментации.

**Ключевые слова:** математическое моделирование; ферментация; линеаризация; MathCad.

Модель биохимического реактора в целом формируется на основе моделей гидродинамики, массообмена и теплообмена с учетом модели кинетики роста популяции микроорганизмов. Модель отражает особенности процесса ферментации в конкретном типе реактора с определенными условиями аэрации и перемешивания среды и может использоваться для целей управления, оптимизации технологических и конструктивных параметров [1].

Технологический процесс производства белково-витаминных концентратов включает стадию подготовки сырьевых материалов, а также стадию подготовки засевной биомассы. Подготовленное сырье и засевная биомасса поступают на стадию ферментации, технологически выполненную из параллельно или последовательно работающих биохимических реакторов, где в условиях аэрации и перемешивания происходит рост и размножение микроорганизмов [2].

Управляющие воздействия процесса – расход парафинов нефти и расход воды, их необходимо регулировать так, чтобы весь парафин в ферментере был усвоен дрожжами.

Для описания кинетики процесса роста популяции микроорганизмов в ферментере используется уравнение Моно-Иерусалимского, согласно которому экспоненциальный рост популяции микроорганизмов (концентрации биомассы) лимитируется субстратом и продуктами метаболизма:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{s}{K_s + s} \frac{p}{K_p + p},$$

где  $\mu$  ( $\mu_{\max}$ ) – удельная (максимальная) скорость роста биомассы,  $s$  – концентрация субстрата,  $p$  – концентрация метаболита,  $K_s$ ,  $K_p$  – константы.

Вводится допущение, что концентрация биомассы пропорциональна концентрации метаболита:

$$p = Ex,$$

где  $x$  – концентрация биомассы,  $E$  – коэффициент пропорциональности. В этом случае уравнение примет вид:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{s}{K_s + s} \frac{x}{K_x + x},$$

где

$$K_x = \frac{K_p}{E}.$$

Для описания гидродинамической обстановки в ферментере используется модель идеального перемешивания. Дифференциальные уравнения, описывающие материальный баланс по биомассе и субстрату, записываются в виде:

$$\frac{ds}{dt} = D(s_0 - s) - \frac{\mu}{L}x,$$

$$D = \frac{V}{V_{\Phi}},$$

$$V = V_{\Pi} + V_B + V_C + V_{AB},$$

$$L = \alpha_{\Phi} + \frac{D}{D + \beta},$$

$$s_0 = \frac{\rho_{\Pi} V_{\Pi}}{D V_{\Phi}},$$

где  $s_0$  – концентрация субстрата на входе в ферментёр,  $D$  – скорость разбавления,  $L$  – экономический коэффициент,  $V_{\Phi}$  – объём ферментёра, равный 800 л,  $V$  – расход вещества через ферментёр в единицу времени,  $V_{\Pi}$  – расход жидких парафинов нефти,  $V_B$  – расход технологической воды,  $V_C$  – расход минеральных солей,  $V_{AB}$  – расход аммиачной воды,  $\rho_{\Pi}$  – плотность парафинов нефти, равная 880 г/л,  $\beta$  – эмпирический коэффициент, характеризующий физиологическую активность культуры,  $\alpha_{\Phi}$  – эмпирический коэффициент, характеризующий затраты субстрата на образование единицы количества биомассы [3].

Математическая модель ферментёра, записанная в форме уравнений состояния, имеет вид:

$$\dot{x} = F(X, U),$$

$$X^T = (X_1, X_2) = (x, s),$$

$$U^T = (U_1, U_2) = (V_B, V_{\Pi}),$$

$$f_1 = \mu_{\max} K_x \frac{X_1}{K_x + X_1} \frac{X_2}{K_x + X_2} - \frac{U_1 + U_2}{V_\Phi},$$

$$f_2 = \frac{\rho_\Pi U_2}{V_\Pi} - \frac{U_1 + U_2}{V_\Phi} - \mu_{\max} K_x \frac{X_1}{K_x + X_1} \frac{X_2}{K_x + X_2} - \frac{U_1 + U_2 + \beta \cdot V_\Pi}{(1 - \alpha_\Phi)(U_1 + U_2) + \alpha_\Phi \beta V_\Phi}.$$

Для  $t = 34^\circ\text{C}$  и  $\text{pH} = 4.3$  значения параметров модели равны:  $\mu_{\max} = 0.445$  1/ч,  $K_s = 0.8$ ,  $K_x = 35$ ,  $\alpha_\Phi = 0.7$ ,  $\beta = 0.39$  [3].

Вектор управления задан равным:  $U_{10} = 114.38$  л/ч,  $U_{20} = 8.59$  л/ч.

Вектор состояний  $X$  рассчитывается в Mathcad с начальным приближением для  $x_{01}$  равным 5 и шагом  $\Delta x_1 = 0.1$ , диапазон поиска (5; 100),  $x_{02}$  задан с начальным приближением равным 0 и шагом  $\Delta x_2 = 0.1$ , диапазон поиска (0; 100).

В результате 979 итераций решения системы нелинейных уравнений статики реактора по производству белково-витаминных концентратов в MathCad с использованием метода простых итераций были получены следующие значения вектора состояний – концентрация биомассы и субстрата:

$$X_{10} = 54.47 \text{ моль/л}, X_{20} = 6.03 \text{ моль/л}.$$

Функции  $f_1$ ,  $f_2$  приводятся к линейным уравнениям в пространстве состояний, чтобы на их основе можно было в дальнейшем получить матрицу передаточных функций для целей управления:

$$\dot{X} = Ax + BU,$$

где

$$A = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial u_1} & \frac{\partial f_1}{\partial u_2} \\ \frac{\partial f_2}{\partial u_1} & \frac{\partial f_2}{\partial u_2} \end{bmatrix}.$$

Для определения элементов матриц  $A$  и  $B$  необходимо рассчитать соответствующие частные производные в стационарной точке  $X_0$ ,  $U_0$ .

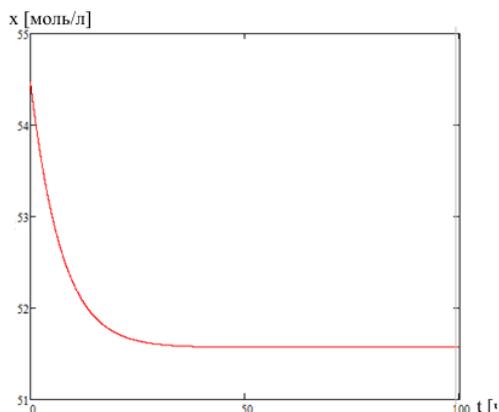


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации биомассы  $x$  от времени при измененном на 5% от исходного значении  $u_1$

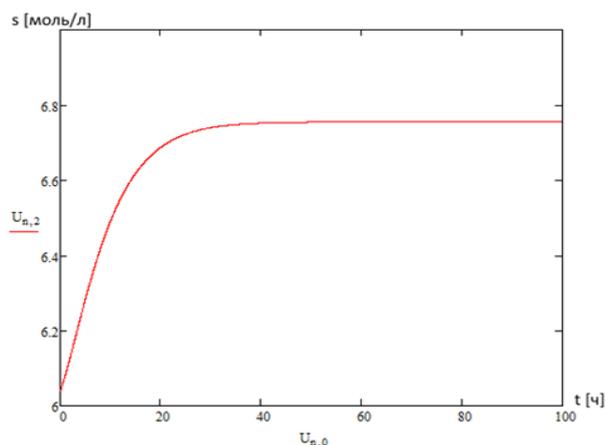


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации субстрата  $s$  от времени при измененном на 5% от исходного значении  $u_1$

С помощью MathCad необходимые частные производные были рассчитаны в символьном виде, а затем для рассчитанных векторов состояния и управления были получены соответствующие матрицы  $A$  и  $B$ :

$$A = \begin{bmatrix} -0.094 & 0.163 \\ -0.061 & -0.319 \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} -0.068 & 0.068 \\ 0.006758 & 1.107 \end{bmatrix}.$$

В Mathcad осуществлен расчет переменных математической модели динамики реактора по производству белково-витаминных концентратов (концентрация биомассы и концентрация субстрата), описывающихся системой нелинейных дифференциальных уравнений.

Расчет был проведен методом Рунге-Кутты четвертого порядка с фиксированным шагом  $\Delta t = 0.1$ , с начальным приближением равным рассчитанному вектору состояний  $\dot{X}$ . Полученные результаты расчета представлены на рис. 1 и 2.

*Иванова Наталья Константиновна, студентка 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Егоров Александр Федорович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой Компьютерно-интегрированных систем в химической технологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Кафаров В.В., Винаров А.Ю., Гордеев Л.С. Моделирование биохимических реакторов. М.: Лесная промышленность, 1979. 342 с.
2. Переверзев А.Н., Богданов Н.Ф., Рошин Ю.Н. Производство парафинов. М.: Химия, 1973. 224 с.
3. Перов В.Л., Егоров А.Ф. Лабораторные работы. Автоматизированное проектирование многосвязных систем управления химико-технологическими процессами и системами. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1985. 44 с.

*Ivanova Natalia Konstantinovna, Egorov Aleksandr Fedorovich\**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: natalia\_347@mail.ru

### **MATH MODELING OF THE REACTOR FOR THE PRODUCTION OF PROTEIN-VITAMIN CONCENTRATE**

#### **Abstract**

In this article mathematical model describing static and dynamic of the reactor for the production of protein-vitamin concentrate is reduced to linear equations in the state space by using MathCad. Also parameters of the stationary state, characterizing the fermentation process, were calculated.

**Key words:** mathematical modeling; fermentation; MathCad.

УДК 66.013.5.001.57

Ю. А. Балашкина\*, В. В. Макаров

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\*e-mail: balashkina.jullia@gmail.com

## МЕТОДЫ РЕДУКЦИИ ОБЩЕЙ ЗАДАЧИ ПОЗИНОМИАЛЬНОГО ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ К ЗАДАЧЕ НУЛЕВОЙ СТЕПЕНИ ТРУДНОСТИ

Исследованы методы редукции общей задачи позиномиального геометрического программирования к задаче нулевой степени трудности, практически применённой для оптимизации конструкционных параметров технологических аппаратов и режимных параметров технологических процессов. Процедура редукции проиллюстрирована на примере ограничений на варьируемые переменные.

**Ключевые слова:** оптимизация; геометрическое программирование; степень трудности; позином; двойственность; неравенство Коши.

Многие задачи оптимизации процессов химической технологии и химико-технологических систем формулируется в виде задач геометрического программирования [1]:

$$\min_{\bar{x}} g(\bar{x}) = \min_{\bar{x}} \left\{ \sum_{j=1}^J C_j \prod_{i=1}^I x_i^{\alpha_{ij}} \right\}; \quad (1)$$

$$x_i > 0; i = \bar{1}, I; C_j > 0; j = \bar{1}, J;$$

где  $\alpha_{ij}$  – любые действительные числа.

Варьируемыми переменными могут быть режимные параметры технологических процессов, конструкционные параметры, размеры и производительность технологических аппаратов и т. п.

Если  $J - (I + 1) = 0$ , то задача (1) имеет нулевую степень трудности. Ее преимущества перед другими методами оптимизации состоят в том, что [1,2]:

– минимизация критерия  $g(x)$  сводится к решению системы алгебраических уравнений;

– возможность получения оптимального значения критерия без вычисления варьируемых переменных;

– инвариантность значений термов критерия относительно коэффициентов,

– двойственные переменные неотрицательны, что является проверкой на корректность самой задачи на стадии решения;

– методическая точность решения такой задачи.

С задачей (1) связана двойственная ей задача [1,2]:

$$\max_{\bar{\delta}} d(\bar{\delta}) = \max_{\bar{\delta}} \left[ \prod_{j=1}^J \left( \frac{C_j}{\delta_j} \right)^{\delta_j} \right] \quad (2)$$

при ограничениях:

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^J \alpha_{ij} \delta_j = 0 \\ \sum_{j=1}^J \delta_j = 1 \end{cases} \quad (3)$$

Система (3), состоящая из уравнений ортогональности и уравнения нормировки, имеет единственное решение, которым является оптимальный вектор:

$$\bar{\delta}^* = (\delta_1^*, \dots, \delta_J^*). \quad (4)$$

Подстановка этих значений в  $d(\delta)$  позволяет вычислить оптимальное значение  $d^*(\delta)$  согласно теореме двойственности:

$$\max_{\bar{\delta}} d(\bar{\delta}) = \min_{\bar{x}} g(\bar{x}). \quad (5)$$

Переход к прямой задаче осуществляется по правилу инвариантности:

$$\delta_j^* = C_j \prod_{i=1}^I x_i^{\alpha_{ij}} * \frac{1}{g^*(x^*)} \quad (6)$$

и приводит к переопределенной системе уравнений линейных относительно  $\ln(x^*)$ , что позволяет непосредственно определить оптимальный вектор:

$$\bar{x}^* = (x_1^*, \dots, x_I^*). \quad (7)$$

Рассмотрим пример. Затраты на работу химико-технологической системы, оборудованной компрессором, реактором и сепаратором в прямой цепи и компрессором в обратной связи, зависят от давления газа  $x_1$  на входе в систему и кратности циркуляции  $x_2$  в виде позинома [3,4]:

$$g(\bar{x}) = 1000x_1 + 4 \cdot 10^9 x_1^{-1} x_2^{-1} + 2,5 \cdot 10^5 x_2. \quad (8)$$

Двойственная задача имеет вид:

$$\max_{\bar{\delta}} d(\bar{\delta}) = \max_{\bar{\delta}} \left[ \left( \frac{1000}{\delta_1} \right)^{\delta_1} \left( \frac{4 \cdot 10^9}{\delta_2} \right)^{\delta_2} \left( \frac{2,5 \cdot 10^5}{\delta_3} \right)^{\delta_3} \right] \quad (9)$$

при ограничениях

$$\begin{cases} \delta_1 - \delta_2 = 0 \\ -\delta_2 + \delta_3 = 0 \\ \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 = 1 \end{cases} \quad (10)$$

откуда

$$\bar{\delta}^* = (\delta_1^*, \delta_2^*, \delta_3^*), \quad (11)$$

$$\bar{\delta}^* = \left( \frac{1}{3}; \frac{1}{3}; \frac{1}{3} \right). \quad (12)$$

В данном случае решение системы линейных уравнений однозначно, и, подставляя найденное решение в двойственную функцию, получаем:

$$d^*(\bar{\delta}^*) = 3 \cdot 10^6. \quad (13)$$

Переход к прямой задаче по условию инвариантности приводит к переопределенной системе нелинейных уравнений, которая после логарифмирования становится системой линейных алгебраических уравнений. Решение такой системы дает оптимальный вектор:

$$\bar{z}^* = (z_1^*, z_2^*) \quad (14)$$

и оптимальный вектор решения

$$\bar{x}^* = (x_1^*, x_2^*), \quad (15)$$

$$\bar{x}^* = (1000; 4). \quad (16)$$

Выполним проверку на правильность найденных значений, подставив найденные параметры в прямую задачу, и посчитав критерий:

$$g^*(\bar{x}^*) = 3 \cdot 10^6. \quad (17)$$

Если  $J - (I + 1) > 0$ , то решение задачи (1) значительно усложняется, при этом утрачиваются некоторые преимущества метода [1,5].

Становится невозможно определить, решается ли задача за несколько вычислений, а также определить оптимум критерия, без вычисления оптимальных переменных.

Из изложенного выше следует актуальность редукции задачи произвольной степени трудности к задаче нулевой степени трудности, анализ методов которой представляет цель настоящей работы. Ниже рассмотрены методы редукции, ориентированные на задачи геометрического программирования при отсутствии ограничений. Некоторые из описанных ниже методов ориентированы на задачи небольшой (например, первой) степени трудности.

Рассмотрим сначала методы первой группы. К ним можно отнести:

- последовательную элиминацию термов позинома;
- объединение термов позинома [2];
- метод частичной инвариантности [2];
- метод сжатия позиномов (при наличии ограничений в виде позиномиальных неравенств) [6].

Первый из перечисленных методов состоит в последовательном исключении каждого терма из искомого позинома (при единичной степени трудности) и решении полученной задачи нулевой степени трудности. За приближенное решение можно принять наименьший из рассчитанных минимумов.

Метод объединения термов заключается в определении термов, для которых объединение возможно с последующим решением полученной задачи нулевой степени трудности [2]. Объединение возможно, когда степени членов не сильно отличны друг от друга. После объединения термов применяется условие инвариантности.

Нельзя объединять термы с противоположными показателями степеней, так как это приводит к монотонному приближению немонотонной функции. То есть следует избегать объединений, которые приводят к неограниченной функции нижней границы.

Метод частичной инвариантности аналогичен методу объединения термов, которое выполняется после применения условия инвариантности. На практике встречаются случаи, когда данный метод не применим.

Один из таких случаев – отсутствие начального решения, необходимого для определения весов. Другой – недопустимость использования некоторых ограничений.

Сжатие применяется к позиномам ограничений, в результате получается задача нулевой степени трудности.

Задачи с высокой степенью трудности возможно редуцировать к задачам нулевой степени трудности, если исходные задачи имеют специальную структуру [7].

Также существует несколько декомпозиционных подходов к редукции задач геометрического программирования. Один из них – когда система состоит из нескольких подсистем. Переменные делятся на локальные и связывающие.

Общая задача разбивается на несколько меньших задач оптимизации для каждой подсистемы. Решение общей системы достигается при решении локальных задач. Связь между оптимальными значениями переменных исходной задачи и значениями для подзадач находится после решения координирующей задачи.

При редукции декомпозиционным методом считается, что каждая локальная задача имеет нулевую степень трудности. Так как каждая локальная задача имеет нулевую степень трудности и сильно совместна, то двойственная задача имеет единственное решение [8].

Для некоторых случаев в геометрическом программировании есть возможность найти явную связь целевых функций подзадач от параметров, и координирующая задача сводится к определенному виду экстремальной задачи [7].

*Балашкина Юлия Алексеевна, студентка 1 курса магистратуры факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Макаров Владимир Валентинович, д.т.н., профессор кафедры Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Даффин Р., Питерсон Э., Зенер К. Геометрическое программирование. – М.: Мир, 1972. – 311 с.
2. Уайлд Д. Оптимальное проектирование. – М.: Мир, 1981. – 272 с.
3. Евдокимов А.Г. Минимизация функций и ее приложения к задачам автоматизированного управления инженерными сетями. – Харьков: Вища шк. изд-во при Харьковском ин-те, 1985. – 288 с.
4. Beightler C.S., Wiede D.S. Foundation of optimization. – Prentice Hall, 1967. – 469 p.
5. Макаров В.В., Ибрагимов Л.Г., Гордеев Л.С., Кафаров В.В. Геометрическое программирование в задачах проектирования процессов химической технологии. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1980. – 48 с.
6. Avriel M., Dembo R., Passy V. Solution of generalized geometric programs // International journal for numerical methods in engineering. 1975. V. 12. P. 149.
7. Цурков В.И. Декомпозиция в задачах большой размерности. – М.: Наука, 1981. – 352 с.
8. Зайченко Ю.П. Исследование операций: нечеткая оптимизация. – К.: Вища шк., 1991. – 191 с.

*Balashkina Ylia Alekseevna\*, Makarov Vladimir Valentinovich*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\*e-mail: balashkina.jullia@gmail.com

#### GENERAL POSINOMIAL PROBLEM REDUCTION TO ZERO DIFFICULTY PROBLEM

##### Abstract

Methods of general posinomial problem reduction to zero difficulty problem have been investigated. The methods have been applied for design and operational characteristics. The reduction approach has been applied to problems without conditions.

**Key words:** optimization; geometric programming; difficulty; posinom; duality; Couchi inequality.

УДК 004.62, 004.623, 930.25

А. М. Васецкий\*, А. А. Лисовский, Е. Б. Филиппова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: amvas@muctr.ru

## РАСШИРЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛА ПОИСКОВОГО МЕХАНИЗМА САЙТА ПРОГРАММНЫМИ СРЕДСТВАМИ

Рассматриваются вопросы расширения возможностей стандартных поисковых скриптов для индексирования содержания сайтов, а также использование скрытых полей и других путей по расширению поиска с использованием синтаксиса POST-запросов. Для этого может использоваться программное обеспечение на основе .NET фреймворка без использования стандартных браузеров.

**Ключевые слова:** Elastic Search; поиск; скрипт; сайт; индексирование; электронный архив.

В глобальной сети Интернет существует ряд сайтов, содержащих большие объёмы информации. В частности, к таковым относятся электронные архивы. Но при этом, поиск по ним имеет определённые недостатки. Стремление некоторых разработчиков переложить все функции непосредственно на поисковую систему при сокрытии информации о полной структуре записей и их каталоге, а также детали производимых обновлений создают немалые сложности исследователям, работающим с большим количеством просматриваемых записей.

Поисковые механизмы, такие как, например, Elastic Search [1] способны предоставлять гораздо больше информации, чем разрешается разработчиками через общедоступный интерфейс. Поскольку запрос к базе данных сайта отправляется, как правило, с помощью POST либо GET-методов, то существует возможность формировать их непосредственно на компьютере пользователя, а не браузером. Это позволяет более гибко конфигурировать запросы, обходить ограничения, которые накладывают разработчики сайтов, а также использовать поля, не доступные через интерфейс веб-страницы. Следует отдельно отметить и возможность программно формировать автоматические последовательности запросов. Их легко использовать для каталогизации материалов сайтов.

Интерфейс поискового механизма, как правило, включает в себя краткую и расширенную формы. По умолчанию мы будем рассматривать его наиболее полную версию. Обычно при формировании запроса присутствуют несколько полей записей. Структурно, они могут быть разбиты на текстовые, числовые, смешанные, логические, списки, и поля дат. Наличие и количество каждого типа полей регулируется создателями сайта в зависимости от решаемых задач.

После заполнения пользователем требуемых полей браузер собирает введённую информацию в т.н. JSON-структуру (JSON (JavaScript Object Notation) – формат обмена данными, основанный на языке JavaScript, Standard ECMA-262 – 3rd Edition.) и

с помощью метода POST, либо GET отправляет запрос на сервер. Метод GET имеет более ограниченный функционал и в данной статье не рассматривается. Далее, сервер возвращает обратно ответ в виде другой JSON-структуры. Информацию о запросах можно получить, например, перехватив запрос с помощью известных инструментов разработчика, имеющихся в наличии для ряда браузеров. В частности, использовались Dragonfly (браузер Opera), Postman (Google Chrome) и Firebug (Mozilla Firefox).

В качестве примера для каталогизации был выбран сайт электронного архива «Память народа» [2], но данный подход при некоторой модификации применим и к аналогичным поисковым механизмам других сайтов, например [3-4] и других.

Поля запроса для сайта [2] состоят из текстовых полей и полей дат, а также логического поля *document\_type*, преобразуемого к текстовому виду. В зависимости от раздела поисковые поля имели различный вид. Например, общий вид структуры запроса к разделу «Документы частей» выглядит следующим образом (приводится с сокращениями):

```
{
  "query": {
    "filtered": {
      "query": {
        "bool": {
          "must": {
            "bool": {
              "must_not": [],
              "should": {
                "match_phrase": {
                  "document_type": "Боевые донесения, оперсводки"
                },
                ...,
                "match_phrase": {
                  "document_type": "Прочие документы"
                }
              },
              "minimum_should_match": 1
            }
          },
          "must": {
            "match_phrase": {
              "document_name": "100 cd"
            }
          },
          "minimum_should_match": 1
        }
      },
      "filter": {
        "and": {
          "filters": [
            {
              "id": "id",
              "document_type": "document_number",
              "document_date_b": "document_date_f",
              "document_name": "archive",
              "fond": "opis",
              "delo": "date_from",
              "date_to": "authors",
              "geo_names": "operation_name",
              "secr": "image_path",
              "delo_id": "deal_type",
              "operation_name": "size": 10,
              "from": 0,
              "sort": {
                "document_date_b": "asc"
              }
            }
          ]
        }
      }
    }
  }
}
```

Здесь пользователь может заполнять с помощью интерфейса только поля *document\_name*, *document\_type*, *document\_date\_b*, *document\_date\_f*, *authors*, *operation\_name* в то время как поля *fond*, *opis*, *delo*, отвечающие за наиболее важные при цитировании архивных материалов поля «фонд»,

«опись» и «дело» на момент написания статьи пользователям не предоставлялись по неизвестным причинам.

Поле *size* отвечает за количество выдаваемых документов и по умолчанию равно 10.

Ответ на запрос выглядит следующим образом (Приводится только первая запись из десяти):

```
{ "took": 11, "timed_out": false, "_shards": { "total": 5, "successful": 5, "failed": 0 }, "hits": { "total": 7222, "max_score": null, "hits": [ { "_index": "pamyat_2016_04_04", "_type": "document", "id": "136499584", "_score": null, "fields": { "archive": ["ЦАМО"], "delo": ["2"], "fond": ["1043"], "document_name": ["Расчет выделяемых машин из 2 амб 100 сд на 22.6.41 г."], "document_date_b": ["1941-06-22"], "secre": ["ns"], "image_path": ["Передача_070_КП097Р_1С4_дела/1043-0000001-0002/00000022.jpg"], "delo_id": [0], "id": [136499584], "document_date_f": ["1941-06-22"], "document_type": ["Планы"], "opis": ["1"], "authors": ["100 сд, капитан Загоруйчук"] }, "sort": [-900288000000] }, ... ] } }
```

Из этого многообразия полей исследователи интересуют только некоторые. В частности: *total* – общее количество найденных записей, *id* – индивидуальный номер записи; *fond*, *opis*, *delo* – фонд, опись, дело; *document\_name* – название документа; *document\_date\_b* – начальная дата документа; *authors* – авторы документа. Остальные

поля являются либо не столь значимыми, либо техническими.

С целью каталогизации сайтов, использующих сходный механизм поиска, было разработано программное обеспечение на языке программирования С++ с использованием фреймворка .NET, в котором было реализован следующий функционал:

- формирование POST-запроса,
- кодирование POST-запроса в UTF8 формате,
- отсылка запроса,
- получение ответа и сохранение его в файл,
- обработка (расшифровка) ответа,
- сбор записей в таблицы каталога.

Для обеспечения индексации сайта POST-запросы подавались по датам, от 01.01.1941 до 31.12.1945.

Чтобы получить все возможные варианты, количество выдаваемых ответов корректировалось в сторону увеличения.

В результате были получены 1826 текстовых файлов с JSON-структурами ответов на запросы.

Вторым этапом являлось выделение нужных значений. Поскольку формат записи представляет собой пару «ключ : значение», (например "document\_type": ["Планы"]) то разделение подобных конструкций не представляло никаких технических сложностей. Также не потребовалось подключения никаких специализированных компонентов для расшифровки JSON-структур.

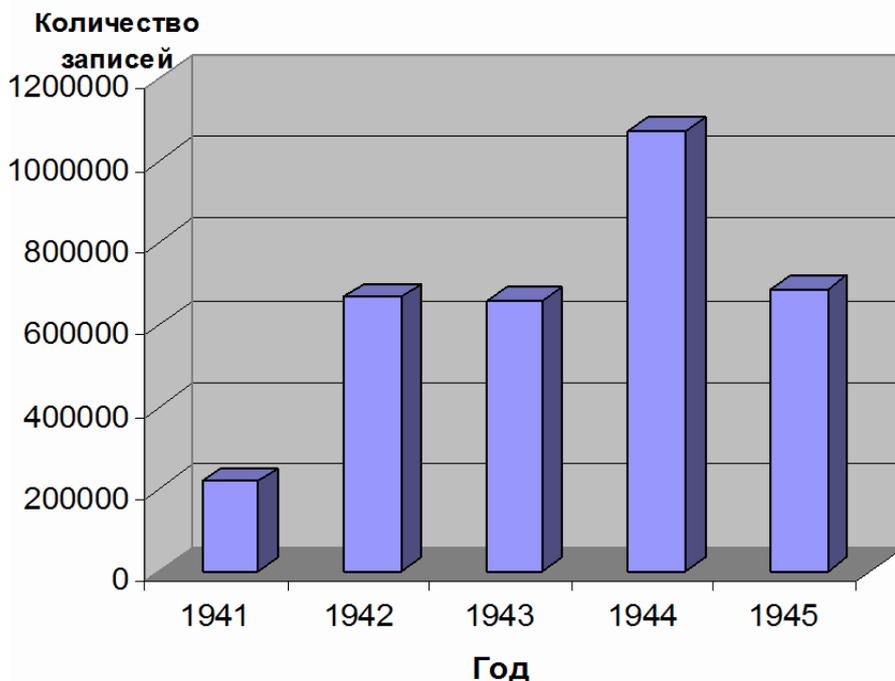


Рис. 1. Распределение записей по годам

Вся процедура расшифровки выполнялась специальной небольшой программой-парсером, которая в автоматическом режиме собирала полученные записи в бинарные книги MS Excel по годам. В итоге были каталогизировано больше трёх миллионов записей (рис. 1), и вся процедура заняла по времени всего лишь несколько дней.

Стоит отметить, что объём каждого из бинарных файлов Excel не превышал 50 Мб, что позволяет обычным исследователям достаточно свободно оперировать ими, не прибегая к помощи специализированных баз данных.

Использованный нами метод сканирования по датам не лишён недостатков, поскольку не охватывает документы вне этого временного диапазона, а также документы, не имеющие даты. Однако, для отработки концепции программного обеспечения, такой путь вполне подходил и позволил исключительно быстро индексировать абсолютное большинство всех документов раздела «Документы частей».

Задач каталогизировать материалы остальных разделов не ставилось, хотя в целом код программы изменяется незначительно при перенастройке на

другие разделы сайта. Это подтверждается ещё и тем фактом, что при изменении формата запросов, произведённом в мае 2016 года на сайте в связи с модификацией интерфейса поискового механизма, потребовались вносить минимальные изменения в код программы.

При незначительной модификации данного программного кода поиск может производиться не только по полям дат, но и по другим полям, включая скрытые (в первую очередь по фонду, описи и делу – *fond, opis, delo*).

Кроме того, разработанное программное обеспечение может использоваться для поиска обновлений в разделах сайта, поскольку авторы до сих пор не выкладывали никаких данных о деталях производимых обновлений записей.

Каталогизация записей данного сайта производилось исключительно в научно-исследовательских целях и не предназначалось для коммерческого использования.

При необходимости примененный подход можно использовать и для каталогизации сайтов с другими поисковыми механизмами на базе метода GET и пр.

*Васецкий Алексей Михайлович, старший преподаватель кафедры Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Лисовский Артём Александрович, студент 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Филиппова Елена Борисовна, к.т.н., доцент кафедры Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Сайт Elastic [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.elastic.co/> (дата обращения 21.05.2016).
2. Архивный сайт «Память народа» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://pamyat-naroda.ru> (дата обращения 21.05.2016).
3. Обобщённый электронный банк данных «Мемориал» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.obd-memorial.ru> (дата обращения 21.05.2016).
4. Архивный сайт «Подвиг народа» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.podvignaroda.mil.ru> (дата обращения 21.05.2016).

*Vasetskiy Alexei Mikhailovich\*, Lisovski Artem Aleksandrovich, Filippova Elena Borisovna*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: amvas@muctr.ru

## GETTING ADVANCED FUNCTIONALITY OF SITE SEARCH ENGINE BY SOFTWARE MEANS

### Abstract

Improving of functionality of standard Elastic Search scripts are considered for the aim of indexation of site content. Using of hidden search fields and other ways were studied for the sample of electronic archive site. Special software was designed for making requests and processing responses for them. Verifying of this approach was performed for electronic archive site.

**Key words:** Elastic Search; script; site; indexation; catalogue; archive.

УДК 735.29.(32)

А. С. Васильев\*, С. Л. Захаров

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: alex-vasilyev@ro.ru

## ПОСТРОЕНИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЛУЧАЙНОЙ ВЕЛИЧИНЫ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для упрощения проведения лабораторной работы по построению функции распределения случайной величины была написана программа на объектно-ориентированном языке программирования C#. Данная программа реализует возможность выполнения расчётов по лабораторной работе по построению функции распределения случайной величины по результатам эксперимента за пределами лаборатории и без специального оборудования.

**Ключевые слова:** функция Гаусса; распределение случайной величины; игра в кости.

В данной работе для построения гистограммы (и последующего вида распределения Гаусса) выбрана «игра в кости». Студент, выполняющий работу, последовательно бросает заданное число раз определённый набор игральных кубиков (в нашем случае 10), на каждой из шести сторон которых нанесены точки в количестве от одной до шести штук. Подсчитывая суммы очков на всех кубиках при каждом бросании, получаем значение случайной величины. Имея ряд результатов бросаний (выборку), на его основе можно построить функцию распределения случайной величины.

Однако была реализована программа, позволяющая выполнять работу без наличия костей.

Для построения распределения Гаусса используется формула [1]:

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2D}}, \quad (1)$$

где  $x$  – сумма точек на 10 костях за одно бросание,

$$D = \overline{x^2} - \bar{x}^2, \quad (2)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (3)$$

$$\overline{x^2} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2, \quad (4)$$

$n$  – общее количество бросаний.

Интерфейс разработанной программы показан на рис. 1.

При нажатии на кнопку «Бросить кости» программа генерирует 10 псевдослучайных чисел, располагающихся в диапазоне от 1 до 6, и размещает их в ячейки, начиная с «Кость 1» и заканчивая «Кость 10». Далее, по формулам (2–4) рассчитываются данные для остальных ячеек (рис. 2). Интерфейс программы прост и интуитивно понятен.

Далее, по значениям из столбца « $f(X_i)$ » строится график, соответствующий функции распределения Гаусса (рис. 3). Для получения более «гладкой» кривой на графике требуется большее число итераций.

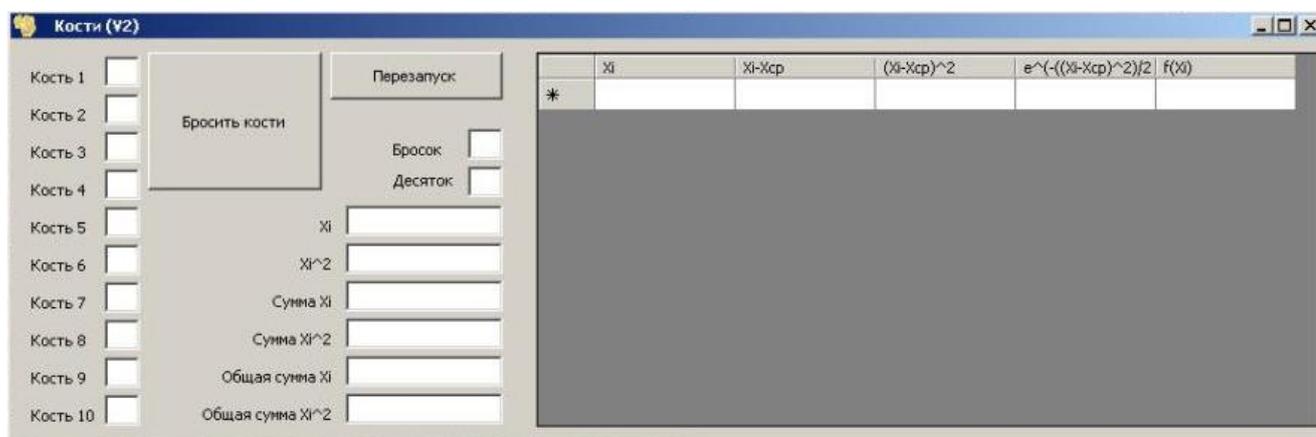


Рис. 1. Интерфейс разработанной программы

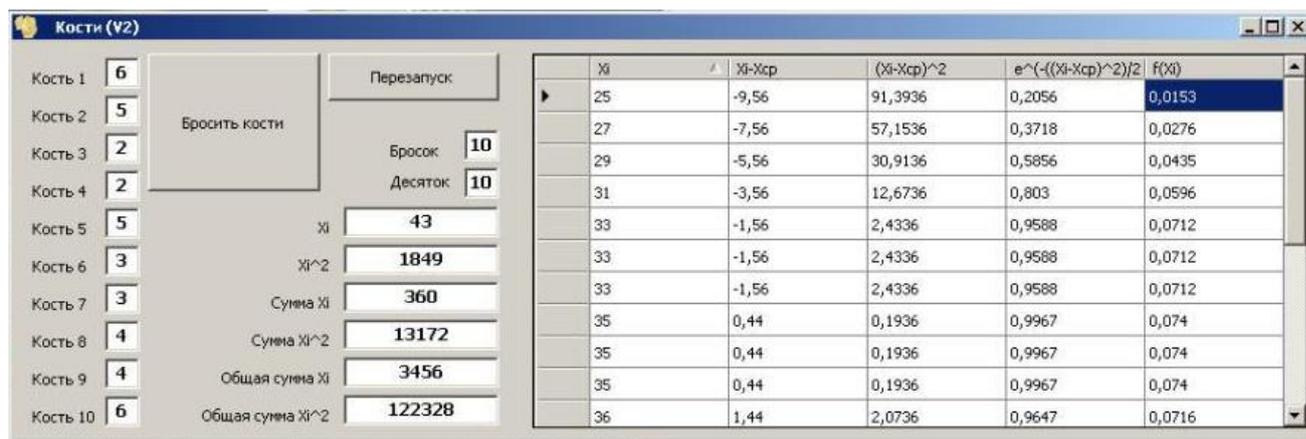


Рис. 2. Пример выполненной программы

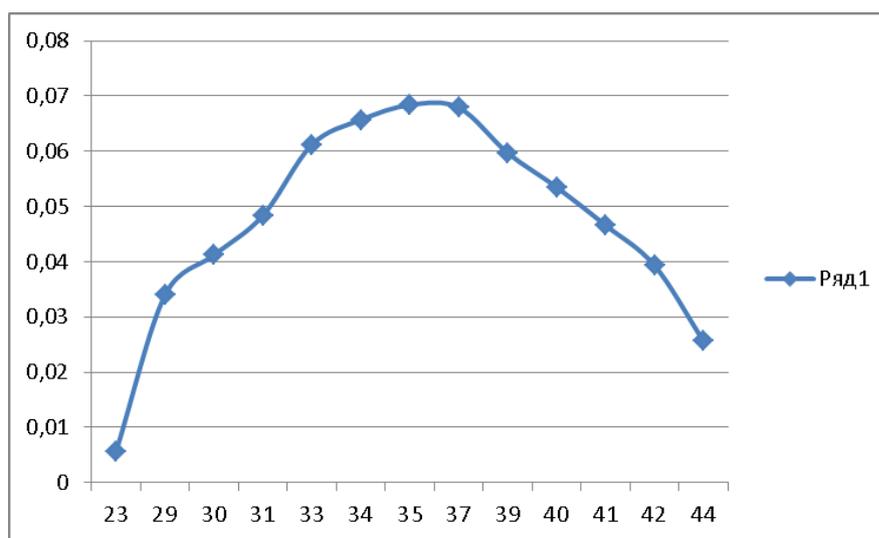


Рис. 3. График, иллюстрирующий результат работы программы

*Васильев Александр Сергеевич, студент 1 курса бакалавриата факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Захаров Станислав Леонидович, д.т.н., профессор кафедры Стандартизации и инженерно-компьютерной графики РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Карабутов А.И. Методические указания по обработке измерений в физическом практикуме. М.: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1983. 48 с.

*Vasilyev Aleksandr Sergeevich\*, Zakharov Stanislav Leonidovich*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: alex-vasilyev@ro.ru

## BUILDING FUNCTION DISTRIBUTION OF RANDOM VARIABLES ON EXPERIMENT RESULTS

### Abstract

For simplification of the laboratory work on the construction of the distribution function of the random variable program in an object-oriented C # programming language it was written. This program implements the ability to perform calculations on laboratory work on the construction of the random variable distribution functions based on the results of the experiment outside the laboratory and without special equipment.

**Key words:** Gaussian function; the distribution of the random variable; dice.

УДК 519.21

Д. Д. Белоус\*, А. Ю. Тыртышников, М. Г. Гордиенко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: snapr2009@rambler.ru

## КЛЕТОЧНО-АВТОМАТНЫЙ ПОДХОД ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР ПО РАЗМЕРАМ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА

Углеродные пористые материалы могут быть получены путем пиролиза органических матриц (материалов-предшественников). В процессе пиролиза значительно меняются текстурные характеристики исходных органических материалов, такие как удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам. В данной работе для прогнозирования изменения распределения пор по размерам в процессе пиролиза предлагается использовать клеточно-автоматный подход. Для визуализации материала-предшественника использовался упрощенный подход, в котором поры рассматривались как прямые цилиндрические каналы разного диаметра. Для имитации процесса пиролиза использовался вероятностный принцип. Параметры модели определялись исходя из экспериментальных данных.

**Ключевые слова:** клеточный автомат; распределение пор по размерам; пиролиз; органическая матрица; углеродные материалы.

Углеродные наноструктурированные материалы перспективны и могут быть получены пиролизом органических гелей. В научной литературе в качестве основы для получения углеродных материалов часто упоминаются резорцин-формальдегидные крио- и аэрогели (РФ) [1-3]. Однако в процессе пиролиза структура материала-предшественника может значительно меняться, что приводит к значительной разнице в текстурных характеристиках получаемой углеродной матрицы и исходной органической матрицы. Для прогнозирования изменения структуры в процессе пиролиза в данной работе было предложено использовать клеточно-автоматный подход.

Существенным преимуществом клеточно-автоматного подхода над моделями, содержащими дифференциальные уравнения, является его относительная простота. Благодаря простоте

реализации, развивать клеточно-автоматную модель, вводя в неё новые параметры, также намного проще, чем в случае дифференциальных уравнений. Целью данной работы является построение клеточно-автоматной модели, описывающей процесс распределения пор по размерам в процессе пиролиза и анализ численных результатов, полученных с её использованием [4].

В рамках данной работы были разработаны следующие программные модули:

- модуль формирования виртуальной двухмерной структуры материала-предшественника;
- модуль имитации процесса пиролиза на основе вероятностного подхода;
- модуль расчета распределения пор по размерам в углеродной матрице.

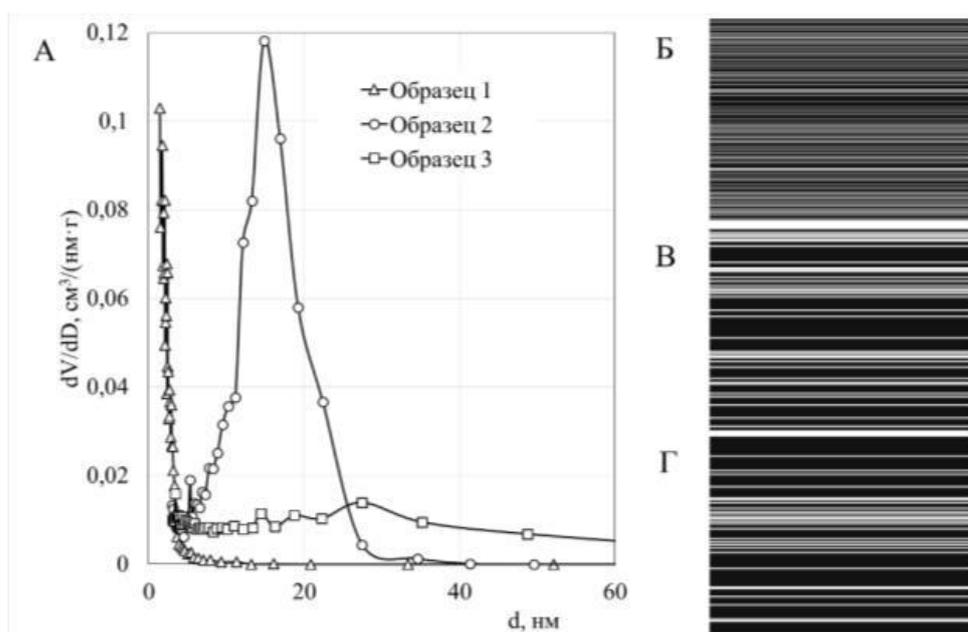


Рис. 1. Распределение пор по размерам (А) для трех образцов резорцинол-формальдегидных криогелей и соответствующие образцам сгенерированные виртуальные структуры (Б-Г)

На первом этапе была получена упрощенная структура исходного материала-предшественника, которая представляет собой поле клеточного автомата, заполненное прямыми цилиндрическими порами без ответвлений. Элементам поля клеточного автомата ставятся в соответствие следующие состояния: «1» – элемент относится к твердой матрице (вещество), «0» – элемент относится к поре (отсутствие вещества). Заполнение поля проводят в соответствии с заданным распределением пор по размерам, полученным методом азотной порометрии для физического образца.

На рис. 1 приведены примеры распределения пор по размерам (а) для трех образцов РФ-криогелей, полученных по методике, описанной в работе [5], и соответствующие им виртуальные структуры (б-г).

При имитации процесса пиролиза, происходит изменение текущего состояния элементов клеточного автомата (переход из состояния «1» к состоянию «0») с вероятностью  $P = N P_a$ , где  $N$  – число соседей с состоянием «0», а  $P_a$  – пороговое значение, устанавливаемое на основе экспериментальных данных. Рассматриваются только 4 ближайших соседа, без учета диагональных элементов (окрестность Фона Неймана I порядка). Таким образом, вероятность перехода для элемента, имеющего 3 или 4 соседей с состоянием «0» (отсутствие вещества), будет выше, чем для элемента, имеющего только 1 или 2 «открытых» соседей, что соответствует удалению вещества в первую очередь с поверхности пор.

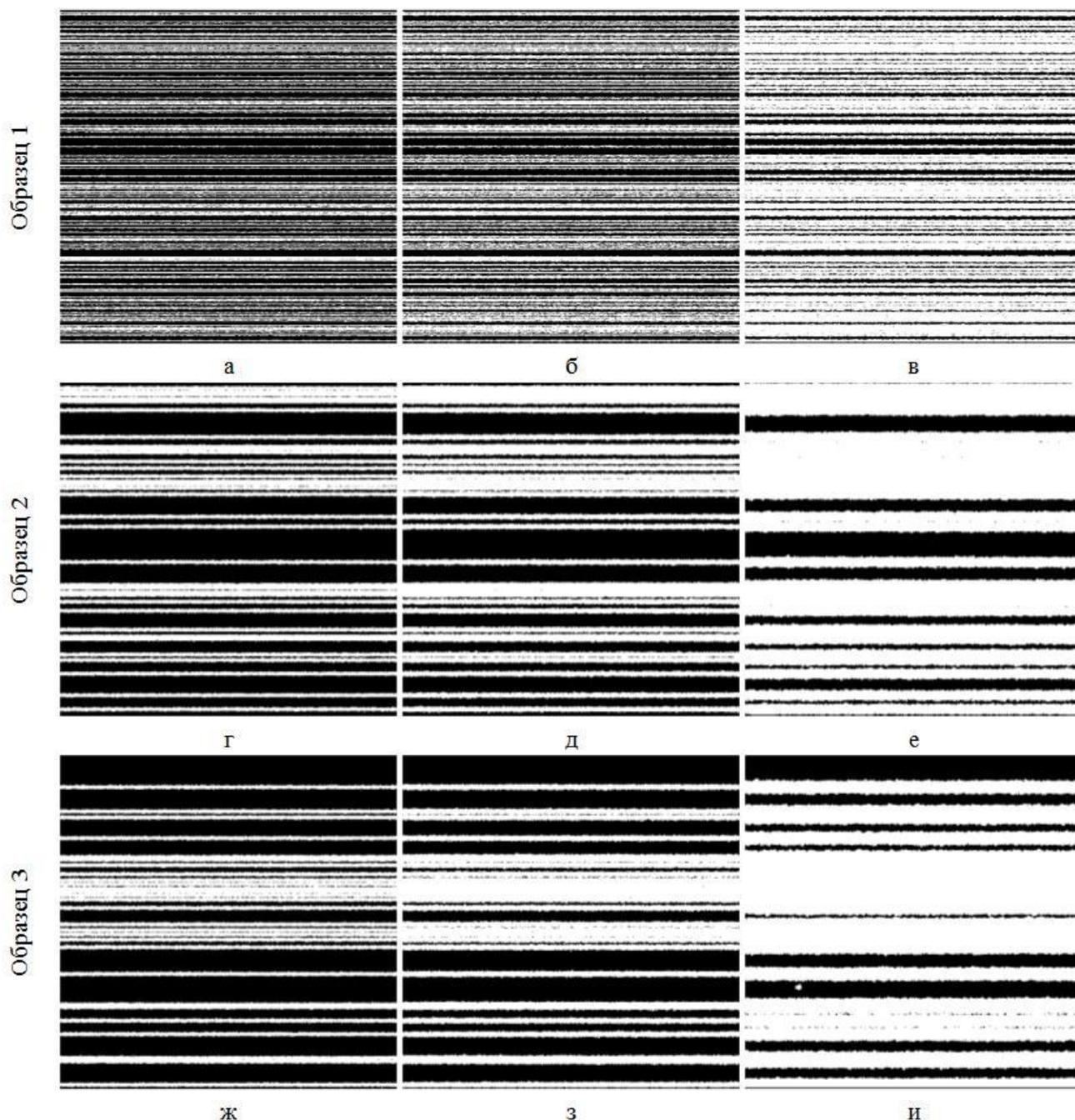


Рис. 2. Визуализация изменения структуры пористого тела:  
а, г, ж – при достижении 50 % пористости;  
б, д, з – при достижении 60 % пористости;  
в, е, и – при достижении 70 % пористости

Стохастическая составляющая вводится путем генерации псевдослучайного числа  $P_c$  из диапазона значений от 0 до 1, которое сравнивается с рассчитанной вероятностью перехода элемента клеточного автомата из состояния «1» в состояние «0». Если  $P_c < P$ , то происходит изменение состояния элемента клеточного автомата. Расчет ведется до достижения заданной пользователем пористости.

На рис. 2 представлены результаты расчета для образцов 1-3 и следующих заданных значений пористости: 50 % (а), 60 % (б) и 70 % (в).

По рассчитанному конечному полю клеточного автомата проводится расчет нового распределения пор по размерам путем последовательного прохода по столбцам клеточного автомата, считывания диаметра пор в виде количества последовательно стоящих элементов, имеющих состояние «0», и умноженного на физический размер, соответствующий одному элементу клеточного автомата. Полученный вектор обрабатывается и строится новое распределение пор по размерам.

Приведенная клеточно-автоматная модель может быть в дальнейшем легко модифицирована:

– путем задания для разных элементов поля клеточного автомата с начальным состоянием «1» разные пороговые значения  $P_i$ , что позволит учесть разные скорости реакций для различных элементов органической матрицы (различия в скорости реакций видны на данных термогравиметрического анализа, совмещенного со сканирующей калометрией);

– путем ввода в поле клеточного автомата неактивных элементов с состоянием «1» для которых пороговое значение  $P_a = 0$  для имитации процесса пиролиза кремний-органических композитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, уникальный идентификационный номер проекта RFMEFI58316X0014.

*Белоус Дмитрий Давидович, студент 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Тыртышников Андрей Юрьевич, студент 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Гордиенко Мария Геннадьевна, к.т.н., доцент кафедры Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

### Литература

1. Gasa K.Z., Sefcik J. Mechanism and kinetics of nanostructure evolution during early stages of resorcinol-formaldehyde polymerization // Journal of Colloid and Interface Science. – 2013. – V. 406. P. – P. 51-59.
2. Kong Y., Zhong Y., Shen X., Gu L., Cui S., Yang M. Synthesis of monolithic mesoporous silicon carbide from resorcinol-formaldehyde/silica composites // Materials Letters. – 2013. – V. 99. – P. 108-110.
3. Chen K., Bao Z., Du A., Zhu X., Wu G., Shen J., Zhou B. Synthesis of resorcinol-formaldehyde/silica composite aerogels and their low-temperature conversion to mesoporous silicon carbide // Microporous and Mesoporous Materials. – 2012. – V. 149. – P. 16-24.
4. Морозенко А.С. Клеточно-автоматная модель релаксации тромбоцитов в сдвиговом потоке // Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук: труды 50-й научной конференции МФТИ (Москва, 2007). – Москва, 2015. – С. 15-18.
5. Белан Е.В., Белоус Д.Д., Комиссарова Т.С., Конькова Т.В., Гордиенко М.Г. Нанопористые углеродные материалы для очистки сточных вод от органических красителей // Химическая технология функциональных наноматериалов: труды всероссийской молодежной конференции с международным участием (Москва, 26-27 ноября 2015) – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – С. 36-37.

*Belous Dmitriy Davidovich\*, Tyrtysnikov Andrey Yurevich, Gordienko Maria Gennadevna*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: snapr2009@rambler.ru

## CELLULAR-AUTOMATON APPROACH TO PREDICT THE CHANGES OF THE PORE SIZE DISTRIBUTION DURING THE PYROLYSIS PROCESS

### Abstract

Porous carbon materials are produced by pyrolysis of organic matrices (precursor materials). During pyrolysis the textural characteristics of organic raw materials such as the specific surface area and pore size distribution vary considerably. In this paper the cellular-automata approach was proposed to predict the changes of pore size distribution during a pyrolysis process. A simplified approach was used for visualization of the precursor material: the pores are seen as straight cylindrical channels of different diameters. The probabilistic simulation principle was used for the pyrolysis process. The model parameters were determined on the basis of experimental data.

**Key words:** cellular automata; pore size distribution; pyrolysis; organic matrix; carbon materials.

УДК 66.09

В. В. Пальчикова\*, М. Г. Гордиенко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

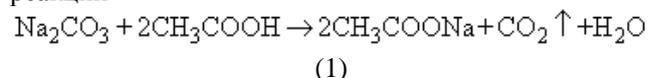
\* e-mail: vverapalchik@gmail.com

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ И РОСТА ПУЗЫРЬКА В ЖЕЛАТИНОВОЙ МАТРИЦЕ**

Получение желатиновых микрочастиц с пористой внутренней структурой возможно путем добавления порообразующего агента (например, соды) в не отвердевшую желатиновую каплю. Образование пор происходит в результате необратимой химической реакции  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с уксусной кислотой. Для описания данного процесса построена система уравнений и рассчитаны профили концентраций реагентов во времени и по радиусу частицы, а так же распределение размеров пузырьков газа в разные моменты времени.

**Ключевые слова:** порообразователь; математическое моделирование; профили концентраций; распределение размеров пузырьков газа.

Использование в качестве порообразователя растворимых солей слабых кислот, например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , описано в ряде работ [1-2]. Коллективом авторов был также опробован метод эмульсионного получения пористых желатиновых, альгинатных и желатин-хитозановых микрочастиц [3]. При введении уксусной кислоты в эмульсию или суспензию, дисперсная фаза в которых представлена полимером и содержит растворенный порообразователь, в результате необратимой реакции



в отвердевающей полимерной матрице образуются пузырьки углекислого газа, которые и формируют пористую структуру.

Поскольку концентрация порообразователя, вид полимера и его концентрация в растворе сильно влияют на размер образуемых пор, то для определения оптимальных параметров получения пористых микрочастиц с требуемым размером пор можно использовать методы математического моделирования.

Рассмотрим единичную сферическую полимерную каплю (20 % раствор желатина), содержащую заданное количество  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Примем, что непрерывная фаза содержит в избытке уксусную кислоту, поступающую внутрь полимерной матрицы за счет диффузионного переноса и вступающей внутри матрицы в реакцию с образованием углекислого газа [1-2]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC_{\text{Na}_2\text{CO}_3} C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^2, \quad (2)$$

$$\frac{dC_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{dt} = -kC_{\text{Na}_2\text{CO}_3} C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^2. \quad (3)$$

Концентрацию образующегося углекислого газа можно рассчитать в любой точке матрицы и в любой момент времени через массы прореагировавших веществ. На рис. 1 приведены рассчитанные профили концентраций  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CO}_2$ . При превышении предельной концентрации углекислого

газа в растворе происходит его переход в состояние газа.

Если предположить, что образующийся в результате реакции  $\text{CO}_2$  имеет предельную растворимость в водном растворе полимера при атмосферном давлении, то равновесная концентрация растворенного газа может быть определена из закона Генри:

$$C = K_H P_{D_0}, \quad (4)$$

где  $K_H$  – постоянная Генри,  $P_{D_0}$  – начальное давление газа в формируемом пузырьке.

Необходимо отметить, что в научной литературе выделяют две важнейших стадии протекания процесса: 1) нуклеация или зародышеобразование; 2) рост образовавшихся пузырьков газа. Скорость спонтанного зарождения пузырьков (частота нуклеации) может быть рассчитана через энергию Гиббса:

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_b T}\right), \quad (5)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3(RT \ln S)^3}, \quad (6)$$

где  $\Delta G^*$  – изменение свободной энергии при образовании пузырька радиусом  $r^*$ ;  $S$  – степень абсолютного пресыщения раствора полимера;  $k_b$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура расплава полимера,  $J_0$  – предэкспоненциальный множитель, который может быть рассчитан по уравнению:

$$J_0 = \left(\frac{2n_g^2 v_g D}{d_g}\right) \cdot \sqrt{\frac{\sigma}{k_b T}},$$

где  $n_g$  – число потенциальных центров зарождения пузырька газа в единице объема раствора полимера, которое полагается равным числу молекул растворенного газа;  $v_g$  – объем молекулы газа;  $d_g$  – среднее расстояние между соседними молекулами газа;  $D$  – коэффициент диффузии газа в растворе полимера;  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе раствор полимера – газ [4].

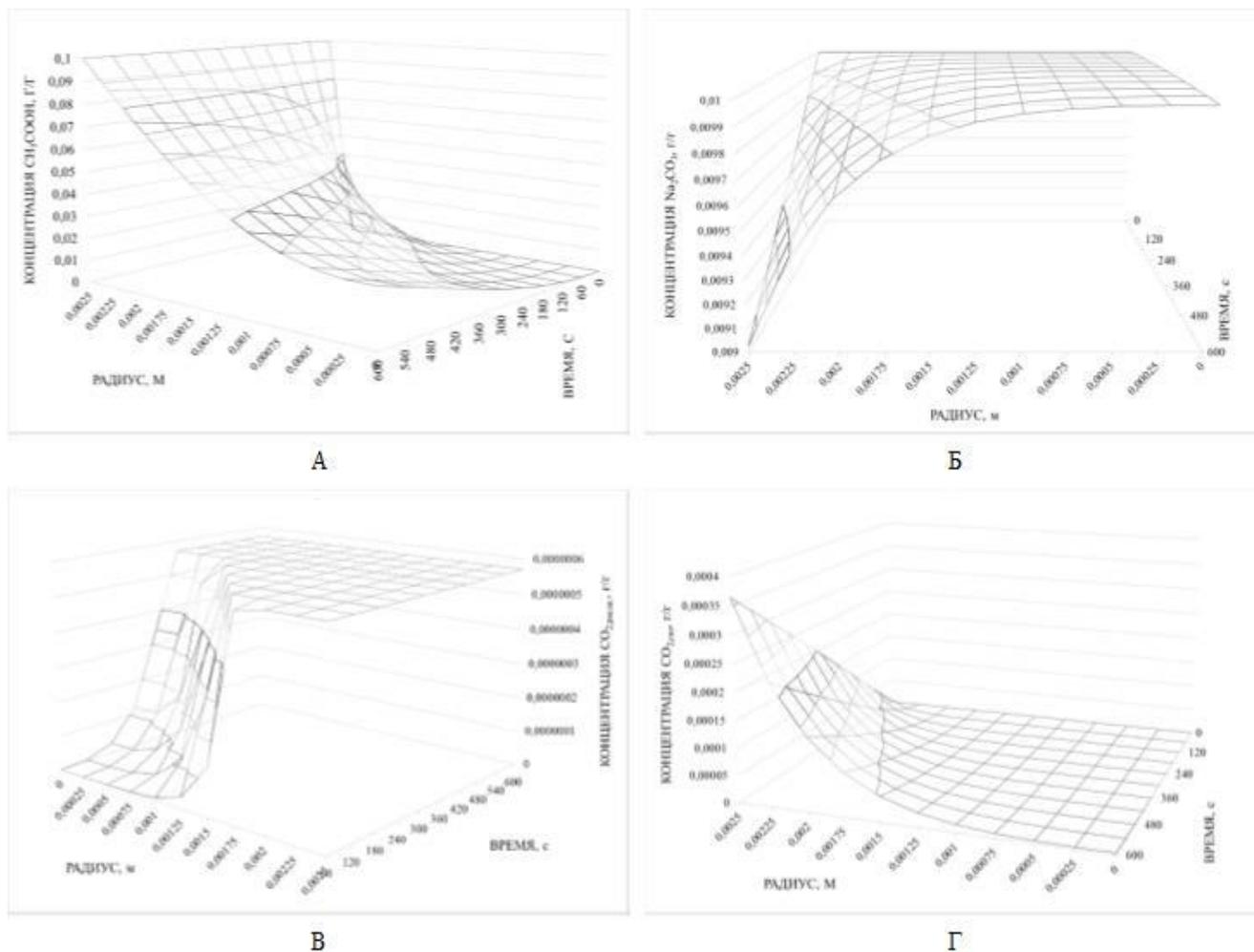


Рис. 1. Рассчитанные профили концентраций:  
 А –  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Б –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , В – растворенный  $\text{CO}_2$ , Г – газообразный  $\text{CO}_2$

В большинстве работ нуклеацию считают мгновенной, а число пузырьков определяют либо из эксперимента, либо на основе достаточно грубых допущений [4-5]. Зависимость числа зарождающихся пузырьков от времени в единице объема расплава может быть рассчитана по уравнению:

$$N_b(t) = \left( \frac{J}{D_{\text{eff}}} \right)^{3/5} \left( \frac{8\pi}{15} \chi^3 \right)^{-2/5} \cdot I \left[ \left( \frac{8\pi}{15} \chi^3 J D_{\text{eff}}^{3/2} \right)^{2/5} t \right], \quad (7)$$

$$I(t) = \int_0^t \exp \left( -\zeta^{5/2} \right) d\zeta. \quad (8)$$

Из соотношения (7) следует, что скорость зарождения пузырьков со временем уменьшается и в конечном итоге приравнивается к нулю. Начальный радиус пузырька и его рост во времени описываются уравнениями:

$$r_{\text{cr}} = \frac{2\sigma_{\text{gl}} V_m}{\Delta\mu}, \quad (9)$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{(P_g - P_l)R}{4\eta} - \frac{\sigma}{2\eta}, \quad (10)$$

где  $r_{\text{cr}}$  – критический радиус пузырька,  $V_m$  – мольный объем,  $\Delta\mu$  – работа, необходимая для образования единицы объема новой фазы,  $P_g$  – давление газа в пузырьке,  $P_l$  – давление окружающей среды,  $t$  – время,  $R$  – газовая постоянная,  $\eta$  – вязкость.

На основании системы уравнений математической модели, начальных и граничных условий были построены диаграммы, отражающие изменение распределения размеров пузырьков во времени для различных концентраций порообразователя, приведенные на рис. 2.

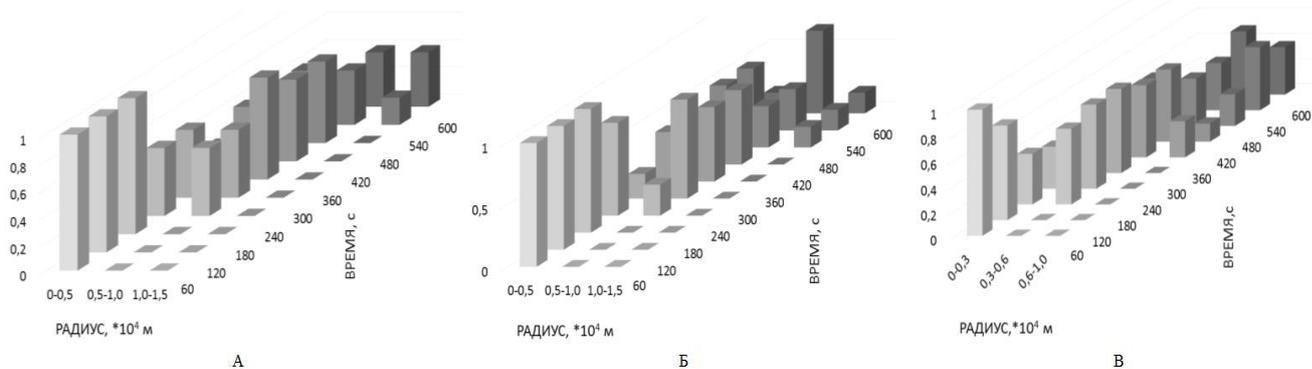


Рис. 2. Диаграммы изменения распределения размеров пузырьков во времени для различных концентраций порообразователя:  
 А –  $C_{\text{сода}} = 0,005$  г/г, Б –  $C_{\text{сода}} = 0,01$  г/г, В –  $C_{\text{сода}} = 0,1$  г/г

Из представленных на рис. 2 диаграмм видно, что средний размер пор возрастает с увеличением начальной концентрации соды в полимерном растворе.

Было рассчитано среднее квадратичное отклонение расчетных данных от

экспериментальных (определялся средний диаметр пор на 600-й секунде), которое составило 9-13 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания.

*Пальчикова Вера Викторовна, студентка 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Гордиенко Мария Геннадьевна, к.т.н., доцент кафедры Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Devi N., Kakati D.K. Smart porous microparticles based on gelatin/sodium alginate polyelectrolyte complex // Journal of Food Engineering. – 2013. – V. 117. – P. 193-204.
2. Zhang Y., Sun L., Jiang J., Zhang X., Ding W., Gan Z. Biodegradation-induced surface change of polymer microspheres and its influence on cell growth // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – V. 95. – P. 1356-1364.
3. Пальчикова В.В., Гордиенко М.Г. Получение пористых микроносителей и моделирование процесса порообразования // От фундаментальных исследований к коммерциализации научных идей: сборник материалов Рос.-Шв. семинара (Москва, 26-27 мая 2016 г). – Москва, 2016. – С. 65-66.
4. Borisova A., Bruyn M.D., Budarin V.L., Shuttleworth P.S., Dodson J.R., Segatto M.L. A sustainable freeze-drying route to porous polysaccharides with tailored hierarchical meso- and macroporosity // Macromol. Rapid Commun. – 2015. – V. 36. P. 774-779.
5. Kim K., Choi J., Ji Y., Park S., Do H., Hwang C., Holzapfel W. Impact of bubble size on growth and CO<sub>2</sub> uptake of *Arthrospira (Spirulina) platensis* KMMCC CY-00 // Bioresource Technology. – 2014. – V. 170. – P. 310-315.

*Palchikova Vera\* Victorovna, Gordienko Maria Gennadevna*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: vverapalchik@gmail.com

#### MODELING OF FORMATION AND GROWTH OF BUBBLES IN THE GELATIN MATRIX

##### Abstract

Preparation of gelatin microparticles with porous internal structure is possible by adding a blowing agent (e.g., soda) inside not hardened gelatin drop. A pore formation occurs the result of an irreversible chemical reaction with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acetic acid. To describe this process, a system of equations constructed and calculated profiles of reactant concentrations across time and the radius of the particle, as well as gas bubble size distribution at different points in time.

**Key words:** pore-forming agent; mathematical modeling; concentration profiles; distribution of gas bubble size.

УДК 004.942:579.695

Э. В. Рахимова, А. С. Абросименкова\*, А. С. Скичко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: anna-abrosimenkova@yandex.ru

## ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА БИОСОРБЦИИ ИОНОВ КАДМИЯ И СВИНЦА

Работа посвящена разработке подходов к математическому моделированию процесса биологической очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов. Проведён анализ экспериментальных данных из литературных источников. Выполнена декомпозиция системы.

**Ключевые слова:** очистка сточных вод; ионы тяжёлых металлов; биосорбция; математическое моделирование; метод декомпозиции.

В настоящее время при решении проблем, связанных с загрязнением среды промышленными водами, особое внимание уделяют биологическим методам очистки. Для этого исследуют новые штаммы бактерий, способных развиваться в загрязнённых средах. Одним из таких микроорганизмов является бактерия *Bacillus sp.* L14 (ЕВ L14), выделенная из листьев чёрного паслёна и проявляющая устойчивость к ионам тяжёлых металлов (ИТМ), в частности кадмия и свинца. Кинетика роста штамма на средах, содержащих ионы этих металлов, а также их сорбция исследованы в работе [1].

Анализ экспериментальных кривых позволяет выделить три стадии процесса.

1-я стадия соответствует достаточно быстрой сорбции ИТМ в период лаг-фазы культуры. Её продолжительность – около 2 часов.

2-я стадия соответствует крайне медленному поглощению ИТМ клетками в период экспоненциальной фазы их роста. Длительность стадии составляет около 6 часов.

3-я стадия – это стадия быстрого поглощения ИТМ и замедления роста биомассы. В работе [1] наличие данной стадии объясняется понижением защиты клеток вследствие сильного токсического эффекта.

Таким образом, изучаемый процесс протекает достаточно сложно, и разработка математической модели, учитывающей все биохимические эффекты, является трудной задачей, которую следует упростить, используя метод декомпозиции.

Выделим в общей задаче моделирования процесса две подзадачи (рис. 1):

- 1) моделирование процесса роста культуры;
- 2) моделирование процесса сорбции ИТМ.

Обе подзадачи не являются обособленными, они непосредственно влияют друг на друга. Так, скорость поглощения ИТМ зависит от количества клеток, а рост биомассы, в свою очередь, ингибируется поглощёнными ионами

металлов. Таким образом, раздельное решение подзадач невозможно. Тем не менее, практическое использование метода декомпозиции будет осуществимо, если разорвать одну из связей между подзадачами. Для этого нами была выбрана связь, учитывающая влияние 1-й подзадачи на 2-ю (рис. 1).

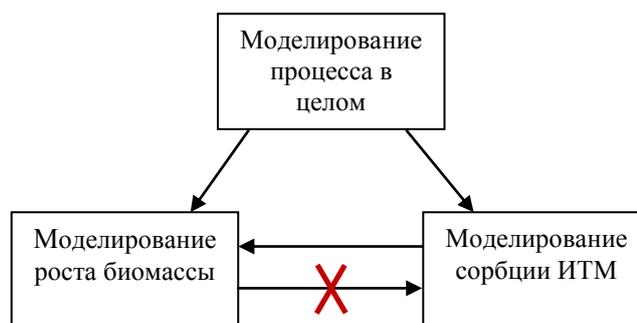


Рис. 1. Разрыв одной из связей между подзадачами

Разрыв данной связи означает, что 2-я подзадача будет независимой, в то время как зависимость роста биомассы от количества поглощённых клетками ИТМ сохранится. То есть, нам необходимо иметь информацию по изменению концентрации ИТМ в среде для каждой расчётной точки вне зависимости от выбора шага по времени. Для этого было решено через экспериментальные точки провести интерполяционную кривую с помощью кубической сплайн-интерполяции в среде MathCad [2]. Наилучший результат по генерации кривой сорбции ИТМ был получен с использованием функции lspline (рис. 2). Таким образом, кривая сорбции ИТМ может быть задана в качестве исходных данных для моделирования кинетики роста микроорганизмов (т.е. для реализации 1-й подзадачи).

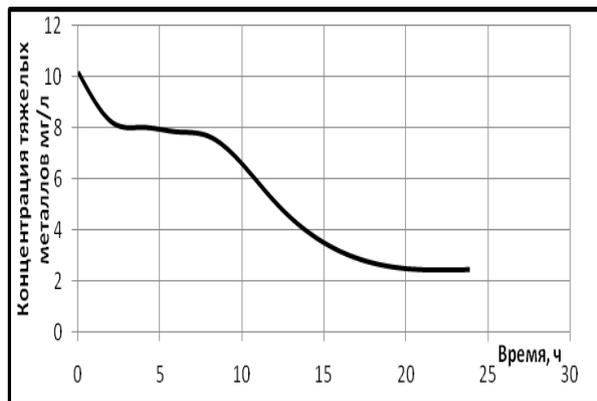


Рис. 2. Кривая извлечения ионов кадмия из среды штаммом EB L14, сгенерированная в среде MathCad по экспериментальным точкам из [1]

Математическая модель 1-й подзадачи должна включать дифференциальные уравнения, описывающие рост биомассы и динамику потребления лимитирующего субстрата:

$$\frac{dx}{dt} = \mu x, \quad (1)$$

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{\mu x}{Y}, \quad (2)$$

где  $x$  – биомасса, OD/л;  $\mu$  – удельная скорость роста биомассы,  $ч^{-1}$ ;  $s$  – субстрат, мг/л;  $Y$  – выход биомассы по субстрату, OD/(мг/л);  $t$  – время, ч.

Уравнение для удельной скорости роста должно содержать ингибирующую составляющую, зависящую от количества ИТМ, адсорбированных клетками:

$$\mu = \frac{\mu_0 s}{s + K_s + f(c_{Me}^0 - c_{Me})}, \quad (3)$$

где  $K_s$  – константа насыщения, мг/л;  $\mu_0$  – максимальное значение  $\mu$ ,  $ч^{-1}$ ;  $c_{Me}$  – концентрация ИТМ в среде, мг/л;  $c_{Me}^0$  – начальная концентрация ИТМ в среде, мг/л.

Конкретный вид функции в знаменателе выражения (3) должен быть найден в результате проведения вычислительных экспериментов.

*Рахимова Эльвира Винеровна*, студентка 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

*Абросименкова Анна Сергеевна*, студентка 1 курса магистратуры факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

*Скичко Алексей Сергеевич*, к.т.н., доцент кафедры Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

### Литература

1. Bioremediation of heavy metals by growing hyperaccumulaor endophytic bacterium *Bacillus sp.* L14 / Guo H. [et al.]. Bioresource technology. 2010. V. 101. №. 22. P. 8599-8605.
2. Электронный курс по MathCAD. Функции линейной и сплайновой аппроксимации. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://detc.ls.urfu.ru/assets/amath0021/17.htm> (Дата обращения 30.03.2015).

*Rakhimova Elvira Vinerovna, Abrosimenkova Anna Sergeevna\*, Skichko Alexey Sergeevich*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: [anna-abrosimenkova@yandex.ru](mailto:anna-abrosimenkova@yandex.ru)

## PRINCIPLES OF DEVELOPMENT OF THE MATHEMATICAL MODEL OF BIOSORPTION OF IONS OF CADMIUM AND LEAD

### Abstract

The work deals with mathematical modeling of microbiological waste-water treatment in order to remove heavy metal ions. The analysis of the experimental data from publications was carried out. The decomposition of the system was realized.

**Key words:** waste-water treatment; heavy metal ions; biosorption; mathematical modeling; decomposition.

УДК 519.254

С. А. Давлетова\*, М. Г. Гордиенко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: sofya\_\_94@mail.ru

## СБОР, ОБРАБОТКА И АНАЛИЗ ДАННЫХ О РАСТВОРИМОСТИ АКТИВНЫХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ИНГРЕДИЕНТОВ В ЖИРОВЫХ ОСНОВАХ

Многие активные фармацевтические ингредиенты (АФИ) мало растворимы или практически не растворимы в воде, что сказывается как на их биодоступности, так и на дозировке. При разработке лекарственных препаратов на основе таких АФИ используют различные подходы для повышения растворимости, одним из которых является введение в состав препарата комбинаций липофильных вспомогательных веществ (ЛВВ, жировых основ) с ПАВ. При выборе ЛВВ разработчикам приходится проводить скрининг растворимости АФИ в различных жировых основах и их комбинациях с ПАВ и со-ПАВ. В данной работе был проведен сбор, обработка и анализ данных о растворимости АФИ в различных жировых основах.

**Ключевые слова:** активные фармацевтические ингредиенты; липофильные вспомогательные вещества; жировые основы; растворимость; корреляция; метод главных компонент.

Развитие фармацевтической отрасли – актуальная задача в России и за рубежом. Разработка новых лекарственных препаратов необходима для человечества. Современные препараты намного эффективнее помогают людям избавиться от различных заболеваний, не нанося большого вреда для организма человека. Важным фактором в разработке новых лекарственных форм является растворимость фармацевтических ингредиентов в том или ином липофильном вспомогательном веществе [1-3].

Активными фармацевтическими ингредиентами (АФИ) называют активные химические вещества, применяемые в производстве лекарственных препаратов. АФИ синтезируются с помощью ряда типовых процессов, к которым относят ключевые этапы фильтрации, в результате которых производятся активные ингредиенты лекарственного препарата.

Липофильные вспомогательные вещества (ЛВВ) представляют собой разнообразные в химическом отношении вещества и смеси, не растворимые в воде, т.е. гидрофобные вещества [4-5].

Для построения любой модели растворимости активных веществ в жировых основах первым шагом является сбор и наработка данных, а также их комплексный анализ. В данной работе были обработаны данные о растворимости 47 различных АФИ в 140 ЛВВ. С помощью программы ChemSketch, которая является свободно распространяемой, строились молекулярные формулы веществ и сохранялись в форматах sk2, mol, и tif. На основе mol-файлов с помощью программы ALOGPS 2.1 рассчитывались такие предикторы, используемые для описания веществ, как SMILES (представление структуры молекулы в виде текстовой строки), LogP (логарифм коэффициента распределения вещества в системе октанол-вода), LogS (логарифм от значения растворимости АФИ в воде). При помощи программы Dragon 3.1 были определены

температуры плавления ( $T_m$ , °C), площадь липофильной поверхности вещества (PSA), молекулярные массы АФИ ( $M_w$ , Да). Затем молекулярные формулы активных веществ были разбиты на функциональные группы, а именно были выделены: ароматические кольца ( $x_3$ ), карбоксильные ( $x_5$ ), гидроксильные ( $x_4$ ), циклические радикалы ( $x_6$ ), амино группы ( $x_9$ ), эфирные ( $x_7$ ), карбонильные ( $x_8$ ), нитрогруппы ( $x_{10}$ ), галогены ( $x_{11}$ ), отдельно атомы азота ( $x_{13}$ ), сульфатгруппы ( $x_{12}$ ), атомы кислорода ( $x_{15}$ ),  $SO_4$  ( $x_{16}$ ) и сера в ароматических кольцах ( $x_{14}$ ); подсчитывалось количество двойных ( $x_1$ ) и тройных ( $x_2$ ) связей в веществе. Для ЛВВ определялись SMILES, LogP, LogS и дополнялись гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ), значения которого находились экспериментально. Все данные вносились в базу.

После сбора и систематизации данных были рассчитаны коэффициенты парной корреляции (табл. 1) для предикторов ЛВВ. Было установлено, что LogP и LogS сильно коррелированы, поэтому их нельзя рассматривать как независимые переменные при статистической обработке данных. На рис. 1 приведена зависимость LogP от LogS.

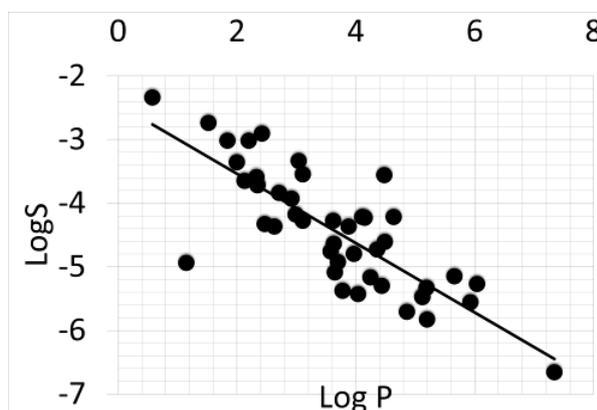


Рис. 1. Зависимость LogP от LogS

Был проведен многомерный статистический анализ данных с использованием метода главных компонент. Предварительно массив данных подвергали шкалированию и центрированию. Процесс выделения главных компонент можно описать следующим образом:

1) ищется центр облака данных, и туда переносится новое начало координат – это нулевая главная компонента (PC0);

2) выбирается направление максимального изменения данных – это первая главная компонента (PC1);

3) если данные описаны не полностью (шум велик), то выбирается еще одно направление (PC2) –

перпендикулярное к первому, так чтобы описать оставшееся изменение в данных и т.д.

На рис. 2 приведены проекции факторных нагрузок в пространстве первых трех компонент.

По представленным графикам можно оценить вклады отдельных параметров в компоненты, а также предположить наличие корреляции. Первичный анализ показал, что между растворимостью веществ в жировых основах и такими характеристиками АФИ, как площадь липофильной поверхности, молекулярная масса АФИ,  $\log P$  и  $\log S$  может присутствовать зависимость.

Таблица 1. Результаты расчета коэффициентов парной корреляции

	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>	x <sub>5</sub>	x <sub>6</sub>	x <sub>7</sub>	x <sub>8</sub>	x <sub>9</sub>	x <sub>10</sub>
x <sub>1</sub>	1,00									
x <sub>2</sub>	-0,04	1,00								
x <sub>3</sub>	-0,52	-0,19	1,00							
x <sub>4</sub>	-0,14	0,09	0,08	1,00						
x <sub>5</sub>	-0,06	-0,11	-0,01	-0,20	1,00					
x <sub>6</sub>	0,19	0,30	-0,30	0,20	-0,40	1,00				
x <sub>7</sub>	0,22	-0,17	0,10	-0,16	-0,15	0,24	1,00			
x <sub>8</sub>	0,27	-0,18	-0,30	-0,03	-0,18	0,40	0,04	1,00		
x <sub>9</sub>	-0,14	-0,11	0,08	-0,10	0,15	-0,22	-0,27	0,20	1,00	
x <sub>10</sub>	-0,10	-0,05	-0,02	-0,06	-0,11	-0,19	0,02	-0,07	0,00	1,00
x <sub>11</sub>	-0,13	-0,13	0,04	-0,15	0,17	-0,24	-0,14	-0,06	-0,05	0,05
x <sub>12</sub>	0,08	-0,06	-0,26	-0,07	-0,13	-0,16	-0,15	-0,12	0,18	-0,06
x <sub>13</sub>	-0,19	-0,09	0,57	-0,14	-0,17	0,07	0,13	-0,12	0,00	-0,09
x <sub>14</sub>	-0,07	-0,03	0,10	0,01	-0,08	-0,03	-0,12	-0,13	-0,08	-0,03
x <sub>15</sub>	0,12	-0,10	-0,06	0,45	-0,22	0,66	0,44	0,17	-0,23	-0,10
x <sub>16</sub>	-0,04	-0,05	0,06	-0,06	0,16	-0,12	-0,08	0,05	0,58	-0,05
LogP	-0,09	0,00	0,27	-0,39	-0,02	-0,08	0,06	-0,20	0,00	-0,02
LogS	0,14	-0,01	-0,22	0,44	-0,12	0,09	-0,19	0,08	-0,14	-0,01
M <sub>w</sub>	0,41	-0,16	0,07	0,11	-0,13	0,36	0,41	0,26	0,15	-0,13
T <sub>m</sub>	-0,22	0,14	0,21	0,13	0,28	-0,01	-0,11	0,18	0,27	0,13
PSA	-0,05	-0,22	0,20	0,40	-0,09	0,18	0,32	0,21	0,41	0,07
	x <sub>11</sub>	x <sub>12</sub>	x <sub>13</sub>	x <sub>14</sub>	x <sub>15</sub>	x <sub>16</sub>	LogP	LogS	M <sub>w</sub>	T <sub>m</sub>
x <sub>11</sub>	1,00									
x <sub>12</sub>	-0,08	1,00								
x <sub>13</sub>	0,02	-0,09	1,00							
x <sub>14</sub>	0,04	-0,04	0,13	1,00						
x <sub>15</sub>	-0,19	-0,12	-0,14	-0,07	1,00					
x <sub>16</sub>	-0,13	-0,06	-0,09	-0,03	-0,10	1,00				
LogP	0,14	0,02	0,00	0,06	-0,14	-0,04	1,00			
LogS	-0,26	0,11	0,07	0,03	0,13	-0,05	-0,81	1,00		
M <sub>w</sub>	0,08	-0,10	0,14	-0,02	0,44	0,03	0,00	-0,13	1,00	
T <sub>m</sub>	-0,02	-0,19	-0,10	-0,16	0,07	0,18	-0,14	-0,02	-0,04	1,00
PSA	-0,27	0,13	0,16	-0,09	0,42	0,23	-0,24	0,14	0,44	0,23

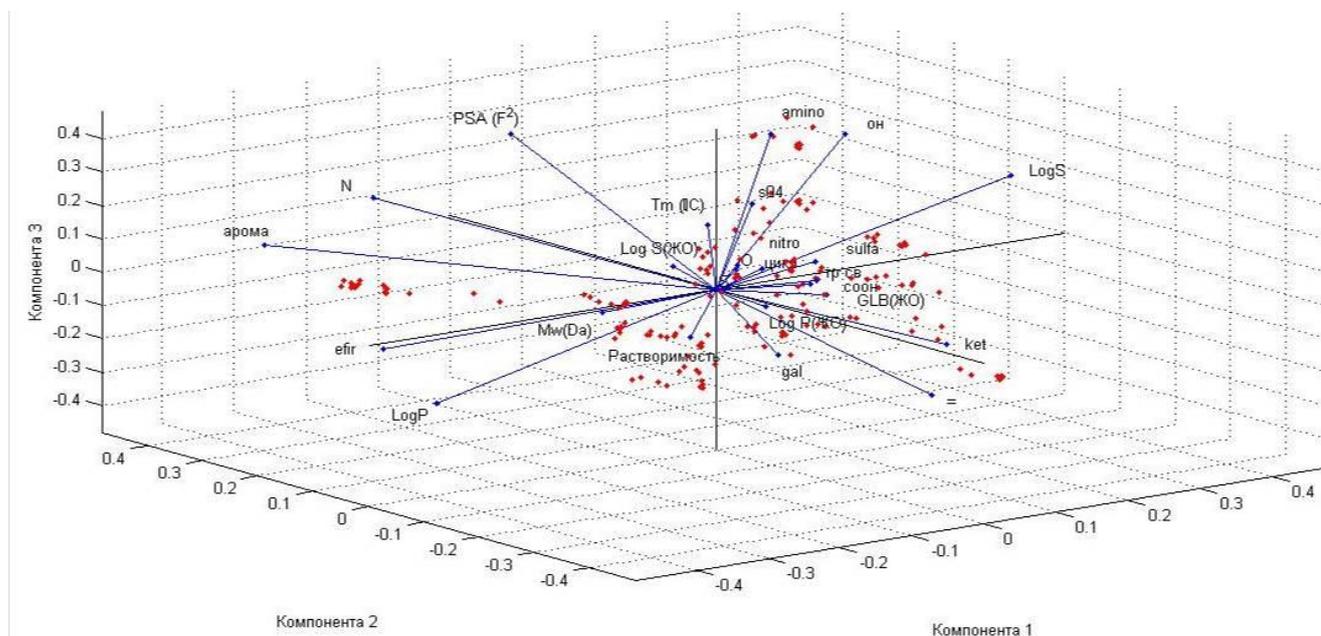


Рис. 2. Проекция факторных нагрузок в пространстве компонент 1-3

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания.

*Давлетова Софья Андреевна*, студентка 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

*Гордиенко Мария Геннадьевна*, к.т.н., доцент кафедры Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

### Литература

1. Patil P., Joshi P., Paradkar A. Effect of formulation variables on preparation and evaluation of gelled self-emulsifying drug delivery system (SEDDS) of ketoprofen // AAPS Pharm. Sci. Tech. – 2004. – V. 5, № 3. – P. 43-50.
2. Influence of lipolysis on drug absorption from the gastrointestinal tract / MacGregor K.J. [et al.]. Advanced Drug Delivery Reviews. – 1997. – V. 25. – P. 33-46.
3. Jannin V., Musakhanian J., Marchaud D. Approaches for the development of solid and semi-solid lipid-based formulations // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2008. – V. 60. – P. 734-746.
4. Pouton C.W. Lipid formulations for oral administration of drugs: non-emulsifying, self-emulsifying and 'self-microemulsifying' drug delivery systems // European Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2000. – V. 11, № 2. – P. S93-S98.
5. Use of in vitro lipid digestion data to explain the in vivo performance of triglyceride-based oral lipid formulations of poorly water-soluble drugs: studies with halofantrine / Porter C.J. [et al.]. J. Pharm. Sci. – 2004. – № 93. – P. 1110-1121.

*Davletova Sofya Andreevna\**, *Gordienko Maria Gennadevna*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: sofya\_94@mail.ru

## COLLECT, PROCESS AND ANALYZE DATA ON THE SOLUBILITY OF THE ACTIVE PHARMACEUTICAL INGREDIENT IN A LIPID-BASED SUBSTANCES

### Abstract

Many active pharmaceutical ingredients (APIs), sparingly soluble or almost insoluble in water. Poor solubility affects both the bioavailability and on APIs dosage. In the development of pharmaceuticals based on such APIs a different approaches are used for improving the solubility, one of which is the introduction APIs into the lipophilic-based excipients or its combinations (LBE, fatty bases) with surfactants. When choosing LBE developers have to be screened for solubility of the API in a variety of fat-based and combinations thereof with surfactant and co-surfactant. In this work was carried out the collection, processing and analysis of data on the solubility of the API in a variety of fat-based.

**Key words:** active pharmaceutical ingredients; lipophilic-based excipients; fat bases; solubility; correlation; principal component analysis.

УДК 371.69:004.3

Н. С. Лисова, М. Б. Глебов\*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: glebov@muctr.ru

## ОЧИСТКА ХЛОРОФОРМА-СЫРЦА МЕТОДАМИ РЕКТИФИКАЦИИ И ХЕМОРЕКТИФИКАЦИИ

В работе рассматривается способ очистки хлороформа-сырца при помощи ректификации для получения хлороформа высокой степени очистки, применяемого в различных отраслях промышленности. Проводится расчет коэффициентов активности по модели NRTL и по модели Вильсона. Рассматриваются зависимости концентраций примесей на выходе из колонны от параметров работы колонны, выявляются недостатки способа очистки. Приводится метод усовершенствования указанного способа.

**Ключевые слова:** очистка хлороформа; ректификация; хеморектификация; хлороформ.

Хлороформ – это вещество, применимое во многих отраслях, начиная от медицины и заканчивая военной промышленностью, однако для реализации в последней необходима высокая степень очистки. В настоящее время на ряде химических предприятий хлороформ производят путем хлорирования метана, однако при этом способе получения помимо целевых продуктов образуется ряд примесей, которые снижают качество основных продуктов [1]. Основная сложность, которую вызывают образующиеся побочные продукты, – это очистка от близки кипящих к хлороформу примесей.

Разделение близки кипящих компонентов процесс достаточно сложный и энергоемкий. Разделить такие компоненты можно с помощью перегонки с водяным паром, ректификации (азеотропной, солевой, экстрактивной). В данный момент разработан ряд методов по очистке хлороформа, таких как обработка смесью воздуха и газообразного серного ангидрида, очистка за счет хлорирования, химический метод очистки хлорметанов, экстрактивная ректификация и другие способы. К сожалению, известные способы, как правило, трудоемки или же обладают большим расходом реагентов или же дают большое количество отходов, в общем, эти способы не выгодны. Поэтому проблема поиска других альтернативных способов и методов очистки хлороформа от примесей является актуальной.

Промышленный отечественный способ получения хлорметанов – газофазное термическое хлорирование природного газа, при этом хлороформ – сопутствующий продукт хлорирования, а основной – метилхлорид [2]. Продукты хлорирования как правило состоят из всех четырех хлорпроизводных метана, и проведение реакции с получением только одного из них практически невозможно. Причиной присутствия в метилхлориде и хлороформе различных примесей, ухудшающих их качество, является наличие в исходном метане его гомологов, вовлекающихся в условиях получения хлорметанов в последовательно-параллельные реакции хлорирования, теломеризации, олигомеризации,

гидрохлорирования. Значительная часть этих примесей – это легкокипящие хлорпроизводные метана, этана и этилена, которые в силу близости их свойств к свойствам метилхлорида и хлороформа сопутствуют им на стадии ректификации. Хлороформ-сырец имеет следующий состав [3]:

- хлороформ – 75-89 мас.%,
- четыреххлористый углерод – 7-22 мас.%,
- метилхлорид – 0,05-15 мас.%,
- транс-дихлорэтилен – отс-0,078 мас.%,
- цис-дихлорэтилен – отс-0,28 мас.%,
- 1,1-дихлорэтан – 0,01- 0,78 мас.%,
- 1,2-дихлорэтан – до 0,1 мас.%,
- 1,1,2-трихлорэтилен – до 1,5 мас.%,
- высокохлорированные этаны – до 2,5 мас.%.

При этом цис-1,2-дихлорэтилен и 1,1-дихлорэтан кипят при температурах 60 °С и 57,3 °С и отделить их от хлороформа, кипящего при температуре 61°С, трудно.

Перед моделированием колонны был проведен анализ литературных источников. На их основании [3] был уточнен состав смеси, подаваемой в качестве питания в колонну. Колонна очистки хлороформа содержит 50 тарелок, питание подается на 25 тарелку. Состав потока питания приведен ниже в таблице 1.

**Таблица 1. Состав потока на входе в колонну**

Вещество	Мольная доля
Хлороформ	0,9832
1,1-дихлорэтан	0,0123
Цис-1,2-дихлорэтилен	0,0045

В качестве термодинамического пакета рассматривались модель NRTL и модель Вильсона. Параметры взаимодействия  $A_{ij}$  модели активности были рассчитаны по модели UNIFAC VLE при 60°С. Флегмовое число в расчете принималось равным 2,00, а расход дистиллята 2,00 кмоль/ч. Исследовалась зависимость концентрации 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена от расхода дистиллята (рис. 1) и от флегмового числа (рис. 2), а также зависимость концентрации от числа тарелок в колонне (рис. 3).

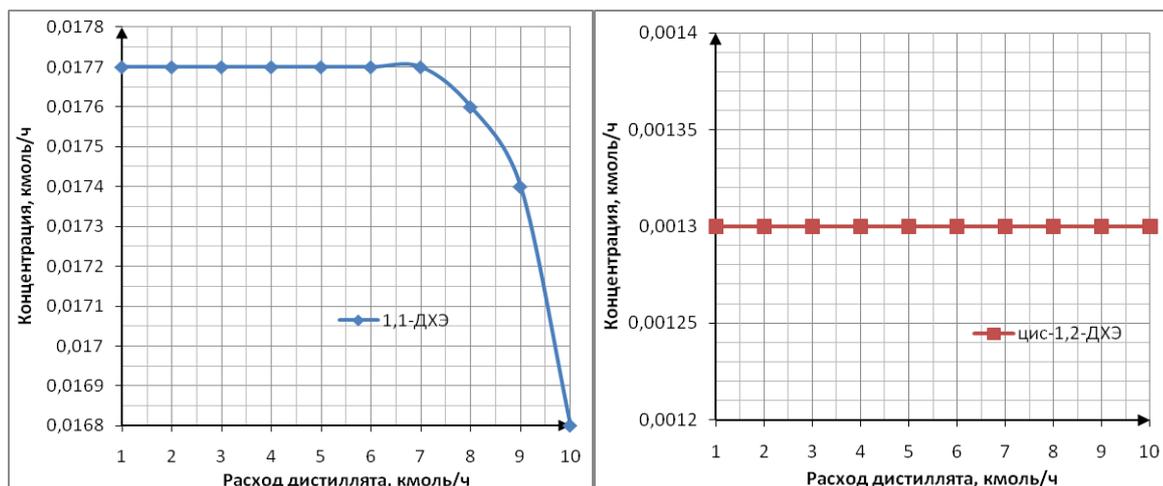


Рис. 1. Зависимость концентрации 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена в дистилляте от расхода дистиллята

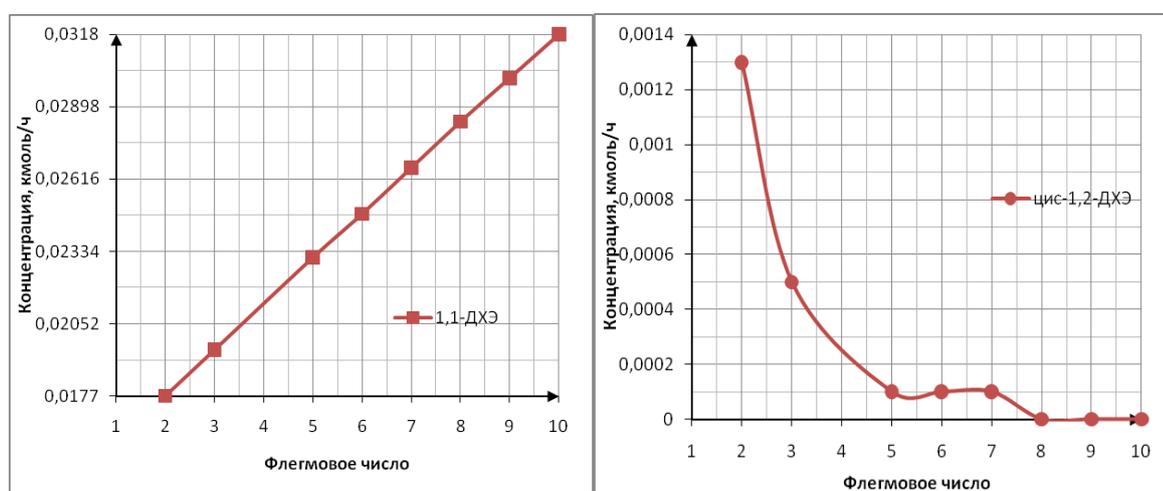


Рис. 2. Зависимость концентрации 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена в дистилляте от флегмового числа

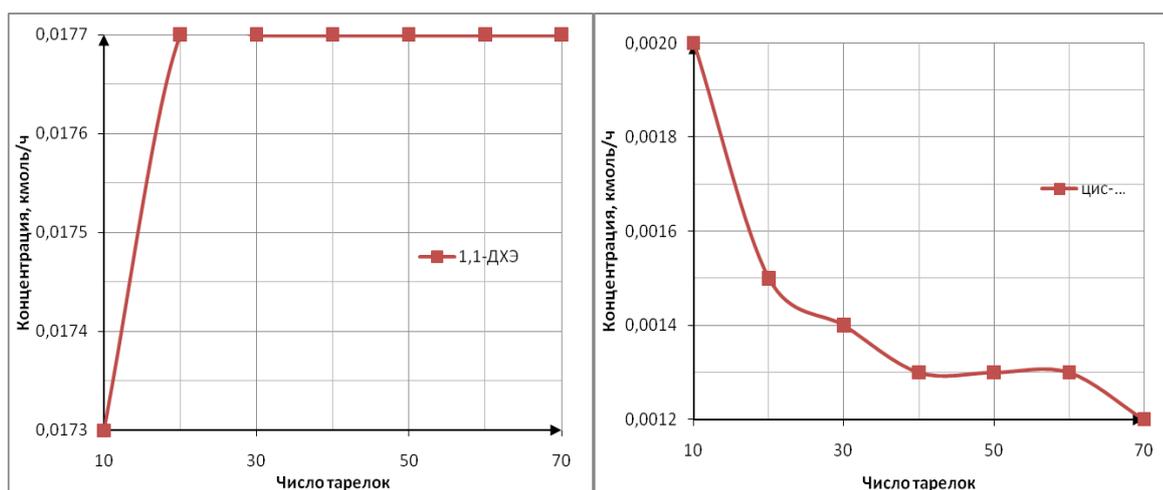


Рис. 3. Зависимость концентрации 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена в дистилляте от числа тарелок

По результатам исследования зависимостей видно, что 1,1-дихлорэтан может быть удален из смеси при помощи ректификации, однако при этом требуемое число тарелок должно быть слишком большим, что делает процесс нецелесообразным. Анализ полученных результатов показал, что для того чтобы сделать процесс более эффективным, необходимо рассмотреть процесс

хеморектификации, то есть добавить в процесс химические реакции, связывающие трудноудаляемые примеси. На рис. 4 представлена предлагаемая нами схема очистки хлороформ-сырца от примесей хеморектификацией.

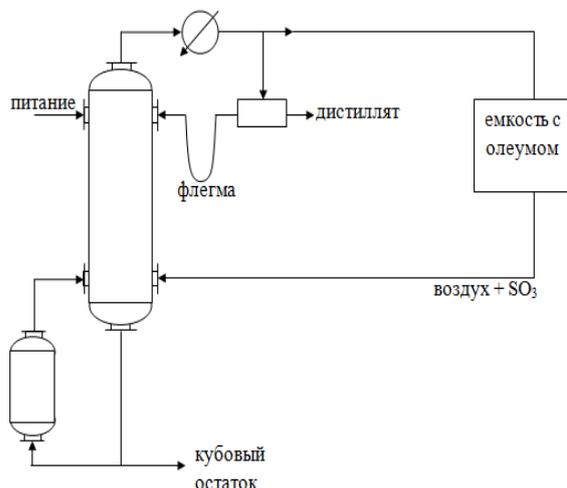
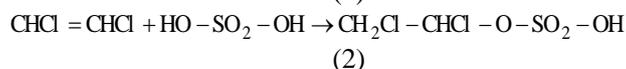
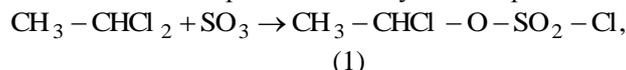


Рис. 4. Схема очистки хлороформа-сырца от примесей хеморектификацией

В качестве питания в колонну очистки подается хлороформ-сырец при нормальном давлении и температуре 60 °С. Необходимо помнить, что все

компоненты питания обладают близкими температурами кипения.

Для подачи серного газа атмосферный воздух при температуре 50 °С подается в емкость с олеумом, в которой воздух насыщается серным газом. В колонне протекают следующие 2 реакции:



В реакции (1) 1,1-дихлорэтан взаимодействует с серным ангидридом, образуя  $\alpha$ -хлорэтил хлорсульфоновой кислоты. В реакции (2) серная кислота взаимодействует с цис-1,2-дихлорэтиленом с образованием дихлорэтанового эфира серной кислоты.

Их протекание в колонне приводит к исчерпыванию примесей в продуктах разделения. Наши предварительные расчеты показали, что в настоящее время такой метод является наиболее эффективным подходом к очистке хлороформа от трудноотделимых примесей.

*Лисова Наталья Сергеевна, студентка 1 курса магистратуры факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Глебов Михаил Борисович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Хитров Н.В. Разработка ресурсосберегающего процесса очистки хлороформа от примесей экстрактивной ректификацией // дисс. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008. 174 с.
2. Ошина Л.А. Промышленные хлорорганические продукты. Справочник. М.: Химия, 1978. 656 с.
3. Ускач Я.Л., Попов Ю.В., Зотов С.Б., Варшавер Е.В. Способ очистки хлороформа // Патент России № 2417211. 2011.

*Lisova Natalia Sergeevna, Glebov Mikhail Borisovich\**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: glebov@muctr.ru

## CRUDE CHLOROFORM PURIFICATION WITH RECTIFICATION AND CHEMICAL RECTIFICATION METHODS

### Abstract

This work is about a crude chloroform cleaning method using rectification in order to obtain a high purity chloroform for various industries. We calculate activity coefficients using NRTL and Wilson models. We also consider the dependence of the concentration of impurities in the outlet of the column on its parameters and reveal shortcomings of the purification method. So the idea of improvement of method above is under our consideration.

**Key words:** chloroform purification; rectification; chemical rectification; chloroform.

УДК 544.412.3; 519.237.3

М. Д. Чёткин\*, Е. С. Куркина

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: tchetkin@yandex.ru

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ГРАФЕНА НА ПОВЕРХНОСТЬ МЕДИ

На основе литературных данных (эксперимент и теоретические расчеты методами молекулярной динамики и квантовой механики) предложена кинетическая схема процесса роста графена на поверхности Cu(111) и разработана макроскопическая модель, в основе которой лежит система обыкновенных дифференциальных уравнений. Модель описывает структуру поверхности, адсорбцию метана и водорода из газовой фазы, процессы дегидрирования в адсорбционном слое и учитывает латеральные взаимодействия. Создана расчетная программа с помощью пакета MatLab. Проведены расчеты, исследовано влияние параметров модели на динамику роста графена и уточнены некоторые константы элементарных реакций.

**Ключевые слова:** математическое моделирование; получение графена; метод CVD; поверхность Cu(111); кинетическая схема.

**Введение.** Графен – это слой углерода толщиной в один атом, состоящий из конденсированных шестичленных колец. Графен обладает многими уникальными свойствами. Однако эти свойства он приобретает только в случае правильной, бездефектной структуры. На сегодняшний день остро стоит проблема выяснения условий получения качественного графена в промышленном производстве.

Наиболее перспективным считается метод CVD (Chemical Vapor Deposition), при котором рост графена осуществляется на подложке (чаще покрытой переходным металлом) путем адсорбирования углеродсодержащих молекул, радикалов и ионов, которые затем через комплекс физико-химических реакций образуют листы графена. Несмотря на то, что в настоящее время графен таким способом получают уже довольно широко на различных установках, до конца не выяснен химизм процесса роста графеновой пленки. Это в свою очередь, накладывает серьезные ограничения на совершенствование данного метода получения графена и затрудняет определение оптимальных условий роста.

Задача уточнения кинетической схемы роста графена и выяснения влияния внешних параметров, таких как состав газовой фазы и температура, на динамику его роста на сегодняшний день является очень актуальной.

Особую роль здесь может сыграть математическое моделирование, позволяющее восполнить пробелы в понимании механизмов этого процесса. Наиболее полной моделью является микроскопическая решёточная модель, которая имитирует химические реакции на атомарном уровне и реализуется методом Монте-Карло. Однако она требует огромных вычислительных ресурсов. Значительно более простой моделью является макроскопическая модель, в основе которой лежит система ОДУ.

В работе на основе литературных данных (эксперимент и теоретические расчеты методами молекулярной динамики и квантовой механики) предложена кинетическая схема процесса роста графена на поверхности Cu(111) и разработана иерархическая система макроскопических моделей. Исследовано влияние параметров модели на динамику роста графена и уточнены некоторые константы элементарных реакций.

**Физико-химическая модель.** Модель учитывает состав газовой фазы, структуру поверхности, процессы адсорбции и десорбции углеводородов, процессы дегидрирования углеводородов на поверхности, а также латеральные взаимодействия в слое адсорбата. Предполагается, что на вход реактора подается смесь газов, состоящая из метана  $\text{CH}_4$  и водорода, концентрации других углеводородов считаются незначительными. Метан и водород осаждаются на адсорбционные места в приповерхностных слоях меди, образующие правильную шестиугольную структуру. Согласно теоретическим расчетам [1,2] выбрана кинетическая схема превращений в адсорбционном слое и в соответствии с работой [3] подобраны параметры латеральных взаимодействий.

**Кинетическая схема.** При анализе процесса формирования графена в химическом газофазном осаждении были выделены наиболее важные типы элементарных реакций, для корректного описания которых потребовалось 9 типов атомарных углеводородных структур. Хотя в макроскопической модели описываются только изменения концентраций, тем не менее мы учли структуру графена и латеральные взаимодействия в адсорбционном слое. Так в графене углерод находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и имеет 3 связи с соседними частицами. При неправильном формировании графеновой пленки не все связи заполняются и образуются «дырки» – свободные адсорбционные места. Для описания таких дефектов мы ввели 4 типа адсорбированных атомов углерода,

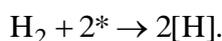
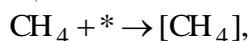
различающиеся числом и наличием свободных связей. Так у углерода, который является элементом правильной структуры графена, все три связи заполнены. У остальных трех свободны от одной до трех связей.

**Атомарные углеродные структуры на поверхности меди Cu(111):**  $[H]$ ,  $[CH_4]$ ,  $[CH_3]$ ,  $[CH_2]$ ,  $[CH]$ ,  $[C^{***}]$ ,  $[C^{**}]$ ,  $[C^{*}]$ ,  $[C^{//}]$ , где символ «/» означает связь с соседним атомом углерода, а символ «\*» описывает свободную связь. Их поверхностные концентрации соответственно равны:  $y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6, y_7, y_8, y_9$ , тогда концентрация свободных мест «\*» определяется по формуле:

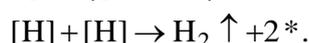
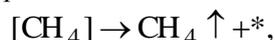
$$z = 1 - \sum_{j=1}^9 y_j.$$

В модели было учтено шесть типов элементарных реакций:

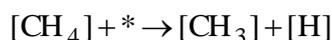
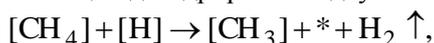
1. Адсорбция:



2. Десорбция:

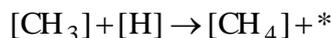


3. Реакции дегидрирования двух типов:



и аналогичные реакции с частицами  $[CH_3]$ ,  $[CH_2]$ , и  $[CH]$ .

4. Присоединение водорода (обратные реакции):



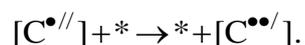
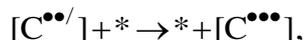
и аналогичные реакции с частицами  $[CH_2]$ ,  $[CH]$ , и  $[C^{***}]$ .

5. Образование связи:



и аналогичные реакции с другими частицами, имеющими свободные связи.

6. Разрыв связи:



**Макроскопическая математическая модель.** В основе макроскопической модели роста графена лежит система ОДУ, описывающая изменение концентраций всех углеводородных структур.

Концентрации веществ в газовой фазе и температура в реакторе поддерживаются постоянными, а давления метана и водорода – неизменными. Концентрации всех веществ и свободных мест  $z$  не превышают единицы.

Система уравнений, имеет вид:

$$\frac{dy_i}{dt} = \sum_j V_j, \quad i = 1, \dots, 9,$$

где  $V_j$  – скорость  $j$ -й элементарной реакции. Скорости элементарных реакций записывались на основе классических принципов химической кинетики.

**Результаты расчетов.** В расчетах изменялся состав газовой фазы, который отражался на скоростях адсорбции, а также изменялись константы латеральных взаимодействий. Показано, что скорость адсорбции и соотношение между концентрацией  $CH_4$  и  $H_2$  сильно влияют на динамику процесса.

При большой концентрации водорода поверхность забивается частицами  $CH$ , при большой концентрации  $CH_4$  рост концентрации графена на поверхности прекращается, не достигнув экспериментальных значений. Подобраны параметры, хорошо описывающие экспериментальные данные.

На рис. 1 представлены результаты расчетов изменения со временем концентрации углерода на поверхности в разных моделях, содержащих четыре, шесть и девять частиц. Модель с девятью частицами наиболее качественно описывает процесс роста графена (нижняя кривая на рис. 1).

Модель исследовалась на чувствительность к значениям параметров. Было показано, что все элементарные реакции важны для формирования графена. Наиболее чувствительной модель оказалась к изменению значения скорости адсорбции и десорбции  $CH_4$  и  $H_2$ .

**Выводы.** Представленная модель хорошо описывает экспериментальные данные, адекватно реагирует на уменьшение температуры процесса, изменение концентраций газовых компонентов. Кинетическая схема и подобранные константы скоростей элементарных стадий в дальнейшем могут быть использованы для создания микрокопической стохастической модели.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, научный проект №14-07-00960.

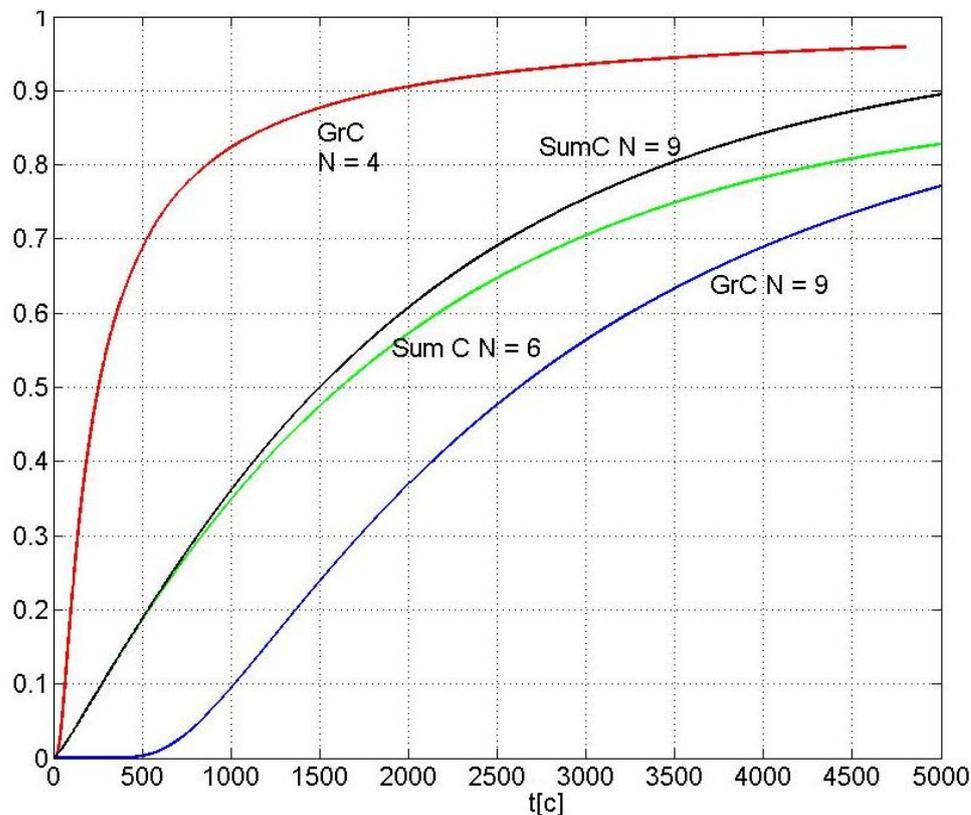


Рис. 1. Динамика роста графена:

GrC N = 4 – концентрация графена в модели расчета латеральных взаимодействий,  
 Sum C N = 6 – сумма концентраций всех атомов углерода на поверхности в модели расчета адсорбции и дегидрирования,  
 Sum C N = 9 – сумма концентраций всех атомов углерода на поверхности в итоговой модели,  
 GrC N = 9 – концентрация графена в итоговой модели

*Чёткин Максим Дмитриевич, студент 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Куркина Елена Сергеевна, д.ф.-м.н., профессор кафедры Информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

### Литература

- Li K., He C., Jiao M., Wang Y., Wu Z. A first-principles study on the role of hydrogen in early stage of graphene growth during the  $\text{CH}_4$  dissociation on Cu(111) and Ni(111) surfaces // *J. Carbon*. 2014. V. 74. P. 255-265.
- Muñoz R., Gómez-Aleixandre C. Review of CVD synthesis of grapheme // *Chem. Vap. Deposition*. 2013. V. 19. P. 297-322.
- Гришин М.А., Куркина Е.С. Влияние латеральных взаимодействий на морфологию графена на поверхности Cu(111): моделирование методом Монте-Карло // *Известия МГТУ «МАМИ»*. 2015. Т. 3. № 2. С. 43-47.

*Chetkin Maksim Dmitrievich\*, Kurkina Elena Sergeevna*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\*e-mail: tchetkin@yandex.ru

## MATHEMATICAL MODELING OF DEPOSITION PROCESS OF GRAPHENE ON COPPER SURFACE

### Abstract

The kinetic scheme of CVD graphene growth on Cu(111) surface with accordance to known theoretical studies (molecular dynamics (MD) simulations, the general gradient approximation of density functional theory (DFT)) and experimental data was determined. The macroscopic model which is based on the system of ordinary differential equations was developed. The model describes the adsorption of hydrocarbons, reactions of dehydrogenation processes in the adsorption layer and lateral interaction. The program codes using the MatLab package was created. It was studied the influence of model parameters on the dynamics of graphene growth and some of the rate constants of elementary reactions were clarified.

**Key words:** mathematical modeling; CVD graphene growth on the surface of Cu(111); kinetic scheme.

УДК 661.715:66.097.3:665.644

Е. В. Писаренко\*, Н. А. Мамченков, В. А. Черемисин, В. Н. Писаренко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: evpisarenko@mail.ru

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ПАРАФИНОВ ГАЗОКОНДЕНСАТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Среди Западно-Сибирских газовых конденсатов существуют конденсаты с малым содержанием легких углеводородных фракций. Это конденсаты Сенюманских и Южно-Тамбейских месторождений. Предложен способ их облагораживания вследствие проведения среди углеводородов последних реакций среднетемпературной изомеризации n-алканов. Экспериментально показано, что каталитическая изомеризация n-алканов на высококремнистых цеолитах позволяет увеличить октановые числа бензиновой фракции газоконденсатов до 89-93 пунктов по исследовательскому методу. Построены математические модели каталитических процессов переработки бензиновых фракций газовых конденсатов и рассчитана технологическая схема и технологические аппараты, обеспечивающие переработку газоконденсатов, производительностью 250 тыс. тонн/год по сырью.

**Ключевые слова:** моделирование; каталитическая изомеризация; n-парафины; цеолиты; газоконденсат; переработка.

Конденсаты Западной Сибири отличаются от конденсатов Южных регионов РФ тем, что допускают глубокую переработку их в моторные топлива – бензиновые и дизельные. Однако октановые числа исходных сырьевых бензиновых фракций существенно рознятся от 30-35 до 55-60. Следовательно, состав бензиновых фракций газовых конденсатов изменяется существенным образом, что не позволяет использовать одну и ту же технологию их переработки для всех источников сырья [1-6].

В данной работе анализируется газоконденсат Южно-Тамбейских месторождений. Его внешний вид – жидкость светло-соломенного цвета с плотностью 0.755 г/см<sup>3</sup>. Содержание фактических смол отсутствует, меркаптановой серы и сероводорода – нет. Испытание на медной пластинке выдерживает. Начало кипения – 83 °С, конец кипения – 294 °С. Сумма n-парафинов – 37.18 % масс., сумма изопарафинов 22.44 % масс., сумма нафтеновых 37.35 % масс., сумма ароматических – 3.1 % масс. Октановое число по моторному методу – 39. Следовательно, для достижения бензина регламентных показателей необходимо в разы уменьшить содержание n-парафинов и нафтенов в сырье.

Для достижения этой цели требуется в первую очередь осуществить среди n-парафинов реакцию изомеризации, а в среде нафтеновых углеводородов реакции изомеризации нафтенов в метилзамещенные циклы C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>. Подобраны высококремнистые цеолиты с добавками различных катионов и редкоземельных элементов.

Построен стадийный механизм реакции каталитической изомеризации n-алканов конвертируемых в монометилзамещенные алканы, диметилзамещенные алканы и продукты их каталитического крекинга. Общее число стадий механизма каталитических превращений превышает 20. Для данного механизма построена кинетическая модель реакции изомеризации n-алканов,

учитывающая основные реакции изомеризации n-алканов, т.е. реакции дегидрирования n-алканов, изомеризации полученных при этом олефинов и гидрирования изоолефиновых углеводородов, а также реакции крекинга и гидроизомеризации нафтенов. Показано, что на каталитическую активность и селективность проведения каталитического процесса оказывает существенное влияние природа металлических активных центров на поверхности и природа кислотных активных центров (льюисовских и брэнстедовских) катализатора. Причем важное значение на селективность проведения процесса оказывает не только общее число активных центров, но и их соотношение.

Опыты проводились в проточном реакторе с объемом катализатора 40 см<sup>3</sup>. Контролировали содержание серы в сырье (оно не должно превышать 0.00001 % масс.) и содержание воды (не должно превышать 0.001% масс.). Условия проведения процесса: давление 1.4-3.5 МПа, отношение водород : сырье – 4:1, объемная скорость подачи сырья 1-3 ч<sup>-1</sup>, температура 90-200 °С (низкотемпературная изомеризация), температура 280-320 °С (среднетемпературная изомеризация), 380-440 °С (высокотемпературная изомеризация).

Определялись экспериментально также условия закоксовывания высококремнистых цеолитсодержащих катализаторов и длительность их непрерывной эксплуатации. Показано, что при давлении водорода в системе 3-4 МПа и отношении водород : углеводороды – 4:1 катализатор практически не теряет своей активности в течение 2000 часов его эксплуатации. Он выдерживает до 20 окислительных регенераций и может быть рекомендован для промышленной эксплуатации.

При работе установки на проход конденсат имеет октановое число 80-85 по исследовательскому методу в зависимости от соотношения n-парафин/изопарафин в сырье и температурного

профиля в реакторе. Всего было поставлено 10 опытов. В каждом из них предусматривалась длительность эксплуатации катализатора в 720 часов.

При высокотемпературной изомеризации длительность эксплуатации катализатора составила 720 часов, в то время как при проведении среднетемпературной изомеризации длительность непрерывной эксплуатации катализатора составила 2000 часов. Активность катализатора снизилась при этом на 10 %. Остаточное содержание н-парафинов в катализате не превышало 10 %. Для увеличения октанового числа до 89-93 пунктов по исследовательскому методу из реакционной смеси

выделяли н-пентан и н-гексан с их последующей рециркуляцией в реактор.

По результатам этих экспериментов и математического моделирования данного процесса следует, что увеличение капитальных и эксплуатационных затрат быстро окупится так как полученный бензин-изомеризат с октановым числом 90-92 по исследовательскому методу является полноценным заменителем остро дефицитного в настоящее время бензина-алкилата.

Себестоимость производимого бензина-изомеризата в 1.5 раза ниже себестоимости димеров пропилена и в три раза ниже себестоимости бензина алкилата.

*Писаренко Елена Витальевна, д.т.н., профессор кафедры Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Мамченков Николай Александрович, соискатель ученой степени кафедры Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Черемисин Владислав Анатольевич, аспирант 1 года обучения факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Писаренко Виталий Николаевич, д.т.н., профессор кафедры Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Газоконденсаты месторождений Киринского блока шельфа Сахалина / Парфенова Н.М. [и др.]. Территория Нефтегаз. – 2014. – № 8. – С. 52-60.
2. Мерчева В.С., Серебряков О.И. Геохимическая классификация газовых конденсатов // Геология, география и глобальная энергия. – 2013. – Т. 49, № 2. – С. 47-60.
3. Писаренко В.Н., Писаренко Е.В., Саркисов П.Д. К разработке инновационных технологий получения высококачественных моторных топлив и ключевых продуктов нефтехимического синтеза // Вестник Казанского Технологического Университета. – 2007. – № 2. – С. 109-115.
4. Ерофеев В.И. Комплексная переработка попутных нефтяных газов и газового конденсата на цеолитных наноконструктивных катализаторах // Вестник Российской Академии наук. Западно-Сибирское отделение. – 2010. – № 12. – С. 128-131.
5. Газоконденсаты: современные тенденции в вопросах переработки / Ясиненко Е.В. [и др.]. Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50, № 6. – С. 102-105.
6. Иванов А.В., Марченко А.Н., Мулявин С.Ф. Особенности транспорта и переработки газа, нефти и конденсата в Ямало-Ненецком автономном округе // Горные ведомости. – 2009. – Т. 58, № 3. – С. 36-41.

*Pisarenko Elena Vitalyevna\*, Mamchenkov Nikolay Alexandrovich, Tcheremisin Vladislav Anatolievich, Pisarenko Vitaly Nikolayevich*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* e-mail: evpisarenko@mail.ru

## MODELING OF N-HEXANE HYDROISOMERISATION REACTION OVER ZEOLITE CATALYSTS

### Abstract

Among the West Siberian gas condensates there are condensates with low content of light hydrocarbon fractions. These are condensates of Senoman and South Tambey fields. The way of their refinery because of carrying out the medium temperature n-alkanes isomerization reactions is suggested. It is experimentally shown that the catalytic isomerization of n-alkanes over high-silica zeolites allows to increase research octane numbers of gasoline fractions of gas condensate till 89-93 (RON). Mathematical models of catalytic processes of conversion of gasoline fractions of gas condensate have been developed. Technological scheme and apparatuses providing processing of gas condensates with a productivity of 250 thousand tons/year were calculated.

**Key words:** modeling; catalytic isomerization; n-alkanes; zeolites; gas condensate; processing.

УДК 66.013.5.001.57

М. Д. Тришкина\*, В. В. Макаров

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

\* e-mail: selfi.t@yandex.ru

**АНАЛИЗ АКТИВНОСТИ ОГРАНИЧЕНИЙ В ГЕОМЕТРИЧЕСКОМ ПРОГРАММИРОВАНИИ**

Разработан алгоритм геометрического программирования с ограничениями на варьируемые переменные в виде позиномиальных неравенств. Алгоритм применен практически для оптимизации режимных параметров технологического процесса и анализа активности ограничений рассматриваемого метода, метода редукции общей задачи геометрического программирования к задаче с нулевой степенью трудности.

**Ключевые слова:** оптимизация; геометрическое программирование; позином; геометрическое неравенство; двойственность; активность ограничений.

Задача нелинейного программирования – это задача выбора таких неотрицательных значений некоторых переменных, подчиненной системе ограничений в форме неравенств, при которых достигается максимум или минимум функции.

Основная трудность решения задач нелинейного программирования состоит в том, что эти задачи являются многоэкстремальными, и известные численные методы их решения гарантируют в общем случае сходимость минимизирующих последовательностей лишь к точкам локальных экстремумов.

Отсутствие универсального метода решения задач нелинейного программирования послужило причиной появления различных узкоспециализированных методов, решающих конкретные задачи. Один из методов нелинейного программирования – геометрическое программирование.

Геометрическое программирование – есть раздел математического программирования, изучающий определенный класс оптимизационных задач, которые встречаются в основном в инженерно-экономических расчетах. Методы геометрического программирования дают возможность эффективно проводить анализ и решение задач оптимизации, в которых критерий оптимальности и ограничения выражаются нелинейными функциями определенного вида.

Основным требованием метода является, чтобы все технические характеристики проектируемых объектов были выражены количественно в виде обобщенных положительных многочленов от регулируемых параметров.

По сравнению с другими методами нелинейного программирования, геометрическое программирование имеет следующие преимущества: геометрическое программирование позволяет выявить картину сравнительной зависимости проектов и характеристик слагаемых частей целевой функции; геометрическое программирование имеет возможность находить минимальное

значение целевой функции до определения оптимальных значений параметров; геометрическое программирование дает возможность определения количественной оценки степени трудности решаемой задачи; принципы геометрического программирования поддаются адаптации к требованиям машинной алгоритмизации с целью разработки универсального программного комплекса.

Класс позиномов довольно широк и ими описывается множество закономерностей в технике, экономике и других сферах. Позиномиальные целевые функции с ограничениями, имеющими вид позинома, имеют ряд свойств, которые полезны при оптимизации.

Главное свойство таких целевых функций заключается в том, что они имеют одну стационарную точку, которая должна быть глобальным минимумом. Нижняя граница всегда может быть вычислена, если все ограничения являются позиномами, ограниченными сверху единицами.

Еще одним полезным свойством является, то что независимо от степени трудности, можно использовать метод объединения.

Общая позиномиальная задача геометрического программирования состоит в определении минимума позинома при наличии ограничений в виде позиномиальных неравенств [1,2]:

$$\min_x g_0(\bar{x}) = \min_x \left\{ \sum_{j=1}^{J_0} C_{0j} \prod_{i=1}^I x_i^{a_{0ij}} \right\} \quad (1)$$

при

$$g_k(\bar{x}) = \sum_{j=1}^{J_k} C_{kj} \prod_{i=1}^I x_i^{a_{kij}} \leq 1, \quad (2)$$

где  $C_j > 0$ ;  $a_{0ji}$ ,  $a_{kij}$  – произвольные действительные числа.

Алгоритм решения задачи (1–2) определяются степенью ее трудности:

$$T = \sum_{k=0}^K J_k - (I+1). \quad (3)$$

Непосредственное решение задачи (1–2) (нелинейной с нелинейными ограничениями), называемой прямой задачей, затруднительно. Поэтому вместо прямой задачи (1–2) обычно решают двойственную ей задачу, формулируемую согласно теореме двойственности:

$$\max_{\bar{\delta}} d(\bar{\delta}) = \left\{ \prod_{k=0}^K \prod_{j=1}^{J_k} \left( \frac{C_{kj}}{\delta_{kj}} \right)^{\delta_{kj}} \lambda_k^{\lambda_k} \right\} \quad (4)$$

при ограничениях:

$$\begin{cases} \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^{J_k} \alpha_{kij} \delta_{kj} = 0, \\ \sum_{j=1}^{J_0} \delta_{0j} = 1, \\ \sum_{j=1}^{J_k} \delta_{kj} = \lambda_k. \end{cases} \quad (5)$$

Связь прямой и двойственной задач имеет вид условий инвариантности как следствия теоремы двойственности и геометрического неравенства как экстраполирующим неравенством Коши.

При  $T = 0$  алгоритм решения двойственной задачи заключается в решении системы линейных уравнений ортогональности и нормализации и вычислении оптимального значения двойственной функции:

$$d^*(\bar{\delta}^*). \quad (6)$$

Переход к прямой задаче осуществляется по условиям инвариантности:

$$\delta_j^* = \begin{cases} C_{0j} \prod_{i=1}^I x_i^{\alpha_{0ij}} * \frac{1}{g_0(\bar{x})} \\ \lambda_k C_{kj} \prod_{i=1}^I x_0^{\alpha_{kij}} \end{cases} \quad (7)$$

По теореме двойственности:

$$g_0^*(\bar{x}^*) = d^*(\bar{\delta}^*). \quad (8)$$

**Пример.** Химико-технологическая система образована последовательно соединенными реактором и сепаратором. Годовые затраты на функционирование системы имеют вид:

$$g_0(\bar{x}) = 40x_1x_2 + 20x_2x_3 \quad (9)$$

при ограничениях:

$$g_1(\bar{x}) = 0,2x_1^{-1}x_2^{-0,5} + 0,6x_2^{-1}x_3^{-0,67} \leq 1. \quad (10)$$

Сформулируем и решим систему уравнений относительно двойственных переменных:

$$\begin{cases} \delta_1 - \delta_3 = 0 \\ \delta_1 + \delta_2 - 0,5\delta_3 - \delta_4 = 0 \\ \delta_2 - 0,67\delta_4 = 0 \\ \delta_1 + \delta_2 = 1 \end{cases} \quad (11)$$

Решением системы уравнений (11) является оптимальный вектор

$$\bar{g}^* = (\bar{\delta}_1^*, \dots, \bar{\delta}_4^*), \quad (12)$$

вектор двойственных переменных

$$\bar{\delta}^* = (0,5; 0,5; 0,5; 0,75) \quad (13)$$

и значения

$$d^*(\bar{\delta}^*) = 51,8. \quad (14)$$

Переход к прямой задаче по условию инвариантности позволит определить оптимальный вектор прямой задачи:

$$\bar{x}^* = (x_1^*, x_2^*, x_3^*) = (0,44; 1,43; 0,77) \quad (15)$$

и выписать оптимальные значения критерия:

$$g^*(\bar{x}^*) = 51,8. \quad (16)$$

В выражение двойственной функции вводят множитель Лагранжа:

$$\lambda = \delta_2 + \delta_4 = 0,5 + 0,75 = 1,25. \quad (17)$$

Проверим выполнимость ограничения (10):

$$g_1(\bar{x}) = 0,2 \cdot 0,44^{-1} \cdot 1,43^{-0,5} + 0,6 \cdot 1,43^{-1} \cdot 0,77^{-0,67} = 0,88. \quad (18)$$

Так как  $\lambda = 1,25 > 0$ , то:

$$g_1(\bar{x}) < 1. \quad (19)$$

Тогда:

$$[g_1(\bar{x})]^\lambda = 0,88. \quad (20)$$

Следовательно, ограничения является активным, то есть влияет на оптимальное решение (оптимум находится внутри допустимой области).

Приведенная выше общая задача геометрического программирования при наличии позиномиальных неравенств связана с поиском максимума нелинейной функции, при линейных ограничениях ортогональности и нормализации [1]. В этом случае целесообразно выполнить редукцию общей задачи к задаче нулевой степени трудности.

В некоторых случаях это возможно путем сжатия позиномов [3] в левых частях ограничений и сохранения позинома в критерии. Если в результате процедуры сжатия степень трудности окажется равной нулю, то принимается выше приведенный алгоритм. Однако возникает ошибка аппроксимации, нарушающая условия инвариантности и необходима организация итерационной процедуры.

Другой подход к решению общей задачи состоит в непосредственном решении прямой

задачи, совмещенной с процедурой сжатия позинома критерия и ограничений [3]. Тогда исходная задача сводится к итеративной процедуре решения задачи линейного программирования стандартным симплекс-методом [3]. Для задач специальной структуры

возможна декомпозиция, в результате которой исходная задача представляется в виде нескольких локальных задач нулевой степени трудности и координирующей задачи небольшой размерности [4].

*Тришкина Мария Дмитриевна, студентка 1 курса магистратуры факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Макаров Владимир Валентинович, д.т.н., профессор кафедры Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Даффин Р., Питерсон Э., Зенер К. Геометрическое программирование. – М.: Мир, 1972. – 311 с.
2. Уайлд Д. Оптимальное проектирование. – М.: Мир, 1981. – 272 с.
3. Цурков В.И. Декомпозиция в задачах большой размерности. – М.: Наука, 1981. – 352 с.
4. Avriel M., Dembo R., Passy V. Solution of Generalized Geometric Programs // International Journal for Numerical Methods in Engineering. 1975. V. 12. P. 149.

*Trishkina Maria Dmitriyevna\*, Makarov Vladimir Valentinovich*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\*e-mail: selfi.t@yandex.ru

## CONSTRAINTS ACTIVITIES IN GEOMETRIC PROGRAMMING HAS BIEN INVERSTIGATED

### Abstract

Geometric programming under constraints algorithm has been worked out. The algorithm for technological systems optimization and constraints activity analysis has been applied.

**Key words:** optimization; geometric programming; posinom; geometric inequalities; duality; constraints activity.

УДК 376.54

О. Н. Гринюк<sup>1</sup>, Н. В. Маслова<sup>1</sup>, Ю. М. Сафронова<sup>2\*</sup>, Д. С. Ермаков<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Новомосковский институт (филиал) РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

301665, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8

<sup>2</sup>Международный инновационный университет, Сочи, Россия

354000, Краснодарский край, г. Сочи, ул. Орджоникидзе, д. 10 "А"

<sup>3</sup>Новомосковский филиал Университета Российского инновационного образования, Новомосковск, Россия

301650, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Бережного, д. 12

\* e-mail: ikt.9@yandex.ru

## ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИННОВАЦИОННОГО МЕНЕДЖМЕНТА В ОБРАЗОВАНИИ

В результате исследования информационно-коммуникационных технологий в работе с одарёнными обучающимися общеобразовательной организации были получены следующие результаты: инновационно-технологический менеджмент в сфере образования предполагает не только управление технологическими, организационными и экономическими инновациями, но и менеджмент педагогических инноваций, то есть управление процессом разработки и распространения новых педагогических технологий, новых методов, приемов, методик преподавательской деятельности. В процессе разработки электронного учебного пособия применялось различное программно-информационное обеспечение: Constructor Electronic books, iSpring Free 5.7, JavaScript. На основе проведенной работы в очередной раз подтверждены неоспоримые преимущества разработки HTML-кода в обычном текстовом редакторе.

**Ключевые слова:** инновационный менеджмент в образовании; информационно-коммуникационные технологии; одарённые дети; электронные учебные пособия; HTML; JavaScript.

Использование информационно-коммуникационных технологий служит не только эффективным средством в работе с одарёнными обучающимися общеобразовательной организации (в том числе разработка электронного учебного пособия по информатике и информационно-коммуникационным технологиям), но также инструментом управления, маркетинга, рекламы, в целом – социально-экономическим инструментом, определяющим качество жизни современного человека и эффективность образовательной деятельности организации.

Проведённый анализ литературы, практических разработок позволили определить основные требования к информационно-коммуникационным технологиям как инструменту управления: информационно-коммуникационные технологии помогают педагогам общеобразовательных организаций в поисках важной информации и новых методов в своей деятельности (контроль учебного процесса, демонстрация своих научных работ). Также использование электронных учебных пособий позволяет более красочно вести уроки, представляя материал более доступным и интересным методом для обучающихся [1].

В качестве средства разработки электронного учебного пособия по информатике и информационно-коммуникационным технологиям для работы с одарёнными обучающимися выбран язык разметки гипертекста HTML; в частности для улучшения компоновки страниц и оптимизации затрат труда были использованы фреймы; для реализации тестирования – язык JAVA SCRIPT поскольку HTML – это стандартный язык web

программирования, использующийся для разметки документов в Интернете. Возможности вышеуказанного языка программирования позволяют создавать интерактивные электронные учебные пособия, более удобными способами подключать различный мультимедийный контент к веб-странице, работать с разнообразными интерфейсами и многое другое.

Язык разметки гипертекста (HyperText Markup Language – HTML) формулируется в терминах языка стандартной обобщенной разметки (Standard Generalized Markup Language – SGML). Язык SGML представляет собой метод создания структурированных документов, а также языков для их разметки. Все документы типа HTML придерживаются единых деклараций языка SGML и пролога. Следовательно, реализации программы WorldWide Web в общем случае лишь передают и сохраняют ту часть документа HTML, которая содержит данные [2].

Сущность разработки заключается в том, что электронные учебные пособия позволяют:

- активизировать познавательную деятельность одарённых обучающихся;
- индивидуально подходить к каждому ребёнку, используя разноуровневые задания;
- повышать интерес к обучению (мотивация);
- осуществлять дифференцированный подход;
- облегчить понимание изучаемого материала и тем самым более эффективно воздействовать на одарённого ребенка;
- экономить время учителя-предметника

для самостоятельного изготовления и подбора наглядных и дидактических материалов;

– родителям (законным представителям) одарённых обучающихся более эффективно включиться в образовательную работу.

При открытии электронного учебного пособия вначале появляется главная страница. В верхней части страницы располагается горизонтальное меню «Суть вопроса», «А как это сделать?», «Знания

укладываются легко», «Лучшие квесты». Слева расположен сайдбар «Официальные документы», раздел «ЭОР». По центру страницы расположена главная информация об электронном учебном пособии, его целях и задачах. В самой нижней части страницы «Главная» расположении футер, где мы можем наблюдать следующую информацию «Безопасный Интернет детям», «Цифровые образовательные ресурсы» (рис. 1).



Рис. 1. Главная страница электронного учебного пособия

Перед современным образованием стоит задача поиска новых видов и форм организации учебной деятельности. Обучение должно быть развивающим в плане развития самостоятельного критического и творческого мышления. С этой целью в электронном учебном пособии используется проектная технология, которая привлекает ресурсы сети Интернет. Но обилие информации в сети и ее качество не только не упрощают процесс работы над проектом, но и усложняют его. Одно из возможных решений данной проблемы это технология веб-квест. Образовательный веб-квест – это сайт в Интернете, с которым работают обучающиеся, выполняя ту или иную учебную задачу. Разрабатываются такие веб-квесты для максимальной интеграции Интернета в различные учебные предметы на разных уровнях обучения в учебном процессе. Они охватывают отдельную проблему, учебный предмет, тему, могут быть и межпредметными. Особенностью

образовательных веб-квестов является то, что часть или вся информация для самостоятельной или групповой работы обучающихся с ним находится на различных веб-сайтах. Кроме того, результатом работы с веб-квестом является публикация работ обучающихся в виде веб-страниц и веб-сайтов (локально или в Интернет). Также материалы могут быть представлены в виде устного выступления, компьютерной презентации, мультфильма и т.д.». Внешний вид страницы «Web-квесты» представлен на рис. 2.

Разработанное электронное учебное пособие может быть использовано в практической работе менеджеров, работающих в области информационных технологий, а также использоваться в целях информирования неограниченного круга пользователей.

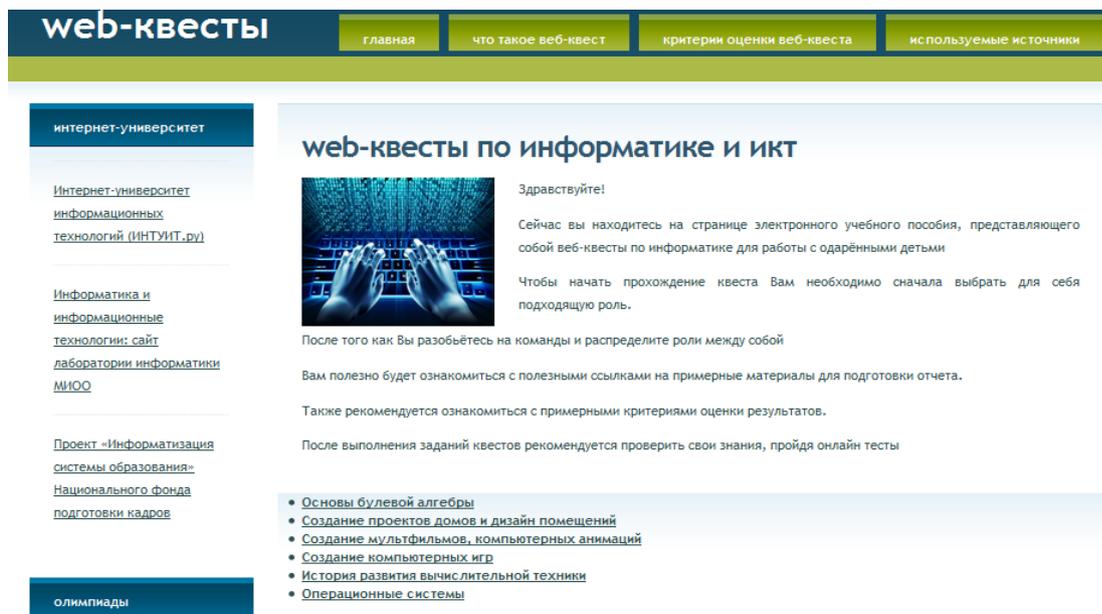


Рис. 2. Страница электронного учебного пособия «Web-квесты по информатике и ИКТ»

*Гринюк Ольга Николаевна, к.т.н., доцент кафедры Автоматизации производственных процессов НИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.*

*Маслова Наталия Васильевна, к.т.н., доцент кафедры Автоматизации производственных процессов НИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.*

*Сафронова Юлия Михайловна, студентка 6 курса факультета Экономики и социально-информационных технологий Международного инновационного университета, Россия, Сочи.*

*Ермаков Дмитрий Сергеевич, д.пед.н., профессор, заведующий кафедрой Математических и естественнонаучных дисциплин Новомосковского филиала Университета Российского инновационного образования, Россия, Новомосковск.*

### Литература

1. Оголева Л.Н. Инновационный менеджмент: учебник для вузов. М.: Инфра-М, 2003. 327 с.
2. Акперов И.Г., Сметанин А.В., Коноплева И.А. Информационные технологии в менеджменте: учебник. М.: НИЦ ИНФРА-М, 2013. 400 с.

*Grinyuk Olga Nikolaevna<sup>1</sup>, Maslova Natalia Vasilevna<sup>1</sup>, Safronova Yulia Mikhailovna<sup>2\*</sup>, Ermakov Dmitry Sergeevich<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Novomoskovsk Institute (D. Mendeleev University Branch), Novomoskovsk, Russia

<sup>2</sup>International innovative university, Sochi, Russia

<sup>3</sup>Novomoskovsk branch of University of the Russian innovative education, Novomoskovsk, Russia

\* e-mail: ikt.9@yandex.ru

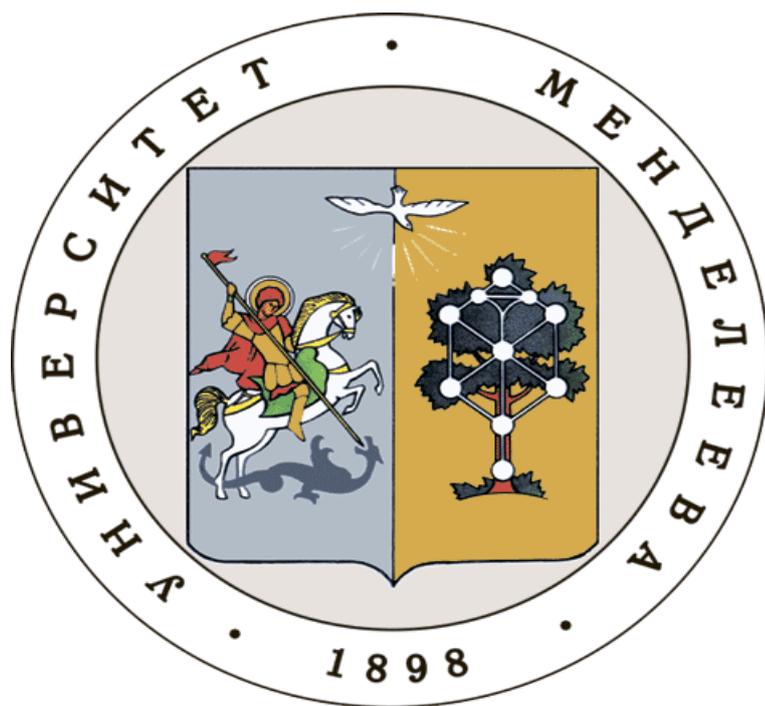
## INFORMATION SUPPORT OF INNOVATIVE MANAGEMENT IN EDUCATION

### Abstract

As a result of research of information and communication technologies in work with gifted trained in the general education organization the following results have been received: innovatively – technological management in education assumes not only management of technological, organizational and economic innovations, but also management of pedagogical innovations, that is management of process of development and distribution of new pedagogical technologies, new methods, receptions, techniques of teaching activity. In the course of development of the electronic manual various program information support was applied: Constructor Electronic books, iSpring Free 5.7, JavaScript. On the basis of the carried-out work indisputable advantages of development of a HTML code in a usual text editor once again are confirmed.

**Key words:** innovative management in education; information and communication technologies; exceptional children; electronic manuals; HTML; JavaScript.

**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

**Российского химического  
общества им. Д. И. Менделеева**



**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



**Федерального государственного  
учреждения культуры "Политехнический  
музей"**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXX**

**№ 4 (173) 2016**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева  
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)  
Адрес университета: 125047, г. Москва,  
Миусская пл., д. 9