

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIII

№ 11

Москва
2019

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 XXXIII,
У78 № 11 (221). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. – 106 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2019», XXXIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019», 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

Содержание

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, КИБЕРНЕТИКА И МАТЕМАТИКА

Авинова Е.Ю., Михайлова П.Г. РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА И БАЗЫ ДАННЫХ ДЛЯ КЛАССИФИКАЦИИ ГРУЗОВ С ОПАСНЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ.....	6
Абрамов А.А., Цыганков П.Ю. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТРЕХМЕРНОЙ ПЕЧАТИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	9
Александров А.К., Дударов С.П. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕМЕШИВАНИЯ В РЕАКТОРЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО ОПТИМАЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ РАДИАЛЬНО-БАЗИСНЫХ ФУНКЦИЙ	12
Батыргазиева Д.Р., Архипова О.О., Нохаева В.С. РАЗРАБОТКА СЕТЕВОЙ БАЗЫ ДАННЫХ В ОБЛАСТИ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЕБ-ИНТЕРФЕЙСА	15
Бабкин М.А., Попова Н.А., Кольцова Э.М. МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ.....	18
Болдырева В.Г., Скичко А.С. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ КУЛЬТИВИРОВАНИИ ХЛОРЕЛЛЫ В ФОТОБИОРЕАКТОРЕ С АЭРАЦИЕЙ	20
Брыков Б.А., Лопатин А.Г., Вент Д.П. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИССИПАЦИИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ПЕРЕМЕШИВАНИИ НА ПРИМЕРЕ ПРОЦЕССОВ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА	23
Васильев М.В., Митричев И.И., Подобедова А.Я. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗАЛЬДЕГИДА С ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА.....	26
Вегель Д.А., Митричев И.И. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МОНООКСИДА АЗОТА НА МЕДНОЦЕРИЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРЕ	29
Егоркина А.А., Васецкий А.М., Филиппова Е.Б. РАЗРАБОТКА ДИНАМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ВИРТУАЛЬНОГО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА.....	32

Закиров А.Н., Митричев И.И.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ НАСЫПНОГО СЛОЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ РЕАКТОРА ПАРОВОГО РИФОРМИНГА 35

Соболев А.В., Корольков П.В., Вент Д.П.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛОННЫ СИНТЕЗА АММИАКА В УСЛОВИЯХ НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ 38

Зинченко Д.И., Куркина Е.С.

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ ПОРТРЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ 41

Иванников А.И., Кольцова Э.М.

РАСЧЁТ УСТОЙЧИВОГО К ДРОБЛЕНИЮ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ПРИ ДРОБЛЕНИИ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКАМИ 44

Ильмурзаева Д.Р., Савицкая Т.В.

РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА ВЫБОРА ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ МНОГОАССОРТИМЕНТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ 47

Камынин В.А., Санаева Г.Н., Пророков А.Е., Богатиков В.Н.

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ СИТУАЦИОННОГО УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ ПРОИЗВОДСТВА АЦЕТИЛЕНА 50

Камышанская Ю.Г., Михайлова П.Г.

БАЗА ДАННЫХ ПО ИНВЕНТАРИЗАЦИИ ОБЪЕКТОВ И ОЦЕНКЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УЩЕРБА В РЕЗУЛЬТАТЕ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ОТХОДОВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ 53

Кириллов Н.Д., Кольцова Э.М., Соколов А.П.

РАЗРАБОТКА ВЕБ-ОРИЕНТИРОВАННОЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ В ОБЛАСТИ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ 56

Мамонова Н.В., Кольцова Э.М.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКОЙ БОРА С УЧЕТОМ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ 59

Мартынов С.И., Куркина Е.С., Митин Н.А.

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СО, ОПИСЫВАЕМОЙ СИСТЕМОЙ УРАВНЕНИЙ С ДРОБНОЙ ПРОИЗВОДНОЙ 62

Матвеев Д.И., Дударов С.П.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕДИЦИНСКИХ ДАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЕРЦЕПТРОНОВ 65

Овчинников А.В., Михайлова П.Г.

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ПОДДЕРЖКИ ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ ПО ВЫБОРУ ПРОГРАММНО-ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ АВТОМАТИЗАЦИИ 68

Пальчикова В.В., Глуханова А.А., Балахонова А.А., Гордиенко М.Г.

ОПТИМИЗАЦИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО СОСТАВА СУБЛИНГВАЛЬНО ДИСПЕРГИРУЕМЫХ ФОРМ КЕТОПРОФЕНА 71

Панкратова Н.А., Гусева Е.В.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА БИОСИНТЕЗА РЕКОМБИНАНТНЫХ БЕЛКОВ В РЕАКТОРЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ 74

Петров И.Д., Дударов С.П.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЦВЕТОВОЙ ПАЛИТРЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ РАДИАЛЬНО-БАЗИСНЫХ ФУНКЦИЙ 77

Рогожина А.Ю., Батыргазиева Д.Р., Гусева Е.В.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТРАНСПОРТА КИСЛОРОДА В МИКРОФЛЮИДНОМ ЭЛЕМЕНТЕ 80

Соболев А.В., Корольков П.В.

ОПТИМИЗАЦИОННЫЕ ЗАДАЧИ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ СИСТЕМЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ 83

Сусллова Е.Н., Лебедев А.Е., Ловская Д.Д., Худеев И.И.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ В СУБКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ..... 86

Ходакова Ж.Г., Савицкая Т.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕНДЕНЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА ПРОМЫШЛЕННЫМИ ИСТОЧНИКАМИ ВЫБРОСОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ 89

Ходеева М.И., Василенко В.А., Кольцова Э.М.

РАЗРАБОТКА КЛИЕНТ-СЕРВЕРНОГО ПРИЛОЖЕНИЯ ПО ЭКСПЕРТНОМУ ВЫБОРУ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ 92

Чернухин А.В., Сверчков А.М., Савицкая Т.В.

ПРОГРАММНОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ СОСТАВЛЕНИЯ РАСПИСАНИЯ ВЫПУСКА МНОГОАССОРТИМЕНТНОЙ ПРОДУКЦИИ ГИБКОГО ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА 95

Шамаев А.С., Лебедев И.В., Тыртышников А.Ю., Меньшутин Н.В.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЭРОГЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЛЕТОЧНО-АВТОМАТНОГО ПОДХОДА 98

Шаханова А.В., Досаев А.А., Скичко А.С.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА БИОРАЗЛОЖЕНИЯ ДРОТАВЕРИНА ГИДРОХЛОРИДА КЛЕТКАМИ РОДОККОКОВ 101

УДК 004.421+614.75

Авинова Е.Ю., Михайлова П.Г.

РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА И БАЗЫ ДАННЫХ ДЛЯ КЛАССИФИКАЦИИ ГРУЗОВ С ОПАСНЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Авинова Екатерина Юрьевна, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;

Михайлова Павла Геннадьевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии, e-mail: mikhaylova_pavla@muctr.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

На основе анализа ГОСТ 19433-88 «Грузы опасные. Классификация и маркировка» разработан алгоритм, который позволяет определять классы, подклассы и степень опасности грузов с опасными химическими веществами на основе данных об их свойствах. Разработана физическая модель базы данных по классификации опасных грузов.

Ключевые слова: безопасное обращение, опасные грузы, грузы с опасными химическими веществами, алгоритм для классификации опасных грузов, база данных.

DEVELOPMENT OF ALGORITHM AND DATABASES FOR CLASSIFICATION OF CARGOES WITH DANGEROUS CHEMICAL SUBSTANCES

Avinova E. Y., Mikhaylova P. G.

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

Based on the analysis of the State Standard 19433-88 “Dangerous Goods. Classification and labeling” an algorithm has been developed which makes it possible to determine the classes, subclasses and degree of hazard of goods with hazardous chemicals based on data on their properties. A physical database model for the classification of dangerous goods has been developed.

Keywords: safe handling, dangerous goods, goods with hazardous chemicals, an algorithm for classifying dangerous goods, database.

Введение

Потребность в транспортировке грузов, содержащих опасные химические вещества, весьма актуальна на сегодняшний день для современной экономики. С каждым годом наблюдается увеличение объемов перевозок опасных грузов и количество аварий, связанных с этим.

Одним из важных факторов для обеспечения безопасности при перевозке грузов является классификация их опасности и транспортная маркировка. Существует ряд гармонизированных между собой международных и отечественных документов, регулирующих правила перевозки опасных грузов по автомобильным и железным дорогам, по внутренним водным путям, воздушным транспортом. Классификация и маркировка опасных грузов позволяет подобрать подходящее оборудование для их транспортировки, предупредить или ликвидировать возможные аварийные ситуации.

Основным отечественным документом является ГОСТ 19433-88 Грузы опасные. Классификация и маркировка [1].

Разработка алгоритма для классификации опасных грузов

В настоящей работе представлены результаты

разработки отдельных частей программного комплекса для классификации и маркировки грузов с опасными химическими веществами.

На основе [1] был разработан алгоритм для определения класса опасности груза по данным о свойствах перевозимых химических веществ. Фрагмент алгоритма представлен на рис. 1. Всего предлагаемый алгоритм включает 144 этапа, по которым определяется класс и подкласс опасного груза.

Опасные грузы классифицируются в соответствии с видами опасности. Выделяют 9 классов опасных грузов.

Если груз относится к взрывчатым веществам, изделиям, пиротехническим веществам, составам или изделиям, то он относится к 1 классу опасности (взрывчатые материалы).

Если абсолютное давление паров опасного груза не менее 300 кПа при 50 °С, или критическая температура меньше 50 °С, то груз относится ко 2 классу опасности (газы сжатые, сжиженные и растворенные под давлением).

Если температура вспышки груза не более 61 °С, то груз относится к 3 классу опасности (легковоспламеняющиеся жидкости).

Если опасный груз относится к

легковоспламеняющимся твердым веществам, самовозгорающимся веществам или веществам, выделяющим воспламеняющие газы при взаимодействии с водой, то он относится к 4 классу опасности.

Если груз относится к окисляющим веществам или органическим пероксидам, то он относится к 5 классу опасности.

Если это ядовитое вещество или инфекционное

вещество, то груз относится к 6 классу опасности.

Если это радиоактивный материал с удельной активностью более 70 кБк/кг, то груз относится к 7 классу опасности (радиоактивные материалы).

Если это едкое или коррозионное вещество, то груз относится к 8 классу опасности.

Иначе, груз относится к 9 классу опасности (прочие опасные вещества).

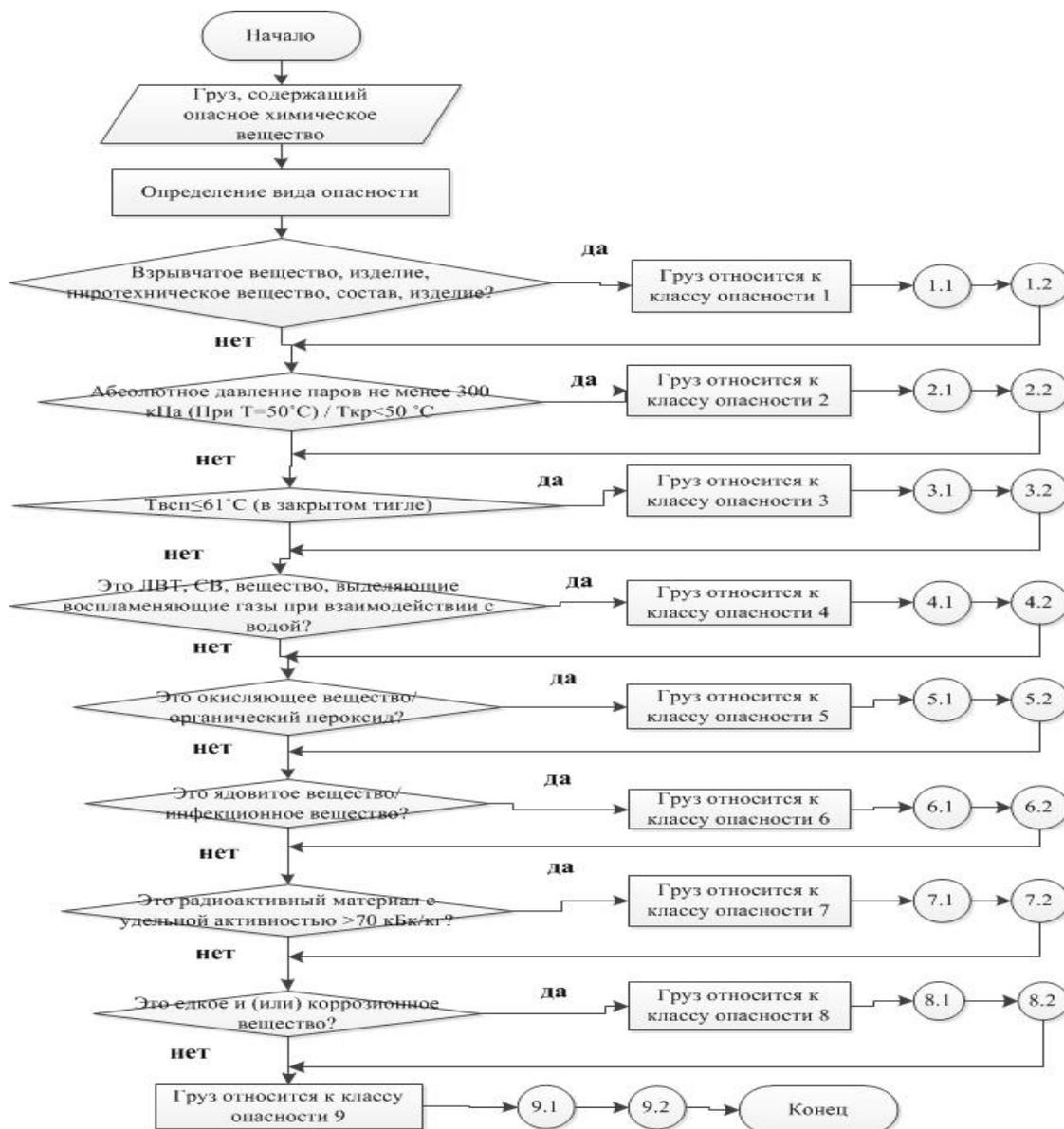


Рис. 1. Алгоритм классификации опасных грузов

Для каждого класса опасности характерны соответствующие подклассы и степени опасности груза. На рис. 2 представлен фрагмент алгоритма для определения подкласса для 5 класса опасности, а также степени опасности груза по значениям температуры разложения ($T_{разл}$) и времени горения ($t_{гор}$).

Для остальных классов опасности аналогично определяются подклассы и степени опасности груза.

В случае, когда опасные грузы характеризуются

двумя и более видами опасности – основной вид опасности определяется по установленному приоритету вида опасности в соответствии с [1].

Данный алгоритм будет использоваться для реализации программного обеспечения по классификации грузов, содержащих опасные химические вещества. На основе классификации осуществляется маркировка опасных грузов. На следующем этапе работы будет разработан алгоритм для решения этой задачи.

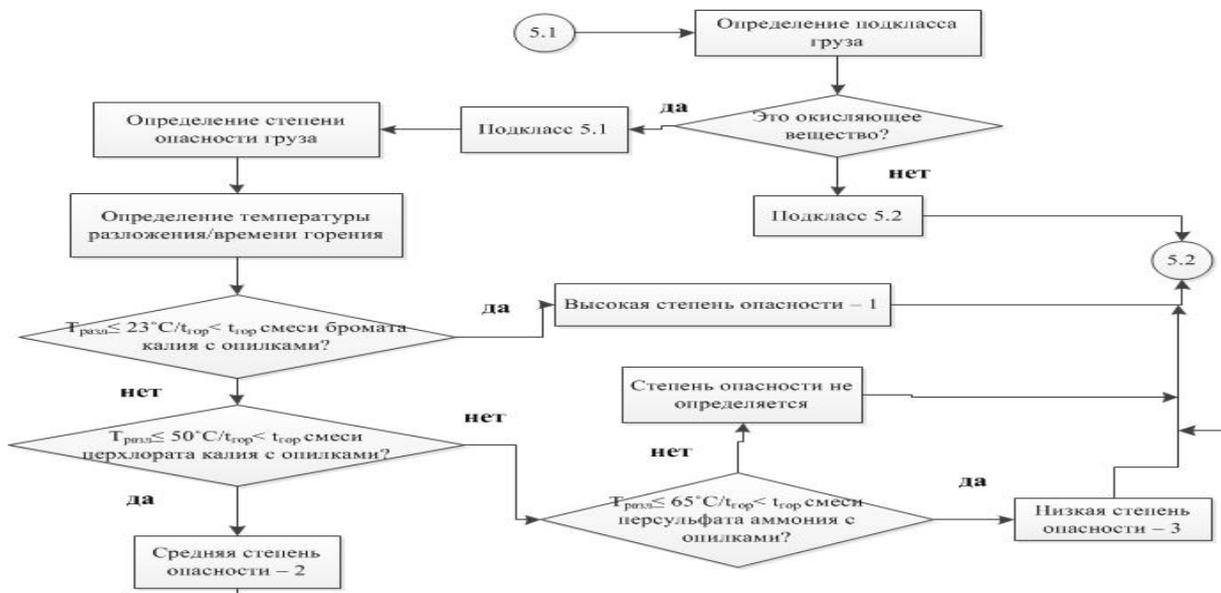


Рис. 2. Фрагмент алгоритма для определения подкласса груза, относящегося к классу 5. окисляющие вещества и органические пероксиды

Физическая модель базы данных по классификации опасных грузов

Структурным элементом разрабатываемого программного комплекса для классификации и маркировки грузов с опасными химическими

веществами является база данных по классификации опасных грузов.

Разработанная физическая модель (структура) базы данных, выполненная в виде ER-диаграммы, представлена на рис. 3.

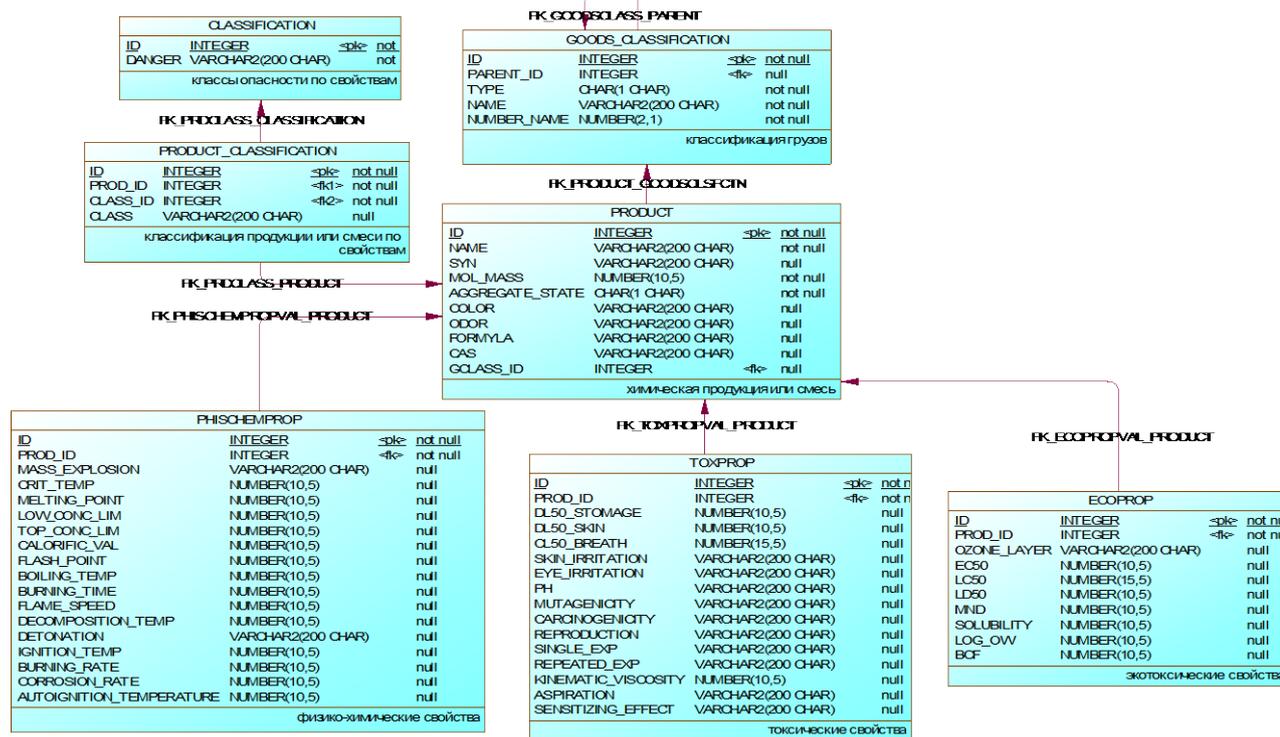


Рис. 3. Физическая модель (структура) базы данных по классификации опасных грузов

База данных позволяет хранить информацию по опасным грузам и использовать ее для классификации. Разрабатываемая база данных включает в себя 7 таблиц с данными по идентификации перевозимой химической продукции, представляющей собой индивидуальное вещество или смесь; перечнем её физико-химических, токсических и экотоксических свойств; классов опасности химической продукции по ее свойствам и классов опасности грузов. Далее

планируется доработка модели базы данных для формирования транспортной маркировки и с учетом данных аварийных карточек перевозки опасных грузов.

Список литературы

1. ГОСТ 19433-88 Грузы опасные. Классификация и маркировка // Гарант. Информационно-правовой портал [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901714253> (дата обращения: 14.06.2019).

УДК 621.389

Абрамов А.А., Цыганков П.Ю.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТРЕХМЕРНОЙ ПЕЧАТИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Абрамов Андрей Александрович, студент 3 курса факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: druci@mail.ru;

Цыганков Павел Юрьевич, к.т.н., аспирант 4 курса РХТУ им. Д.И. Менделеева, ведущий инженер Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева;

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Изучены процессы аддитивного и субтрактивного производства, исследованы достоинства и недостатки каждого метода. Рассмотрены основные этапы получения трехмерных объектов. Изучено устройство 3D-принтеров. Разработан алгоритм модернизации принтера для печати суспензиями на основе углеродных наноматериалов и получения 3D-объектов.

Ключевые слова: аддитивное производство, 3D- печать, углеродные наноматериалы.

STUDYING THE PROCESS OF THREE-DIMENSIONAL PRINTING FOR OBTAINING COMPOSITION MATERIALS

Abramov A.A., Tsygankov P.U.

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

The processes of additive and subtractive production are studied, the advantages and disadvantages of each method are investigated. The main stages of obtaining three-dimensional objects. A study of the device 3D-printers. An algorithm for upgrading the printer for printing suspensions based on carbon nanomaterials and obtaining 3D-objects has been developed.

Keywords: additive manufacturing, 3D printing, carbon nanomaterials

Техника аддитивного-производства, известная также как трехмерная печать, прочно вошла в нашу жизнь и привлекла огромное внимание не только в промышленности, но и в научных кругах. 3D- печать сейчас широко используется для реализации и изготовления прототипов деталей быстрым и недорогим способом. Данная технология уже была разработана для широкого спектра применений таких как: энергетика, электроника, изготовление инженерных композитов, биотехнологии и микрофлюидики. Среди всех технологий 3D-печати самой распространенной является экструзионная печать, которая представляет собой выдавливания чернил на подложку с последующим их затвердеванием. Экструзионная печать является более универсальным методом по сравнению с другими методами печати такими как: фотополимеризация, технология лазерного спекания и ламинирование. Это обусловлено простотой как самой технологии, так и процесса подготовки чернил и печатающей установки. Еще одной особенностью экструзионной печати является широкий спектр возможных материалов для использования в качестве чернил, таких как металлические сплавы, керамика, полимеры.

Технология трехмерной печати – это процесс, используемый для изготовления трехмерных объектов на основе цифрового управления нанесением последовательных слоев материала для получения окончательной структуры. Процесс трехмерной печати является полной противоположностью процесса субтрактивного

производства, при котором конечные модели создаются путем удаления материала различными методами, например, сверление, фрезерования, распиловка и т.д. Для быстрой разработки прототипов моделей подходят оба метода получения моделей, однако конечный выбор основывается на сложности конечной структуры, используемом материале и конечно же стоимости. Геометрическая сложность объекта представляет собой фактор, который в конечном счёте позволяет выбрать между аддитивным и субтрактивным подходом. Сложные рисунки с несколькими полыми частями могут быть получены только путем аддитивного производства, поскольку эти части печатаются вместе со сплошными частями послойным способом. Для более простых конструкций тип материала играет важную роль. Аддитивное производство обычно используется для производства изделий на основе пластика, в то время как субтрактивное производство является методом для большинства металлических и деревянных изделий. Субтрактивное производство может быть удобным, если многочисленные копии одной и той же детали должны быть изготовлены в более короткие сроки. Помимо этих различий, важно учитывать, что аддитивное производство может значительно снизить затраты на электроэнергию за счет использования менее энергоёмких машин, а также значительно сократить материальные отходы [1].

Основные этапы получения трехмерных изделий с помощью технологии аддитивного производства представлены на рис. 1.



Рис. 1. Этапы получения 3D объектов

3D-печать дает практически неограниченные возможности для получения трехмерных объектов. Поэтому данный подход был рассмотрен для применения во многих областях исследований: машиностроение, медицина и материаловедение до химии. Электрохимия – это еще одна отрасль науки, которая, безусловно, может извлечь выгоду из технологий 3D-печати, прокладывая путь для проектирования и изготовления более дешевых, высокопроизводительных и повсеместно доступных электрохимических устройств. Таким образом, в данной работе приведен алгоритм разработки технологии 3D-печати для получения электрохимических устройств на основе углеродных наноматериалов [2].

На данный момент для получения трехмерных объектов используется следующий алгоритм [3]:

- Процесс печати начинается с разработки виртуальной модели. Для этой цели используется специальное программное обеспечение автоматизированного проектирования – CAD-системы (Autodesk Inventor, Fusion 360, AutoCAD).
- После разработки CAD – модели ее необходимо преобразовать в файл STL (STereoLithography), в котором информация о поверхностях модели хранится в виде списка координат.
- Следующим шагом является процесс «нарезки», который заключается в последовательном создании 2D- слоев поперечного сечения объекта. Так же на данном этапе задаются параметры процесса печати, а именно толщина слоя, скорость печати, при необходимости добавление поддерживающих конструкций.
- Печать объекта: принтер наносит материал после последовательного упорядочения 2D-слоев, которые строятся один над другим, до тех пор, пока не будет создан нужный 3D-объект.
- Финальная обработка модели.

Процесс 3D – печати чернил на основе углеродных наноматериалов отличается от стандартной технологии получения трехмерных объектов, тем что отсутствует предварительный нагрев экструдера, который позволяет реализовывать процесс экструзии нити. Вязкость

чернил на основе углеродных наноматериалов значительно ниже, чем данная характеристика у материалов, которые используются в технологии экструзионной печати, что не позволяет им поддерживать необходимую форму, попадая на рабочую область. Для устранения этой проблемы необходимо охлаждать рабочую область, с целью обеспечения послойного затвердевания объекта.

Для реализации технологии 3D-печати для получения электрохимических устройств на основе углеродных наноматериалов необходимо модернизировать входящих в него компоненты:

- Расположение на нижней поверхности рабочей области печати системы охлаждающих элементов, в качестве которых будут выступать элементы Пельтье. Элемент Пельтье — это термоэлектрический преобразователь, принцип действия которого базируется на эффекте Пельтье — возникновении разности температур при протекании электрического тока. В результате прохождения электрического тока одна сторона охлаждается до отрицательных температур, вторая нагревается, для отвода тепла необходима установка радиатора с системой вентиляторов (рис. 2).
- Для предотвращения конденсации паров и стекания их на область печати, рабочая область будет изолирована, для поддержания отрицательных температур в ее пределах.
- Разработка чернил, которая подразумевает под собой подбор углеродных наноматериалов, растворителя и их концентрации для достижения заданной вязкости, и реализации 3D-печати.
- Разработка экструдера, разработанного для печати суспензиями. На данный момент разработана CAD- модель прототипа данного экструдера (рис. 3), а также крепления для его расположения на подвижной головке принтера.
- Модернизация существующего программного обеспечения с целью обеспечения оптимального расхода суспензии.

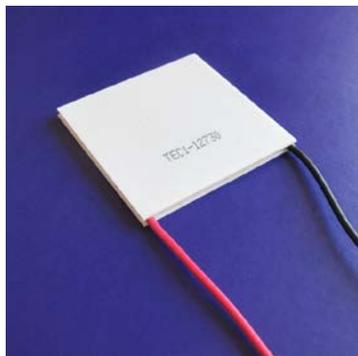


Рис. 2. Элемент Пельтье



Рис. 3. Модель экструдера для печати суспензий

Разработан алгоритм модернизации технологии 3D-печати для получения электрохимических устройств на основе углеродных наноматериалов.

Полученные устройства могут применяться в качестве новых источников накопления и хранения энергии. Данная технология позволяет создавать тела произвольной геометрии, что позволяет упростить производство объектов со сложной внутренней структурой, это может привести к улучшению прочностных свойств полученных изделий. Разработанный алгоритм может быть использован для других применений, в которых необходимо получение структур со сложной геометрией на основе суспензий, например, матрицы для роста клеток.

Список литературы

1. Leigh S. J. et al. A simple, low-cost conductive composite material for 3D printing of electronic sensors //PloS one. – 2012. – Vol. 7. Issue 11. – Pp. e49365 (1-6).
2. Dung H. T. FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF SUPERCAPACITOR ELECTRODE BY 3D PRINTING //Vietnam Journal of Science and Technology. – 2018. – Vol. 56. – Issue 5.
3. Ambrosi A., Pumera M. 3D-printing technologies for electrochemical applications //Chemical Society Reviews. – 2016. – Vol. 45. – Issue 10. – Pp. 2740-2755.

УДК 004.8

Александров А.К., Дударов С.П.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕМЕШИВАНИЯ В РЕАКТОРЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО ОПТИМАЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ РАДИАЛЬНО-БАЗИСНЫХ ФУНКЦИЙ

Александров Артем Константинович, студент 4 курса факультета информационных технологий и управления;

Дударов Сергей Павлович, к.т.н., доцент кафедры информационных технологий и управления, e-mail:

dudarov@muctr.ru,

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В работе рассмотрено применение искусственных нейронных сетей радиально-базисных функций для моделирования процесса перемешивания в цилиндрическом реакторе и оптимизации его конструкции с использованием разработанной модели. Предложена нейросетевая модель, позволяющая быстро и с высокой точностью выполнить большой объем вычислений. Разработано программно-алгоритмическое обеспечение для решения задачи. Рекомендована конструкция аппарата с величиной угла конуса днища, обеспечивающего наилучшие характеристики перемешивания.

Ключевые слова: искусственная нейронная сеть, сеть радиально-базисных функций, РБФ-сеть, модель реактора, оптимизация конструкции.

MODELING OF MIXING AND DESIGN OPTIMIZATION OF A STIRRED-TANK REACTOR BY RADIAL-BASIS FUNCTION NEURAL NETWORK

Alexandrov A.K., Dudarov S.P.

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

The paper presents an application of artificial neural networks of radial-basis functions for modeling of mixing in a cylindrical reactor and optimization of its design using the developed model. A neural network model is presented, that provides a quick and precise evaluation of large amounts of data. The software for solving the problem has been developed. Bottom cone angle of the apparatus that provides the best mixing performance has been recommended.

Keywords: artificial neural network, radial-basis function network, RBF-network, RBF-ANN, reactor modeling, design optimization.

В химии и химической технологии наиболее широкое применение находит классический аналитический подход к математическому моделированию, заключающийся в составлении системы дифференциальных уравнений для описания физико-химических процессов, протекающих в объекте. В программно-алгоритмическом обеспечении информационно-моделирующих систем для их решения используются численные методы. Несмотря на широкое применение, данный подход сопряжен с двумя значительными недостатками. Первый – невозможность учета множества мелких и, на первый взгляд, незначительно влияющих на результат факторов, которые, тем не менее, способны приводить к дополнительным ошибкам. Второй – продолжительное время вычисления при высокой разрешающей способности, которую необходимо закладывать в модель для минимизации вычислительной ошибки. В настоящее время в химической технологии набирает популярность использование искусственных нейронных сетей для решения задач моделирования процессов. Нейросетевое моделирование позволяет значительно сократить время расчета с незначительной потерей погрешности, что особенно важно при использовании соответствующего программного обеспечения в режиме реального времени.

В данной работе рассматривается применение искусственных нейронных сетей на основе радиально-базисных функций для моделирования процесса перемешивания в реакторе и оптимизации его конструктивных параметров. Актуальность работы заключается в практическом преимуществе быстрого получения решения с помощью программного обеспечения, реализующего нейросетевые модели. Кроме того, значительный интерес представляет сама возможность применения математического аппарата нейронных сетей на основе радиально-базисных функций (РБФ-сетей) для решения поставленной задачи.

Рассматривается упрощенная модель реального процесса. Имеется типовой цилиндрический реактор объема $0,75 \text{ м}^3$ с лопастной мешалкой и коническим днищем. В реакторе протекает процесс смешения системы «жидкость – твердые частицы», где дисперсная фаза – это монодисперсные частицы меди диаметра $d = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$, дисперсионная среда – вода, химическая реакция не протекает, теплообмен отсутствует. Можно выделить две решаемые подзадачи: моделирования и оптимизации. При решении задачи моделирования необходимо получить математическую модель в виде нейронной сети, предназначенную для описания распределения гидродинамических характеристик по объему реактора. При решении задачи оптимизации

конструкции аппарата необходимо определить такой угол конуса днища, при котором обеспечивается наилучшее перемешивание системы. Основными критериями качества перемешивания являются: объемная доля взвешенных частиц, средняя скорость взвешенных частиц и средняя кинетическая энергия турбулентных пульсаций.

РБФ-сеть относится к классу двухслойных нейронных сетей прямого распространения, где для активации нейронов скрытого слоя используется радиально-базисная функция, убывающая монотонно и симметрично относительно некоторой вертикальной оси [1]. В качестве функций активации могут использоваться, например, функции Гаусса, Лапласа, Коши, кусочно-линейная и Вигнера, которые, согласно исследованиям в [2], могут давать различный уровень ошибки моделирования.

Первый, скрытый слой РБФ-сети содержит множество радиальных элементов, которые позволяют оценить в пределах от 0 до 1 степень близости входных сигналов соответствующим координатам центров этих элементов. Результаты работы нейронов второго слоя и всей сети в целом получаются как линейные комбинации выходов первого слоя. Алгоритм настройки и обучения сети приведен в [1].

В целях сокращения объема вычислений может также использоваться альтернативная трехслойная архитектура РБФ-сети [3]. В ней вектор входных переменных разбивается на отдельные входы, которые обрабатываются в отдельном для каждой переменной первом скрытом слое. Далее выходные значения первого скрытого слоя комбинируются (суммируются) между собой во втором скрытом слое. Результаты второго скрытого слоя подаются на выходной слой. Использование альтернативной архитектуры обусловлено требованием упорядоченности (одни и те же нормализованные в одинаковых пределах значения с одним и тем же шагом) входных переменных. В данной работе будет рассмотрена только классическая архитектура РБФ-сети.

В качестве входных переменных нейросетевой модели использованы пространственные координаты внутри реактора x , y , z , а также угол конуса днища реактора φ . В качестве выходных переменных – концентрация частиц в реакторе c , скорость частиц в жидкости v , турбулентная кинетическая энергия k , скорость диссипации кинетической турбулентной энергии ε , завихренность ω и турбулентный коэффициент динамической вязкости μ_t . На рис. 1 изображена структура соответствующей РБФ-сети.

Для обучения сети использованы результаты расчетов в программном комплексе FlowVision. Данные представляют собой таблицы с вертикальными сечениями реактора, в которых записаны координаты точек и значения выходных переменных. В обучающей выборке задействованы 6 сечений реактора по каждой координате и два значения угла конуса днища (66° и 71°). Объем обучающей выборки составил 6100 примеров.

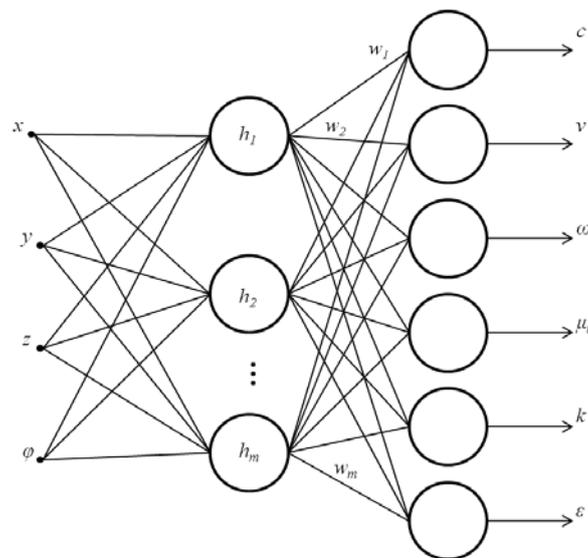


Рис. 1. Структура РБФ-сети для нейросетевой модели

В процессе нахождения нейросетевой математической модели было установлено, что удовлетворительный уровень ее ошибки достигается при 65 нейронах в скрытом слое и использовании в нем радиально-базисной функции Гаусса. Время обучения такой сети составляет 3,7 с. Время расчета по всему объему реактора (32000 точек) – 14 с. Время расчета реактора в комплексе «FlowVision» при этом занимает порядка 2-3 суток. Ошибка расчета не превышает 2 %.

Все вычисления были выполнены с использованием специально разработанного для этих целей на языке программирования Python программно-алгоритмического обеспечения. В качестве среды разработки использовался JetBrains Pycharm. Для создания графического интерфейса выбран набор привязок графического фреймворка Qt PyQt5. Для работы программы требуется 64-разрядная операционная система поколения Windows или UNIX-подобная 64-разрядная операционная система, установленный Python 3.6, около 400 МБ свободного места на накопителе и желательно не менее 4 ГБ оперативной памяти.

Пример интерфейса работающей программы приведен на рис. 2.

Результаты расчета оптимальных конструктивных параметров приведены в таблице 1. Для оценки общего качества перемешивания выходные параметры в ней были усреднены.

Основываясь на сформулированных критериях оценки перемешивания, оптимальным решением будет такое, которое соответствует наибольшей средней концентрации, наибольшей средней скорости и наибольшей турбулентной энергии перемешивания. Наибольшее значение остальных параметров также приветствуется. В результате анализа данных, приведенных в таблице 1, рекомендовано выбирать конструкцию реактора с углом конуса днища 70° .

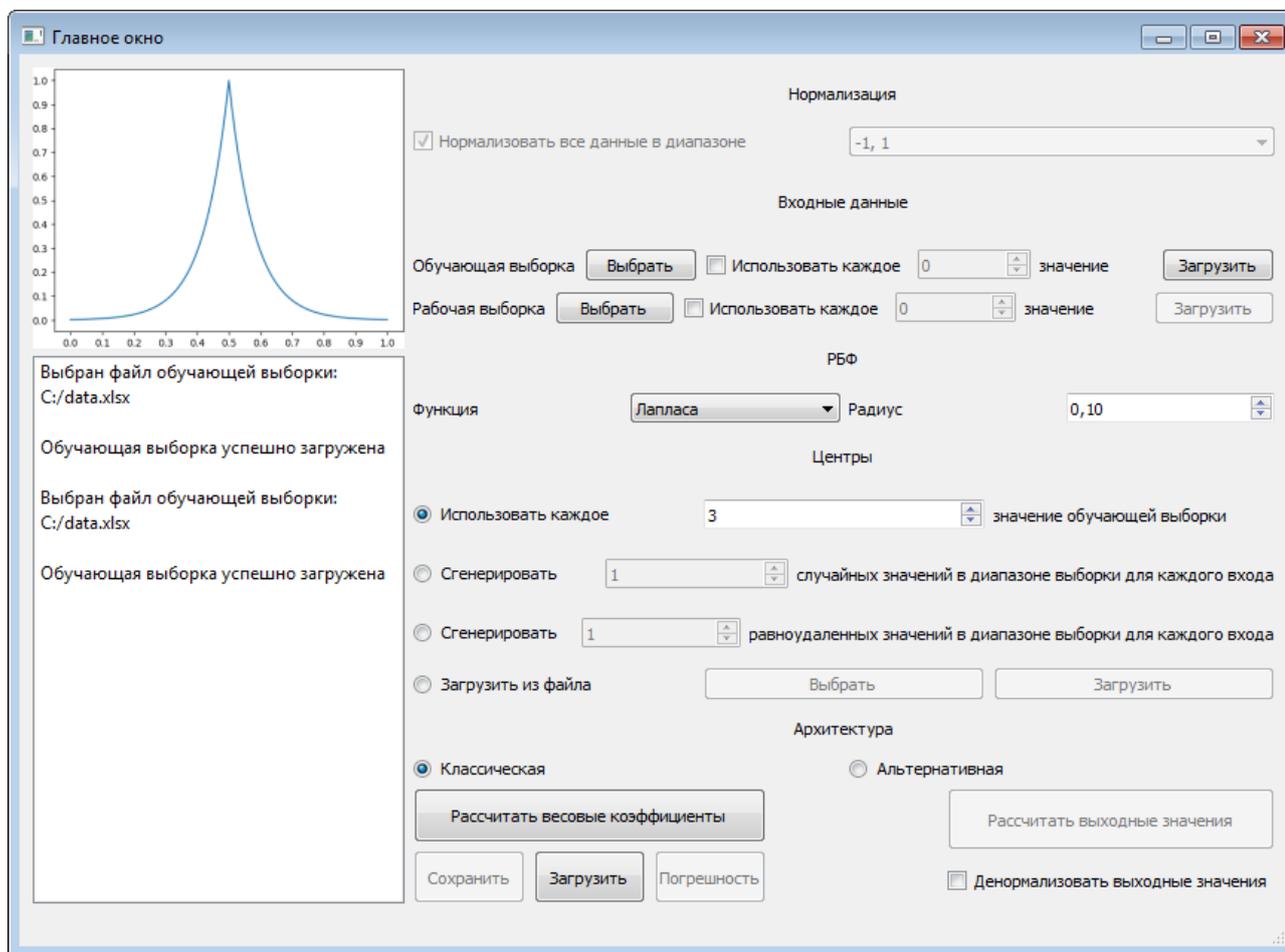


Рис. 2. Пример работы программы для нейросетевого моделирования перемешивания в реакторе

Таблица 1. Средние значения выходных параметров при разных углах конуса днища

Выход	Угол конуса днища, градусы					
	66	67	68	69	70	71
c , кг/м ³	1057,8	1003,8	983,5	962,5	920,4	828,7
v , м/с	4,58	4,68	4,82	4,98	5,01	4,71
ω	58,5	60,8	61,5	62,2	61,5	56,7
k , м ² /с ²	0,463	0,654	0,767	0,872	0,966	0,965
ε , м ² /с ³	22,7	33,8	38,8	43,2	47,3	44,0
μ_t , Па*с	1,38	1,94	2,36	2,79	3,17	3,54

Можно заключить, что нейросетевой подход к математическому моделированию процесса перемешивания двухкомпонентной системы в реакторе и оптимизации его конструктивных характеристик себя оправдал и представляется весьма эффективным инструментом для решения этой и аналогичных задач. Разработанная нейросетевая модель показывает корректные результаты при небольшом времени вычислений. Дальнейшие направления исследований в рамках данной работы состоят в усложнении нейросетевой модели за счет добавления в нее новых входных переменных, а также в исследовании альтернативной архитектуры РБФ-сети, способной еще больше ускорить получение результата с, возможно, меньшей ошибкой расчета.

Список литературы

1. Дударов С. П., Папаев П. Л. Теоретические основы и практическое применение искусственных нейронных сетей: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. – 104 с.
2. Дударов С. П., Александров А. К. Выбор радиально-базисной функции при аппроксимации зависимостей искусственными нейронными сетями. – Достижения и приложения современной информатики, математики и физики: материалы VII Всероссийской научно-практической заочной конференции (г. Нефтекамск, 30 ноября 2018 г.). – Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. – С. 298–303.
3. Александров А. К. Одномерная альтернатива многомерной нейронной сети радиально-базисных функций/ А. К. Александров, С. П. Дударов. – Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXII, № 11. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – с. 13–15.

УДК 004.65:663

Батыргазиева Д.Р., Архипова О.О., Нохаева В.С.

РАЗРАБОТКА СЕТЕВОЙ БАЗЫ ДАННЫХ В ОБЛАСТИ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЕБ-ИНТЕРФЕЙСА

Батыргазиева Диана Рафаэлевна, аспирант 2 года РХТУ им. Д.И. Менделеева, ведущий инженер международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий, e-mail: diana.b1994@mail.ru;

Архипова Олеся Олеговна, студентка 4 курса факультета Информационных технологий и управления;

Нохаева Вера Станиславовна, студентка 4 курса факультета Биотехнологии и промышленной экологии, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Бурное развитие фармацевтической индустрии, изготовление большого объема лекарств, тенденция к увеличению исследований в области биотехнологии приводят к большому накоплению научной информации, которая фрагментирована и не систематизирована. Развитие информационных и сетевых технологий позволяет решить эту проблему. Для удобства работы с разработанной базой данных было решено создать веб-приложение, которое позволит пользователю, открывшему веб-страницу, ознакомиться с информацией о пребиотиках и их активности, отсортировать по роду и виду бактерий, названию пребиотика и другим параметрам. В данной статье представлена обновленная и расширенная версия базы данных, содержащая информацию об активности пребиотиков, а также пробиотиков. Рассмотрены основные элементы базы данных. Новизна работы заключается в удобном представлении информации, содержащейся в базе данных.

Ключевые слова: онлайн база данных, веб-интерфейс, биотехнология, активность пробиотических культур, пребиотики.

DEVELOPMENT OF NETWORK DATABASE IN THE FIELD OF CULTIVATION OF MICROORGANISMS USING THE WEB INTERFACE

Batyrgazieva D.R., Arkhipova O. O., Nohaeva V. S.

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

The rapid development of the pharmaceutical industry, manufacture of large volumes of drugs, tendency to increase research in the field of biotechnology lead to a large accumulation of scientific information, which is fragmented and not systematized. The development of information and network technologies allows to solve this problem. For the convenience of working with the developed database, it was decided to create a web application that will allow the user who opened the web page to get acquainted with information about prebiotics and their activity, sort by the type and type of bacteria, name of the prebiotic and other parameters. This article provides an updated and expanded version of the database containing information on the activity of prebiotics, as well as probiotics. Considered the basic elements of the database. The novelty of the work lies in the convenient presentation of the information contained in the database.

Keywords: online database, web-interface, biotechnology, activity of probiotic cultures, prebiotics.

В результате обзора литературы и накопления статистических данных о процессе ферментации пребиотических культур было принято решение скорректировать структуру базы данных. На рисунке 1 показана обновленная инфологическая схема базы данных [1].

База данных включает в себя 12 основных и вспомогательных таблиц, которые представляют собой описание параметров основных элементов системы. В базе данных (БД) рассматриваются различные типы микроорганизмов, их род, вид, штамм [2]. Рассмотрены такие микроорганизмы, как: *Bifidobacterium bifidum*, *Escherichia coli*, *Lactobacillus plantarum* и др. При заполнении данных учитывались не только популярные коммерческие типы микроорганизмов, но и варианты смешанных типов, разработанных различными исследователями. С помощью таблицы «Author-Publication» осуществляется связь между таблицами «Author» и «Publication». В данные таблицы внесены сведения о статьях из которых была взята информация о научных исследованиях, проводимых по всему миру

за последние 10 лет. Ключевой таблицей, включающей в себя основную информацию и являющейся связующей, является таблица «InVitro». Она связывает информацию из таблиц: «Prebio», «Activity», «Condition», «Medium», «Metabolites» и др.

При разработке схемы были определены отношения между этими группами данных.

- Одна среда может применяться к разным пребиотикам;
- Один пробиотик может применяться к разным пребиотикам;
- Один метод культивирования может применяться к разным пребиотикам;
- Один набор метаболитов может подходить для разных пробиотиков и т.д.

Для удобства работы с разработанной базой данной было принято решение о создании веб-приложения, которое позволит пользователю, открывшему веб-страницу, ознакомиться с информацией о пребиотиках и их активности, выполнить сортировку по виду и роду бактерии, названию пребиотика и по другим полям [3].

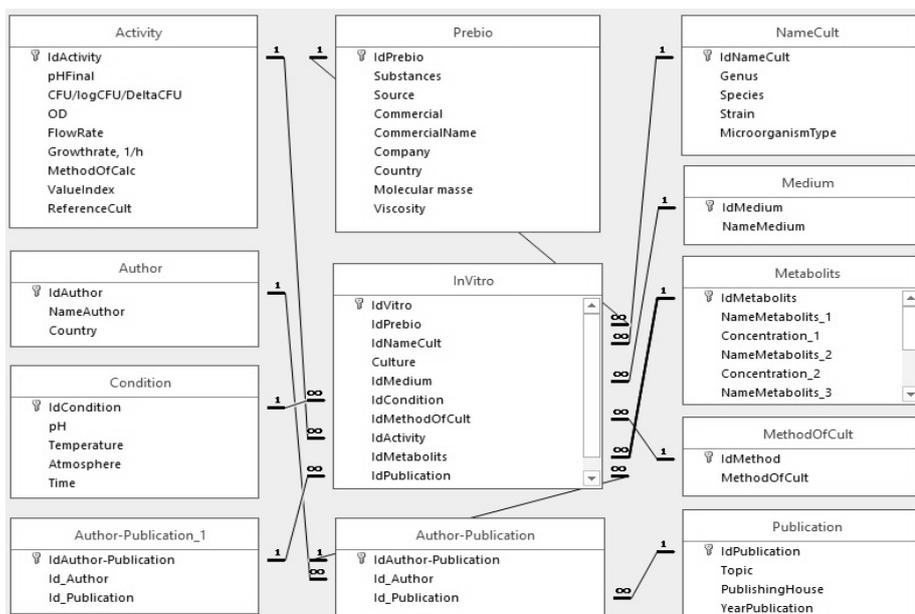


Рис.1. Инфологическая схема базы данных

Процедура создания веб-приложения, которое подключается к серверу базы данных, состоит из клиентской и серверной части. Клиентская часть реализует пользовательский интерфейс, а серверная – получает и обрабатывает запросы от клиента, выполняет вычисления, формирует веб-страницу и отправляет её клиенту согласно протоколу HTTP. Для серверной части использовался язык программирования Python и фреймворк Django. Для клиентской части – HTML+CSS+Javascript + js, также библиотека Vue.js [4].

Клиентское приложение для работы с базой данных о пребиотиках и их активности имеет следующие параметры поиска: по роду бактерии; по виду бактерии; по названию пребиотика; по компании, производящего пребиотик; по автору статьи; по методу ферментации.

На рисунке 2 представлена главная страница веб-приложения. Доступ к веб-приложению

осуществляется через браузер (например, Internet Explorer, Edge, Safari, Firefox или Chrome). В браузере можно открыть веб-страницу, указав в адресной строке URL-адрес: <https://rs-pharmcenter.com/rnf2019/db2/index.html?page=1>. В левой части главной страницы веб-приложения располагаются параметры поиска. Данные параметры могут выбираться как по отдельности, так и совместно, в зависимости от поставленной задачи.

На рисунке 3 представлен результат поиска по совмещенным параметрам. Запрос поиска:

- по роду бактерии: Bifidobacterium+Lactobacillus+Eubacteria;
- по автору статьи: Chaiongharn A.;
- по методу ферментации: Static.

Результат поиска с данными параметрами составил: 6 пребиотиков.

Рис.2. Главная страница веб-приложения

The screenshot shows the ODRAP (On-line Database of Researches on Activity of Prebiotics) website. The search results page displays two entries. The left sidebar contains filters for Bacteria genus (Bifidobacterium + Lactobacillus + Eubacteria), Bacteria species (Nothing selected), Prebiotic substances (Nothing selected), Company producer of prebiotic (Nothing selected), Method of fermentation (Static), and Author of article (Chaiyongkarn A.). The search results are displayed in two columns, each showing details for a specific prebiotic product, including substances, microbe characteristics, culture type, nutrient medium, fermentation conditions, and evaluation methods.

Рис.3. Результат поиска по запросу

Таким образом, с помощью веб-приложения пользователь может получить общую информацию по конкретному направлению и приоритету в области ферментации пребиотических культур. Удобство системы состоит в том, что пользователю не нужно обращаться в различные источники для получения информации, она уже собрана и структурирована по тематике.

Стоит отметить, что одним из главных преимуществ использования веб-приложения является тот факт, что пользователь не зависит от конкретной операционной системы, так как веб-приложения являются кроссплатформенными сервисами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № РНФ 17-79-20365).

Список литературы

1. Меньшутина Н. В., Матасов А. В. Современные информационные системы хранения, обработки и анализа данных предприятий химической и смежных отраслей: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. 308 с.
2. Hill C. The International Scientific Association for Probiotics and Prebiotics consensus statement on the scope and appropriate use of the term probiotic / C. Hill, F. Guarner, G. Reid, G. R. Gibson, D. J. Merenstein, B. Pot, L. Morelli, R. B. Canani, H. J. Flint, S. Salminen, P. C. Calder // Expert consensus document, 2014. - Nat Rev Gastroenterol Hepatol 11(8). - 506–514 с. URL: <https://doi.org/10.1038/nrgastro.2014.66> (дата обращения: 21.05.2019).
3. Вечерковская М. Ф. Создание базы данных для решения задач по систематизации результатов опытов, проводимых в ходе научных исследований в микробиологии / М. Ф. Вечерковская, В. В. // Ученые записки СПбГМУ им. акад. И. П. Павлова, 2015. - Том XXII, № 2.
4. Wang J., Wen J.-R., Lochovsky F.H., Ma W.-Y, Instance-based schema matching for web databases by domain-specific query probing, Proceedings of the 30th international conference on Very large data bases, China, 2004, pp. 408–419.

УДК 519.6:004.942

Бабкин М.А., Попова Н.А., Кольцова Э.М.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Бабкин Михаил Андреевич, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: shar170@yandex.ru;**Попова Нелля Александровна**, старший преподаватель кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; **Кольцова Элеонора Моисеевна**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой информационных компьютерных технологий;

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

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

Разработана математическая модель кинетики измельчения оксида алюминия. Осуществлен переход в уравнение баланса числа частиц от объемов к линейным размерам и решена проблема большой вычислительной размерности задачи. На основании термодинамического подхода найдена зависимость для определения вероятности дробления частицы $A(l)$ в виде произведения феноменологического коэффициента на критерий Вебера ($A(l)=L \cdot We$). Определен параметр L и коэффициент характеризующий число дочерних частиц при измельчении. Получено хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Ключевые слова: дробление частиц, математическое моделирование, кинетика измельчения, разностная схема.

MODELING OF THE KINETICS OF THE PROCESS OF CRUSHING OF ALUMINUM OXIDE

Babkin M.A., Popova N.A., Koltsova E.M.

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

A mathematical model of the kinetics of grinding aluminum oxide has been developed. The transition to the balance equation for the number of particles from volumes to linear sizes was carried out and the problem of large computational dimension of the problem was solved. Based on the thermodynamic approach, a dependence is found for determining the probability of particle fragmentation $A(l)$ as a product of the phenomenological coefficient and Weber criterion ($A(l)=L \cdot We$). The parameter L and the coefficient characterizing the number of daughter particles during grinding have been determined. A good agreement is obtained with experimental data.

Keywords: particle fragmentation, mathematical modeling, grinding kinetics, difference scheme

Для создания современных функциональных композиционных материалов из корундовой керамики необходимо использовать в качестве сырья порошок оксида алюминия с размером частиц, не превышающим 1-2 мкм. Для получения частиц заданных размеров используют процесс измельчения в дробильных установках. В керамической отрасли предпочтительными являются планетарные мельницы. В мировой практике большое внимание уделяется изучению механизма измельчения, моделированию процесса измельчения [1].

Принцип работы планетарной мельницы (рис.1) заключается во вращении основного диска, называемого орбитальным. На этот диск за редукторной передачей установлены емкости с измельчаемым материалом. Эти емкости вращаются в противоположную сторону от направления вращения орбитального диска.



Рис. 1. Планетарная мельница для измельчения

Такой способ вращения емкостей позволяет повысить эффективность измельчения. Это обусловлено высокой кинетической энергией мелющих тел, благодаря большой скорости движения создающих высокие напряжения в активируемом веществе, действующие на измельчаемый материал и мелющие шары. На рис. 1 представлена планетарная мельница, использованная в данной работе.

Была определена значительная роль критерию Вебера We [2], определяемому соотношением:

$$We = \frac{\rho_2^0 d_c v^2}{2 \sum_{r1} - \sum_{rr}} \quad (1)$$

где ρ_2^0 – плотность частиц;

\sum_{r1} – поверхностная энергия частицы;

\sum_{rr} – поверхностная энергия в зоне контакта частиц;

v – скорость частиц;

d_c – диаметр частиц.

В [3] была получена структура движущей силы дробления частиц на основе применения термодинамического подхода к уравнению сохранения массы, импульса и энергии гетерогенной системы. Уравнение баланса числа частиц, входящее в эту систему, имеет вид:

$$\frac{df}{dt} = -f(r)A(r) + \int_r^R f(\gamma)A(\gamma)B(r, \gamma)d\gamma \quad (2)$$

где f – плотность функции распределения частиц по их объемам;

r – размер частицы;
 γ – размер родительских частиц;
 $A(r)$ – функция характеризующая вероятность дробления размера;

$B(r, \gamma)$ – плотность функции распределения частицы объема r при разрушении частицы объема γ .

Было показано [3], что

$$A(r) = L \cdot We, \quad (3)$$

где L – феноменологический коэффициент.

Уравнение (2) для применения разностной схемы преобразуется к виду (для уменьшения вычислительной размерности задачи):

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\varphi(l)A(l) + 4\pi d^2 \int_{l\sqrt[3]{D(t)}}^{l_{\max}} \varphi(l_\gamma)A(l_\gamma)B(l, l_\gamma)dl_\gamma, \quad (4)$$

где $\varphi(l)$ – функция плотности числа частиц по линейному размеру;

$D(t)$ – характеризует число дочерних частицу, увеличивающееся с ростом времени дробления.

$B(l, l_\gamma)$ имеет вид:

$$B(l, l_\gamma) = \frac{30}{4/3 \pi (l_\gamma)^3} \left(\frac{l}{l_\gamma} \right)^6 \left(1 - \left(\frac{l}{l_\gamma} \right)^3 \right)^2, \quad (5)$$

Параметр L – феноменологический коэффициент и $D(t)$ – подбирались из двух условий: а) совпадения расчетных и экспериментальных данных в ходе процесса измельчения (при различных условиях работы планетарной мельницы), б) сохранения массы при дроблении частиц.

В качестве условия работы планетарной мельницы рассматривались: m – соотношение массы мелющих шаров к массе измельчаемого порошка; $d_{ш}$ – размер мелющего шара; $m \in [5:1; 3:1]$, $d_{ш} \in [2;5]$ мм.

Для решения уравнения (4) использовалась разностная схема:

Первая подсхема:

$$\frac{\varphi_j^{n+1/2} - \varphi_j^n}{\Delta t} = 4\pi d_j^2 \sum_{k=j}^{N_r} \varphi_k^n A_k^n B_{jk}^n \Delta l, \quad (6)$$

где для k происходит подбор специального индекса соответствующего $l\sqrt[3]{D(t)}$.

Вторая подсхема:

$$\frac{\varphi_j^{n+1} - \varphi_j^{n+1/2}}{\Delta t} = -\varphi_j^{n+1} A_j^n, \quad (7)$$

где из подсхемы (6) определяется $\varphi_j^{n+1/2}$ по следующему соотношению:

$$\varphi_j^{n+1/2} = \varphi_j^n + 4\pi d_j^2 \Delta t \sum_{k=j}^{N_r} \varphi_k^n A_k^n B_{jk}^n \Delta l, \quad (8)$$

Найденные значения $\varphi_j^{n+1/2}$ подставляются во вторую подсхему, и определяется значение φ_j^{n+1} :

$$\varphi_j^{n+1} = \frac{\varphi_j^{n+1/2}}{1 + \Delta t A_j^n}, \quad (9)$$

где n – n -й шаг по времени;

$n+1/2$ – дробный шаг по времени;

$n+1$ – $n+1$ -й шаг по времени;

Δt – интервал времени, индекс i, j относится к размеру частиц.

При выполнении вышеперечисленных условий были найдены соотношения:

– при $m=5:1, 3:1, d_{ш}=5$ мм: $L=6,4; D(t<70) = 4; D(t \geq 70) = 5$;

– при $m=5:1, 3:1, d_{ш}=2$ мм: $L=7,72; D(t<27) = 4; D(t \geq 27 \text{ U } t < 45) = 5; D(t \geq 45) = 6$.

На рис. 2 представлено изменение плотности функции распределения частиц по размерам в ходе процесса измельчения.

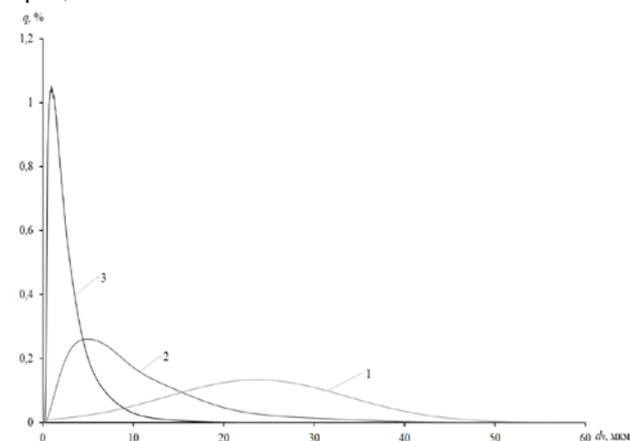


Рис. 2. Плотность функции распределения частиц во времени для $m=5:1, d_{ш}=5$ мм. 1 – $t=0$ мин; 2 – $t=25$ мин; 3 – $t=90$ мин

Средний размер частиц при измельчении со временем протекания процесса устанавливается и становится равным $\langle d_v \rangle = 1,8$ мкм.

Таким образом, разработана математическая модель кинетики дробления частиц во времени, с использованием уравнения баланса числа частиц по линейным размерам, с сохранением массы частиц. Впервые показано, что вероятность дробления частиц можно представить в виде $A(l)=L \cdot We$. Разработана разностная схема для решения уравнения баланса числа частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ соглашение № 14.574.21.0158, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0158.

Список литературы

1. Moreno-Atanasio R., Ghadiri M. Mechanistic analysis and computer simulation of impact breakage of agglomerates: effect of surface energy //Chemical engineering science. 2006. Т. 61. №. 8. С. 2476-2481.
2. Subero J. et al. Effect of interface energy on the impact strength of agglomerates //Powder Technology. 1999. Т. 105. №. 1-3. С. 66-73.
3. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии. Энтропийный и вариационный методы неравновесной термодинамики в задачах химической технологии. М.: Наука, 1988. 367 с.

УДК 004.942:579.66

Болдырева В.Г., Скичко А.С.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ КУЛЬТИВИРОВАНИИ ХЛОРЕЛЛЫ В ФОТОБИОРЕАКТОРЕ С АЭРАЦИЕЙ

Болдырева Вероника Геннадьевна, студент 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;

Скичко Алексей Сергеевич, к.т.н., доцент, доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов, e-mail: olf_1@list.ru;

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Работа посвящена описанию математической модели массообменных процессов, сопровождающих рост микроводорослей Chlorella в аэрируемом фотобиореакторе с мешалкой. Определены параметры модели. Построен расчётный модуль в EXCEL. Получены профили концентраций углекислого газа в среде и пузырьках воздуха. Показано, что для расчёта концентрации кислорода в пузырьках воздуха нет необходимости использовать дифференциальное уравнение в силу относительного постоянства стехиометрии фотосинтеза.

Ключевые слова: хлорелла, фотобиореактор, аэрация, массообменные процессы, математическая модель, профиль концентраций.

THE MATHEMATICAL MODELING OF MASS TRANSFER PROCESSES ACCOMPANYING CHLORELLA GROWTH IN A PHOTOBIOREACTOR WITH AERATION

Boldyreva V.G., Skichko A.S.

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

This work deals with the mathematical modeling of mass transfer processes accompanying Chlorella growth in a photobioreactor with aeration. The model parameters were determined. The calculation module in EXCEL was developed. The carbon dioxide concentration profiles in medium and air bubbles were obtained. It is shown that there is no need to use the differential equation to calculate the concentration of oxygen in air bubbles due to the relative constancy of photosynthesis stoichiometry.

Keywords: Chlorella, photobioreactor, aeration, mass transfer processes, mathematical model, concentration profile.

В настоящее время все больше внимания привлекают микроводоросли как источник различных физиологически активных веществ. Микроводоросли исследуют с целью применения в сельскохозяйственном производстве, для очистки сточных вод, реабилитации водоемов, пищевой промышленности, в медицине и косметологии, в качестве источника кислорода в замкнутых системах жизнеобеспечения, а также для производства биотоплива. Процесс выращивания микроводорослей технически легко управляем. Изменяя условия культивирования, можно получать биомассу хлореллы с необходимым содержанием белковых веществ, углеводов и жиров. Варьируя условия выращивания, в значительной мере можно увеличивать выход этих и прочих веществ (аминокислот, макро- и микроэлементов) и у других видов водорослей. Поэтому разработка и усовершенствование массообменных моделей роста микроводорослей – актуальная проблема.

Настоящее исследование посвящено изучению массообменных процессов в фотобиореакторе с аэрацией и основано на экспериментах, описанных в работе [1]. В качестве объекта исследования авторами данной работы была выбрана *Chlorella pyrenoidosa* C-212 – пресноводная зеленая микроводоросль, обладающая довольно высокой скоростью деления клеток; исследовались различные режимы роста биомассы в аэрируемом фотобиореакторе с мешалкой. Эксперименты [1] проводились с использованием минеральной культуральной среды М-8 с добавлением глюкозы в ферментере с перемешиванием среды

магнитной мешалкой и непрерывной аэрацией воздухом, обогащённым CO_2 . Для освещения ферментера использовались люминесцентные лампы, для измерения содержания CO_2 и O_2 в выходящих газах – газоанализаторы. В результате исследования были получены временные зависимости скорости поглощения углекислого газа и производства кислорода, а также кривая роста биомассы [1].

Оцифровка экспериментальных данных из [1] с целью детального анализа и математической обработки проводилась с помощью программы GetData Graph Digitizer с частотой, соответствующей расчетному шагу по времени разрабатываемой математической модели, что позволило в дальнейшем использовать эти данные как исходную информацию для расчёта профиля концентраций углекислого газа в различных фазах системы.

Рассматривая ферментер, как систему, можно выделить следующие подсистемы:

– жидкостная среда, представляющая собой питательную жидкость, в которой растут клетки микроводорослей;

– газовая фаза, представляющая собой пузырьки воздуха, поднимающиеся вертикально вверх через жидкостную среду.

Таким образом, для описания газовой фазы допустимо использовать модель идеального вытеснения, а для описания жидкой фазы – модель идеального смешения. Также следует допустить, что перенос CO_2 из газовой фазы в клетки осуществляется через жидкостную среду (что подразумевает возможность накопления CO_2 в питательной среде

ввиду достаточно высокой его растворимости), а перенос O_2 из клеток в газовую фазу происходит без участия жидкой среды (из-за малой растворимости O_2 в воде). Данные положения отражает следующая система уравнений:

$$\begin{cases} V_{ж} \frac{dC_{CO_2}^{*ж}}{dt} = K_{La} (C_{CO_2}^{*ж} - C_{CO_2}^{ж}) V_{г-ж} + V_{ж} W_{CO_2} \\ \frac{\partial C_{CO_2}^r}{\partial t} + U_{п} \varphi_{г} \frac{\partial C_{CO_2}^r}{\partial l} = -K_{La} (C_{CO_2}^{*ж} - C_{CO_2}^{ж}) \\ \frac{\partial C_{O_2}^r}{\partial t} + U_{п} \varphi_{г} \frac{\partial C_{O_2}^r}{\partial l} = W_{O_2} \end{cases} \quad (1)$$

где $V_{ж}$ – объём жидкостной среды в реакторе без учёта аэрации, m^3 ;

$V_{г-ж}$ – объём газожидкостной смеси, возникающей как результат барботажа, m^3 ;

K_{La} – удельный коэффициент массопередачи CO_2 , 1/ч;

$U_{п}$ – скорость подъёма пузырей, м/ч;

$\varphi_{г}$ – газосодержание;

l – координата по высоте реактора, м;

t – время, ч;

C_i^*, C_i^r ($i = CO_2, O_2$) – концентрации углекислого газа и кислорода в жидкости и пузырьках воздуха, соответственно, ммоль/л;

$C_{CO_2}^{*ж}$ – концентрация углекислого газа в жидкости, равновесная с текущей концентрацией в газовой фазе, ммоль/л;

W_i , ($i = CO_2, O_2$) – скорость суммарных внутриклеточных процессов с участием рассматриваемого газа в клетках хлореллы в объёме ферментера, ммоль/л/ч.

Для расчета линейной скорости всплытия одиночного пузыря и газосодержания при массовом барботаже используются уравнения [2]:

$$U_{п} = 1.5 \left(\sigma g \frac{\rho_{ж} - \rho_{г}}{\rho_{ж}^2} \right)^{0.25}, \quad (2)$$

$$\varphi_{г} = 0.4 \left(\frac{\rho_{г}}{\rho_{ж}} \right)^{0.15} \left(U_{п} \sqrt[4]{\frac{\rho_{ж} - \rho_{г}}{\sigma g}} \right)^{0.68}, \quad (3)$$

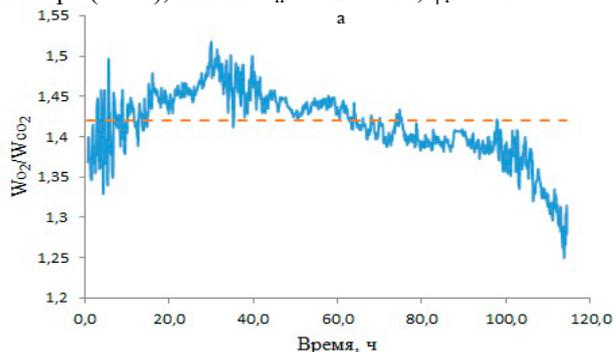
где σ – поверхностное натяжение жидкости, Н/м;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

$\rho_{г}$ – плотность газовой фазы, кг/м³;

$\rho_{ж}$ – плотность жидкой фазы, кг/м³.

Учитывая табличные значения физических величин в уравнениях (2) и (3) при температуре в ферментере (37°C), имеем $U_{п} = 0.243$ м/с, $\varphi_{г} = 0.193$.



Для барботажного биореактора с механическим перемешиванием коэффициент массопередачи рассчитывается по формуле [3]:

$$K_{La} = 0.06 \left(\frac{N_r}{V_{ж}} \right)^{0.81}, \quad (4)$$

где N_r – мощность, затрачиваемая на перемешивание при аэрации [3]:

$$N_r = n^2 \rho_{ж} d_m^3, \quad (5)$$

где n – частота оборотов мешалки, 1/с;

d_m – диаметр мешалки, м.

С учётом параметров ферментера, представленных в [1], $K_{La} = 1.96$ 1/ч.

Концентрация углекислого газа в жидкости, равновесная с текущей концентрацией в газовой фазе, может быть определена по закону Генри:

$$C_{CO_2}^{*ж} = H_{CO_2}^{cc} C_{CO_2}^r, \quad (6)$$

где $H_{CO_2}^{cc}$ – константа Генри, выраженная в безразмерных единицах и рассчитанная для температуры культивирования:

$$H^{cc}(T) = H^{cp}(T) RT = H_0^{cp} e^{\frac{-\Delta sol H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} RT, \quad (7)$$

где $H_0^{cp} = 0.034$ моль/л/атм – табличное значение константы Генри для CO_2 при нормальных условиях;

$R = 0.082$ л*атм/К/моль – универсальная газовая постоянная;

$-\Delta sol H/R = 2400$ К [4].

С учётом представленных данных $H_{CO_2}^{cc} = 0.0636$.

Система уравнений (1) включает величины W_{CO_2}, W_{O_2} , для расчета которых требуется анализ метаболических процессов в клетках хлореллы с учётом их текущего состава (концентрации хлорофилла), динамики прироста биомассы, степени освещённости фотобиореактора и ряда других факторов, что представляет собой отдельную сложную задачу. Поэтому на стадии разработки математического описания массообменных процессов в ферментере целесообразно использовать показания газоанализаторов в качестве исходных данных для W_{CO_2}, W_{O_2} . Также можно заметить, что кривые скоростей выделения O_2 и поглощения CO_2 [1] имеют схожий вид, что может быть обусловлено относительным постоянством стехиометрии фотосинтеза. Тем не менее, отношение W_{O_2} / W_{CO_2} не остается постоянным по ходу процесса (рис. 1).

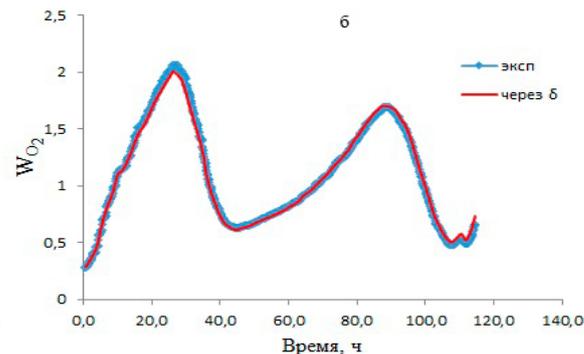


Рис. 1. Отношение скорости выделения O_2 к скорости поглощения CO_2 по ходу процесса (а) и демонстрация возможности использования для этого отношения постоянной величины δ (б)

Однако диапазон изменения отношения

$$\delta = W_{O_2} / W_{CO_2} \quad (8)$$

достаточно небольшой, и если принять величину δ постоянной, то это позволит исключить третье уравнение из системы (1). Результаты расчётов (рис. 1) доказывают правомерность такого подхода. Значение $\delta = 1.42$ было найдено в результате решения оптимизационной задачи минимизации суммарного среднеквадратичного отклонения

$$R = \sum_i \frac{(W_{O_2}^{i, эксп} - \delta \cdot W_{CO_2}^{i, эксп})^2}{W_{O_2}^{i, эксп}} \rightarrow \min, \quad (9)$$

где i соответствует номерам точек на временной оси процесса, которые были получены в результате оцифровки экспериментальных данных из [1].

Для численного решения первого дифференциального уравнения системы (1), описывающего изменение концентрации CO_2 в фазе «жидкость», был использован неявный метод Эйлера; для численного решения второго дифференциального уравнения, описывающего изменение концентрации CO_2 в пузырьках барботируемого газа, – разностная схема «неявный уголок» с аппроксимацией производной по высоте аппарата левой конечной разностью. Для расчёта массообменных процессов в рассматриваемой системе был разработан расчётный модуль в EXCEL (рис. 2). При организации расчётного модуля был выделен отдельный столбец листа EXCEL под константы модели, создана двумерная разностная сетка по времени (ось ординат, направлена сверху вниз) и высоте ферментёра (ось абсцисс, направлена слева направо) для расчёта газовой фазы. Отдельно исследовался вопрос о необходимости использования двумерной разностной сетки для расчёта жидкостной фазы, так как первое уравнение системы (1) с учётом (6) зависит от концентрации CO_2 в пузырьках, которая согласно второму уравнению системы (1) изменяется по высоте аппарата. Серия вычислительных экспериментов показала, что при использовании двумерной разностной сетки для расчёта жидкостной фазы изменение концентрации CO_2 по высоте аппарата незначительное, и максимальное среднее отклонение для данной величины не превышает 10^{-4} , что позволяет использовать в расчетах усреднённую по высоте концентрацию CO_2 в жидкости.

Рис. 2. Профиль концентраций CO_2 в газе (слева) и жидкости (справа): скриншот рабочего листа EXCEL с фрагментом расчётного модуля

В результате расчётов по построенной математической модели (1)–(8) были получены профили изменения концентрации углекислого газа в пузырьках и в среде. Полученные данные были оформлены с помощью выделения градиентной заливкой с использованием встроенных возможностей EXCEL (функция условного форматирования). Меньшие значения концентраций CO_2 соответствуют жёлтой заливке, большие – красной (оси координат на рис. 2 выделены голубым цветом).

Список литературы

1. Yang C., Hua Q., Shimizu K. Energetics and carbon metabolism during growth of microalgal cells under photoautotrophic, mixotrophic and cyclic light-autotrophic/dark-heterotrophic conditions // Biochem. Engin. J. 2000. V. 6. № 2. P. 87-102.
2. Жерновая И.М., Кафаров В.В. Моделирование и расчет химических реакторов с газожидкостными системами. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982. 48 с.
3. Кафаров В.В., Винаров А.Ю., Гордеев Л.С. Моделирование и системный анализ биохимических производств. М.: Лесн. пром-сть, 1985. 280 с.
4. Никольский Б.П. Справочник химика. Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений. Л.: Химия, 1971. 1168 с.

УДК 66.02:519.771.3

Брыков Б.А., Лопатин А.Г., Вент Д.П.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИССИПАЦИИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ПЕРЕМЕШИВАНИИ НА ПРИМЕРЕ ПРОЦЕССОВ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Брыков Богдан Александрович, ассистент кафедры автоматизации производственных процессов, e-mail: brybogdan@yandex.ru;

Лопатин Александр Геннадиевич, к.т.н, заведующий кафедрой автоматизации производственных процессов;

Вент Дмитрий Павлович, д.т.н., профессор кафедры автоматизации производственных процессов;

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

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

В работе исследуется проблема диссипации энергии на перемешивание реакционной смеси при суспензионной полимеризации на примере процессов синтеза полистирола и полиметилметакрилата. Для сравнительного анализа влияния этого явления использованы методы математического моделирования – составлена математическая модель реактора полимеризации с учетом влияния затрат мощности на перемешивание смеси, а также кинетических особенностей синтеза обоих полимеров и проведено имитационное моделирование в среде MATLAB. На основании полученных графиков температурных профилей сделаны выводы.

Ключевые слова: радикальная суспензионная полимеризация, полистирол, полиметилметакрилат, диссипация механической энергии, перемешивающее устройство, математическое моделирование, гель-эффект.

RESEARCH OF THE MECHANIC ENERGY DISSIPATION DURING MIXING IN EXAMPLE OF SUSPENSION POLYMERIZATION OF STYRENE AND METHYLMETACRYLATE

Brykov B.A., Lopatin A.G., Vent D.P.

Novomoskovsk Institute of MUCTR, Novomoskovsk, Russia

The article investigates the problem of energy dissipation during mixing in suspension polymerization on example of polystyrene and polymethylmetacrylate synthesis process. In order to make competitive analysis of energy dissipation were used mathematical modeling methods, there were made mathematical model of polymerization reactor with influence of power loss on mixture mixing and kinetic features of both polymers synthesis and were complete imitational modeling in MATLAB. Basing on received temperature graphs were made conclusions.

Key words: radical suspension polymerization, polystyrene, polymethylmetacrylate, mechanical energy dissipation, mixing device, mathematical modeling, gel-effect.

В химической промышленности Российской Федерации стремительно развивается отрасль производства высокомолекулярных соединений – полимеров. Существенную часть производимых полимеров составляют полистирол (ПС) и полиметилметакрилат (ПММА). В этой связи вполне естественным является интерес к всестороннему изучению технологий производства этих полимеров с целью их модернизации и оптимизации.

В настоящее время одним из известных способов синтеза как ПС, так и ПММА является процесс суспензионной полимеризации, протекающий по радикальному механизму инициирования в реакторах периодического действия [1, 2]. Невозможность организации непрерывной схемы производства является главным недостатком этого процесса, однако, по совокупности факторов процесс суспензионной полимеризации является наиболее оптимальным.

Реакторы полимеризации представляют собой аппараты с рубашкой и двухлопастным перемешивающим устройством, необходимым для равномерного перемешивания смеси во время процесса [3]. Рубашка необходима реактору по двум причинам. Во-первых, с ее помощью реакционную смесь нагревают до заданного температурного

режима согласно рецептуре путем подачи горячей воды или водяного пара. Во-вторых, рубашка используется для подачи хладагента. Связано это с тем, что уникальной чертой процессов синтеза ПС и ПММА является экзотермический характер их протекания, обусловленный наличием гель-эффекта [4].

Для производства полимера с определенными физико-химическими свойствами необходимо точно поддерживать температурный режим процесса, что является непростой задачей вследствие наличия гель-эффекта, проявляющегося как при синтезе ПС, так и при синтезе ПММА. Однако помимо гель-эффекта на температуру реакционной смеси оказывает негативное влияние явление диссипации механической энергии, затрачиваемой на перемешивание реакционной смеси. Исследованию этого явления и посвящена данная работа.

В течение процесса полимеризации, по мере увеличения степени конверсии мономера вязкость реакционной смеси возрастает. В определенный момент времени (для процесса синтеза ПС – время достижения 50-60% степени конверсии мономера, а для процесса синтеза ПММА – 30-35%) вязкость реакционной смеси увеличивается настолько, что для поддержания скорости вращения мешалки на

прежнем уровне электроприводу приходится затрачивать гораздо больше мощности. Главным же последствием изменения вязкости смеси является возникающее сильное трение в области соприкосновения реакционной смеси и перемешивающего устройства, что приводит к дополнительному местному повышению температуры.

Для анализа степени влияния этого явления на процессы синтеза ПС и ПММА используем математическую модель промышленного реактора, полученную нами в [5]. Эта модель включает в себя 3 уравнения теплового баланса, записанных

$$V_{p.c.} \rho_{p.c.} c_{p.p.c.} \frac{dT_{p.c.}}{dt} = (-\Delta H)_p k_p \lambda_0 M V_M + K_P \rho_{p.c.} n^3 d_M^5 - \alpha_{ст} S_{внутр} \frac{\sum_{i=1}^N (T_{p.c.} - T_{ст}^i)}{N},$$

$$S_p \rho_x c_{p_x} \frac{dT_x^i}{dt} = -G_x c_{p_x} \frac{T_x^i - T_x^{(i-1)}}{L/N} + \alpha_x S_{внеш} \frac{T_{ст}^i - T_x^i}{L/N},$$

$$\frac{m_{ст}}{N} c_{p_{ст}} \frac{dT_{ст}^i}{dt} = \alpha_{ст} \frac{S_{внутр}}{N} (T_{p.c.} - T_{ст}^i) - \alpha_x \frac{S_{внеш}}{N} (T_{ст}^i - T_x^i),$$

где $V_{p.c.}$ – объем реакционной смеси, м³; $\rho_{p.c.}$ – плотность реакционной смеси, кг/м³; $c_{p.p.c.}$ – теплоемкость реакционной смеси, Дж/(кг·К); $T_{p.c.}$ – температура реакционной смеси, К; ΔH_p – энтальпия процесса, Дж/моль; k_p – константа скорости роста цепи, м³/(моль·с); λ_0 – нулевой момент живой полимерной цепи, моль/м³; M – концентрация мономера, моль/м³; V_M – объем мономера, м³; K_P – коэффициент мощности, зависящий от типа применяемого перемешивающего устройства и от значения центробежного критерия Рейнольдса, Дж·с²/(кг·м²); n – скорость вращения мешалки, с⁻¹; d_M – диаметр мешалки, м; $\alpha_{ст}$ – коэффициент теплоотдачи от реакционной смеси к стенке корпуса, Вт/(м²·К); $S_{внутр}$ – внутренняя площадь поверхности теплопередачи, м²; $T_{ст}$ – температура стенки корпуса, К; N – число перегородок в рубашке, [-]; S_p – площадь поперечного сечения рубашки, м²; ρ_x – плотность хладагента, кг/м³; c_{p_x} – теплоемкость хладагента, Дж/(кг·К); T_x – температура хладагента, К; G_x – массовый расход хладагента, кг/с; $T_x^i, T_x^{(i-1)}$ – температура хладагента в i и $(i-1)$ ячейке, К; L – высота рубашки, м; α_x – коэффициент теплоотдачи от стенки корпуса к хладагенту, Вт/(м²·К); $S_{внеш}$ – внешняя площадь поверхности теплопередачи, м²; $m_{ст}$ – масса вещества стенки корпуса, кг; $c_{p_{ст}}$ – теплоемкость стенки, Дж/(кг·К).

соответственно для реакционной смеси, хладагента в рубашке реактора и для стенки корпуса реактора. Необходимо отметить, что для реакционной смеси было принято взять за основу модель идеального вытеснения, а для потока хладагента – модель идеального смешения.

В такой математической модели не учитывалось выделение тепла от трения реакционной смеси и мешалки. Дополним математическую модель из [5] таким образом, чтобы учесть это явление путем добавления соответствующего слагаемого в уравнение теплового баланса для реакционной смеси [6] и получим:

Учитываем также, что кинетики процессов синтеза ПС и ПММА хоть и имеют схожие динамические особенности по типу гелевого эффекта, но все же довольно сильно отличаются друг от друга, что заставляет использовать для моделирования этих процессов соответствующие кинетические модели. Так, для имитационного моделирования процесса синтеза ПС используем модель, полученную в [7], а для процесса синтеза ПММА – модель, полученную в [8].

Таким образом, у нас имеется 2 математических модели для процесса синтеза ПС и 2 математические модели для процесса синтеза ПММА, в одной из которых учитывается явление диссипации энергии, а в другой – нет. Используя данные математические модели, мы можем провести сравнительный анализ влияния этого явления как для ПС, так и для ПММА и сделать соответствующие выводы.

Реализуем математическую модель процесса синтеза ПС в MATLAB и получим графики степени конверсии мономера (рис. 1) совместно с графиками температурного режима процесса (рис. 2).

Выполним аналогичные действия для модели процесса синтеза ПММА и получим графики степени конверсии мономера (рис. 3) совместно с графиками температурного режима процесса (рис. 4).

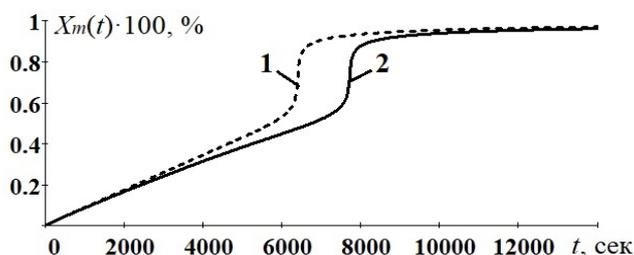


Рис.1. Степени конверсии стирола
1 – с учетом диссипации энергии
2 – без учета диссипации энергии

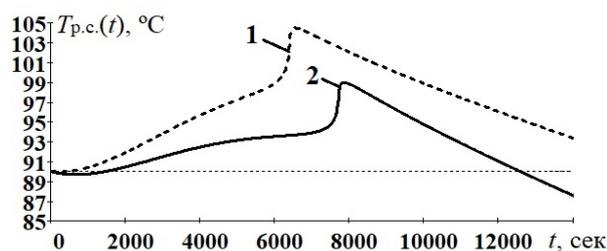


Рис.2. Температуры процесса синтеза ПС
1 – с учетом диссипации энергии
2 – без учета диссипации энергии

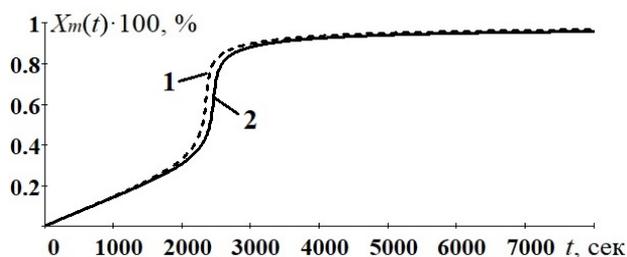


Рис.3. Степени конверсии метилметакрилата

1 – с учетом диссипации энергии
2 – без учета диссипации энергии

Результаты выполненного имитационного моделирования позволяют сделать определенные выводы. Рассматривая процесс синтеза ПС, нетрудно заметить, что диссипация механической энергии на перемешивание влияет на температуру процесса и скорость его протекания значительным образом. Так, по графикам степени конверсии мономера (рис. 1) можно заметить, что с учетом диссипации гель-эффект наступает спустя 6000 сек после начала процесса, а без учета диссипации – практически через 8000 сек, т.е. разница в скорости протекания процесса при прочих равных условиях составляет примерно 30 минут. Графики температуры реакционной смеси (рис. 2) значительно расходятся друг относительно друга, что особенно заметно по максимально достигнутой температуре: без учета диссипации 98°C , с учетом – 105°C , т.е. разница при прочих равных условиях составляет 7°C !

Полученный результат представляет существенный научный интерес, т.к. проводимые ранее исследования процесса синтеза ПС практически никогда не учитывали влияния диссипации энергии на перемешивание, в связи с чем подобные результаты моделирования несколько не соответствовали действительности. Таким образом, при моделировании процесса синтеза ПС учет явления диссипации крайне важен для более точного отображения динамики процесса.

Что касается процесса синтеза ПММА, то здесь ситуация противоположная, а именно: графики степени конверсии мономера практически совпадают, а максимум достигнутой температуры с учетом диссипации и без ее учета отличаются всего на 1.9°C . В данном случае можно с уверенностью сказать, что на процесс синтеза ПММА диссипация энергии на перемешивание не оказывает существенное влияние.

Полученные результаты имитационного моделирования будут весьма полезны при разработке математических моделей процессов полимеризации, а также должны быть приняты во внимание при синтезе систем автоматического регулирования. Одним из наиболее очевидных выводов является необходимость введения в системы регулирования контура управления скоростью вращения мешалки реактора.

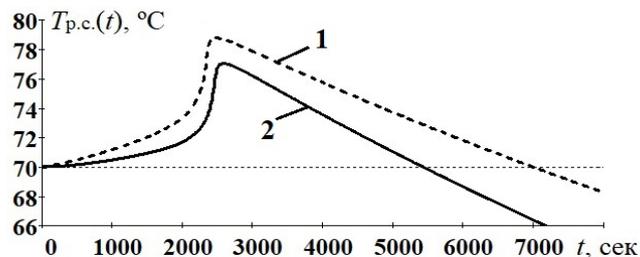


Рис.4. Температуры процесса синтеза ПММА

1 – с учетом диссипации энергии
2 – без учета диссипации энергии

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Проект № 17-07-01368 «Исследование рисков при управлении динамическими процессами в слабоструктурированных и плохо формализуемых средах».

Список литературы

1. Суспензионный полистирол [Электронный ресурс]. – URL: <https://mplast.by/encyklopedia/suspenzionnyy-polistirol/> Дата обращения – 10.06.2019.
2. Полиметилметакрилат и другие полиакрилаты: производство и свойства [Электронный ресурс]. – URL: <https://mplast.by/encyklopedia/polimetilmetakrilat/> Дата обращения – 11.06.2019.
3. Вент Д.П., Лопатин А.Г., Брыков Б.А. Исследование математической модели промышленного реактора–полимеризатора // Вестник Международной Академии Системных Исследований. Информатика, Экология, Экономика. 2018. Т. 20, часть I. С. 9–22.
4. Брыков Б.А., Лопатин А.Г., Вент Д.П. Моделирование процессов тепловыделения при синтезе полимеров методом радикальной полимеризации // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. 32, № 11 (207). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. С. 9–12.
5. Диагностика состояний и управление динамическими процессами в слабоструктурированных и плохоформализуемых средах. Монография / Д.П. Вент, А.Г. Лопатин, Б.А. Брыков, Богатиков В.Н., Пророков А.Е. / ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал). Новомосковск, 2018. – 199 с.
6. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Учебное пособие для вузов / Под ред. чл.-корр. АН СССР П.Г. Романкова. – 10-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – 576 с.
7. Вент Д.П., Савельянов В.П., Лопатин А.Г., Сафин М.А. Прикладная кинетика суспензионной полимеризации стирола. Теор. основы хим. технол. 2014. Т.48, №3. С. 356–360.
8. Вент Д.П., Лопатин А.Г., Савельянов В.П., Брыков Б.А. Факторный анализ кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата. Теор. основы хим. технол. 2018. Т.52, №5. С. 555–561.

УДК 004.94+544.431.2

Васильев М.В., Митричев И.И., Подобедова А.Я.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗАЛЬДЕГИДА С ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА

Васильев Михаил Васильевич, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;

Митричев Иван Игоревич, к.т.н., старший преподаватель кафедры информационных компьютерных технологий, e-mail: imitrichev@muctr.ru;

Подобедова Анна Ярославовна, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;

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

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

Проведено квантово-химическое моделирование для процесса гидрирования бензальдегида на иридийсодержащем катализаторе в предположении механизма с координированием реагентов во внешней координационной сфере или прямого переноса водорода. Найдена геометрия переходных состояний, рассчитаны частоты колебаний и на основе анализа частот рассчитаны значения энергии интермедиатов и энергии Гиббса химической реакции. Сделан вывод о стадии с наибольшим энергетическим барьером.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, реакция гидрирования, прямой перенос водорода, внешнесферный механизм.

QUANTUM CHEMICAL STUDY OF THE MECHANISM OF BENZALDEHYDE TRANSFER HYDROGENATION

Vasilev M.V., Mitrichev I.I., Podobedova A.Ya.

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

Quantum-chemical modeling was carried out for the process of benzaldehyde hydrogenation on an iridium-containing catalyst under the assumption of a mechanism with coordination of reactants in the outer coordination sphere and direct hydrogen transfer mechanism. The geometry of the transition states was found, the vibrational frequencies were calculated, and based on the frequency analysis, the energies of the intermediates and the Gibbs energy of the chemical reaction were calculated. The conclusion is made about the step with the highest energy barrier.

Keywords: quantum chemical modeling, hydrogenation reaction, direct hydrogen transfer, outer-sphere mechanism.

Реакция гидрирования бензальдегида является типовой реакцией гидрирования ароматических соединений. Основное практическое применение – синтез сложных ароматических спиртов, которые используются в фармацевтике, тонкой химической промышленности и парфюмерии. Изучение механизмов, по которым осуществляется гидрирование ароматических соединений, позволит подбирать наилучшие условия и катализаторы для повышения объемов производства и улучшения качества продукции. В данной работе рассматривается механизм гидрирования бензальдегида на иридийсодержащем катализаторе. Этот катализатор подробно исследован экспериментально в работе [1], где показана возможность его иммобилизации на твердой подложке, что повышает практическую ценность данного катализатора.

Считалось, что данная реакция может осуществляться по трем механизмам: механизму с прямым переносом водорода (MPV), механизму с переносом водорода через внутреннюю координационную сферу, механизму с переносом водорода через внешнюю координационную сферу. Последний механизм был предложен нобелевским лауреатом Р. Нойори для объяснения высокой хиральной чистоты продуктов гидрирования на

металлорганических катализаторах, содержащих рутений и хиральный лиганд.

Ранее было показано, что для катализаторов со связями Ir-аминоспирт и Ir-аминосульфид механизм с прямым переносом водорода является предпочтительным [2]. В этом механизме реагенты должны одновременно координироваться к металллическому центру, и передача аниона водорода осуществляется через шестичленный цикл, включающий в себя металл и атомы обоих реагентов.

Механизм с переносом водорода через внешнюю координационную сферу катализатора в то же время является основным для рутенийсодержащих катализаторов [2]. Перенос через внешнюю координационную сферу означает, что реагенты передают два иона водорода не только через металл, но и через второй, внешний по отношению к металллическому центру, атом. Таким вторым атомом служит обычно атом азота. Перенос через азот был обнаружен для катализатора BINAP/диамин-Ru [2]. Этот перенос обычно – концертный, то есть два атома переносятся одновременно.

В нашей работе в качестве металлоорганического катализатора был выбран $[Cr^*IrCl_2]_2$, димер дихлорид(пентаметилпентациклодиенил) иридия. Как предложено в [1] и развито нами, в ходе реакции димер диссоциирует

до мономеров, а затем один из лигандов, а именно, хлор, заменяется на анионные группы. Таким образом, некоторые анионные группы могут присоединиться к иридию и обеспечить протекание реакции по механизму MPV. Реакция по внешнесферному механизму также требует удаления одного из атомов хлора. Но еще она требует наличия внешнего активного атома, который участвует в переносе протона. В нашей работе, по предложению А. Дж. Блэкера (университет Лидс, Великобритания) впервые рассмотрен в качестве внешнего атома кислород.

Реакция протекает в растворе, где в качестве растворителя используется изопропанол. Сам катализатор и окружающая жидкость поддерживаются при постоянной температуре 60 °С. Донором водорода является сам растворитель, а акцептором – бензальдегид. В результате реакции образуются ацетон и бензиловый спирт (схема 1).

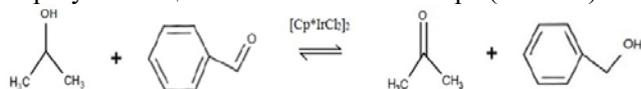


Схема 1. Реакция гидрирования бензальдегида

Были проведены квантово-химические расчеты методом DFT (теория функционала электронной плотности) с целью поиска переходных стадий для предполагаемого механизма гидрирования переноса водорода и расчета значений энергий интермедиатов и энергии Гиббса химической реакции. Для поиска переходных состояний производилось сканирование поверхности потенциальной энергии. Осуществлялась минимизация полной энергии системы вдоль всех направлений на поверхности потенциальной энергии, кроме одного, координаты реакции, вдоль которого осуществляется поиск максимума энергии. Для полученной геометрии с максимальной энергией для подтверждения наличия переходного состояния использовался метод внутренней координаты реакции. Переходное состояние подтверждалось наличием только одной

отрицательной частоты, которая соответствует колебанию атомов или их повороту (изменению углов) в направлении образования/разрыва нужных связей, соответствующих исследуемой реакции [3].

Квантово-химическое моделирование проводилось для температуры 60 °С в программе Orca [4] с использованием гибридного функционала B3LYP для оптимизации геометрии и двойного гибридного DSD-BLYP-D3 для более точного вычисления полной энергии системы за счет улучшенного учета обменно-корреляционных эффектов. При моделировании учитывалось влияние растворителя через применение неявной модели растворителя COSMO, в качестве параметров задавались диэлектрическая постоянная раствора, равная 14,31, и радиус полости вокруг иридия – места, где нет молекул растворителя, равный 2.03 Å. Далее вычисляли частоты колебаний и отсюда энергию Гиббса активации для всех реакций, имеющих барьер активации. Для безбарьерных реакций вычисляли изменение энергии Гиббса в ходе реакции. Поправка на нулевую энергию (ZPE) была включена во все результаты.

В таблице 1 представлена кинетическая схема реакций для внешнесферного механизма и вычисленные в Orca значения энергии Гиббса. Начальное состояние катализатора после диссоциации одного из хлор-лигандов есть $\text{Cp}^*\text{IrCl}(\text{iPrO})$. Во внешнесферном механизме далее изопропанол iPrOH связывается во внешней координационной сфере иридия (реакции 1-2), происходит концертный перенос гидрида к иридию и протона к атому кислорода, координированному к катализатору (реакция 3). Молекула ацетона удаляется (реакции 4-5). Затем бензальдегид координируется во внешней сфере (реакции 6-7), происходит концертная реакция его гидрирования (реакция 8), и соответствующий спирт удаляется (реакция 9).

Таблица 1. Кинетический механизм гидрирования бензальдегида во внешней сфере катализатора

№	Реакция	ΔG_f , кДж/моль	ΔG_b , кДж/моль
1	$\text{Cp}^*\text{IrCl}(\text{iPrO}) + \text{iPrOH} \leftrightarrow \text{Cp}^*\text{IrCl}(\text{iPrO})\text{--iPrOH}$	43,94	0,00
2	$\text{Cp}^*\text{IrCl}(\text{iPrO})\text{--iPrOH} \leftrightarrow \text{Cp}^*\text{IrCl}(\text{iPrO})\text{iPrOH}$	1,02	19,48
3	$\text{Cp}^*\text{IrCl}(\text{iPrO})\text{iPrOH} \leftrightarrow \text{Cp}^*\text{IrHCl}(\text{iPrO})\text{Ac}$	58,37	45,36
4	$\text{Cp}^*\text{IrHCl}(\text{iPrO})\text{Ac} \leftrightarrow \text{Cp}^*\text{IrHCl}(\text{iPrO})\text{--Ac}$	29,80	14,03
5	$\text{Cp}^*\text{IrHCl}(\text{iPrO})\text{--Ac} \leftrightarrow \text{Cp}^*\text{IrHCl}(\text{iPrO}) + \text{Ac}$	0,00	51,57
6	$\text{Cp}^*\text{IrHCl}(\text{iPrO}) + \text{BzAld} \leftrightarrow \text{Cp}^*\text{IrHCl}(\text{iPrO})\text{--BzAld}$	54,27	0,00
7	$\text{Cp}^*\text{IrHCl}(\text{iPrO})\text{--BzAld} \leftrightarrow \text{Cp}^*\text{IrHCl}(\text{iPrO})\text{HBzAld}$	2,79	5,39
8	$\text{Cp}^*\text{IrHCl}(\text{iPrO})\text{HBzAld} \leftrightarrow \text{Cp}^*\text{IrCl}(\text{iPrO})\text{BzOH}$	21,19	65,08
9	$\text{Cp}^*\text{IrCl}(\text{iPrO})\text{BzOH} \leftrightarrow \text{Cp}^*\text{IrCl}(\text{iPrO}) + \text{BzOH}$	0,00	19,15

Две черты -- в обозначении включают промежуточные молекулярные комплексы. Индекс f означает барьер в прямом направлении протекания реакции, а индекс b – в обратном

Наибольший барьер во внешнесферном механизме имеет концертный перенос водорода от изопропанола к катализатору (58,37 кДж/моль). Присоединение бензальдегида имеет также относительно высокий барьер (54,27 кДж/моль). Расчеты также показали, что энтальпия адсорбции

для присоединения бензальдегида равна нулю. Именно высокое отрицательное значение изменения энтропии в ходе реакции в соответствии с формулой (1) дает высокий итоговый энергетический барьер для адсорбции. Это обусловлено тем, что при подлете и прикреплении молекулы к катализатору

происходит сильное упорядочивание системы, теряется большое число степеней свободы.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

В таблице 2 представлена кинетическая схема реакций для механизма с прямым переносом водорода. К катализатору в начальном состоянии

сначала присоединяется молекула бензальдегида (реакция 10-11). Затем происходит прямой перенос гидрид-иона (реакция 12) и удаление ацетона (реакция 13). Новая молекула изопропанола после присоединения к катализатору (реакции 14-15) отдает протон, и образуется бензиловый спирт (реакция 16). Наконец, бензиловый спирт удаляется от катализатора в реакции 17.

Таблица 2. Кинетический механизм гидрирования бензальдегида с прямым переносом водорода

№	Реакция	ΔG_f , кДж/моль	ΔG_b , кДж/моль
10	$\text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{PrO} + \text{BzAld} \leftrightarrow \text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{PrO} \cdot \text{BzAld}$	41,62	0,00
11	$\text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{PrO} \cdot \text{BzAld} \leftrightarrow \text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{PrOBzAld}$	22,18	0,51
12	$\text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{PrOBzAld} \leftrightarrow \text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{PrO} \cdot \text{Ac}$	42,80	77,82
13	$\text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{PrO} \cdot \text{Ac} \leftrightarrow \text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{PrO} + \text{Ac}$	0,00	37,01
14	$\text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{PrO} + \text{iPrOH} \leftrightarrow \text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{PrO} \cdot \text{iPrOH}$	22,72	0,00
15	$\text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{PrO} \cdot \text{iPrOH} \leftrightarrow \text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{PrOiPrOH}$	24,37	9,43
16	$\text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{PrOiPrOH} \leftrightarrow \text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{PrOH} + \text{iPrOH}$	5,39	0,00
17	$\text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{PrOH} \leftrightarrow \text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{PrO} + \text{BzOH}$	0,00	42,82

Наибольший барьер при прямом переносе водорода имеет прямой перенос гидрид-иона (42,80 кДж/моль). Близкое значение барьера по энергии Гиббса имеет реакция присоединения бензальдегида (41,62 кДж/моль). Однако в MPV-механизме друг за другом следуют три реакции с достаточно высокими энергетическими барьерами (10, 11 и 12), а в обратную сторону между ними барьера почти нет (0,51 кДж/моль). Эффективный барьер по энергии Гиббса, таким образом, составляет 106,60 кДж/моль. Эффективный барьер для механизма в табл. 1 есть сумма барьеров реакций 6, 7 и 8 и составляет 78,25 кДж/моль. Поэтому, скорость реакции ожидается значительно выше для механизма во внешней координационной сфере, чем для механизма MPV.

Итак, для гидрирования бензальдегида путем переноса водорода на катализаторе $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ предпочтительным механизмом между внешнесферным механизмом и механизмом с переносом водорода является внешнесферный механизм. Наибольший барьер 58,37 кДж/моль имеет реакция концертного переноса водорода от изопропанола к катализатору. Но наибольший эффективный барьер в этом механизме имеет совокупность реакций присоединения бензальдегида во внешней сфере катализатора и последующего его гидрирования.

Впервые в мировой литературе показана принципиальная возможность присоединения реагентов к координированному к иридию атому кислорода. Более того, цикл реакций, идущий через такое присоединение, оказывается предпочтительным по сравнению с прямым переносом водорода.

Данные, полученные в результате данной работы, позволят лучше понимать механизмы гидрирования ароматических соединений на поверхности сложных металлорганических катализаторов.

Авторы выражают благодарность профессору Дж. Блэкеру (университет г. Лидс, Соединенное Королевство) за помощь в составлении кинетических схем и предоставленную литературу. Данные исследования выполнены при поддержке гранта Британского Совета Institutional Links 277335368, договор с PXTV им. Д.И. Менделеева 26.57-D-1-58/2017.

Список литературы

1. Activation and deactivation of a robust immobilized Cp^* Ir-transfer hydrogenation catalyst: a multielement in situ x-ray absorption spectroscopy study / Sherborne G. J. et al. // Journal of the American Chemical Society. 2015. Т. 137. №. 12. С. 4151-4157.
2. Handgraaf J.-W. Homogeneous Catalyzed Hydrogenation First-Principles Computational Studies in the Gas Phase and in Solution. PhD Thesis. Amsterdam, 2003. 110 p.
3. Lewars E.G. Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. 2nd ed. Springer, 2011. 664 p.
4. Neese F., Wennmohs F. Orca: An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package. Version 3.0.3. Max-Planck-Institute for Chemical Energy Conversion. Germany, Mülheim, 2015. 595 p.

УДК 544.421.42:536.755

Вегель Д.А., Митричев И.И.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МОНООКСИДА АЗОТА НА МЕДНОЦЕРИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Вегель Дмитрий Александрович, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;**Митричев Иван Игоревич**, к.т.н., старший преподаватель кафедры информационных компьютерных технологий, e-mail: imitrichev@muctr.ru;

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

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

Поиск недорогих катализаторов для очистки выхлопных газов автомобилей является перспективным направлением развития химической промышленности. В настоящей работе были определены кинетические параметры реакции восстановления монооксида азота на медноцериевом катализаторе. При подборе учитывались критерии по согласованности конверсий и термодинамической непротиворечивости.

Ключевые слова: катализ, подбор кинетических параметров, восстановление NO.

DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS OF NITROGEN OXIDE REDUCTION REACTION ON A COPPER-CERIA CATALYST

Veget D.A., Mitrichev I.I.

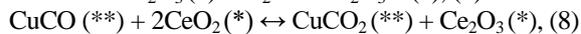
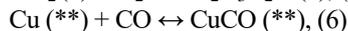
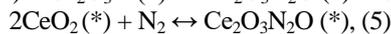
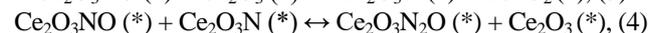
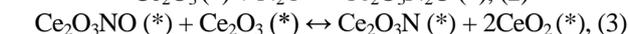
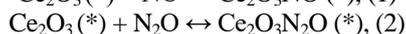
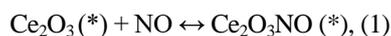
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The search for inexpensive catalysts for cleaning exhaust gases of cars is a promising direction for the development of the chemical industry. In this paper the kinetic parameters of the reduction reaction of nitrogen monoxide on a copper-ceria catalyst were determined. In the process of selection criteria for conformity of conversions and thermodynamic consistency were used.

Keywords: catalysis, kinetic parameters estimation, NO reduction.

Очистка выхлопных газов является очень важным направлением в развитии экологии. На сегодняшний день существуют различные способы очистки, однако применяемые при этом катализаторы – на основе платины, родия и палладия, являются дорогими. Поэтому поиск новых катализаторов, способных заменить применяемые из благородных металлов – важный вопрос в исследовании процесса очистки. Один из таких катализаторов – медноцериевый. Он известен как перспективное и высокоэффективное вещество, применяющееся в катализе, топливных элементах и других областях.

Нами предложена следующая кинетическая схема процесса восстановления монооксида азота на медноцериевом катализаторе:



где * – цериевый адсорбционный центр,

** – центр меди, содержащийся в двумерных или трехмерных кластерах CuO с рыхлой структурой [1].

Данная кинетическая схема состоит из 9 стадий, 13 частиц, 5 адсорбируемых газов и двух

адсорбционных центров. Она основана на результатах экспериментальных исследований [1].

Для поиска кинетических параметров реакции восстановления монооксида азота на медноцериевом катализаторе использовался программный пакет mesh_optimiz, разработанный на кафедре ИКТ РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Для моделирования протекания реакции были использованы экспериментальные данные из работы [1] для катализаторов, полученных методами гидротермальной обработки и измельчения.

При моделировании учитывалось то, что адсорбция носит вероятностный характер, следовательно, энергия активации принималась равной нулю. Однако, для процесса адсорбции азота имеет место диссоциативная адсорбция. Известно, что адсорбция на поверхность меди монооксида углерода (реакция 6) также является активированной [2].

Моделирование восстановления монооксида азота проводилось с одновременным окислением монооксида углерода. Кинетическая схема процесса окисления монооксида углерода, а также кинетические параметры были взяты из работы [2], результаты которой согласованы с результатами работы [3]. Помимо этого, были получены значения распределения различных типов меди исходя из данных, полученных температурно-программируемым восстановлением водородом катализаторов в работе [1].

При моделировании также учитывались два критерия. Первый критерий – согласованность

конверсий выражается в виде средней квадратичной ошибки между смоделированными значениями конверсий и экспериментальными. Второй критерий – термодинамическая непротиворечивость представляется как средняя квадратичная ошибка по значениям термодинамических функций и является мерой термодинамической непротиворечивости для набора кинетических параметров.

Скорость каждой стадии рассчитывалась с использованием уравнений Аррениуса [2]:

$$k_r = A_r T^{\beta_r} e^{\frac{E_r}{RT}}, \quad (10)$$

$$k_r = \frac{\gamma_0}{\Gamma_{tot}^{m_r}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_{ads}}} T^{\beta_r} e^{\frac{E_r}{RT}}, \quad (11)$$

где k_r – константа скорости r -й стадии;

Γ_{tot} – число всех активных центров на единицу поверхности, кмоль/м²;

A_r – предэкспоненциальный множитель r -й стадии;

E_r – энергия активации r -й стадии, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль × К);

β_r – показатель степени при температуре;

m_r – частный порядок стадии r ;

γ_0 – коэффициент аккомодации для стадии r (коэффициент прилипания);

M_{ads} – молярная масса адсорбируемого газа, кг/кмоль;

T – температура, К.

Использование двух уравнений Аррениуса связано с тем, что протекание адсорбции связано с эффективной долей соударений, приводящих к адсорбции. Эффективную долю соударений отражает коэффициент аккомодации.

Результаты моделирования представлены полученными значениями конверсии (рисунок 1) и набором кинетических параметров, в виде предэкспоненциальных множителей и энергии активации в уравнении Аррениуса для прямых и обратных реакций (таблица 1).

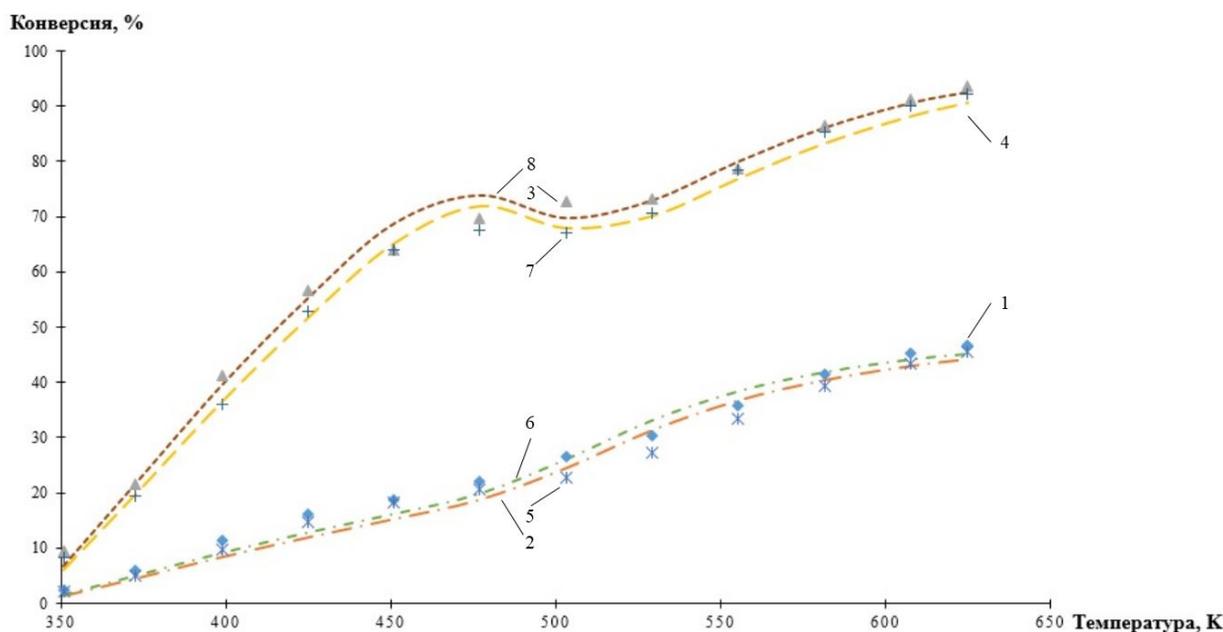


Рис.1. Экспериментальная и модельная зависимости конверсии NO и CO от температуры для двух катализаторов. 1-4 – измельчение, 5-8 – гидротермальная обработка; 1,5 – CO, эксперимент [1], 2,6 – CO, моделирование, 3,7 – NO, эксперимент [1], 4,8 – NO, моделирование

Таблица 1. Найденные кинетические параметры реакций

№ реакции	Кинетические параметры прямых стадий		Кинетические параметры обратных стадий	
	A, с ⁻¹	E, кДж/моль	A, с ⁻¹	E, кДж/моль
1	0,498	0	3,00×10 ¹³	65,57
2	0,177	0	6,47×10 ¹³	60,09
3	3,39×10 ²³	97,67	6,03×10 ³⁰	185,79
4	3,08×10 ²³	14,51	4,37×10 ²²	91,03
5	0,018	283,44	4,47×10 ¹⁴	125,89
6	0,193	39,19	1,28×10 ¹³	208,59
7	0,031	152,97	4,11×10 ²³	7,01
8	1,12×10 ³¹	155,21	1,46×10 ²²	155,41
9	0,588	0	1,06×10 ¹⁴	22,36

В среднем, величина абсолютной погрешности моделирования конверсии СО для катализаторов, полученных методами измельчения и гидротермальной обработки, составляет около 2,2% и 1,9% соответственно. Для конверсии NO средняя погрешность составляет около 3,1% для катализатора, полученного методом измельчения, и 2,3% – методом гидротермальной обработки.

Для определения лимитирующей стадии в используемом программном пакете используется подход Кэмпбелла [2, 4]:

$$X_{RC,u,A} = \frac{k_{f,u}}{R_A} \left(\frac{\delta R_A}{\delta k_{f,u}} \right) K_{eq,u} K_{eq,\rho \neq u} k_{f,\rho \neq u} k_{b,\rho \neq u}, \quad (12)$$

где $k_{f,u}$ – кинетическая константа прямой стадии реакции u ,

$X_{RC,u,A}$ – величина степени управления реакцией по компоненту A ,

$K_{b,u}$ – кинетическая константа обратной стадии реакции u ,

$K_{eq,u}$ – константа равновесия для реакции u ,

R_A – скорость изменения концентрации компонента A газовой смеси, кмоль/(м³ × с),

$\delta k_{f,u}$ – малое изменение константы скорости прямой стадии реакции u ,

δR_A – изменение скорости

расходования/образования вещества A в реакторе при малом изменении константы скорости

(измеряется на начальном участке реактора).

Согласно этому подходу лимитирующей стадией является та, изменение константы скорости которой сильнее всего отражается на скорости процесса.

По результатам моделирования рассчитывались значения степени управления скоростью процесса для кинетических констант отдельных стадий. Наибольшая по модулю величина указывает на лимитирующую стадию процесса – адсорбцию монооксида азота на цериевый центр.

Результаты говорят о том, что различия в катализаторах объясняются различными долями меди, находящейся в катализаторе – как изолированными частицами, взаимодействующими с носителем и считающиеся наиболее активными, так и кластерами CuO, с нерегулярной и рыхлой структурой.

Список литературы

1. NO reduction by CO over CuO–CeO₂ catalysts: effect of preparation methods / X. Yao et al. // *Catalysis Science & Technology*. 2013. V. 3. № 5. P. 1355-1366.
2. Митричев И.И. Моделирование и оптимизация каталитических процессов окисления СО с использованием детальных кинетических механизмов реакций : дисс. ... канд. тех. наук (05.17.08) / Рос. химико-технолог. ун-т им. Д.И. Менделеева. М., 2017. 258 с.
3. Mechanism of CO oxidation over CuO/CeO₂ catalysts / M. Moreno et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. № 11. P. 5918-5924.
4. Campbell C. T. Future directions and industrial perspectives micro-and macro-kinetics: their relationship in heterogeneous catalysis // *Topics in Catalysis*. 1994. V. 1. № 3-4. С. 353-366.

УДК 004.9:378.147.88:54(075.8)

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

РАЗРАБОТКА ДИНАМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ВИРТУАЛЬНОГО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА

Егоркина Арина Артуровна, студент 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;

Васецкий Алексей Михайлович, старший преподаватель кафедры информационных компьютерных технологий, e-mail: amvas@muctr.ru;

Филиппова Елена Борисовна, к.т.н., доцент, доцент кафедры информационных компьютерных технологий; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Данная работа является составной частью проекта реализации виртуальной химической лаборатории по общей и неорганической химии. Этот проект реализуется с целью организации виртуальных химических экспериментов, что будет применяться в образовании для повышения интереса студентов к обучению, а также для дистанционного образования. Реализованы типовые динамические элементы виртуального лабораторного практикума, которые могут быть использованы в различных лабораторных работах.

Ключевые слова: виртуальная лаборатория; практикум; химия; динамический элемент; виртуальная реальность.

DEVELOPMENT OF DYNAMIC ELEMENTS OF THE VIRTUAL LABORATORY WORKSHOP

Egorkina A.A., Vasetsky A.M., Filippova E.B.

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

This work is an integral part of the project of the virtual chemical laboratory for General and inorganic chemistry. This project is implemented with the aim of organizing virtual chemical experiments, which will be used in education to increase students' interest in learning, as well as for distance education. We have implemented typical dynamic elements of a virtual laboratory workshop, which can be used in various laboratory tasks.

Keywords: virtual laboratory; workshop; chemistry; dynamic element; virtual reality.

Экспериментальное обучение является неотъемлемой частью большей части преподавания, особенно для естественных и технических наук. Роль практики в освоении студентами теоретических знаний незаменима. Хотя современная образовательная среда предоставляет учащимся большое количество онлайн-курсов, большинство из этих ресурсов ограничиваются теоретическим обучением. Преподаватели и обучающиеся в случае дистанционного обучения разделены во времени и пространстве, и поэтому последние не могут выполнять экспериментальные работы непосредственно в образовательных учреждениях или центрах дополнительного образования.

С быстрым развитием компьютерных технологий современные информационные технологии постепенно стали важным инструментом освоения различных дисциплин. Поэтому сейчас очень важно для дистанционного образования увеличить его эффективность, оптимизировать методологию, и усовершенствовать практику преподавания за счет увеличения доли практических занятий. В связи с развитием технологий виртуальной (VR) и дополненной (AR) реальности возможности по реализации практических занятий в дистанционном обучении существенно выросли.

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.

На кафедре информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д.И. Менделеева в настоящее время разрабатывается лабораторный практикум по общей и неорганической химии в виртуальной реальности [1]. Данная работа посвящена созданию динамических элементов и внедрению этих элементов в лабораторные работы данного практикума. За основу для разработки сценариев работ взят лабораторный практикум по неорганической химии [2].

Процедура создания динамических элементов лаборатории включает в себя следующие этапы, для каждого из которых требовалось использование специализированного программного обеспечения:

1. Создание 3D-модели (Autodesk 3DS Max + AutoCad).
2. Наложение текстур (Substance Designer, Substance Painter).
3. Интеграцию элементов в виртуальную реальность.
4. Обеспечение динамики поведения элементов в соответствии со сценарием проведения лабораторных работ (Unity 3D + Visual Studio 2017).

В среде разработки Unity 3D, с помощью скрипта на языке программирования C# была реализована динамика поведения всех объектов. Для

этого были прописаны уникальные свойства каждого объекта и заданы параметры, такие как текстура, вес, а также модуль, который отвечает за цвет объекта.

Как известно, человек имеет шесть органов чувств: зрение, слух, вкус, обоняние, осязание, чувство равновесия и положения в пространстве. Виртуальная реальность способна передать все чувства, в той или иной степени.

Поэтому, было решено уделить большее внимание качеству трехмерных объектов в виртуальной среде. Сначала для каждого такого элемента создавалась его каркасная трехмерная модель (рис.1).

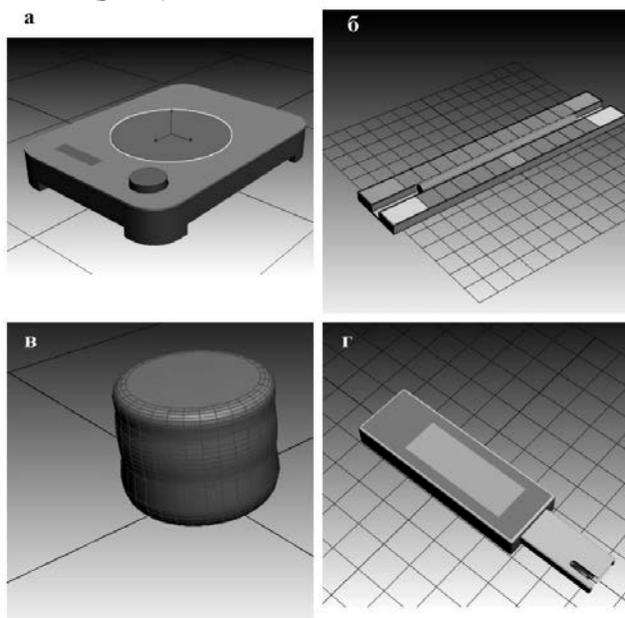


Рис. 1. Создание объектов в 3DS Max: а – электроплита; б – термометр; в – вата; г – рН-метр

Далее, для придания реалистичности объекту на его каркас налагались соответствующие текстуры. Их создание, это достаточно сложный процесс, который производится в приложении Substance Designer с использованием системы так называемых узлов (узлов). С их помощью текстуре придаются заданные свойства и характеристики. Созданная таким образом текстура импортируется в приложение Substance Painter, где накладывается на трехмерную модель объекта (рис.2).

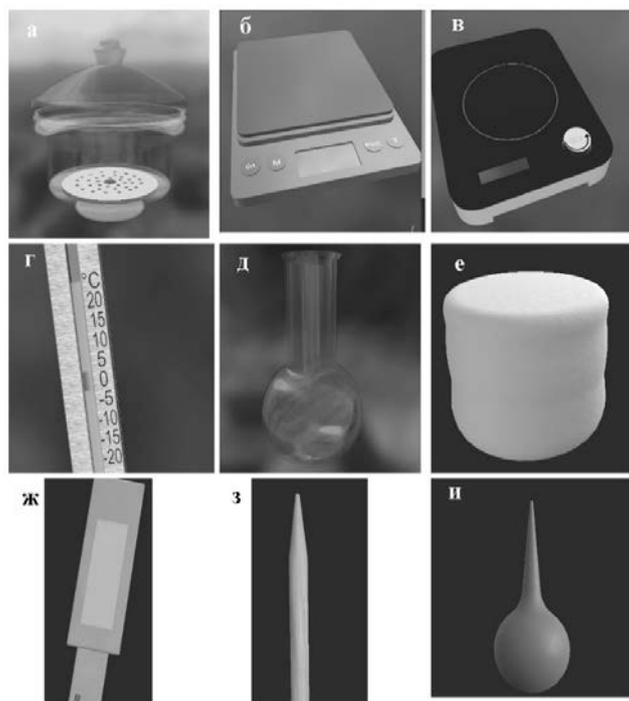


Рис. 2. Наложение текстур в Substance Painter: а – эксикатор; б – весы; в – электроплита; г – термометр; д – колба круглодонная; е – вата; ж – рН-метр; з – лучина; и – груша

Программный код отражен в виде событийной модели, то есть при наступлении определенного события срабатывает заданный скрипт. Для прописывания изменения уникальных динамических свойств объекта также используются скрипты. Таким образом, программно можно варьировать значение свойств постепенно со временем или по получению сигнала от пользователя. За счет изменения, создания и уничтожения объектов в нужное время может быть реализован любой заданный сценарий поведения объекта. Обработка событий происходит в функциях Update, а фиксированная в FixedUpdate. Функция Start вызывается до обновления первого кадра или физики объекта. Также можно определить события мыши, которые срабатывают с объектом GameObject, находящимся на сцене. Для определения взаимодействий объектов используются т.н. триггеры. Например, для отслеживания совмещения двух объектов используется функция-обработчик события OnTriggerEnter, которая вызывается, когда Collider other входит в триггер.

Реализация динамики элементов практикума можно проиллюстрировать на примере следующей блок-схемы (рис.3):

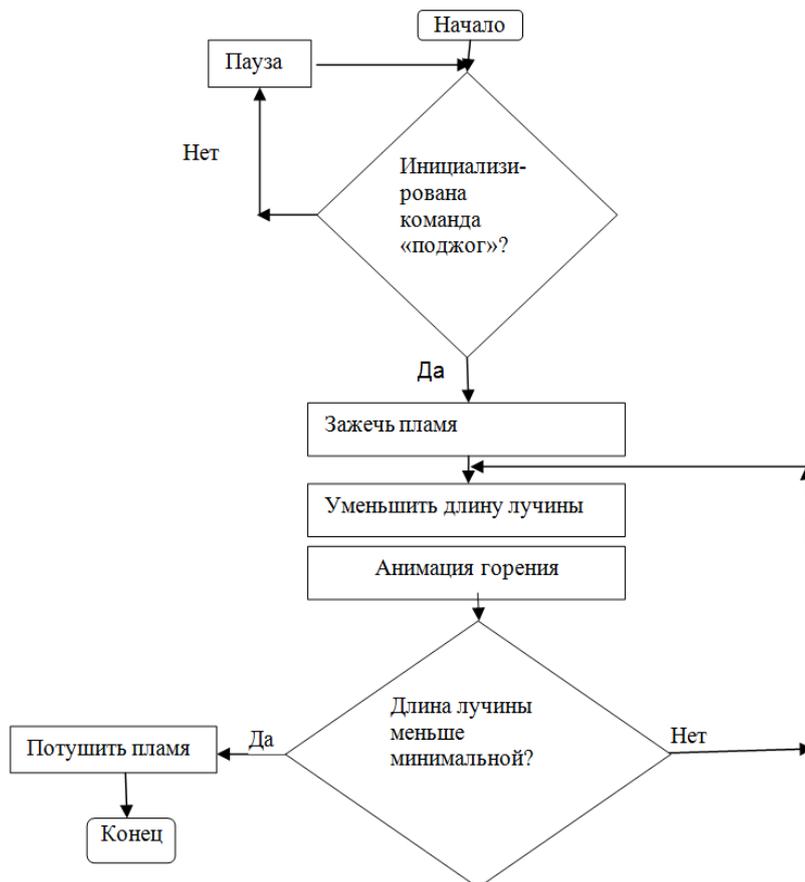


Рис. 3. Блок-схема алгоритма горения лучины

Виртуальный практикум по общей и неорганической химии включает в себя на данный момент 6 лабораторных работ. Они выполняются независимо друг от друга, однако в этих работах может использоваться идентичное оборудование, среды и вещества.

Все объекты, созданные для виртуальной лаборатории универсальны и просты в использовании. Их можно открыть в различных вариациях и видах виртуальных комнат, при этом они не потеряют своего вида.

Таким образом, выбранные нами 12 из 51 объектов химического оборудования, были реализованы и воплощены в трехмерные модели с детализацией максимально близкой к реальной. За счет придания им динамики в виртуальной

реальности они выполняют такие же функции, как и их аналоги в настоящей химической лаборатории и могут быть использованы для дальнейшего наполнения практикума в виртуальной реальности.

Список литературы

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. 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.

УДК 544.478+661.961.621+004.94

Закиров А.Н., Митричев И.И.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ НАСЫПНОГО СЛОЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ РЕАКТОРА ПАРОВОГО РИФОРМИНГА

Закиров Артур Наильевич, студент 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;
Митричев Иван Игоревич, к.т.н., старший преподаватель кафедры информационных компьютерных технологий,
 e-mail: imitrichev@muctr.ru;

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Получена методика построения модели насыпного слоя катализатора с псевдослучайной упаковкой. Изучено большое количество программных продуктов, выявлены их недостатки и ограничения для решения данной задачи. Написан скрипт на языке Python, который позволяет автоматизировать процесс построения геометрии модели и построения сетки в Salome. При ограничении на порозность сферической частицы (не более 26,7%) наименьшие удельные гидродинамические потери на единицу поверхности катализатора демонстрирует насыпной слой катализатора из сфер с двумя отверстиями. Оптимальный диаметр отверстий при этом для рассмотренных частиц катализатора равен 2,29 мм.

Ключевые слова: паровой риформинг, катализатор, оптимизация параметров катализатора, компьютерное моделирование.

OPTIMIZATION OF PARAMETERS OF THE FIXED BED CATALYST FOR A STEAM REFORMING REACTOR

Zakirov A.N., Mitrichev I.I.

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

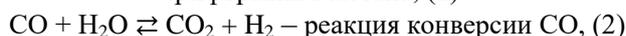
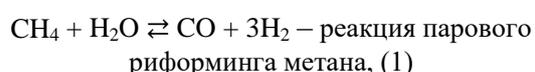
A method for constructing a model of a fixed bed of catalyst with a pseudo-random packing is obtained. A large number of software products were studied, their shortcomings and limitations for solving this problem were identified. A Python script was written that allows automating the process of building the model geometry and grid generation in Salome. At the maximum permissible porosity of the spherical particle (not more than 26.7%) a fixed bed of spherical catalyst with two holes shows the minimal specific hydrodynamic losses (by the total area of particles). For the catalyst particles considered, optimal diameter of holes is equal to 2.29 mm.

Keywords: steam reforming, catalyst, catalyst parameter optimization, computer simulation.

В современном мире водород является незаменимым веществом, он используется и в производстве аммиака, нефтепереработке, химической промышленности, и даже в пищевой области. Наряду с этим растет и потребность в водороде, так как появляются продукты, в которых он используется, например, водородно-кислородные топливные элементы. Способов производства водорода известно много, но самым доступным и дешевым на сей день остается паровая конверсия метана или других углеводородов [1]. Паровой риформинг (паровая конверсия) обычно производится в аппаратах колонного типа.

На сегодняшний день используется множество форм катализатора, это могут быть как шайбы с отверстиями, цилиндры с отверстиями, так и сферы с отверстиями.

При паровой конверсии происходят две основных реакции [2], сам процесс – эндотермический:



Трубки в реакторе располагаются вертикально

[3] и заполняются катализатором, обычно выполненным в виде небольших сфер или цилиндров. Реактор получает тепло от горелок печи, они могут располагаться снизу, сбоку или сверху печи [4]. Дымовые газы после нагрева реактора проходят через зону конвекции, где охлаждаются за счет теплоотдачи жидкостным или паровым потоками.

Для изучения парового риформинга, как и ряда других важных химических процессов, необходимо создать модель насыпного слоя катализатора. Универсального открытого программного обеспечения для создания геометрии модели гранул катализатора, последующей упаковки их в виде насыпного слоя и расчета не существует. Мы опробовали множество программ, среди них Liggghts, Mercury-DPM, Yade, чтобы построить модель насыпного слоя катализатора из сфер с отверстиями. Но ни одна программа не позволяла это сделать.

В итоге для построения модели насыпного слоя катализатора с отверстиями было найдено два варианта:

1. С помощью программы Blender.
2. С помощью любого редактора трехмерного моделирования.

При использовании программы Blender

возможно создать случайную модель насыпного слоя благодаря модулю физики RigidBody Tool. Для этого мы размещаем над корзиной некоторое количество гранул катализатора, активизируем модуль. Далее по законам механики все частицы, соударяясь, падают в корзину. Корзиной может служить модель реактора. Далее для проведения гидродинамических расчетов на полученную геометрическую модель насыпного слоя необходимо наложить сетку. Но после построения расчетной сетки для созданной в Blender модели было выяснено, что использовать эту модель для гидродинамических расчетов не предоставляется возможным из-за того, что модель обладает крайне сложной геометрией (много мелких ребер, изгибов, углов). Гидродинамические расчеты оказываются в таком случае численно неустойчивыми.

В итоге модель частицы катализатора и насыпного слоя в целом были построены в программе Salome. Было решено выбрать сферические частицы радиусом 7 мм с одним, двумя или тремя отверстиями, расположенными нормально друг ко другу.

Максимально допустимая доля пустот в частице катализатора была выбрана равной 26,7% из оценочных расчетов допустимой прочности частиц. Известно, что наибольшая порозность предпочтительна для снижения гидродинамического сопротивления. Отсюда нашли оптимальный в каждом случае радиус отверстий и получили 3 варианта сферы:

- Однодырочная сфера с радиусом отверстия 3,03 мм (рис. 1, а).
- Двухдырочная сфера с радиусом отверстия 2,29 мм (рис. 1, б).
- Трехдырочная сфера с радиусом отверстия 1,885 мм (рис. 1, в).

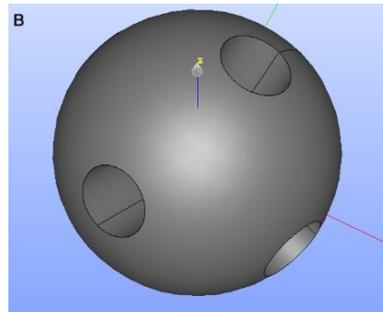
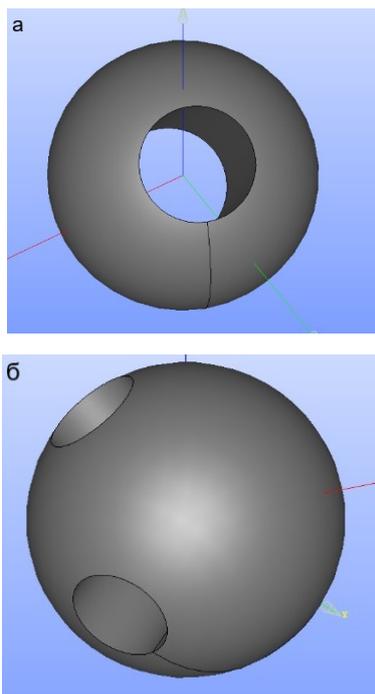


Рис. 1. Однодырочная (а), двухдырочная (б) и трехдырочная (в) сфера

Далее для каждого из вариантов сфер мы вручную уложили десять сфер случайным образом в цилиндр и получили модель пустот, где протекать может газ (рис. 2). Модели получили имя по числу отверстий в сфере. Так «Модель 1» состоит из десяти сфер с одним отверстием в каждой сфере.

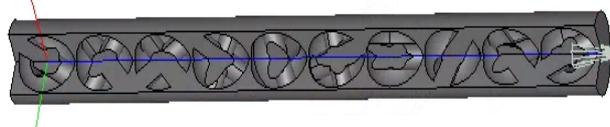


Рис. 2. Модель 2 из двухдырочных сфер. Для наглядности удалена ¼ модели

Расчетная сетка из тетраэдров на моделях генерировалась модулем Gmsh с ограничениями на максимальную (0,8 мм) длину ребра ячейки сетки. Весь процесс построения геометрии каждой из сфер, модели из десяти сфер и расчетной сетки автоматизирован с помощью скрипта на языке Python. Таким образом, после однократного построения модели в программе Salome, мы лишь изменяли параметры в файле-скрипте для построения остальных моделей.

После построения геометрических моделей и сеток выполнялось CFD-моделирование в программном пакете вычислительной гидродинамики OpenFOAM. Мы настроили программный модуль simpleFoam с помощью конфигурационных файлов. Этот модуль использует осредненные по Рейнольдсу уравнения Навье – Стокса (RANS) для расчетов:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_i}{\partial x_i} = 0$$

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial (\rho v_i v_j)}{\partial x_j} = - \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau}{\partial x_j} + \frac{\partial (-\overline{\rho v_i' v_j'})}{\partial x_j}$$

где ρ – плотность среды, кг/м³;

v – скорость газа, м/с;

x – пространственная координата, м;

P – давление, Па;

τ – тензор вязких напряжений.

Для решения уравнений применяется метод конечных объемов и схема коррекции давления SIMPLE.

Также были заданы граничные условия (скорость газа 1,77 м/с на входе в модель, атмосферное давление на выходе потока из модели) и начальные условия для расчета. Мы выбрали $k-\omega$ SST модель турбулентности [5], поскольку расчет числа Рейнольдса на основе диаметра частиц

показывает, что в насыпном слое может наблюдаться переходный к турбулентности режим течения. Для визуализации результатов расчетов мы пользовались программой ParaView.

По результатам расчетов (рис. 3, а) минимальное гидравлическое сопротивление имеет модель 1 из частиц с одним отверстием в сфере. Таким образом, с точки зрения минимального сопротивления потоку катализатор с одним отверстием является наилучшим. Но, так как у всех моделей площадь поверхности, которая является важным параметром в каталитических реакциях, разная, то следует сравнивать модели по гидродинамическому сопротивлению, приходящемуся на единицу площади поверхности. Это сравнение выполнено на рис. 3, б. При таком сравнении наилучшие результаты показала модель 2 слоя катализатора с двумя отверстиями в каждой частице.

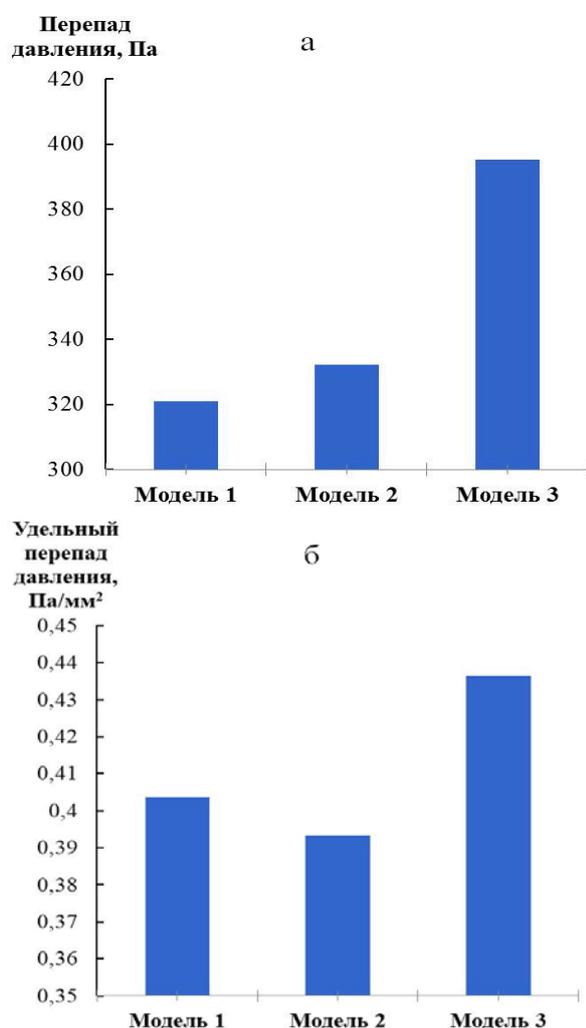


Рис. 3. Перепад давления в слое катализатора из десяти частиц (а) и удельный перепад давления на единицу площади поверхности частиц катализатора (б)

Заметим также, что модель 1 и модель 2 слабо различаются между собой по абсолютному перепаду давления и сильно отличаются по этому показателю от модели 3. Перепад давления для модели слоя катализатора с двумя отверстиями больше на 3,5%, чем для модели 1, в то время как для модели слоя катализатора с тремя отверстиями наблюдается перепад давления на 23,1% больший, чем для модели 1. Таким образом, модель 2, а, следовательно, и двухдырочная сфера, сочетает одновременно и невысокое абсолютное значение гидродинамических потерь, и самые низкие удельные потери давления. Последнее обусловлено высокой поверхностью двухдырочных сфер.

Исходя из вышеизложенного, оптимальной формой частицы среди рассмотренных моделей следует считать двухдырочную сферу. При радиусе самой частицы 7 мм радиус отверстий внутри частицы составляет 2,29 мм.

Созданный нами скрипт на языке Python можно использовать и для построения геометрических и сеточных моделей сферических частиц других размеров, что является возможным продолжением исследований.

Работа частично поддержана именным грантом некоммерческой организации «Благотворительный фонд «ЛУКОЙЛ».

Список литературы

1. Синяк Ю. В., Петров В.Ю. Прогнозные оценки стоимости водорода в условиях его централизованного производства // Проблемы прогнозирования. 2008. С. 35-46.
2. Hydrogen Production: Natural Gas Reforming [Электронный документ]. Режим доступа: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming> (дата обращения: 18.06.2019).
3. Садыков А. В., Смолин Н. Г., Елизаров В. И. Решение внутренней задачи конверсии природного газа в трубчатой печи // Вестник Казанского технологического университета. 2009. С. 224-231.
4. Шпинель Е., Винтер-Мадсен С. Технологии и катализаторы Топсе для производства водорода // Газохимия. 2010. С. 56-59.
5. Wilcox D. C., Turbulence Modeling for CFD. 3rd edition. DCW Industries, Inc., La Canada CA, 2006. 522 p.

УДК 62-503.5

Соболев А.В., Корольков П.В., Вент Д.П.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛОННЫ СИНТЕЗА АММИАКА В УСЛОВИЯХ НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ

Соболев Алексей Валерьевич, к.т.н. доцент, зав. кафедрой естественнонаучные и математические дисциплины, Россия, Новомосковск, Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ им. Д.И. Менделеева. Тел.: (48762) 4-76-98, e-mail: AlexSobolev2016@mail.ru;

Корольков Павел Владимирович, аспирант, Россия, Новомосковск, Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ им. Д.И. Менделеева. e-mail: pavelkorolkov89@yandex.ru;

Вент Дмитрий Павлович, д.т.н., профессор, Россия, Новомосковск, Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ им. Д.И. Менделеева. Тел.: (48762) 6-12-50, e-mail: dvent@list.ru.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия
301665, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8

В статье рассматривается построение математической модели колонны синтеза аммиака при неоднородном распределении слоя катализатора. Приведены основные формулы для описания динамического и статического режима работы колонны синтеза аммиака: математическая модель и кинетические уравнения процесса. Проанализировано влияние неоднородного распределения слоя катализатора на процесс синтеза аммиака.

Ключевые слова: аммиак, математическая модель, скорость химической реакции, кинетика, неоднородность.

MATHEMATICAL MODELING OF SYNTHESIS OF AMMONIA UNDER CONDITIONS OF UNCERTAINTY

Sobolev A.V., Korolkov P.V Vent D.P.

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

The article deals with the construction of a mathematical model of the ammonia synthesis column with a non-uniform distribution of the catalyst bed. The basic formulas for describing the dynamic and static mode of operation of the ammonia synthesis column are given: a mathematical model and kinetic equations of the process. The influence of the inhomogeneous distribution of the catalyst bed on the synthesis of ammonia is analyzed.

Keywords: ammonia, mathematical model, chemical reaction rate, kinetics, heterogeneity.

Производство аммиака связано с потреблением большого количества энергии и материальных ресурсов. Одним из главных элементов технологической цепи является колонна синтеза [1], где протекает химическое превращение водорода и азота в аммиак и выделяется большое количество тепла, которое может быть аккумулировано и использовано для различных целей.

Для описания процессов, протекающих внутри колонны, необходима разработка соответствующей математической модели. Такая модель должна отражать протекание процессов тепло и массообмена, кинетики химической реакции, учитывать неоднородность распределения катализатора на полке и его активность.

Соответствующая система уравнений, описывающих процессы, протекающие в катализаторной коробке, имеет вид:

$$\begin{cases} D_t \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - v \frac{\partial C_i}{\partial Z} - \omega_i(C_i, T) = 0 \\ \lambda_t \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \rho C_p v \frac{\partial T}{\partial Z} + \sum_i Q_i \omega_i(C_i, T) = 0, \end{cases} \quad (1)$$

где D_t - коэффициент диффузии, [м²/с];
 C_i - концентрация i-го компонента, [моль/м³];
 r - расстояние от центра колонны в поперечном направлении, [м];
 v - линейная скорость потока, [м/с];
 Z - глубина слоя, [м];
 ω_i - скорость химической реакции, [моль/м³·сек];
 λ_t - коэффициент теплопередачи, [Дж/м² К];
 T - температура смеси, К;
 ρ - плотность газовой смеси, [кг/м³];
 C_p - теплоемкость газовой смеси, [Дж/кг К];
 Q_i - удельное количество теплоты, выделяющееся при протекании i-ой химической реакции, [Дж/моль].

Непосредственное решение системы уравнений (1) затруднено, поэтому следует перейти к ячеечной модели, заменив частные производные конечными разностями.

В результате система уравнений в разностной форме принимает вид:

$$\left\{ \begin{aligned} D_t \left(\frac{C_{ij-1}^{H_2} - 2C_{ij}^{H_2} + C_{ij+1}^{H_2}}{\Delta r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{C_{ij-1}^{H_2} - C_{ij}^{H_2}}{\Delta r} \right) + v \frac{C_{i-1j}^{H_2} - C_{ij}^{H_2}}{\Delta Z} - \frac{3}{2} \omega(C_{ij}^{NH_3}, T_{ij}) &= 0 \\ D_t \left(\frac{C_{ij-1}^{N_2} - 2C_{ij}^{N_2} + C_{ij+1}^{N_2}}{\Delta r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{C_{ij-1}^{N_2} - C_{ij}^{N_2}}{\Delta r} \right) + v \frac{C_{i-1j}^{N_2} - C_{ij}^{N_2}}{\Delta Z} - \frac{1}{2} \omega(C_{ij}^{NH_3}, T_{ij}) &= 0 \\ D_t \left(\frac{C_{ij-1}^{NH_3} - 2C_{ij}^{NH_3} + C_{ij+1}^{NH_3}}{\Delta r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{C_{ij-1}^{NH_3} - C_{ij}^{NH_3}}{\Delta r} \right) + v \frac{C_{i-1j}^{NH_3} - C_{ij}^{NH_3}}{\Delta Z} + \omega(C_{ij}^{NH_3}, T_{ij}) &= 0 \\ \rho_z c_{pz} \lambda_t \left(\frac{T_{ij-1} + T_{ij+1} - 2T_{ij}}{\Delta r^2} + \frac{1}{r} \cdot \left(\frac{T_{i-1j} - T_{ij}}{\Delta r} \right) \right) + \rho_z c_{pz} v \left(\frac{T_{i-1j} - T_{ij}}{\Delta Z} \right) + Q \omega(C_{ij}^{NH_3}, T_{ij}) &= 0, \end{aligned} \right. \quad (2)$$

где $C_{ij}^{H_2}, C_{ij}^{N_2}, C_{ij}^{NH_3}$ – концентрация соответствующего компонента реакции в ячейке, [моль/м³];
 v – объёмный расход газа проходящего через ячейку, [м³/с];
 V – объём ячейки, [м³];
 Δr – приращение в поперечном направлении от центра колонны, [м];
 ΔZ – приращение по продольному направлению между центрами соседних ячеек, [м];
 ρ_z – плотность газовой смеси, [кг/м³];
 T_{ij} – температура в ячейке, [°K];
 c_{pz} – теплоёмкость газовой смеси, [Дж/кг°K].

Для полного описания протекающих в ячейке процессов следует добавить уравнение кинетики, определяющее скорость образования аммиака. Одним из способов расчёта скорости химической реакции образования аммиака является уравнение Нильсена [2]:

$$\omega = \zeta_{ij} A_c \left(\frac{A_k \left(a_{N_2} K_p - \frac{a_{NH_3}^2}{a_{H_2}^3} \right)}{\left(1 + K_a \frac{a_{NH_3}}{a_{N_2}^{1,5}} \right)^{2\alpha}} \right),$$

где ζ_{ij} – коэффициент неоднородности, в который входят следующие параметры: порозность засыпки катализатора, скорость газового потока, вязкость среды, размер фракции катализатора; A_c – коэффициент активности катализатора; A_k – константа скорости реакции, определяемая как функция температуры по следующей зависимости:

$$A_k = 3,945 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{5622}{T}\right),$$

где K_a – адсорбционная константа равновесия, определяемая как:

$$K_a = 2,94 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{12104}{T}\right),$$

где $a_{N_2}, a_{H_2}, a_{NH_3}$ – активности (фугитивности) соответствующих компонентов реакции, [атм].

Расчет фугитивностей компонентов реакции осуществляется по формуле:

$$a_i = P z_i \gamma_i,$$

где i – выбранный компонент;
 z_i – мольная доля компонента;
 P – давление в системе, [атм];
 γ_i – коэффициент фугитивности.

Что касается расчёта коэффициентов фугитивности, то, воспользовавшись корреляциями Купера и Ньютона [3], например, для азота, получим необходимые нам числовые значения:

$$\gamma_{N_2} = 0,934 + 0,310 \cdot 10^{-3} T + 0,295 \cdot 10^{-3} P - 0,270 \cdot 10^{-5} T^2 + 0,276 \cdot 10^{-6} P^2.$$

Константу равновесия реакции рассчитываем по уравнению Гиллспи и Битти [4]:

$$\lg K_p = -2,691 \lg T - 5,519 \cdot 10^{-5} T + 1,848 \cdot 10^{-7} T^2 + \frac{2001,6}{T} + 2,689.$$

Зависимости теплоёмкостей азота, водорода и аммиака от температуры рассчитываются по формулам [4]:

$$\begin{aligned} c_p^{N_2} &= 6,903 - 0,3753 \cdot 10^{-3} T + 1,930 \cdot 10^{-6} T^2 - 0,6861 \cdot 10^{-9} T^3, \\ c_p^{H_2} &= 6,954 - 0,4576 \cdot 10^{-3} T + 0,9563 \cdot 10^{-6} T^2 - 0,2079 \cdot 10^{-9} T^3, \\ c_p^{NH_3} &= 6,5846 + 6,1251 \cdot 10^{-3} T + 2,3663 \cdot 10^{-6} T^2 - 1,5981 \cdot 10^{-9} T^3. \end{aligned}$$

Зависимости плотностей азота, водорода и аммиака от температуры взяты из формулы Менделеева-Клапейрона:

$$\rho^k = \frac{P \mu^k}{RT^k},$$

где k – компонент смеси;
 μ – молярная масса, [кг/моль];
 ρ – плотность компонента, [кг/м³];
 R – универсальная газовая постоянная, [Дж/моль°K].

Для расчёта теплового эффекта реакции использовалась следующая формула [6]:

$$\begin{aligned} Q_p &= 9157,1 + \left(0,545 + \frac{840,6}{T} + \frac{459,7 \cdot 10^6}{T^3} \right) \cdot P + 5,347 T + \\ &+ 2,525 \cdot 10^{-4} T^2 - 1,693 \cdot 10^{-6} T^2. \end{aligned}$$

При расчёте математической модели коэффициенты неоднородности следует выбирать с учётом заданного закона распределения вероятности

изменения плотности катализатора на полке и его активности. Неоднородности оказывают существенное влияние на выход продукта из-за большой разности температур в отдельных точках слоя катализатора, и понимание причин их возникновения ведёт к правильному ведению всего производственного процесса.

Таким образом, для моделирования процессов, протекающих в колонне синтеза, необходимо решение системы разностных уравнений (2) с учетом формул, отражающих изменение физических и химических параметров в зависимости от температуры и давления.

Для дальнейшей программной реализации был выбран математический пакет MathCAD. Выбор закона распределения осуществляется с использованием встроенных функций.

Результаты работы программы моделирования, отражающие изменение концентрации аммиака и температуры внутри катализаторной коробки, приведены на рисунках 1 и 2.

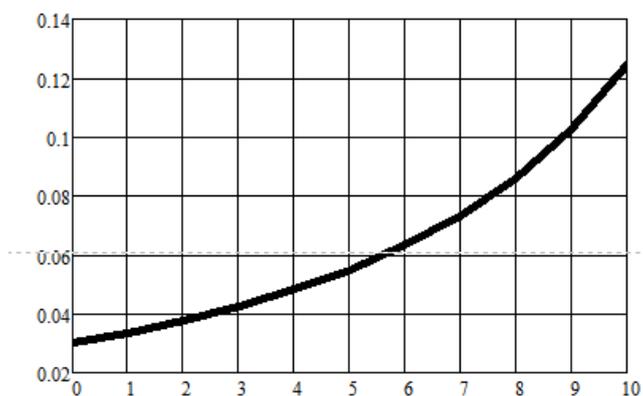


Рис 1. Концентрация аммиака

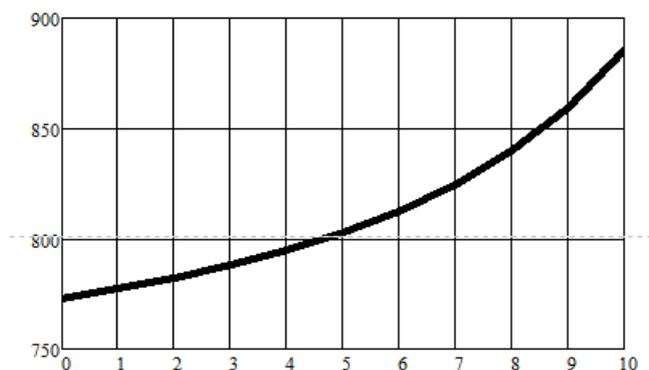


Рис 2. Температура газовой смеси

Список литературы

1. И. М. Демиденко, В.А. Степанов, Б.И. Мельников; общ. ред. Н. А. Янковский. Аммиак: вопросы технологии: производственно-практическое издание – Горловка: ОАО «Концерн Стирол», 2001. 497 с.
2. Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice Fundamental and Applied Catalysis. Language of Science // Springer Science & Business Media, 1991. 451 с.
3. Froment G. H., Bischoff K.B. Chemical Reactor Analysis and Design: 2nd Edition // John Wiley & Sons, New York, 1990. 801 с.
4. Бесков В.С., Флокк В. Моделирование каталитических процессов и реакторов: М.: Химия, 1991. 256 с

УДК 004.942.42:66.074.32+66.074.33

Зинченко Д.И., Куркина Е.С.

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ ПОРТРЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Зинченко Дарья Ивановна, студент 4 курса факультета информационных технологий и управления, e-mail: zinchenko789@yandex.ru;

Куркина Елена Сергеевна, д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры информационных компьютерных технологий;

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Создан комплекс программ для продолжения по параметру стационарных решений жесткой системы ОДУ большой размерности с плохо обусловленной матрицей. Проведен параметрический анализ модели гетерогенно-каталитической реакции окисления метана. Изучены бифуркации стационарных состояний. Найдены области множественности и единственности стационарных решений, области существования автоколебаний. На плоскости двух основных внешних параметров построен параметрический портрет реакции.

Ключевые слова: реакция окисления метана на никеле, математическое моделирование, бифуркационный анализ, автоколебания.

PARAMETRIC PORTRAIT OF OSCILLATING REACTION OF METHANE OXIDATION ON NICKEL CATALYST

Zinchenko D.I., Kurkina E.S.

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

The set of programs for continuing with the parameter of stationary solutions of a rigid system of a large dimension ODE with a poorly conditioned matrix is created. A parametric analysis of the heterogeneous catalytic methane oxidation reaction is carried out. The bifurcations of stationary states are studied. Areas of multiplicity and uniqueness of stationary solutions, the region of existence of self-oscillations are found. On the plane of the two main external parameters, a parametric portrait of the reaction is built.

Keywords: methane oxidation reaction on nickel, mathematical modeling, bifurcation analysis, self-oscillations.

Введение

Широкое исследование автоколебаний и других нелинейных явлений (таких как множественность стационарных состояний, диссипативных структур и разного рода волн) в гетерогенных каталитических реакциях началось полвека назад. С тех пор было найдено несколько десятков реакций, которые демонстрируют сложное динамическое поведение. Многие из этих реакций, например, $\text{NO}+\text{CO}$, $\text{CO}+\text{O}_2$ на платиновых и палладиевых катализаторах, имеют важное экологическое значение.

Автоколебания, как правило, существуют в узких диапазонах изменения параметров и тонко зависят от их значений. Для их поиска необходимо проводить математическое моделирование. Математическая модель помогает выявить и объяснить механизм возникновения автоколебаний и позволяет правильно выбрать кинетическую схему и уточнить значения ее параметров, поскольку они сильно влияют на вид автоколебаний и области их существования.

В последнее время интенсивно исследуются автоколебания в сложных многостадийных и многокомпонентных гетерогенно-каталитических реакциях с углеводородами. Так, обнаружены колебания в реакциях каталитического окисления метана, этана, пропана и др. До сих пор не созданы математические модели этих реакций, которые бы в полной мере описали и объяснили бы наблюдаемые автоколебания.

Настоящая работа посвящена поиску и исследованию автоколебаний в математической модели реакции окисления метана на никелевой фольге. За основу взята модель, предложенная в работе [1]. Система ОДУ, описывающая эту реакцию, является жесткой с плохо обусловленной матрицей. Скорости элементарных реакций различаются на много порядков, а поверхностные концентрации многих адсорбированных частиц близки к нулю. Все это создает большие трудности для компьютерного моделирования этой реакции.

В работе был создан комплекс программ для проведения параметрического анализа таких многокомпонентных реакций со сложным динамическим поведением. Параметрический анализ проводится с помощью эффективных алгоритмов продолжения по параметру.

Лабораторные эксперименты

Экспериментальное исследование автоколебаний в реакции окисления метана на никеле проводилось в Институте катализа им. Г. К. Борескова [1]. В реактор подавалась смесь газов метана, кислорода и инертного газа при нормальном давлении. Внешняя температура поддерживалась примерно 1000 К. Автоколебания наблюдались в условиях дефицита кислорода при мольных соотношениях $\text{CH}_4:\text{O}_2$ в диапазоне от 15:1 до 2:1. На рис. 1 показан вид колебаний температуры и давлений газов на выходе из реактора для двух молярных соотношений исходных газов $\text{CH}_4:\text{O}_2$ на входе в реактор.

Кинетическая схема

Кинетическая схема и константы – предэкспоненциальный множитель и энергия активации - представлены в таблице 1. Основной

механизм колебаний заключается в периодическом окислении (стадия 14) и восстановлении поверхности катализатора (стадии 15-18).

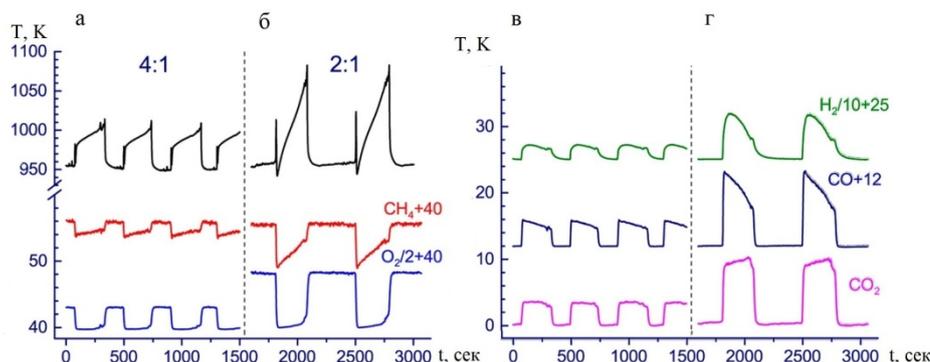


Рис. 4. Автоколебания при каталитическом окислении метана на фольге Ni при разных молярных соотношениях CH₄:O₂ (а, в – 4:1, б, г – 2:1) [1]. Температура проточного реактора составляет 993 К. Аргон используется в качестве баласта

Таблица 1. Кинетическая схема окисления метана на никелевом катализаторе и кинетические параметры элементарных стадий

№	Элементарная стадия	k_i^0	E_i	№	Элементарная стадия	k_i^0	E_i
1	CH ₄ + [*] → [CH ₄ *]	7×10 ¹	–	10	[CO*] → CO + [*]	1×10 ¹³	29
2	[CH ₄ *] → CH ₄ + [*]	3,6×10 ⁷	7,9	11	[CO*] + [O*] → CO ₂ + 2[*]	1×10 ¹³	17
3	[CH ₄ *] → [CH ₃ *] + [H*]	1,3×10 ¹²	14	12	[H*] + [O*] → [OH*] + [*]	4,3×10 ¹³	28
4	[CH ₃ *] + [*] → [CH ₂ *] + [H*]	1,5×10 ¹³	24	13	[H*] + [OH*] → H ₂ O + 2[*]	1×10 ¹³	9,7
5	[CH ₂ *] + [*] → [CH*] + [H]	1,7×10 ¹³	23	14	[O*] → [NiO]	3×10 ⁸	16
6	[CH*] + [*] → [C*] + [H*]	4,8×10 ¹²	4,5	15	[C*] + [NiO] → [CO*] + [*]	5×10 ⁵	26
7	2[H*] → H ₂ + 2[*]	2,3×10 ¹³	23	16	[CO*] + [NiO] → CO ₂ + 2[*]	1×10 ²	17
8	O ₂ + 2[*] → 2[O*]	8,2×10 ³	–	17	[H*] + [NiO] → [OH*] + [*]	1×10 ⁴	11
9	[C*] + [O*] → [CO*] + [*]	5,6×10 ¹³	34	18*	CH ₄ + 4[NiO] → 2H ₂ O + CO ₂ + 4[*]	5×10 ⁴	26

Свободный адсорбционный центр обозначен звездочкой [*], вещество в квадратных скобках, например, [CO*], означает вещество на поверхности катализатора. Вещество без скобок, например, CO₂, означает вещество в газовой фазе.

В представленной кинетической схеме 16 веществ участвуют в процессе каталитического окисления метана, 6 из них находятся в газовой фазе, остальные 10 веществ – на поверхности.

Система ОДУ

Полная математическая модель, описывающая рассматриваемый процесс в реакторе идеального смешения, представляет собой систему ОДУ из 17 уравнений (1)-(3). Первые 10 уравнений описывают изменение концентраций частиц на поверхности: [CH₄*], [CH₃*], [CH₂*], [CH*], [H*], [C*], [O*], [NiO], [CO*], [OH*], следующие 6 уравнений описывают изменение концентраций исходных веществ и продуктов в газовой фазе: CH₄, O₂, H₂, CO, CO₂, H₂O, последнее уравнение описывает изменение температуры в реакторе.

$$\frac{dy_i}{dt} = \sum_j V_j, \quad (1)$$

$$\frac{dy_k}{dt} = \frac{(y_k^0 - y_k)}{\tau} + f_{s-g} \sum_j V_j, \quad (2)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{h(T^0 - T)}{\rho_s C_p} + \frac{c_s}{\rho_s C_p} \sum_j q_j V_j \quad (3)$$

где V_j – скорости элементарных стадий реакции;
 q_j – тепловой эффект на j -й стадии реакции, $j = 1..18$;

y_i, y_k – концентрация вещества на поверхности и в газовой фазе, соответственно, $i = 1..10$; $k = 1..6$;

τ – время пребывания в реакторе;

f_{s-g} – коэффициент массопередачи между газовой фазой и поверхностью катализатора;

h – коэффициент теплопередачи;

c_s – плотность активных центров на поверхности катализатора;

ρ_s – поверхностная плотность;

C_p – эффективная теплоемкость.

Задавались начальные концентрации исходных веществ в газовой фазе реактора и температура, все остальные концентрации, на поверхности катализатора и продуктов в газовой фазе, задавались равными нулю.

Параметрический анализ

Был выполнен параметрический анализ по всем внешним параметрам. На рис. 2, а представлена бифуркационная диаграмма, показывающая, как зависит от парциального давления кислорода концентрация адсорбированных атомов [C*] на стационаре. При высоких значениях давления система имеет единственное устойчивое стационарное состояние, характеризующееся очень

малым значением концентрации $[C^*]$. При уменьшении давления система теряет устойчивость в результате сверхкритической бифуркации Хопфа ph , в системе возникает устойчивый предельный цикл. Колебания в системе прекращаются в результате бифуркации петли сепаратрисы седла sl . Бифуркационный анализ стационарных состояний также выявил две точки седло-узловой бифуркации sn_1 и sn_2 ($sn_2 = 40,195$ мбар и не видна на графике). Между этими точками система имеет три стационарных состояния. Колебания в системе существуют в области множественности стационарных состояний.

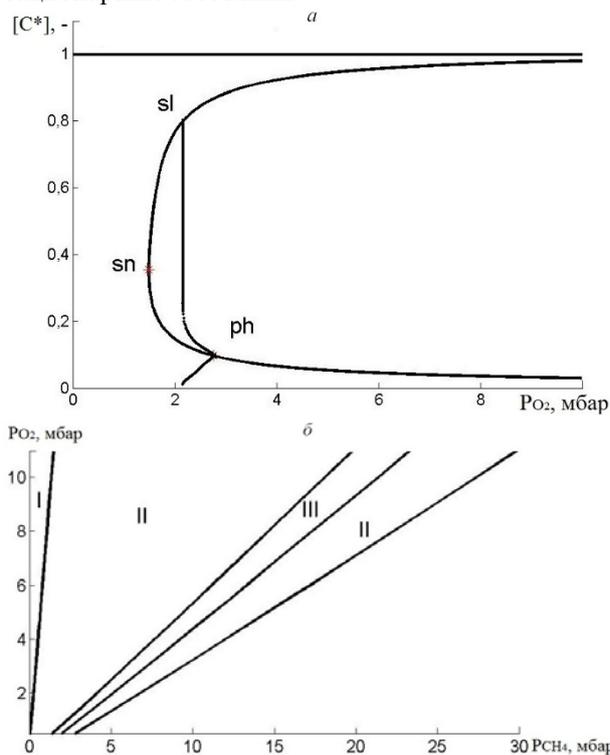


Рис. 5. Зависимость концентраций $[C^*]$ от парциального давления кислорода P_{O_2} при $P_{CH_4} = 5,5$ мбар, $T = 1011$ К (а). Параметрический портрет на плоскости параметров парциального давления метана и кислорода для реакции $CH_4 + O_2$, $T = 1011$ К (б). ph – точка бифуркации Андронова-Хопфа, sn – точка седло-узловой бифуркации, sl – точка бифуркации петли сепаратрисы седла

Для системы из 10 уравнений построен параметрический портрет на плоскости параметров парциального давления метана и кислорода (рис. 2, б). Система имеет три области с разным динамическим поведением. В области I существует единственное глобально устойчивое стационарное решение. Область II – область множественности стационарных состояний, где существуют два устойчивых решения и одно неустойчивое. В области III существуют три стационара и один устойчивый предельный цикл – это область автоколебаний.

В работе была слегка модифицирована исследуемая модель, описываемая 17 уравнениями. Была убрана теоретическая 18-я стадия и немного изменены параметры окисления-восстановления. В результате область существования колебаний по температуре и по давлениям метана и кислорода стала близка к экспериментальным значениям.

Однако период колебаний, как и в [1], сильно отличается от наблюдаемого в эксперименте. На рис. 3, а показан вид колебаний поверхностной концентрации углерода, а на рис. 3, б – вид колебаний температуры при $P_{CH_4}^0 = 240$ мбар, $P_{O_2}^0 = 80$ мбар, $T^0 = 1011$ К. Мы видим, что амплитуда колебаний температуры близка к наблюдаемой в экспериментах. В модифицированной кинетической схеме удалось сдвинуть область колебаний в сторону реальных значений давлений и температур, но период колебаний также остается неверным.

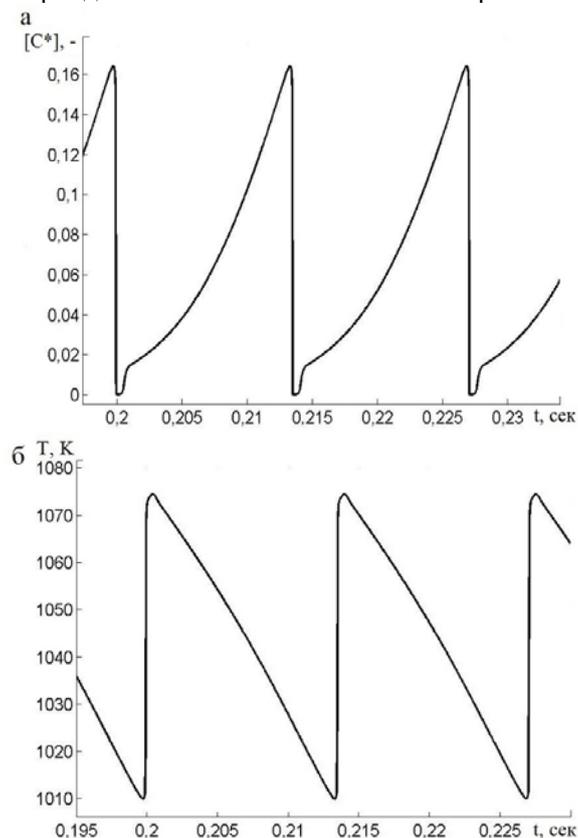


Рис. 3. Вид колебаний концентрации $[C^*]$ (а) и вид температурных колебаний (б)

Заключение

Был создан комплекс программ для продолжения по параметру стационарных решений жесткой системы ОДУ и проведен бифуркационный анализ модели реакции. Найдены области множественности и единственности стационарных решений, области существования автоколебаний. На плоскости двух основных внешних параметров построен параметрический портрет реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.583.21.0064, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI58317X0064.

Список литературы

1. Lashina E. A. et al. Experimental Study and Mathematical Modeling of Self-Sustained Kinetic Oscillations in Catalytic Oxidation of Methane over Nickel //The Journal of Physical Chemistry A. 2017. T. 121. №. 37. С. 6874-6886.

УДК 546.519.633

Иванников А.И., Кольцова Э.М.

РАСЧЁТ УСТОЙЧИВОГО К ДРОБЛЕНИЮ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ПРИ ДРОБЛЕНИИ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКАМИ

Иванников Артём Игоревич, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: ivannikov_ag@mail.ru;**Кольцова Элеонора Моисеевна**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой информационных компьютерных технологий.Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

На данный момент не существует универсальных моделей дробления, которые можно было бы использовать для описания любой дробильной установки и для любого измельчаемого материала. В данной работе разработан программный модуль для определения устойчивого к дроблению диаметра частиц при дроблении карбида кремния с добавками в планетарной шаровой мельнице. Результаты работы модуля сверены с экспериментальными данными и определен оптимальный режим измельчения.

Ключевые слова: моделирование дробления, карбид кремния, устойчивый к дроблению размер, планетарная шаровая мельница.

CALCULATION OF PARTICLE SIZE SUSTAINABLE TO CRUSHING WHEN CRUSHING SILICON CARBIDE WITH ADDITIVES

Ivannikov A.I., Koltsova E.M.

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

At the moment there are no universal crushing models that could be used to describe any crushing plant and for any comminuted material. In this paper, a software module was developed to determine the particle diameter that is resistant to crushing when crushing silicon carbide with additives in a planetary ball mill. The results of the module are verified with experimental data and the optimal grinding mode is determined.

Keywords: crushing simulation, silicon carbide, crush-resistant size, planetary ball mill.

Карбид кремния широко используется в современной промышленности при производстве электроники, а также в военной и космической отрасли. Для его использования в производстве в первую очередь карбид кремния подвергают процессу измельчения для получения порошка с заданным размером частиц. Размер частиц карбида кремния влияет на поверхностные характеристики при спекании материала матрицы. При дроблении, вне зависимости от типа дробильной установки, существует такой размер частиц, при достижении которого дробление частиц перестает осуществляться. Создание программного модуля для процесса дробления карбида кремния позволит рассчитывать устойчивый к дроблению размер частиц при разных параметрах измельчения.

Экспериментальные данные получены в сотрудничестве с кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева. Измельчение проводилось на планетарной шаровой мельнице РМ400, Retsch (Германия). При измельчении использовались шары из оксида циркония и карбида вольфрама с диаметром 10 мм. Соотношение шары:порошок:среда составляло 4:1:1. В качестве среды (добавки) использовался изопропиловый и этиловый спирт. Еще одним вариантом добавки являлся 10% водный раствор поливинилпирролидона, а также вариант с сухим помолом. Измельчение проводилось при разном

количестве оборотов в минуту: 250, 400. По истечении заданного времени отбирались пробы измельченного карбида кремния, после чего определялся размер частиц с помощью лазерного анализатора частиц «Анализетте 22» Microtec/ХТ, Fritch (Германия). Была получена информация о средних размерах частиц при разных условиях измельчения и разном времени процесса измельчения. На основе движущей силы дробления и термодинамического потока дробления было представлено производство энтропии гетерогенной системы при дроблении [1,2]. Используя вариационный принцип минимума производства энтропии, возможно найти устойчивый к дроблению размер частиц. Минимум производства энтропии существует при наличии экстремума, следовательно, производная от энтропии по размеру частиц должна быть равна нулю. Единственное физически возможное значение критерия Вебера для частицы равно шести. Из данного критерия возможно выразить размер частиц, устойчивый к дроблению (1):

$$d_u = \left(\frac{6 \sum i}{\rho} \right)^{3/5} \frac{1}{\varepsilon^{2/5}}, \quad (1)$$

где d_u – размер частиц, устойчивый к дроблению;

$\sum i$ – поверхностная энергия вещества;

ρ – плотность вещества;

ε – удельная мощность на перемешивание.

Данное уравнение (2) можно использовать для определения устойчивого к дроблению размера, для этого нужно знать значение плотности измельчаемого вещества, его поверхностной энергии и удельная мощность на перемешивание. Мощность на перемешивание представляется регрессионной зависимостью (2):

$$\varepsilon = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_2 \cdot x_2 + b_{22} \cdot x_2^2, (2)$$

В формуле (3) присутствует пять неизвестных коэффициентов (b_i), определяемые с помощью экспериментальных данных. Параметры дробления (x_1, x_2) зависят от условий проведения эксперимента и описывают количество оборотов планетарной мельницы и от плотности мелющих тел соответственно (3, 4):

$$x_1 = n_{\text{оборотов}} / n_0, (3)$$

$$x_2 = \rho_{\text{мел.тел}} / \rho_0, (4)$$

где $n_0 = 100$ об/мин;

$$\rho_0 = 1000 \text{ кг/м}^3.$$

Значения поверхностной энергии также зависит от условий протекания эксперимента – от типа присутствующей добавки или от ее отсутствия. Соответственно поверхностная энергия при добавлении изопропилового спирта, этилового спирта, раствора поливинилпирролидона или при сухом помолу записываются как $\sum_1, \sum_2, \sum_3, \sum_4$, и представлены следующими выражениями (5, 6, 7, 8):

$$\sum_1 = \sum_0 + p_1, (5)$$

$$\sum_2 = \sum_0 + p_2, (6)$$

$$\sum_3 = \sum_0 + x_3 \cdot p_3 + x_3 \cdot x_3 \cdot p_{33}, (7)$$

$$\sum_4 = \sum_0, (8)$$

где \sum_0 – поверхностная энергия карбида кремния, Дж/м²;

p_1, p_2, p_3, p_{33} – коэффициенты влияния добавки на поверхностную энергию, Дж/м²;

x_3 – масса раствора поливинилпирролидона в граммах, деленная на 0,01.

Для определения размера, устойчивого к дроблению, необходимо сначала определить значения девяти неизвестных переменных: $b_0, b_1, b_{11}, b_2, b_{22}, p_1, p_2, p_3, p_{33}$. Подбор данных параметров проводился с помощью популяционного алгоритма оптимизации – алгоритма гравитационного поиска [3]. Данный алгоритм был реализован на языке C++ в среде разработки QtCreator. В качестве критерия минимизации рассматривался квадрат отклонений расчетных и экспериментальных данных по диаметру измельченных частиц (9). С помощью программы совершен подбор неизвестных ранее параметров (таблица 1).

$$\sum_{i=1}^N (d_{i,\text{расч}} - d_{i,\text{эксн.}})^2 \rightarrow \min, (9)$$

Таблица 1. Подобранные с помощью программы параметры

параметры	
b_0	$3,551 \times 10^9 \text{ м}^2/\text{с}^3$
b_1	$5,210 \times 10^9 \text{ м}^2/\text{с}^3$
b_{11}	$1,827 \times 10^9 \text{ м}^2/\text{с}^3$
b_2	$3,342 \times 10^8 \text{ м}^2/\text{с}^3$
b_{22}	$4,779 \times 10^8 \text{ м}^2/\text{с}^3$
p_1	$-1,057 \text{ Дж/м}^2$
p_2	$-0,606 \text{ Дж/м}^2$
p_3	$-0,001 \text{ Дж/м}^2$
p_{33}	$-0,192 \text{ Дж/м}^2$

Используя подобранные коэффициенты, стало возможно рассчитать размер, устойчивый к дроблению и сравнить его с экспериментальными данными путем нахождения относительной ошибки, которая представлена в таблице 2.

В таблице 3 указано сравнение расчетных и экспериментальных данных при добавлении разного количества поливинилпирролидона.

Таблица 2. Значения относительной ошибки при измельчении

№	Количество оборотов, об/мин	Плотность шаров, кг/м ³	Вид добавки	Среднее значение размера, мкм	Расчетный размер, мкм	Относительная ошибка, %
1	250	5680	Изопропиловый	2,283	2,079	8,90%
2	400	5680	Изопропиловый	1,513	1,738	14,89%
3	400	5680	Этиловый	1,941	1,934	0,32%
4	400	5680	Сух. помол	2,375	2,117	10,82%
5	400	15770	Сух. помол	1,514	1,509	0,28%

Таблица 3. Значения относительной ошибки при измельчении с поливинилпирролидоном

№	Количество оборотов, об/мин	Плотность шаров кг/м ³	Масса 10% раствора ПВП, г	Средний размер, мкм	Расчетный размер, мкм	Относительная ошибка, %
1	400	15770	0,02	1,287	1,291	0,35%
2	400	15770	0,03	0,947	0,977	3,15%
3	400	15770	0,04	0,351	0,342	2,49%

Определено, что подобранные параметры хорошо описывают экспериментальные данные. Повышенная ошибка возникает при измельчении с шарами из оксида циркония. Данный факт можно объяснить меньшей твердостью оксида циркония, в результате чего при измельчении карбида кремния

происходит разрушение мелющих тел с переходом их массы в измельчаемый порошок. Следовательно, идет загрязнение исходного вещества и возникновение погрешности при измерении. Данный процесс не рассматривается в данной работе, поэтому и возникают ошибки при расчете.

Используя подобранные нами параметры можно определить оптимальный для дробления карбида кремния режим. Было выяснено, что шары из карбида вольфрама дают лучшие результаты, что объясняется большей твердостью в сравнении с оксидом циркония. Увеличение оборотов мельницы также положительно влияет на динамику измельчения – большее число оборотов позволяет получать меньшие размеры частиц карбида кремния. Для оценки влияния добавки на измельчение и определения наилучшего варианта проведена серия расчетов с разным видом добавки. В таблице 4 представлены размеры частиц при дроблении шарами из карбида вольфрама и значением оборотов равным 400 об/мин, но с разными добавками (ПВП – 10% раствор поливинилпирролидона)

Таблица 4. Сравнение влияния добавок

№	Тип добавки	Расчетный размер, мкм
1	Изопропиловый	1,203
2	Этиловый	1,34
3	Сухой помол	1,509
4	0,04 г ПВП	0,342

Исходя из информации, представленной в таблице 4, можно сделать вывод, что лучшие показатели показывает добавка поливинилпирролидона. При добавлении 0,04 г данного раствора возможно при дроблении получить частицы меньше одного микрона. Следовательно, можно сделать вывод, что оптимальным режимом является измельчение с шарами из карбида вольфрама, при 400 об/мин, с добавлением 10% водного раствора поливинилпирролидона массой 0,04 г.

Созданный программный модуль позволяет рассчитать устойчивый к дроблению диаметр частиц карбида кремния при дроблении с добавками и без. Результаты расчетов соответствуют экспериментальным данным. В качестве варьируемых параметров используется скорость вращения мельницы и плотность мелющих тел. При подборе недостающих параметров использовался алгоритм гравитационного поиска. Точность алгоритма подбора была повышена с помощью мутации лучшей особи в конце каждой эпохи и проверки качества дочерней особи с родительской. Данная модификация позволила избежать попадание в локальные минимумы. Для ускорения расчета использован открытый стандарт для распараллеливания программ – OpenMP. Применение данного стандарта позволило получить выигрыш по времени в 8-15 раз, в зависимости от используемых настроек алгоритма подбора параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14.574.21.0158, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0158.

Список литературы

1. Laakkonen M., Alopaeus V., Aittamaa J. Validation of bubble breakage, coalescence and mass transfer models for gas-liquid dispersion in agitated vessel // Chemical Engineering Science. 2006. V.61. P. 218-228.
2. Пригожин И.Р. От существующего к возникающему // М.: КомКнига, 2006. 327 с.
3. Rashedi E. GSA: A Gravitational Search Algorithm // Information Sciences. 2009. V.179. P. 2232-2248.

УДК 66.023

Ильмурзаева Д.Р., Савицкая Т.В.

РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА ВЫБОРА ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ МНОГОАССОРТИМЕНТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Ильмурзаева Динара Ризабековна, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: dinara_ilm@mail.ru;

Савицкая Татьяна Вадимовна, д.т.н, профессор кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: savitsk@muctr.ru;

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В статье рассмотрен алгоритм подбора оборудования для решения задач моделирования и синтеза многоассортиментных химических производств. В качестве критериев оценки рассматриваются основные характеристики каждого типа промышленного оборудования. В результате предлагается список из нескольких наиболее подходящих решений, для каждого конкретного технологического процесса.

Ключевые слова: выбор оборудования, алгоритм выбора оборудования, информационно-советующая система, многоассортиментное производство.

DEVELOPMENT OF THE ALGORITHM OF SELECTION OF EQUIPMENT FOR SOLVING THE TASKS OF MULTI-ASSORTMENT CHEMICAL PRODUCTION

Ilmurzaeva D.R., Savitskaya T.V.

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

The article describes the equipment selection algorithm for solving problems of modeling and synthesis of multi-assortment chemical production. As evaluation criteria, the main characteristics of each type of industrial equipment are considered. As a result, a list of several most suitable solutions for each specific process is proposed.

Keywords: equipment selection, equipment selection algorithm, information advising system, multi-assortment production.

Развитие химической промышленности является одной из важнейших задач российской экономики. В стране утверждена стратегия развития химического комплекса до 2030 года [1]. Эта стратегия включает в себя задачи создания новых производств, а также совершенствование устаревших. В частности, многоассортиментные химические производства (МХП) можно отнести к таким производствам. К числу многоассортиментных производств относят производство фармацевтической продукции, лакокрасочных материалов, различных добавок, химических реактивов [2].

Большой комплекс задач МХП определяется:

1) Широкой номенклатурой выпускаемой продукции при небольших объемах (до 1000 т/год). Это ведет к проектированию многопродуктовых химико-технологических систем (ХТС). Они предназначены для выпуска нескольких продуктов аналогичных по технологии синтеза;

2) Частые изменения ассортимента и объемов выпускаемых продуктов. Необходимость приспособлять имеющееся оборудование для выпуска новых продуктов;

3) Большое разнообразие типов технологического оборудования, видов технологических процессов, а также способов их организации и осуществления;

4) Преимущественно периодическим режимом работы ХТС этих производств.

Существующие решения по автоматизации выбора оборудования можно разделить на:

- 1) Автоматизированные информационно-поисковые системы;
- 2) Выбор оборудования как задача принятия решений;
- 3) Выбор оборудования как задача оптимизации.

Каждое из этих решений имеет свои достоинства и недостатки. К недостаткам информационно-поисковых систем можно отнести отсутствие возможности автоматизированного синтеза и оптимизации проектных решений. Большинство предложенных в научных публикациях вариантов постановки задачи выбора оборудования учитывают лишь некоторые из особенностей функционирования технологических систем (ТС) МХП. Наиболее подходящим вариантом будет создание информационно-советующей системы выбора оборудования, которая будет осуществлять автоматизированный поиск оборудования и помогать принимать решения исходя из требований технологического процесса. Автоматизированный поиск будет происходить на основе разработанного алгоритма. На рис.1. представлена блок-схема алгоритма подбора оборудования, на примере выбора центрифуг. Выбор оборудования происходил с использованием данных каталога компании Реаторг [3].



Рис. 1. Блок-схема алгоритма выбора центрифуги

Первым шагом при выборе оборудования является обзор доступного оборудования у производителей и группировка аппаратов по представленным сериям. Затем идёт присваивание каждому аппарату (каждой альтернативе) соответствующих значений переменных. Далее следует сравнивать представленные характеристики с учетом критериев. Каждая модель в группе сравнивается друг с другом по следующим количественным показателям:

- максимальная загрузка сырья;
- максимальная мощность;
- максимальный фактор разделения;
- минимальный вес;
- минимальные габаритные размеры и другие.

Таблица 1. Результаты подбора центрифуг

№	Модель (серия)	Альтернатива	МАХ. Загрузка, кг	X1	Мощность двигателя, кВт	X2	Вес, кг	X3
1	LGZ/PGZ 800	A1	135	2	11	3	2000	2
2	PLD 800	B1	135	2	11	3	2000	2
3	PSB 800	C2	150	3	7.5	2	1500	3
4	PSD 800	D1	150	3	7.5	2	1500	3
5	PQFB 600	E1	60	1	3	1	1100	4
6	GKF 1600	F4	950	4	90	4	20000	1
№	Фактор разделения	X4	Габаритные размеры, мм	X5	Сумма оценок			
1	1008	4	1850*1250*2045	3	14			
2	1008	4	2050*1250*2000	2	13			
3	1006	3	1720*1200*1300	5	16			
4	1006	3	1720*1200*1300	5	16			
5	755	1	1900*1300*1300	4	11			
6	808	2	2500*1600*1803	1	12			

Оценки выставляются экспертами, в таблице 1 оценки обозначаются переменными X_i ($i=1,5$). Шкала оценок зависит от общего количества сравниваемого оборудования и может изменяться при добавлении или исключении оборудования из списка сравнения. На первом этапе происходит сравнение по общему количеству оборудования. Альтернативы в группах получившие наибольшую оценку, в свою очередь, также выделяются в отдельную группу. И сравниваются внутри новой сформированной группы. Оборудование получившее наибольшую оценку и удовлетворяющее количественным показателям выбирается как наиболее подходящий вариант. Оценка производилась следующим образом, если было необходимо максимальное значение показателя, то выставление оценок шло прямо пропорционально, т.е. с увеличением показателя увеличивалась и оценка на 1 балл. Например, значение фактора разделения должно быть максимальным, поэтому, наибольшему значению, в нашем случае – 1008, (для центрифуг моделей LGZ/PGZ 800, PLD 800) присваивалась наивысшая оценка – 4. Если же необходимо было минимизировать критерий, то оценка выставлялась наоборот, т.е. с ростом значения показателя оценка уменьшалась, как в случае с весом и габаритными размерами. Например, самый маленький вес (1100 кг) имеет центрифуга модели PQFB 600 – поэтому ей присваивается наивысшая оценка равная 4. Вторым шагом являлось суммирование полученных оценок для каждой альтернативы. В каждой сформированной группе выбирались центрифуги имеющие наибольший показатель эффективности и затем уже сравнивались отдельно между собой. В ходе решения задачи сравнивались 32 центрифуги, по 5 количественным показателям, таким как загрузка сырья, мощность двигателя, фактор разделения, вес и габаритные размеры. В таблице 1 приведен пример сравнения центрифуг в подгруппе лучших моделей серий LGZ/PGZ, PLD, PSB, PSD, PQFB, GKF, выбранных на первом этапе анализа в соответствии с алгоритмом на рис.1.

В результате следования алгоритму по примеру, приведенному в таблице 1, получилось, что центрифуги PSB 800, PSD 800, с максимальной суммой оценок 16 баллов, являются наиболее эффективными для требуемой задачи.

Расчет проводился в электронной таблице Microsoft Excel. Для других типов аппаратов подбор осуществляется аналогично, меняются только основные характеристики оборудования, которые требуются для конкретного технологического процесса. К примеру, для реакторов добавятся такие характеристики как рабочий объем и максимальная площадь теплообмена. Разработанный алгоритм планируется программно реализовать в информационной системе, которая будет вести взаимодействие с пользователем через веб-интерфейс. Информация о технологических процессах, оборудовании и его основных характеристиках представляется в системе с использованием семантической сети. Организация хранения данной информации осуществляется в базе данных.

Список литературы

1. Приказ Министерства промышленности и торговли РФ и Министерства энергетики РФ от 14 января 2016 г. № 33/11 “О внесении изменений в Стратегию развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года, утвержденную приказом Минпромторга России и Минэнерго России от 8 апреля 2014 г. № 651/172. / ГАРАНТ.РУ информационно-правовой портал [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71224670/> (дата обращения 14.05.2019).
2. Мокрозуб В.Г. Методология информационной поддержки принятия решений при разработке технологических аппаратов многоассортиментных химических производств: автореф. дис. на соиск. учен. степ. доктора тех. наук (05.13.01). – Тамбов.: 2018. –. 31 с.
3. Сайт компании Reatorg Technologies [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.reatorg.ru/equipment/> (дата обращения 14.05.2019).

УДК 681.5

Камынин В.А., Санаева Г.Н., Пророков А.Е., Богатилов В.Н.

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ СИТУАЦИОННОГО УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ ПРОИЗВОДСТВА АЦЕТИЛЕНА

Камынин Вячеслав Андреевич, студент 3 курса бакалавриата факультета кибернетики;

Санаева Галина Николаевна, старший преподаватель кафедры вычислительной техники и информационных технологий, e-mail: gsanaeva@nirhtu.ru;

Пророков Анатолий Евгеньевич, к.т.н., доцент кафедры вычислительной техники и информационных технологий;

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия
301665, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8

Богатилов Валерий Николаевич, д.т.н., профессор, профессор кафедры информационных систем, Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

В работе предложена двухуровневая система управления процессом получения ацетилена окислительным пиролизом природного газа с учётом обеспечения его технологической безопасности, верхний уровень которой обеспечивает безопасность протекания процесса определением заданий регуляторов локальных контуров управления нижнего уровня в соответствии с правилами нечеткого вывода.

Ключевые слова: ацетилен, окислительный пиролиз, технологическая безопасность, нечеткое регулирование, система управления.

DEVELOPMENT OF THE SYSTEM OF THE SITUATION CONTROL OF THE TECHNOLOGICAL PROCESS OF PRODUCTION OF ACETYLENE

Kamynin V.A., Sanaeva G.N., Prorokov A.E., Bogatnikov V.N.*

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

* Tver State Technical University, Tver, Russia

The paper proposes a two-tier process control system for the production of acetylene by oxidative pyrolysis of natural gas, taking into account its technological safety, the upper level of which ensures the safety of the process by determining the tasks of the regulators of the local lower control loops in accordance with fuzzy inference rules.

Keywords: acetylene, oxidative pyrolysis, process safety, fuzzy regulation, control system.

Производство ацетилена окислительным пиролизом природного газа из-за повышенной взрыво- и пожароопасности [1] требует разработки специальных подходов к управлению в целях поддержания протекания указанного процесса в условиях обеспечения его технологической безопасности. Это обуславливает необходимость разработки системы управления указанным процессом с учетом его специфических особенностей. При синтезе системы управления процессом производства ацетилена в качестве объекта управления рассматриваются последовательно соединённые подогреватель исходных компонентов для реакции окислительного пиролиза (природный газ и кислород) и реактор окислительного пиролиза, в котором образуется ацетилен как требуемый товарный продукт.

Переменными, определяющими безопасность протекания рассматриваемого процесса, являются [2]:

- температура газораспределительной решётки реактора, определяемая температурами метана и кислорода на выходе из подогревателя, $T_{\text{реш}}$;
- содержание метана и кислорода на выходе из реактора, C_{O_2} и C_{CH_4} соответственно;
- температура газа пиролиза на выходе из реактора, $T_{\text{ГП}}$;

– расход воды на «закалку» газа пиролиза», $G_{\text{ВЗ}}$.

Локальными контурами нижнего уровня предлагаемого варианта системы управления являются (рис.1):

– стабилизация расхода метана на реакцию окислительного пиролиза (регулятор P1) для обеспечения требуемого количества получаемого из него ацетилена как требуемого товарного продукта;

– стабилизация расхода кислорода на реакцию окислительного пиролиза (регулятор P2) с учетом соблюдения соотношения «кислород-метан» в диапазоне, обеспечивающем максимальное содержание ацетилена в газе пиролиза и минимальное образование сажи, являющейся при этом мелкодисперсной и хорошо всплывающей, что удобно для ее последующей утилизации;

– регулирование расхода природного газа на горелку подогревателя (регулятор P3) для обеспечения требуемой температуры природного газа на выходе из подогревателя;

– регулирование расхода воды на «закалку» (регулятор P6) для обеспечения требуемой температуры газа пиролиза на выходе из реактора.

Особенностью процесса окислительного пиролиза является то, что контроль температур требуемых потоков производится автоматически постоянно, в то время как контроль состава газа

пиролиза для определения содержания метана, кислорода и ацетилена в газе пиролиза производится периодически (1 раз в час), поэтому не вся информация о состоянии объекта регулирования может быть получена постоянно. Из этого следует, что для объекта управления только 1 раз в час может быть получена информация, на основании которой определяется область безопасности его функционирования [2]. При этом формируется вектор Y , представляющий собой общую выходную векторную координату системы управления. Вектор Y включает в себя элементы, определяющие близость параметров, определяющих безопасность протекания процесса (δC_{CO_2} , δC_{CH_4} , $\delta T_{ГП}$, $G_{ВЗ}$ –

возможность появления взрывоопасных сочетаний компонентов в газе пиролиза и опасного превышения его температуры), к соответствующим границам области безопасности и концентрация ацетилена $C_{C_2H_2}$ как требуемого товарного продукта. Таким образом, значения вектора Y поступают на вычислительное устройство (В.У.) после определения области безопасности с периодичностью 1 раз в час (рис. 1), где сравниваются с соответствующими значениями, рассчитанными по математической модели процесса [2]. Функционирование объекта управления и расчет по математической модели в течение часа осуществляются независимо друг от друга – до поступления новых сведений с объекта.

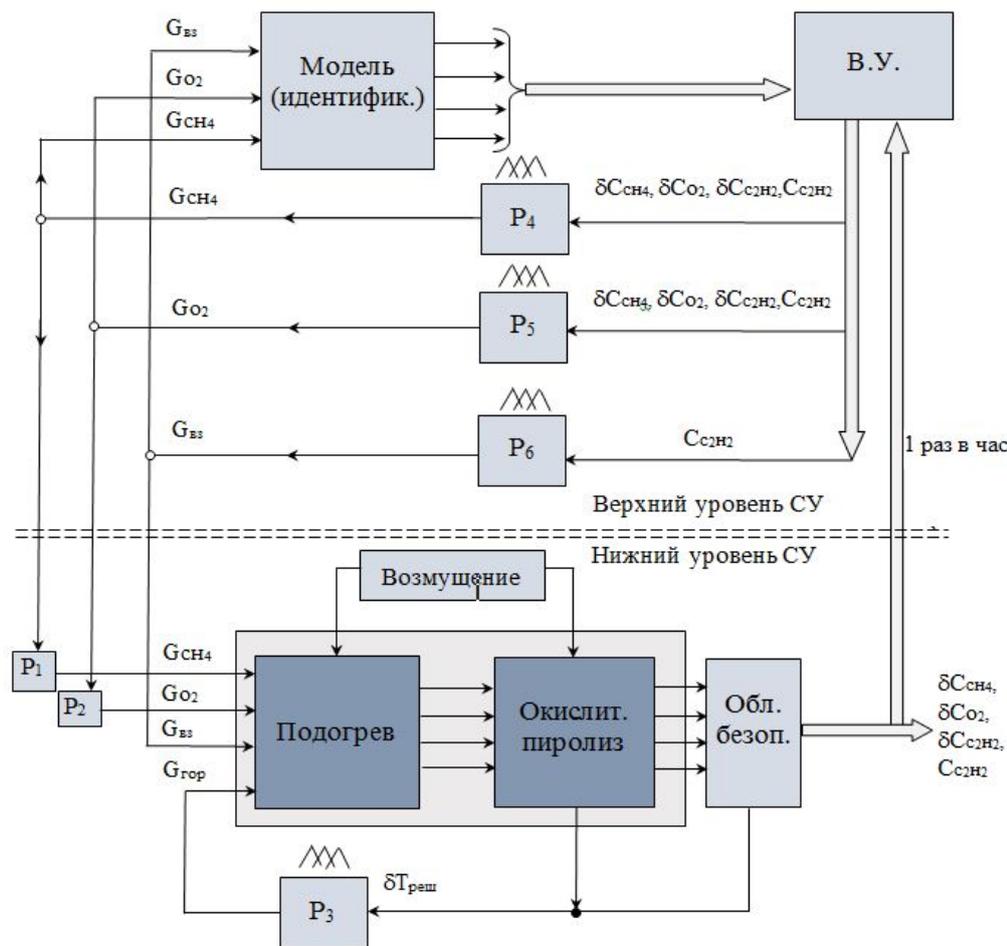


Рис.1. Двухуровневая система управления процессом окислительного пиролиза природного газа

Рассогласования значений, полученных с объекта и по математической модели, поступают на входы нечетких регуляторов P4, P5 и P6, которые вырабатывают задания для расходов метана, кислорода и воды на «закалку» газа пиролиза. При этом регулятор P3 работает практически в непрерывном (аналоговом) режиме, поскольку контроль температуры газораспределительной решетки осуществляется постоянно.

Верхний уровень является основным с точки зрения обеспечения технологической безопасности: он осуществляет расчет заданий для регуляторов нижнего уровня с учетом положения рабочей точки процесса.

Поскольку функционирование реального

процесса происходит под постоянным воздействием случайных возмущений, синтез регулятора для верхнего уровня системы управления целесообразно проводить с использованием аппарата нечеткой логики. При этом определяются следующие лингвистические переменные: «расход природного газа на горелку», «расход природного газа на реакцию», «расход кислорода на реакцию», «содержание метана в газе пиролиза», «содержание ацетилена в газе пиролиза», «содержание кислорода в газе пиролиза», «температура газа пиролиза», «расход воды на «закалку» газа пиролиза».

При нахождении рабочей точки процесса в области, определяемой значениями «MIDDLE» или «HIGH» для переменных δC_{CO_2} , δC_{CH_4} , «MIDDLE» для

переменных $\delta T_{\text{ГП}}$ и $\delta T_{\text{реш}}$, «HIGH» для переменной $C_{\text{C}_2\text{H}_2}$ достаточно стабилизировать имеющиеся значения управляемых переменных локальных контуров управления. Отклонения «LOW» соответствующих значений от предельных будут определять область, в которой процесс еще продолжает оставаться безопасным, но, в случае возникновения каких-либо возмущений, с высокой долей вероятности возможно превышение предельных значений соответствующих переменных. При переходе рабочей точки процесса в область, определяемую значениями «LOW» для любой из перечисленных переменных (рис.2), необходимо осуществить переход в более безопасную область («MIDDLE» или «HIGH» для соответствующих переменных) с помощью нечеткого регулирования управляющих воздействий в соответствии с правилами нечеткого вывода, полученными на основании опроса экспертов, вида:

– Если (δC_{O_2} есть «HIGH») и ($C_{\text{C}_2\text{H}_2}$ есть «LOW») и (δC_{CH_4} есть «LOW») то (G_{O_2} есть «HIGH»);

– Если (δC_{O_2} есть «HIGH») и ($C_{\text{C}_2\text{H}_2}$ есть «HIGH») и (δC_{CH_4} есть «LOW») то (G_{CH_4} есть «LOW») и т.д.

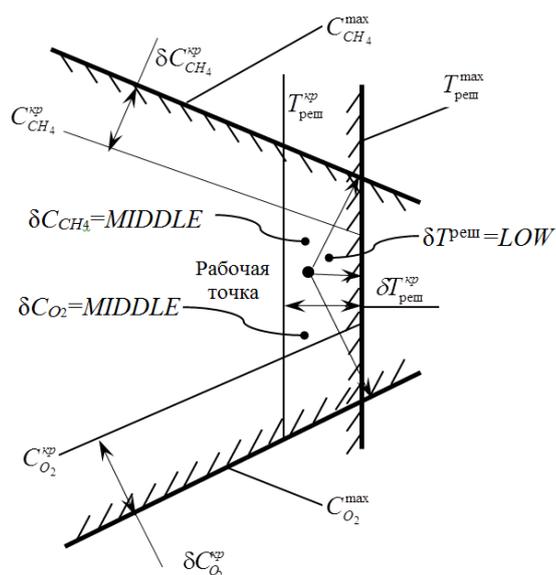


Рис.2. Возможное положение рабочей точки процесса

Алгоритм работы верхнего уровня системы управления, определяющего безопасность протекания процесса окислительного пиролиза, работает следующим образом:

1 – На основании сведений, полученных с объекта управления, определяется положение рабочей точки процесса: в случае ее нахождения в опасной близости к предельным значениям переменных, определяющих технологическую безопасность процесса, управление осуществляется с целью скорейшего ухода в более безопасную область. В случае нахождения рабочей точки

процесса за пределами области критических значений переменных, определяется область безопасности процесса и формируется вектор отклонений параметров, определяющих безопасность протекания процесса, от границ области безопасности.

2 – Определяется вектор расхождений α , как отношение параметров, полученных с объекта, к значениям, рассчитанным по модели.

3 – Входным значениям модели присваиваются значения, полученные с объекта управления.

4 – Рассчитываются задания для регуляторов нижнего уровня в соответствии с правилами нечеткого вывода.

5 – Для предотвращения возможного перехода процесса в штатную ситуацию в промежуток времени между контролем состава газа пиролиза расчет заданий регуляторов нижнего уровня производится по математической модели процесса, по результатам которого производится корректировка заданий регуляторов нижнего уровня до получения очередных значений с объекта.

Для предлагаемой структуры системы управления проведено имитационное моделирование с целью исследования динамических характеристик качества регулирования, обеспечиваемого предлагаемой схемой. При этом не было выявлено превышения ни по одной переменной, определяющей технологическую безопасность процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ «Исследование рисков при управлении динамическими процессами в слабоструктурированных и плохо формализуемых средах», проект № 17-07-01368.

Список литературы

1. Антонов В.Н., Лapidус А.С. Производство ацетилена. М.: Химия, 1970. 416 с.
2. Санаева Г. Н., Пророков А. Е., Богатиков В. Н. Разработка модели процесса производства ацетилена с использованием методов кусочно-линейной аппроксимации // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2017. – Т. 1, № 12. – С. 24-35.
3. Палюх Б.В., Богатиков В.Н., Олейник А.Г., Алексеев В.А., Пророков А.Е. Новые технологии диагностики состояний и управления безопасностью промышленных процессов/ Методическое руководство для аспирантских и магистерских работ / Тверской государственный технический университет. Тверь. 2012. С. 60
4. Мелихов, А.Н. Ситуационные советуемые системы с нечеткой логикой / А.Н. Мелихов, Л.С. Бернштейн, С.Я. Коровин. М.: Наука, 1990. 272 с.

УДК 004.652+504.5

Камышанская Ю.Г., Михайлова П.Г.

БАЗА ДАННЫХ ПО ИНВЕНТАРИЗАЦИИ ОБЪЕКТОВ И ОЦЕНКЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УЩЕРБА В РЕЗУЛЬТАТЕ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ОТХОДОВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Камышанская Юлия Геннадиевна, магистрант 2 курса факультета информационных технологий и управления, e-mail: loljuly@mail.ru

Михайлова Павла Геннадьевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Представлены результаты реализации физической модели базы данных по инвентаризации объектов и оценке экологического ущерба в результате негативного воздействия отходов на окружающую среду. Описаны ее функциональные возможности, интерфейс, разграничение прав пользователей. Рассмотрен пример практического использования.

Ключевые слова: накопленный ущерб, обращение с отходами, отходы, оценка экологического ущерба, ущерб от прошлой хозяйственной деятельности, экологический ущерб, база данных.

DATABASE FOR INVENTORY OF OBJECTS AND ASSESSMENT OF ENVIRONMENTAL DAMAGE AS A RESULT OF THE NEGATIVE IMPACT OF WASTE ON THE ENVIRONMENT

Kamyshanskaya J.G., Mikhaylova P.G.

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

The results of implementation of the physical database model on the inventory of objects and the environmental damage assessment as a result of the negative impact of waste on environment are presented. The functionality, interface and user rights delineation are described. An example of practical using is considered.

Keywords: accumulated waste, waste management, waste, environmental damage assessment, damage from past economic activity, environmental damage, database.

Согласно статистике по образованию, обезвреживанию, хранению и захоронению отходов, общее число отходов на территории РФ возрастает с каждым годом. За 2018 год образовалось более 7 млрд тонн отходов, и только 50% из них были отправлены для дальнейшего хранения или захоронения.

В настоящее время известно, какие объекты накопленного ущерба являются наиболее крупными и, соответственно, несут большую угрозу. К ним относятся: захлапленные прибрежные территории, полигоны твердых бытовых отходов, территории, которые подверглись загрязнению в результате деятельности добывающей и горно-обогатительной промышленности, включая химическую, прошлой хозяйственной деятельности, территории, загрязненные нефтью и нефтепродуктами; а также территории, загрязненные в результате прошлой хозяйственной деятельности по разработке, производству и уничтожению химического оружия. Поэтому необходимо принимать меры по ликвидации накопленного экологического ущерба.

Оценка данного ущерба регламентируется обширным перечнем нормативно-методических документов и может проводиться для определения наиболее крупных объектов накопленного экологического ущерба, требующих первоочередных мер реагирования. В настоящее время нет единой методики для оценки

накопленного экологического ущерба. В ГОСТ Р 54003-2010 «Экологический менеджмент. Оценка прошлого накопленного в местах дислокации организации экологического ущерба. Общие положения» даны лишь общие рекомендации. Помимо вышеупомянутого ГОСТа к основным документам по оценке экологического ущерба относятся «Методика определения предотвращенного экологического ущерба» и «Порядок определения размеров ущерба химическим веществами».

Для систематизации, хранения информации об объектах накопленного ущерба и выбора данных, необходимых для расчетов, в [1] разработана логическая модель БД по инвентаризации объектов и оценке накопленного экологического ущерба в результате негативного воздействия отходов на окружающую среду. Логическая модель выполнена в виде диаграммы «сущность-связь» и насчитывает 20 таблиц.

Одним из главных разделов работы является структуризация информации об объектах накопленного ущерба. Этот раздел формировался на основе формы подачи информации об объектах накопленного ущерба для добавления их в государственный реестр.

Для реализации базы данных использовалась трехзвенная архитектура. На выделенном сервере кафедры компьютерно-интегрированных систем в

химической технологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева под управлением Microsoft Windows Server Standart 2008 развернуты веб-сервер Apache 2.2.17, Hypertext Preprocessor (PHP) 5.3.18, система управления базами данных (СУБД) Toad for Oracle 10.6.

Функции БД делятся на два основных раздела: просмотр информации об объекте и всех относящихся к нему данных и вывод значений для расчета накопленного ущерба. Например, просмотр информации об объектах накопленного вреда, об отходах, о водных объектах, о количестве людей под угрозой бедствия или подвергнутых бедствию, об экологической ситуации, близлежащих населенных пунктах, участках особого сохранения и

биологических ресурсах. А также вывод значений нормативов платы за захламенение земель, за освоение новых земель, так за причиненный вред почвам и незаконный вылов или добычу водных ресурсов, коэффициенты регионального биоразнообразия, особо охраняемых территорий и экологической ситуации, а также индексов-дефляторов.

В соответствии с логической моделью была разработана физическая модель (рис.1), полностью соответствующая ей. Модель разрабатывалась с помощью программного обеспечения Sybase PowerDesigner (пробная версия на 30 дней). Физическая модель необходима для дальнейшего импорта в СУБД.

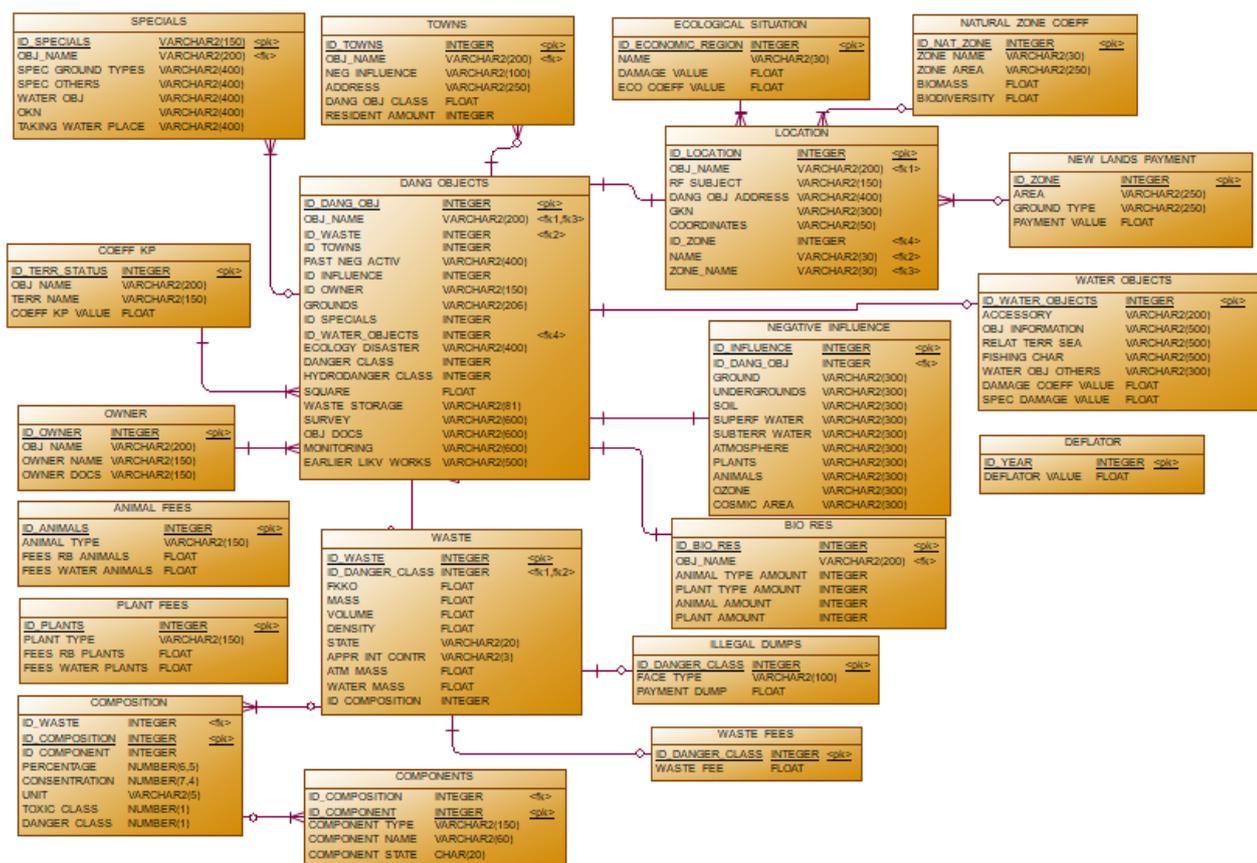


Рис. 1. Физическая модель базы данных

Наполнение структуры БД производилось на основе данных с сайта ВНИИ «Экология», который проводил мониторинг объектов (раздел с информацией об объектах), а также данными по различным таксам, нормативам и коэффициентам, взятым из соответствующих методик по оценке накопленного ущерба.

После реализации физической модели в СУБД Toad for Oracle был разработан веб-интерфейс базы данных.

В БД организовано разграничение прав пользователей. Пользователи разделены на группы «Обычный пользователь», которому доступны просмотр информации и ее поиск, и «Администратор», которому, помимо поиска, доступны также внесение, изменение и удаление

информации на сайте. На главной странице пользователь или администратор могут авторизоваться или перейти на страницу регистрации. После успешной авторизации происходит переадресация на страницу с выбором разделов, которые соответствуют основным функциям базы данных.

Первый раздел веб-интерфейса БД связан с инвентаризацией объектов. В соответствии с обозначенными ранее функциями, инвентаризация объектов реализуется путем вывода следующих таблиц: «Опасные объекты и основная информация о них», «Список отходов», «Водные объекты», «Населенные пункты» и «Особые участки». На рис. 2 представлен внешний вид страницы с информацией об опасных объектах.

Второй раздел отвечает за вывод информации для оценки накопленного экологического ущерба. Необходимые величины для расчета представлены в 7 таблицах БД: «Таксы за класс опасности отхода», «Таксы за освоение новых земель», «Кoeffициенты (Кэ) экологической ситуации экологической значимости территории», «Таксы (Тотх) для исчисления размера вреда, причиненного почвам как

объекту окружающей среды, в результате несанкционированного размещения отходов производства и потребления», «Плата за захламенение земель несанкционированными свалками отходов», «Кoeffициенты (Кп) для особо охраняемых территорий» и «Значение индекса-дефлятора». С использованием этих значений может рассчитываться накопленный экологический ущерб.

Объекты накопленного вреда

Найти: ПЕРЕЙТИ

Название объекта	Прошлая негативная деятельность	Земельный участок	Площадь	Тип хранения отходов	Изыскания	Сведения о документации	Мониторинг объекта	Ранние работы по ликвидации	Класс опасности объекта	Класс гидротехнической опасности объекта (для акваторий)
Свалка ТБО в д. Ильбешчи	Нет информации	Нет информации	4440	Свалка	-	-	Научно-методический центр «Отходы» ФГБУ «ВНИИ Экология»	С 10.07.2018 по 31.12.2018 организацией ООО «ЛОГИСТИК-СИТИ»	IV-V	-
Полигон ТБО "Кучино"	Нет информации	Нет информации	54500	Полигон	-	-	ФГБУ «ВНИИ Экология»	23.07.2017 - настоящее время	IV-V	-
Полигон ТБО "Каширский" г. Кашира	Нет информации	Нет информации	9473	Полигон	-	-	-	-	IV-V	-
Свалка в районе Нового озера	Нет информации	Нет информации	4498	Свалка	-	-	ФГБУ «ВНИИ Экология»	С 20 июля 2017 года	IV-V	-
Акватория Кольского залива Баренцева моря (среднее колена залива, в районе п. Ретинское)	Нет информации	Акватория	206000	-	-	-	-	-	-	-
Шламокопитель "Черная дыра"	-	-	15	Шламокопитель	-	-	-	-	1	0

Рис. 2. Внешний вид веб-интерфейса базы данных. Страница с информацией об объектах

В качестве примера был произведен расчет накопленного экологического ущерба для объекта прошлой хозяйственной деятельности целлюлозно-бумажного предприятия АОЗТ «Дарита» (золоотвала). В течение нескольких десятилетий на территории предприятия работала котельная на таких видах твердого топлива, как уголь, кокс и горючие сланцы. Его площадь – 18 га. С помощью раздела, связанного с инвентаризацией, была выведена основная информация по объекту, такая, как его местонахождение, количество хранящихся отходов и их класс опасности и т.п., а затем, согласно этой информации, были найдены коэффициенты в разделе величин для оценки экологического ущерба. Оценка производилась для ущерба, нанесенного почвам, ввиду отсутствия полной информации по другим элементам расчета (воздух, вода и биологические ресурсы). В итоге были получены следующие результаты.

Размер платы за ущерб от загрязнения земель несанкционированными свалками отходов составляет 72 млрд рублей; предотвращенный ущерб от загрязнения земель химическими веществами, величина предотвращенного в результате природоохранной деятельности ущерба от

деградации почв и земель на рассматриваемой территории, предотвращенный ущерб от захлабления земель – по 543 млн рублей, а размер вреда в результате несанкционированного размещения отходов производства и потребления – 9,5 млрд. Суммарный ущерб, нанесенный почвам – около 83 млрд рублей.

Информация из разработанной БД может применяться для инвентаризации опасных объектов, эколого-экономической оценки вреда, ранжирования объектов с целью определения приоритетных, требующих принятия первоочередных мер для минимизации вреда, а также для расчета ущерба, предотвращаемого в результате осуществления государственного экологического контроля.

Список литературы

1. Камышанская Ю.Г., Михайлова П.Г. Разработка структуры базы данных по инвентаризации объектов и оценке экологического ущерба в результате негативного воздействия отходов на окружающую среду // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXII, № 11 (207). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – С. 30 – 32.

УДК 544.421.42:536.755

Кириллов Н.Д., Кольцова Э.М., Соколов А.П.

РАЗРАБОТКА ВЕБ-ОРИЕНТИРОВАННОЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ В ОБЛАСТИ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кириллов Никита Дмитриевич, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;

Кольцова Элеонора Моисеевна, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой информационных компьютерных технологий, e-mail: kolts@muctr.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Соколов Александр Павлович, к.ф.-м.н., доцент кафедры систем автоматизированного проектирования, Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Москва, Россия

В данной работе была разработана веб-ориентированная информационная система для хранения и визуального анализа данных различного типа в области композитных материалов, преимущественно в области керамоматричных композитов. Система состоит из трех основных модулей: модуль представления литературных источников, модуль представления композитных материалов и модуль визуального анализа. Взаимодействие и обмен данными между модулями обеспечивает целостность информационной системы.

Ключевые слова: веб-приложение, информационная система, керамоматричные композитные материалы.

DEVELOPMENT OF WEB-BASED INFORMATION SYSTEM IN THE FIELD OF CERAMIC MATERIAL MATERIALS

Kirillov N.D., Koltsova E. M., Sokolov A.P.*

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

*Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

In this paper, a web-based information system was developed for storing and visual analyzing data of various types in the field of composite materials, mainly in the field of ceramic-matrices. The system consists of three main modules: a literary presentation module, a composite material presentation module, and a visual analysis module. The interaction and data exchange between modules ensures the integrity of the information system.

Keywords: web application, information system, ceramics matrix materials.

В настоящее время все более используемыми и необходимыми становятся веб-ориентированные приложения. В первую очередь, это связано с развитием языков и технологий в области веб-программирования [1-3]. Все крупные компании активно поддерживают новые разработки в этой области и вкладывают колоссальные ресурсы для развития таких направлений.

Не исключением являются и системы инженерного анализа, которые проводят различного рода исследования над материалами со сложной конструктивной конфигурацией: моделирование различными методами, проектирование и прогнозирование значений характеристик материалов [2].

Однако, даже в век развития информационных технологий, все еще является сложностью получения абсолютно точной и адекватной информации в таких областях, как область исследования композитных материалов, в частности керамоматричных материалов. Сейчас представляется трудным получить значения отдельных характеристик, как физико-механических, так и других для определенных материалов. Это приводит к тому, что данные, которые находятся в открытом доступе, являются несоординированными и часто несут ознакомительный поверхностный характер.

Эти причины являются фактором для создания своей информационной системы, в которой в удобном и сосредоточенном виде будут представлены данные: литературные источники, отдельные значения как из этих источников, так из проведенных расчетов.

Инструменты разработки

Весь стек инструментов разработки можно разделить на две основные части: инструменты разработки фронтенд части и бэкенд части. Далее кратко опишем каждую часть.

Фронтенд часть, или визуальная часть, реализована с помощью следующих языков программирования: HTML5 – язык разметки гипертекста, CSS3 – каскадные таблицы стилей и JavaScript – скриптовый язык, основополагающий язык браузера. Также использовались библиотеки: Bootstrap4 – для создания адаптивности, jQuery – для оптимального обращения к элементам системы, FooTable.js – для создания адаптивных таблиц.

Бэкенд часть или серверная часть, реализована с помощью серверного языка программирования PHP7, который позволяет использовать как функциональный, так и объектно-ориентированный подход при разработке. Для взаимодействия с базой данных использовался язык SQL и система управления MySQL. Отметим, что сама база с

заполненными данными уже была создана и информационная система как раз оперирует этими данными.

Взаимодействие между двумя этими частями осуществлялось с помощью Ajax технологий, которые позволяют быстро и асинхронно отправлять и принимать запросы на сервер и к базе данных [3].

Описание разработки

Информационная система как логически, так и физически разбивается на три основных модульных части: модуль представления литературных источников, модуль представления композитных материалов и модуль визуального анализа. Каждый модуль реализован с применением всех языков и технологий, описанных ранее, и о каждом модуле далее будет подробное описание.

Модуль представления литературных источников. Основное назначение модуля - удобное представление списка литературных источников и основных данных, которые имеются в конкретном источнике. Весь модуль можно разделить на два

визуальных и логических блока: блок статей и блок свойств.

Блок статей представляет собой адаптивную таблицу, которая содержит все необходимые для описания поля, характеризующие литературный источник: название статьи и журнала, авторы, страна, год и другие. В такой таблице можно провести поиск по любому полю или нескольким полям, также имеется возможность проведения тегированного поиска. Предусмотрена сортировка по любому из полей. Пример работы данного блока представлен на рис.1 в левой его части.

Блок свойств отвечает за отображение свойств материалов, встречающихся в конкретной статье. Таким образом, при выборе элемента из блока статей, справа в блоке свойств появится список материалов, которые встречаются в этой статье. И для каждого материала приводится список различных свойств, которые имеются в базе данных. Сам материал представлен в виде графической карточки, которую можно свернуть или развернуть для подробного просмотра. Пример работы этого блока представлен на рис.1 в правой его части.

СПИСОК СТАТЕЙ

#	Название статьи	Журнал	Авторы	Страна	Год	Номер
331	Thermal and thermo-mechanical degradation of poly(3-hydroxybutyrate)-based multiphase systems	Polymer Degradation and Stability	Elodie Hablot, Perrine Bordes, Eric Pollet and Luc Averous		2008	93
332	Electrochemical synthesis of Cu/ZnO nanocomposite films and their efficient field emission behaviour	Applied Surface Science	Farid Jamali Sheini, Jai Singh, O.N. Srivasatva, Dilip S. Joag and Mahendra A. More		2010	256
333	PVA-clay nanocomposite hydrogels for wound dressing	European Polymer Journal	Mehrdad Kokabi, Mohammad Sirosazgar, and Zuhair Muhammad Hassan		2007	43
334	Preparation and properties of halogen-free flame-retarded polyamide 6/organoclay nanocomposite	Polymer Degradation and Stability	Lei Song, Yuan Hu, Zhihua Lin, Shanyong Xuan, Shaofeng Wang, Zuyao Chen and Weicheng Fan		2004	86
335	Enhanced solid-state electrogenerated chemiluminescence of Au/CdS nanocomposite and its reaction to H ₂ O ₂	Electrochimica Acta	Chuanguo Shi, Yun Shan, Jingjuan Xu and Hongyuan Chen		2010	

а)

МАТЕРИАЛЫ

Al₂O₃ - TiO₂

Al₂O₃-TiO₂ - спечённая корундовая керамика

Условия получения

Свойство	Значение	Тип данных
Давление	9	мм. рт. ст.

Физико-механические свойства

Свойство	Значение	Тип данных
плотность	3.96	г/см ³
Модуль упругости	374; 315; 147;	ГПа: при 20°C; при 1000°C; при 1500°C
предел прочности при изгибе	650; 50	МПа: 20°C; 1500°C
микротвёрдость	26	ГПа (при 20°C)

б)

Рис. 1. Пример работы блока статей (а) и блока свойств (б) в модуле представления литературных источников

Модуль представления композитных материалов. Основная задача следующего модуля - представление материалов в зависимости от фильтров по типу матрицы и наполнителя. Как и в предыдущем модуле, здесь для каждого материала происходит отображение его характеристик. Этот модуль системы состоит из трех основных блоков, которые образуют последовательность действий для пользователя.

В первом блоке пользователь имеет возможность выбрать тип матрицы и наполнителя для фильтрации списка материалов, которые существуют в базе данных. В этом блоке используется древовидная иерархия для более точечного выбора. Также имеется возможность выбрать несколько элементов одновременно.

Второй блок показывает количество материалов и выводит их список с учетом фильтров из первого блока. Особенность блока в том, что материалы подгружаются по клику пользователя на элемент интерфейса рядом с количеством материалов. По факту это аналог lazyload технологии – технологии, которая снижает нагрузку на базу и браузер за счет снижения одновременной загрузки контента для пользователя.

Третий блок представляет список статей для выбранного материала и его характеристики. Также имеется возможность вывода свойств для материала, которые были получены в ходе проведения расчетов.

Пример работы трех блоков модуля представления композитных материалов представлен на рис.2.

Рис. 2. Пример работы модуля представления композитных материалов

Модуль визуального анализа данных. Последний модуль в данной работе связан с визуальным представлением характеристик материала. Модуль анализирует значения и представляет их в графическом формате: имеется

возможность построения зависимости характеристики по данным из нескольких статей или в рамках одного литературного источника. Пример работы данного модуля представлен на рис.3.

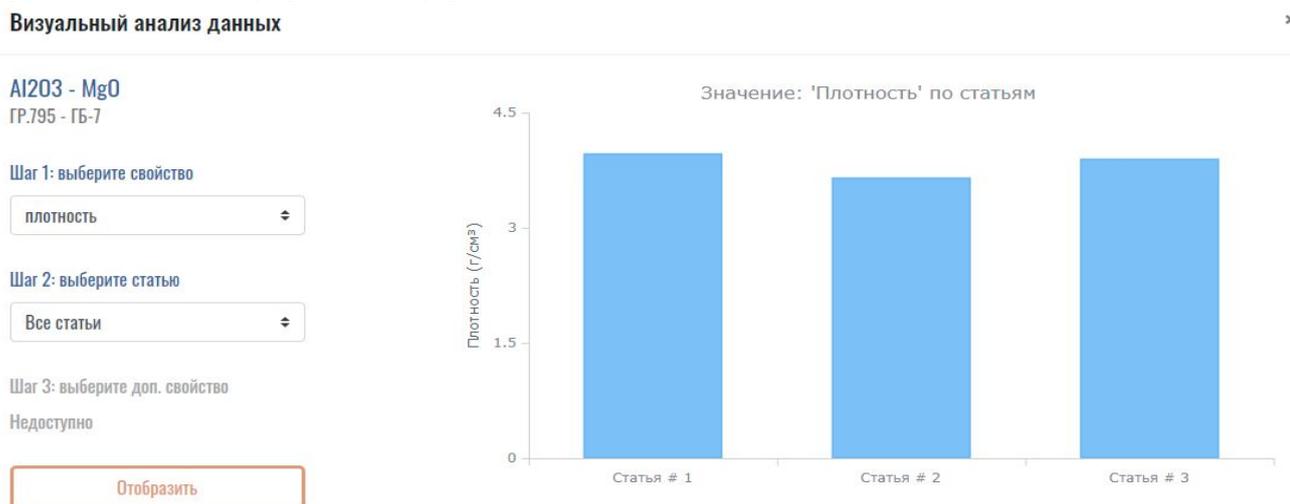


Рис. 3. Пример работы модуля визуального анализа (построение зависимости значения плотности от различных литературных источников)

Заключение

Таким образом, была разработана веб-ориентированная информационная система, которая предназначена для структурированного хранения и визуального анализа данных. Для оптимального взаимодействия система была разбита на три основные модульные составляющие.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14.574.21.0158, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0158.

Список литературы

1. Попов А. А. Эргономика пользовательских интерфейсов в информационных системах: учеб. пособие. М.: РУСАЙНС, 2016. 312 с.
2. Коршунов С. А., Павлов А. И., Николайчук О. А. WEB-ориентированный компонент производственной экспертной системы // Программные продукты и системы. 2015. №2. С. 20-22.
3. Интернет-учебник по веб-программированию [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://html5book.ru/jquery-selectors/> (дата обращения: 06.06.2019).

УДК 546.519.633

Мамонова Н.В., Кольцова Э.М.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ
КАРБИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКОЙ БОРА С УЧЕТОМ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ**Мамонова Наталья Владимировна**, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;**Кольцова Элеонора Моисеевна**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой информационных компьютерных технологий, e-mail: kolts@muctr.ru,Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Был исследован композит карбида кремния с добавкой бора, полученный в результате искрового плазменного спекания. Создана математическая модель, которая описывает процесс искрового плазменного спекания на основе уравнения изменения пористости композиционного материала. Разработанная модель передает уменьшение функции распределения композиционного материала по размерам в течении времени спекания. Использовалась зеркальная Z-схема для решения уравнения рекристаллизации зерна в процессе спекания, подобраны кинетические константы, учитывающие влияние различных стадий спекания.

Ключевые слова: композиционный материал, керамика, карбид кремния, искровое плазменное спекание, математическое моделирование.

MODELING OF THE PROCESS OF SPARK PLASMA SINTERING OF SILICON CARBIDE WITH
BORON ADDITION TAKING INTO ACCOUNT RECRYSTALLIZATION

Mamonova N.V., Koltsova E.M.

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

The silicon carbide composite with the addition of boron obtained by spark plasma sintering was investigated. A mathematical model has been developed for describing the spark plasma sintering process, which is based on the equation for changing the porosity of compact powder compaction. The model reflects the change in the distribution function of the powder compact pore size over time. A mirror Z-scheme was used to solve the grain recrystallization equation in the sintering process, kinetic constants were selected that take into account the influence of various sintering stages.

Keywords: composite material, ceramics, silicon carbide, spark plasma sintering, mathematical modeling.

Композитные материалы играют решающую роль во многих областях техники. Проектирование и разработка композитных материалов является сложным процессом, потому что композитные материалы должны разрабатываться и изготавливаться таким образом, чтобы они обеспечивали требуемые эксплуатационные характеристики. С помощью правильного выбора свойств и состава матрицы и армирующей составляющей есть возможность получить композиты с необходимыми свойствами. Состав и количество армирующего наполнителя могут по-разному влиять на свойства итогового композиционного материала, поэтому возникает потребность, в исследовании и моделировании различных параметров процессов получения и свойств материала. Это особенно важно для тех материалов, производительность которых сильно зависит от условий эксплуатации, которые варьируются в широких пределах.

Основные движущие силы интереса к карбиду кремния - это мощные, высокочастотные и высокотемпературные устройства, устойчивые к радиационному повреждению, а также подложки для тонких пленок нитридов и оптоэлектронные и микроэлектронные устройства.

Изготовление материалов из SiC с высокой

плотностью имеет свои трудности из-за того, что карбид кремния обладает большей частью ковалентных связей карбид-кремния, а также при нагреве более 2000°C большой упругостью паров. Для того, чтобы снизить температуру и активизировать спекание добавляют бор, углерод или бор и углерод [1].

Математическая модель искрового плазменного спекания представлена в работе [2]. Данная модель дополнена расчетом роста зерна на второй стадии спекания. Для того, чтобы описать процесс роста зерна в процессе искрового плазменного спекания во время выдержки на второй стадии ввели функцию распределения зерен по размерам. Эта функция показывает состояние композиционного материала. Основное уравнение, которое описывает процесс увеличения роста зерен:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\partial \varphi S}{\partial l} = 0, (1)$$

где $\varphi(t, l)$ – функция распределения зерна по размерам;

t – время процесса, с;

S – скорость роста зерна;

l – диаметр зерна, мкм.

Скорость роста зерна S определяется зависимостью:

$$S = \frac{dl}{dt} = L(T - T^*), (2)$$

где T – температура выдержки, T^* – температура усадки,

L – феноменологический коэффициент.

Величина коэффициента L определяется зависимостью:

$$L = L_0(p_0 + p_1 E - p_2 C_B), \quad (3)$$

где L_0 – константа,

p_i – константы, учитывающие влияние пористости и добавки,

E – пористость, %,

C_B – концентрация бора, масс. %

Начальное условие:

$$\varphi(t = 0, l) = \varphi^0(l) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(l-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (4)$$

где σ – среднеквадратичное отклонение распределения,

μ – средний размер зерна,

l – размер зерна, мкм.

Левое граничное условие уравнения (1) – отсутствие зерен минимального размера:

$$\varphi(t, l = l_0) = 0, \quad (5)$$

где l_0 – минимальный размер зерна.

Уравнение (1) аппроксимируется с помощью «зеркальной Z-схемы». Разностная схема:

$$\frac{\varphi_j^{n+1} - \varphi_j^n}{\Delta t} + \frac{1}{2} \left(\frac{\varphi_j^{n+1} S_j^{n+1} - \varphi_{j-1}^{n+1} S_{j-1}^{n+1}}{\Delta l} + \frac{\varphi_{j+1}^n S_{j+1}^n - \varphi_j^n S_j^n}{\Delta l} \right) = 0 \quad (6)$$

где Δt – шаг по времени, Δl – шаг по координате (размеру зерна),

индекс n отражает шаг по времени, индекс j – шаг по координате.

Данная неявная разностная схема «зеркальная Z-схема» является неявной и имеет второй порядок по времени и по координате: $O(\Delta t^2, h^2)$. Для расчета значений крайних правых узлов разностной сетки данная разностная схема была дополнена разностной схемой «Подкова».

Были проведены две серии экспериментов, в первой серии содержание добавки бора постоянно и равно 8%, изменяется время выдержки, максимальная температура 1750° С, время нагрева 180 с, изменяется время выдержки (таблица 1).

Вторая серия экспериментов представлена в таблице 2, изменялась концентрация добавки бора от 3 до 15%, время выдержки составляет 25 минут.

Таблица 1. Первая серия экспериментов

№ образца	Конечная температура, °С	Время нагрева, с	Время выдержки, с	Количество добавки, %	Экспериментальная пористость, %	Расчетная пористость, %	Экспериментальный размер зерна, мкм	Расчетный размер зерна, мкм
1	1750	180	300	8	8,8	9,6	2,25	2,24
2	1750	180	600	8	6,79	7,22	2,5	2,5
3	1750	180	900	8	8	3,86	3,15	3,15
4	1750	180	1200	8	3,53	1,6	3,5	3,4

Таблица 2. Вторая серия экспериментов

№ образца	Конечная температура, °С	Время нагрева, с	Время выдержки, с	Количество добавки, %	Экспериментальная пористость, %	Расчетная пористость, %	Экспериментальный размер зерна, мкм	Расчетный размер зерна, мкм
5	1750	180	1500	3	15	15,6	2,6	2,59
6	1750	180	1500	6	8,6	6,7	3,15	3,13
7	1750	180	1500	9	0	0	3,5	3,53
8	1750	180	1500	10	0	0	3,6	3,6
9	1750	180	1500	12	0	0	3,75	3,75
10	1750	180	1500	14	0	0	3,8	3,82
11	1750	180	1500	15	0	0	3,85	3,85

Было установлено, что с увеличением концентрации добавки бора, конечная пористость уменьшается. При содержании добавки в 9% достигается нулевая пористость при длительной выдержке. При использовании добавки выше 9% до 15% также достигается нулевая пористость.

Размер зерна плавно увеличивается с увеличением содержания добавки. Данная экспериментальная зависимость представлена на рис. 1. С увеличением времени выдержки - размер зерна увеличивается (рис.2).

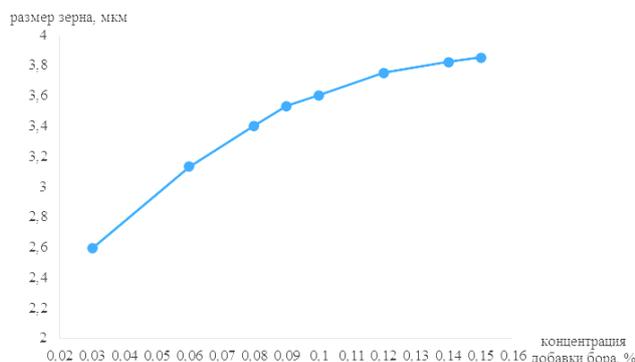


Рис.1. Зависимость размера зерна от концентрации добавки бора

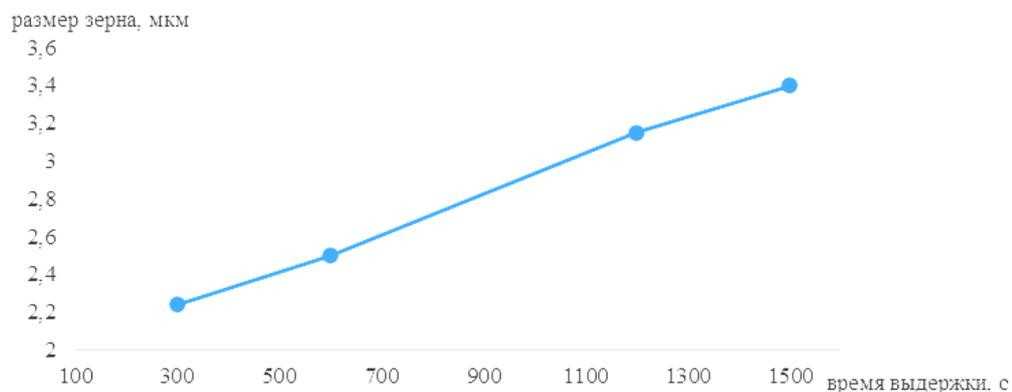


Рис.2. Зависимость размера зерна от длительности выдержки

При увеличении времени второй стадии спекания – выдержки, уменьшается конечная пористость композита, при этом размер зерна растёт.

Разработанная математическая модель может быть использована для сокращения числа экспериментальных исследований с целью получения беспористого композита с малым размером зерна. Она позволяет определить изменение функции распределения пор по размерам, изменение среднего размера поры, пористость композиционного материала во времени и размера зерна на второй стадии спекания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение

№ 14.574.21.0158, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0158.

Список литературы

1. Malinge A. Pressureless sintering of beta silicon carbide nanoparticles/ A. Malinge, A. Coupe, Y. Le Petitcorps, R. Pailler // Journal of the European ceramic society. 2012. V. 32. P. 4393-4400.
2. Мамонова Н.В., Кольцова Э.М. Разработка математической модели процесса искрового плазменного спекания керамоматричного композита $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$, модифицированного углеродными нанотрубками // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. XXXI. № 8. С.93-95.

УДК 519.622.2+517.22

Мартынов С.И., Куркина Е.С., Митин Н.А.

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СО, ОПИСЫВАЕМОЙ СИСТЕМОЙ УРАВНЕНИЙ С ДРОБНОЙ ПРОИЗВОДНОЙ

Мартынов Станислав Игоревич, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: vividsecond@gmail.com;

Куркина Елена Сергеевна, д.ф.-м.н., профессор кафедры информационных компьютерных технологий, в.н.с. факультета ВМК МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, Москва;

Митин Николай Алексеевич, к.ф.-м.н., доцент кафедры информационных компьютерных технологий, в.н.с. института прикладной математики им. М.В. Келдыша, Россия, Москва;

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Разработан эффективный численный алгоритм для интегрирования жестких систем ОДУ с дробной производной. Изучена динамика модели реакции окисления СО в пористом катализаторе, имеющем фрактальную структуру и описываемом системой ОДУ с дробной производной. Исследовано влияние степени дробной производной в модели на колебательные и стационарные решения. Показаны зависимость амплитуды, частоты колебательного решения от степени производной.

Ключевые слова: система ОДУ с дробной производной, реакция окисления СО на палладиевом цеолитном катализаторе, автоколебания.

NUMERICAL STUDY OF THE DYNAMICS OF THE OSCILLATORY REACTION OF CATALYTIC OXIDATION OF CO DESCRIBED BY THE SYSTEM OF EQUATIONS WITH FRACTIONAL DERIVATIVE

Martynov S.I., Mitin N.A., Kurkina E.S.

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

An efficient numerical algorithm was developed for integrated ODE rigid systems with a fractional derivative. The dynamics of the model for the reaction of CO oxidation in a catalyst with a fractal structure and the described ODE system with a fractional derivative has been studied. The influence of the degree of the fractional derivative of the model on the oscillatory and stationary solutions is analyzed. The dependence of the amplitude, frequency of the oscillatory solution on the degree of derivative is shown.

Keywords: ODE system with fractional derivative, CO oxidation reaction on palladium zeolite catalyst, self-oscillation.

Введение

Дробное дифференцирование сейчас является актуальной темой, хотя основы его были заложены ещё в XIX веке. Сегодня известно большое количество различных явлений в природе и мире, описываемых системами с дробными производными [1].

Как одно из направлений, исследователей все больше и больше привлекают процессы, идущие в пористых фрактальных средах и средах с памятью. Показано, что для их более точного описания лучше использовать системы ОДУ с дробной производной [2].

Системы с дробной производной даже с линейной правой частью являются нелинейными и демонстрируют сложную нелинейную динамику. Для исследования динамики реальных реакционных систем, описываемых системой ОДУ с дробной производной, необходимо программное обеспечение, реализующее эффективные численные алгоритмы. В настоящей работе предлагается один из таких алгоритмов, основанный на формулах интегрирования повышенной точности Ньютона-Котеса. Алгоритм применен для численного

исследования реакции окисления СО на палладиевом цеолитном катализаторе. Изучено влияние степени дробной производной в модели на колебательные и стационарные решения.

Численный метод интегрирования Ньютона-Котеса

Рассмотрим задачу Коши для системы ОДУ с дробной производной:

$$D_0^\vartheta u(t) = f(u), \quad (1)$$

$$u(0) = u_0,$$

где D_0^ϑ – оператор дробной производной;

$u(t)$ – неизвестная функция;

ϑ – показатель дробной производной.

Будем использовать оператор дробного дифференцирования Капуто:

$$D_a^\vartheta u(t) = \int_a^t \frac{(t-m)^{n-\vartheta-1}}{\Gamma(n-\vartheta)} u(m) dm \quad (2)$$

где a, b – концы отрезка интегрирования;

D_a^ϑ – оператор дробного дифференцирования Капуто; $n - [\alpha]$; m – переменная, по которой идет интегрирование.

Интеграл в формуле (2) найдем численно с помощью формул Ньютона-Котеса:

$$\{t\} = \{t_0 = 0, t_1, t_2, \dots, t_N = t_{max}\}$$

$$t_i = t_0 + h \cdot i,$$

$$\int_0^{t_{max}} f(t) dx \approx \frac{nh}{c_n} \sum_{i=1}^n c_{inf} f(t_i) \quad (3).$$

Применив оператор дробного интегрирования к левой и правой части уравнения (1), получим:

$$u(t) = u_0 + I_0^\alpha f(t) \quad (4).$$

Далее, заменив по формуле (3) интеграл в правой части уравнения (4), получим разностную схему решения:

$$u(t) = u_0 + \frac{nh}{c_n} \sum_{i=1}^n c_{inf} f(t_i) \quad (5).$$

Тестирование

Численный алгоритм был опробован на следующем уравнении, которое имеет аналитическое решение.

$$D_0^\vartheta u(t) = \lambda u(t), \quad (6)$$

$$u(0) = 1.$$

При $\vartheta = 1$ решением линейной задачи (6) является экспоненциальная функция: $u(t) = u(0) \exp(\lambda t)$, которая растет при $\lambda > 0$ и убывает при $\lambda < 0$. Экспоненциальная функция играет огромную роль в системах ОДУ с $\vartheta = 1$. Она описывает динамику поведения нелинейной задачи вблизи стационарного состояния в общем случае (когда справедлива теорема о линеаризации).

При $0 < \vartheta < 1$ система (6) уже не будет линейной. На рис. 1 изображены решения задачи (4) при разных значениях ϑ и $\lambda < 0$. Мы видим, что решения в системе с дробной производной сначала убывают быстрее экспоненты, а потом – медленнее. Чем меньше значение ϑ , тем медленнее происходит стремление к нулю – стационарному решению. Сплошной линией изображено аналитическое решение, точками – численное. Простая экспонента является самой верхней линией до точки пересечения решений и самой нижней – после. Решение при показателе степени производной равной 0,1 наоборот, есть самая нижняя линия до точки пересечения и самая верхняя – после. Остальные решения последовательно идут от траектории при $\vartheta = 1$ до $\vartheta = 0,1$. Можно сделать вывод, что решения убывают тем быстрее, чем выше показатель степени производной на всем рассматриваемом промежутке времени. И наоборот, можно наблюдать что решение при $\vartheta = 0,1$ очень медленно стремится к нулю. С другой стороны, до точки пересечения – момента времени, примерно равного 0,5 с, траектории решений тем быстрее убывают, чем меньше показатель степени производной.

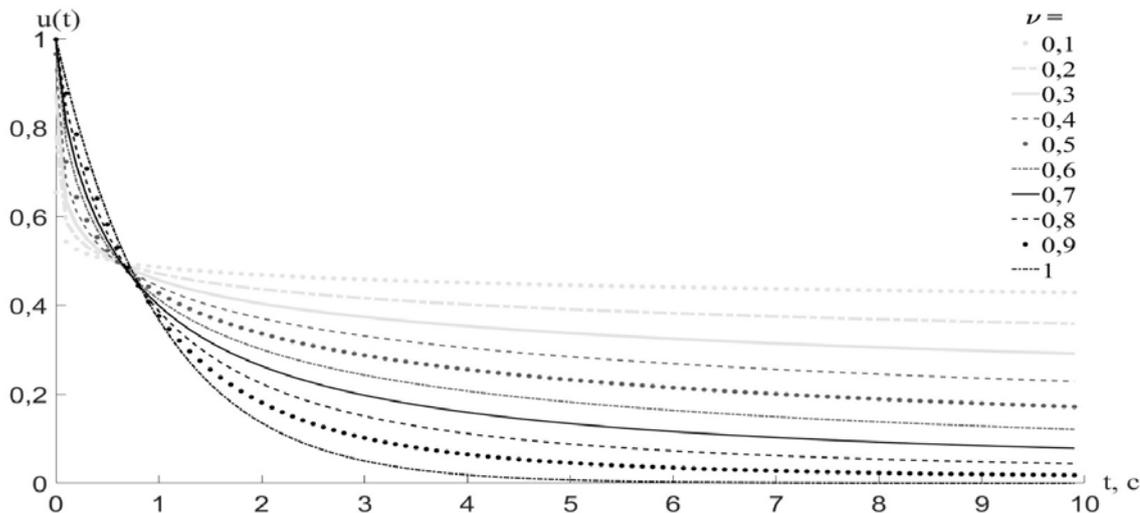


Рис. 1. Решения системы (6) при $\lambda = -1$

Модель реакции

Модель реакции окисления СО на палладиевом цеолитном катализаторе была предложена в работе [3]. В основе ее лежит система трех ОДУ для поверхностных концентраций СО (c_x), О (c_y) и концентрации подповерхностного кислорода O_v (c_z):

$$\begin{cases} \frac{dc_x}{dt} = k_1^+ P_{CO} (1 - c_x - \delta c_y) - k_1^- c_x - k_3 c_x c_y - k_5 c_x c_z, \\ \frac{dc_y}{dt} = k_2^+ P_{O_2} e^{(-\alpha c_x)} (1 - c_x - c_y)^2 - k_3 c_x c_y - k_4 c_y (1 - c_z), \\ \frac{dc_z}{dt} = k_4 c_y (1 - c_z) - k_5 c_x c_z \end{cases}$$

где c_x – поверхностная концентрация СО;

c_y – поверхностная концентрация О;

c_z – концентрация O_2 в приповерхностном слое;

δ, α – подгоночные коэффициенты, $\delta = 10, \alpha = 0,5$;

P_{CO} и P_{O_2} – парциальные давления СО (1,5 торр) и O_2 (160 торр).

Было показано, что модель в зависимости от значений параметров демонстрирует выход либо на стационарный режим, либо на автоколебания. Механизм колебаний основан на периодическом процессе окисления и восстановления поверхности катализатора. На рис. 2 представлена бифуркационная диаграмма, показывающая зависимость стационарного состояния от давления P_{CO} и вид колебаний скорости реакции.

Динамика модели с дробной производной

Было рассмотрено изменение динамики системы при значении параметра $P_{CO} = 1,5$ (рис. 3).

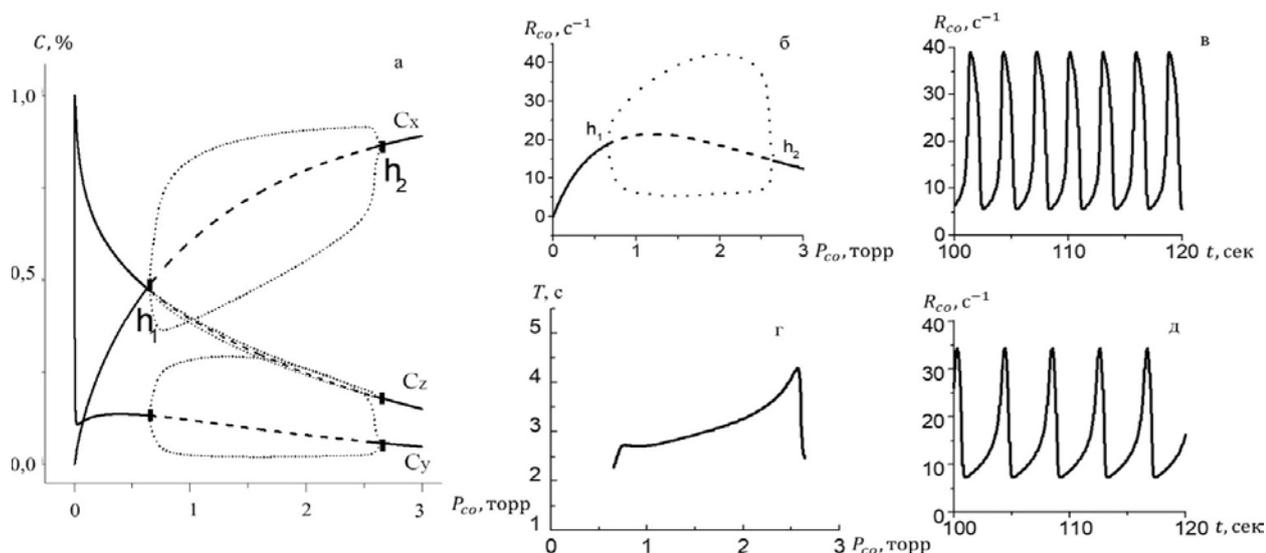


Рис. 2. Динамика системы и однопараметрический портрет при степени производной, равной единице. Однопараметрический портрет системы в зависимости от давления (а), h_1 и h_2 – бифуркационные значения параметра; область колебаний скорости R_{CO} в зависимости от давления P_{CO} (б); скорость R_{CO} в зависимости от времени t при $P_{CO} = 1,5$ (в); период колебаний скорости R_{CO} в зависимости от времени t , область колебаний скорости (г); скорость R_{CO} в зависимости от времени t при $P_{CO} = 2,5$ (д)

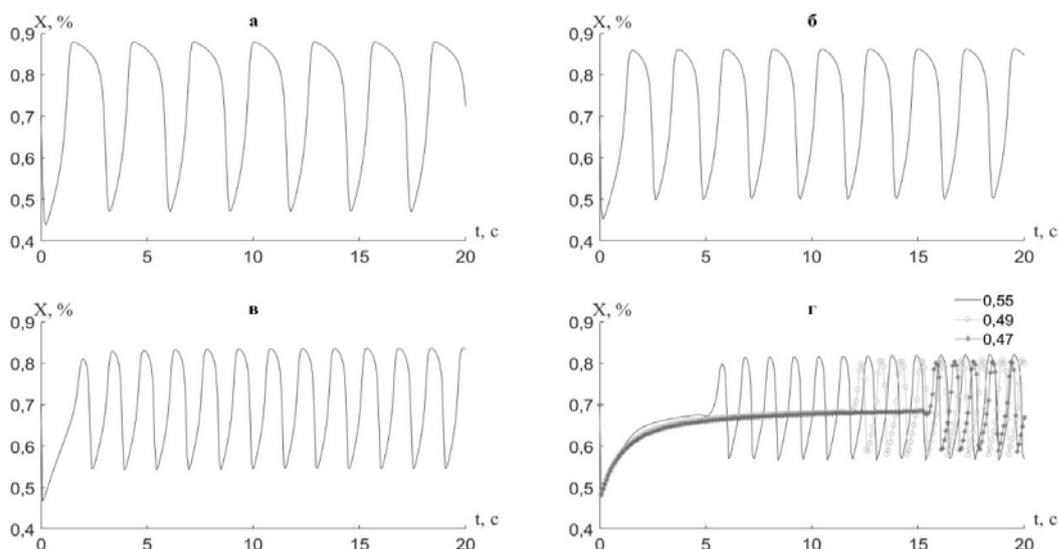


Рис. 3. Динамика системы для показателя степени производной, равного 1 (а), 0,85 (б), 0,65 (в), 0,55, 0,49 и 0,47 (г)

Так как $P_{CO} = 1,5$, то решение носит колебательный характер. Можно наблюдать, что при степени производной от 1 до 0,65 только изменяются амплитуда и колебания. Начиная с 0,65 колебания в системе возникают позже по мере уменьшения степени при одинаковых начальных условиях. При показателе степени равном 0,05 амплитуда колебаний становится равной 0. При показателе степени 0,2 период колебаний становится равным 0.

Заключение

Проведено исследование динамики модели, описывающей реакцию окисления CO на поверхности палладиевого цеолитного катализатора от степени дробной производной с целью проверки робастности алгоритма. Показатель степени производной оказывает двойное влияние. С изменением степени производной, изменяется амплитуда и частота колебаний. Отмечается, также что выход на стационар занимает всё больше времени. Показано, что динамические портреты

качественно отличаются от динамики при $\vartheta = 1$. Чем меньше значение производной, тем сильнее отличается динамический портрет. Система, описывающая данную модель, является нелинейной и жесткой. Показаны зависимость амплитуды, частоты колебательного решения от степени производной. Показаны зависимость выхода на стационарное решение системы при различных параметрах системы P_{CO} .

Список литературы

1. Sun H. G. et al. A new collection of real world applications of fractional calculus in science and engineering // Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation. 2018. Т. 64. С. 213-231.
2. Учайкин В.В. Метод дробных производных. Ульяновск: Артишок, 2008. 512 с.
3. О природе хаотических колебаний скорости реакции окисления CO на Pd цеолитном катализаторе/ Е.С. Куркина [и др.] // Доклады РАН. 1996. № 351. С.497-501.

УДК 004.8

Матвеев Д.И., Дударов С.П.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕДИЦИНСКИХ ДАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЕРЦЕПТРОНОВ

Матвеев Дмитрий Игоревич, студент 4 курса факультета информационных технологий и управления;

Дударов Сергей Павлович, к.т.н., доцент, декан факультета информационных технологий и управления, e-mail: dudarov@muctr.ru,

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Статья посвящена решению задачи классификации медицинских данных. В качестве метода решения предложены нейросетевые классифицирующие модели на основе многослойных перцептронов. Рассмотрено множество структур нейронных сетей с разными настройками применительно к задаче классификации состояния плода по результатам кардиотокографии. Выполнен анализ и проведено сравнение всех полученных нейросетевых моделей. Даны рекомендации по выбору модели для решения поставленной задачи.

Ключевые слова: нейронная сеть, многослойный перцептрон, задача классификации, классифицирующий признак, медицинская диагностика.

CLASSIFICATION OF MEDICAL DATA USING MULTILAYER PERCEPTRONS

Matveev D. I., Dudarov S. P.

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

The article is devoted to solving the problem of medical data classification. Neural network classifying models based on multilayer perceptrons were proposed as a solution method. A number of structures of neural networks with different settings for the task of classifying the fetus according to the results of cardiotocography are considered. Analyzed and compared all models of neural networks that obtained. Recommendations on choosing a model for solving the problem were given.

Keywords: neural network, multilayer perceptron, classification task, classification feature, medical diagnostics.

В настоящее время задачи классификации данных в ходе проведения исследований, связанных с медицинской диагностикой, решаются различными методами. Этим могут заниматься непосредственно врачи, ставя диагноз на основе своего опыта и результатов различных медицинских процедур. Также существуют автоматизированные средства и системы, использующие логико-математический аппарат и системы искусственного интеллекта, в частности, искусственных нейронных сетей, которые себя очень хорошо зарекомендовали [1]. Цель настоящей работы – исследование возможности и эффективности решения задачи классификации медицинских данных на основе одной из архитектур искусственных нейронных сетей – многослойных перцептронов. Данный класс нейронных сетей представляется перспективным инструментом, имеющим множество преимуществ, среди которых главные – это высокая точность решения, относительная простота реализации и высокая скорость вычислений.

Постановку задачи классификации состояния плода по результатам кардиотокографии можно сформулировать следующим образом. Дан набор входных параметров, полученных на основе анализа кардиотокограммы плода, в виде числового вектора. Эти параметры представляют собой совокупность классифицирующих признаков, по которым осуществляется разделение на классы. Требуется с использованием предварительно обученного

многослойного перцептрона отнести поданный на его входы вектор к заранее известным стандартным классам. Сам перцептрон обучается на выборке, состоящей из примеров, классы которых уже известны (определены и подтверждены).

Выборка с известными результатами кардиотокографического исследования состояла из 2126 примеров, полученных из открытого репозитория с данными для машинного обучения «UCI Machine Learning Repository». Каждый пример – это пара, включающая входной и выходной вектора. 21 элемент входного вектора содержит такие характеристические классифицирующие признаки, как базовое значение частоты сердечных сокращений, количество ускорений в секунду, количество движений плода в секунду, количество сокращений матки в секунду, количество легких замедлений в секунду, количество серьезных замедлений в секунду, количество длительных замедлений в секунду, процент времени с ненормальной кратковременной изменчивостью, среднее значение кратковременной изменчивости, процент времени с ненормальной долговременной изменчивостью, среднее значение долговременной изменчивости, ширина гистограммы, минимум гистограммы, максимум гистограммы, количество пиков на гистограмме, количество нулей на гистограмме, мода гистограммы, среднее значение гистограммы, медиана гистограммы, дисперсия гистограммы и ее тенденция. Два элемента

выходного вектора – это указания на классы из двух групп: по морфологическому типу и по состоянию плода. Возможные значения классов первой группы: спокойный сон, быстрый сон, спокойная бдительность, активная бдительность, схема сдвига, стрессовая ситуация, замедление частоты сердечных сокращений (стимуляция блуждающего нерва), значительное замедление, плоско-синусоидальная картина, подозрение. Вторая группа классов содержит следующие значения: нормальное состояние, подозрение, патологическое состояние. Весь объем данных в процессе исследования делился на обучающую и тестовую выборки в различных сочетаниях: 50/50 %, 60/40 %, 70/30 %, 80/20 %, 90/10 %. Влияние соотношения между обучающей и тестовой выборками на качество классификации состояния плода изучалось в работе отдельно.

Для формирования нейросетевых моделей были предложены четыре концепции представления результирующих классов с учетом их деления на две группы:

- 2 аналоговых выхода (соответствуют исходным данным репозитория);
- 13 бинарных выходов (10 первых, один из которых единичный, а остальные 9 – нулевые, соответствуют классам первой группы, 3 оставшихся (один единичный и два нулевых) – классам второй группы);
- 6 бинарных выходов (4 первых бита кодируют 10 значений классов первой группы, 2 оставшихся – 3 значения классов второй группы);
- 5 бинарных выходов (биты кодируют 30 возможных сочетаний между классами первой и второй групп).

На рисунке 1 схематично показаны переходы от аналогового представления выходных классов к различным форматам их бинарного представления.

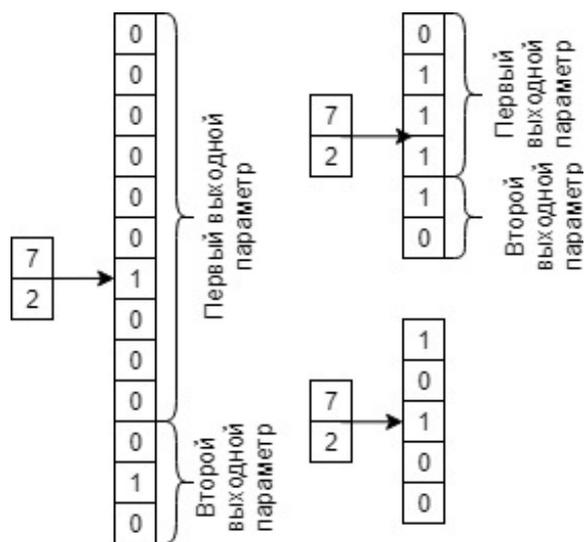


Рис 1. Форматы представления результатов классификации

Выходные значения всех нейронов перцептрона рассчитывались в результате применения сигмоидной логистической активационной функции.

Для бинарных выходов на этапах обучения и тестирования для оценки ошибок и количества правильно распознанных примеров (с уровнем ошибки не более 5 %) эти значения брались как есть. На этапе практического использования обученного перцептрона его выходы округляются до ближайшего бинарного значения (0 или 1).

В ходе исследования на первом этапе рассматривались структуры нейронных сетей с различным количеством слоев и различным соотношением объемов обучающей и тестовой выборок. Были исследованы двух-, трех- и четырехслойные перцептроны, обучавшиеся на протяжении 100 тысяч эпох с параметром насыщения, равным единице. Среди рассмотренных структур были выбраны наилучшие для каждого формата выходов и количества слоев. Результаты исследования соотношений обучающей и тестовой выборок говорят о том, что при увеличении доли обучающей выборки ошибки обучения и тестирования уменьшаются. При соотношениях 80/20 и 90/10 % они примерно одинаковы. Далее использовано соотношение 80/20 %.

Для выбранного соотношения между обучающей и тестовой выборками на втором этапе подбиралось оптимальное количество нейронов в скрытых слоях двух-, трех- и четырехслойных перцептронов. Оптимальные структуры сравнивались между собой.

На третьем этапе формирования нейросетевой модели для выбранной оптимальной структуры проводилось обучение при различных значениях параметра насыщения. Результаты третьего этапа показали, что изменение этого параметра незначительно влияет на результат классификации, поэтому рекомендуемое значение параметра насыщения осталось равным единице.

Для решения поставленных задач разработано программно-алгоритмическое обеспечение, реализующее универсальный многослойный перцептрон, обучающийся методом обратного распространения ошибки [2]. Программа позволяет установить требуемую структуру перцептрона, задать значение параметра насыщения активационной функции и разделить исходную выборку на обучающую и тестовую составляющие в заданном пользователем соотношении (рис. 2). Для разработки программно-алгоритмического обеспечения использованы:

- язык программирования C#;
- система для построения приложений с графическим интерфейсом WPF;
- интегрированная среда разработки Visual Studio 2017;
- библиотека OxyPlot для построения графиков.

В результате последовательной трехэтапной оптимизации структуры нейронной сети лучшим вариантом оказался четырехслойный перцептрон с 16, 12 и 10 нейронами в скрытых слоях и 6-битовым форматом представления выходов (рис. 3).

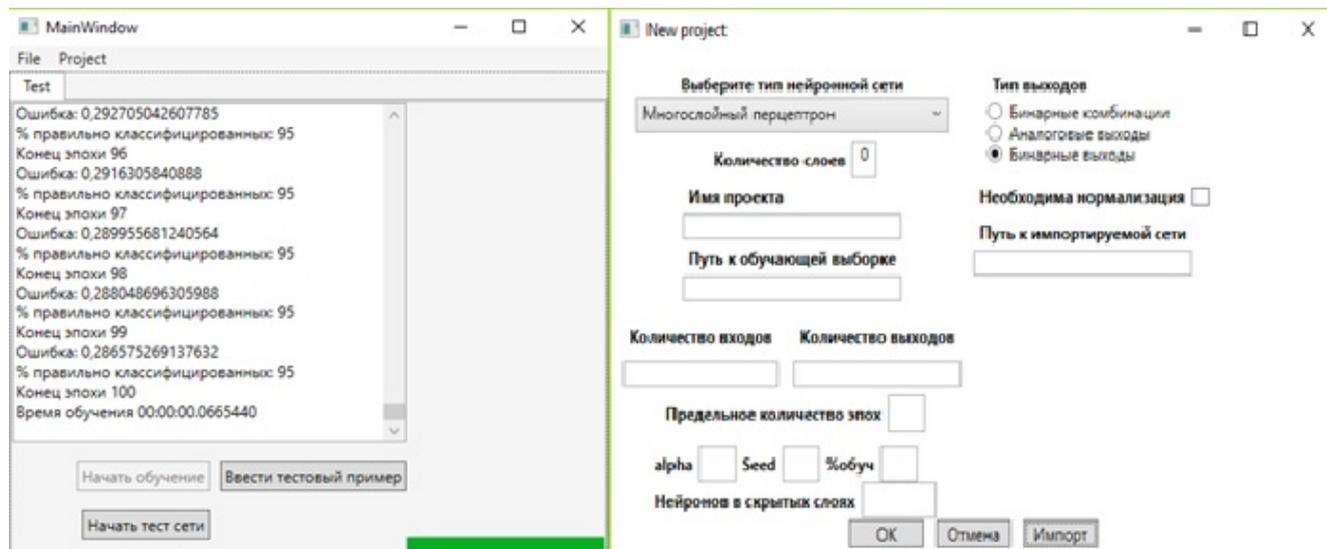


Рис 2. Интерфейс пользователя и пример работы программного обеспечения

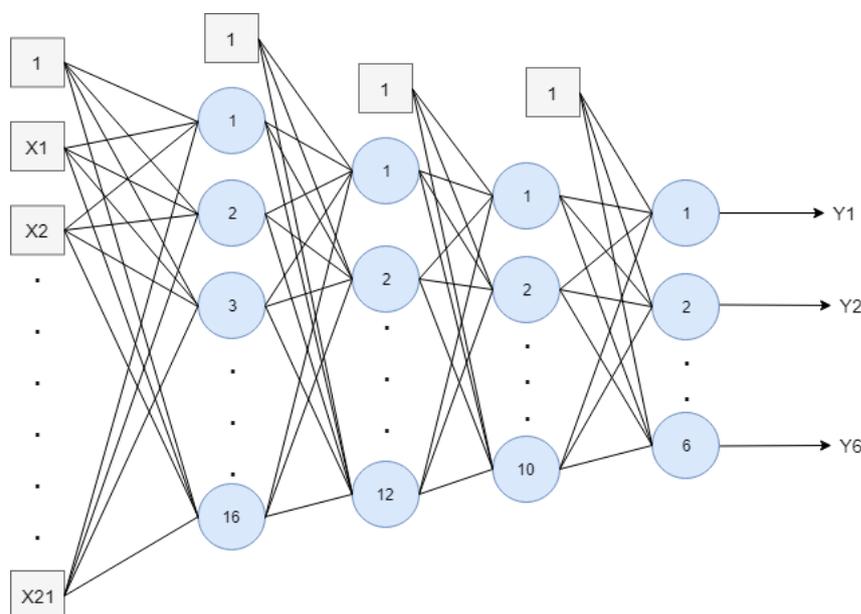


Рис 3. Оптимальная структура многослойного перцептрона для классификации медицинских данных

Полученный оптимальный перцептрон характеризуется ошибками обучения и тестирования на уровне 8,5 % и 12,5 % соответственно, а доля верно классифицированных примеров для него составляет 97–98 %. В то же время точность диагностирования состояния плода врачом, по данным американских специалистов, варьируется в пределах 36–78 %, а при использовании специальных анализирующих устройств этот показатель достигает 89 % [3].

Исходя из полученных результатов нейросетевого моделирования, можно сделать вывод о том, что при решении задачи классификации состояния плода по результатам кардиотокографии использование искусственных нейронных сетей дает очень высокий процент верных диагнозов. Это позволяет рекомендовать использование обученных многослойных перцептронов в качестве одного из основных инструментов диагностирования состояния плода.

Список литературы

1. Дударов С. П. Классификация данных нейронными сетями на основе радиально-базисных функций / С. П. Дударов, М. В. Васильев, Г. В. Калайчев. – Информационные технологии в моделировании и управлении: подходы, методы, решения: Сборник науч. статей I Всероссийской науч. конф.: В двух частях, Часть 1: Материалы секций I, II. – Тольятти: Тольяттинский государственный университет, 2017. – с. 86–92.
2. Дударов С. П., Папаев П. Л. Теоретические основы и практическое применение искусственных нейронных сетей. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. – 104 с.
3. Способ повышения точности оценки состояния плода во время беременности, основанный на дополнительной регистрации его икотоподобных движений при кардиотокографии // Патент РФ № 2596719. 10.09.2016. Бюл. № 25 / В. Н. Демидов, К. Г. Краснова, М. А. Воронкова, А. В. Демидов.

УДК 519.816+004.4

Овчинников А.В., Михайлова П.Г.

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ПОДДЕРЖКИ ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ ПО ВЫБОРУ ПРОГРАММНО-ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ АВТОМАТИЗАЦИИ

Овчинников Александр Викторович, магистрант 2 курса факультета информационных технологий и управления, e-mail: borsalinovip@gmail.com

Михайлова Павла Геннадьевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Представлены результаты разработки системы поддержки принятия решений по выбору программно-технических средств автоматизации. Представлена логическая модель и интерфейс базы данных по выбору программно-технических средств автоматизации, являющиеся частью СППР. На примере установки стабилизации деэтанализированного конденсата проиллюстрирован выбор технических средств с использованием БД и программы MPRIORITY 1.0, в которой реализован метод анализа иерархий.

Ключевые слова: базы данных, метод анализа иерархий, системы поддержки принятия решений, средства автоматизации.

DEVELOPMENT OF A SYSTEM OF SUPPORTING DECISION-MAKING ON THE SELECTION OF SOFTWARE AND TECHNICAL AUTOMATION

Ovchinnikov A.V., Mikhaylova P.G.

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

The results of the development of decision support systems for the choice at the choice of software and hardware automation are presented. A logical model and database interface for selecting software and hardware automation tools that are part of the DSS is presented. On the example of the installation of stabilization of de-ethanized condensate, the choice of technical means is illustrated using the database and the program MPRIORITY 1.0, in which the hierarchy analysis method is implemented.

Keywords: databases, hierarchy analysis method, decision support systems, automation tools.

В настоящее время существует огромный выбор технических средств автоматизации от разных производителей. В связи с этим перед инженером-проектировщиком автоматизированных систем управления технологическими процессами (АСУ ТП) стоит непростая задача по их выбору. Помочь в этом может система поддержки принятия решений (СППР), которая позволит определить необходимые виды технических средств автоматизации по заданным критериям.

Для подбора программно-технических средств автоматизации необходимо знать условия протекания процессов, а именно: диапазон давления, температуры, расхода, характеристики измеряемой среды и др. На основе этих данных происходит выборка датчиков и исполнительных механизмов из базы данных (БД), являющейся частью СППР. В итоге формируется список рекомендуемых датчиков и исполнительных механизмов для заданных условий процесса. Далее происходит их сравнение между собой по заданным критериям с использованием методов поддержки принятия решений (МППР). После использования методов получают список лучших датчиков и исполнительных механизмов. Затем для них по характеристикам входных/выходных сигналов

(количество, тип, диапазон) из базы данных выбирается список программно-логических контроллеров (ПЛК) и/или контроллеров ввода/вывода. Затем опять с использованием МППР происходит выбор наилучших вариантов.

Составной частью системы поддержки принятия решений является база данных. Для систематизации и хранения данных о технических средствах автоматизации разработана соответствующая БД.

Она включает 10 таблиц, содержащих информацию о различных программно-технических средствах автоматизации и их характеристиках (рис. 1).

Для реализации базы данных используется трехуровневая (трехзвенная) архитектура клиент-сервер. «тонкий» клиент на рабочей станции управляет только пользовательским интерфейсом, тогда как средний уровень обработки данных (бизнес-логика) управляет всей остальной логикой приложения. Третий уровень – сервер базы данных.

Для разработки использовались PHP-код и программы Power Designer, Toad for Oracle, Notepad++. База данных располагается на сервере, работающем под управлением операционной системы Microsoft Windows Server Standart 2008. В соответствии с логической структурой была

разработана физическая модель базы данных с указанием типов данных для записей, которые могут быть внесены в соответствующую строку.

Разработан веб-интерфейс базы данных с выпадающим списком для выбора необходимого оборудования (рис. 2.).

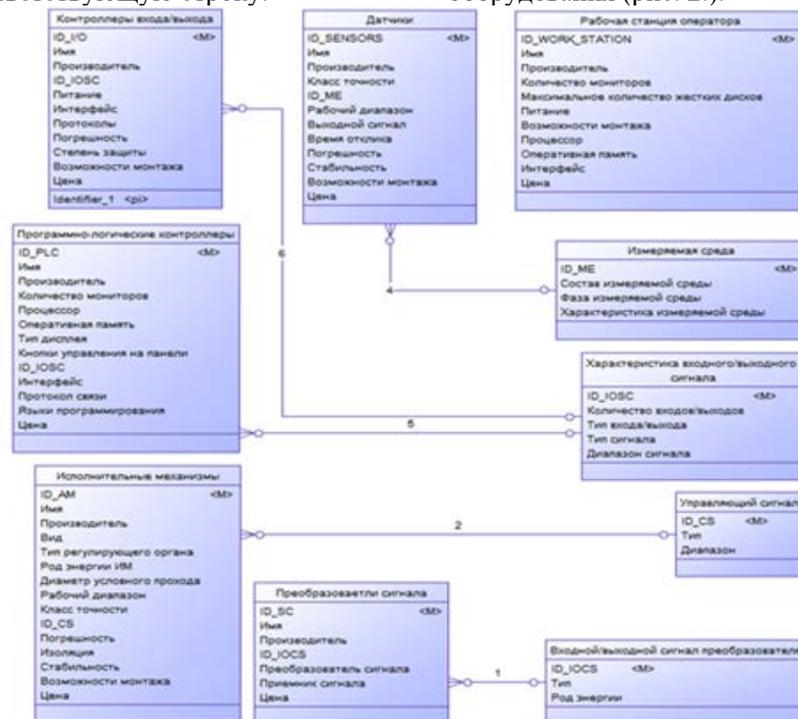


Рис. 1. Логическая модель БД выбора технических средств автоматизации

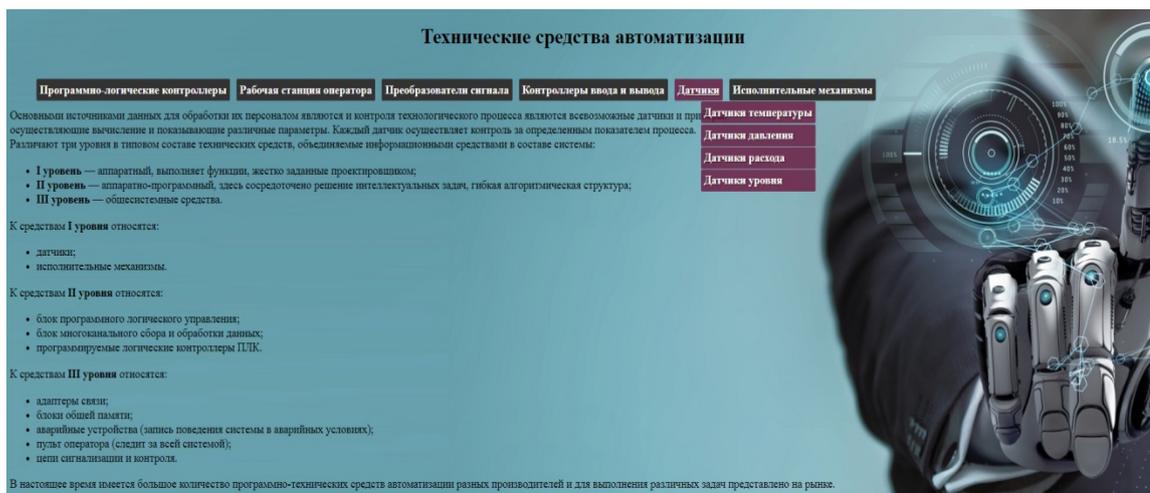


Рис. 2. Веб-интерфейс базы данных

В базу данных были внесены по 20 записей о следующих технических средствах автоматизации различных производителей: программно-логические контроллеры, рабочие станции оператора, преобразователи сигнала, контроллеры ввода вывода, датчики; исполнительные механизмы.

С использованием разработанной базы данных были подобраны рекомендуемые средства автоматизации. Для выбора наиболее подходящего оборудования в работе использовался метод анализа иерархий, который включает следующие этапы.

1) Первый этап заключается в структуризации задачи в виде иерархической структуры с несколькими уровнями: цели – критерии – альтернативы.

2) На втором этапе лицо, принимающее

решения, (ЛПР) выполняет попарные сравнения элементов каждого уровня. Результаты сравнений переводятся в числа.

3) На третьем – вычисляются коэффициенты важности для элементов каждого уровня. При этом проверяется согласованность суждений ЛПР.

4) Рассчитывается количественный индикатор качества каждой из альтернатив и определяется наилучшая альтернатива.

Данный метод реализуется в программе MPRIORITY 1.0 (beta) [1].

В качестве примера рассмотрен выбор датчика температуры для установки стабилизации деэтанализированного конденсата. Из базы данных было выбрано 3 датчика с верхним рабочим диапазоном температуры равным 1820 °C (рис. 3).

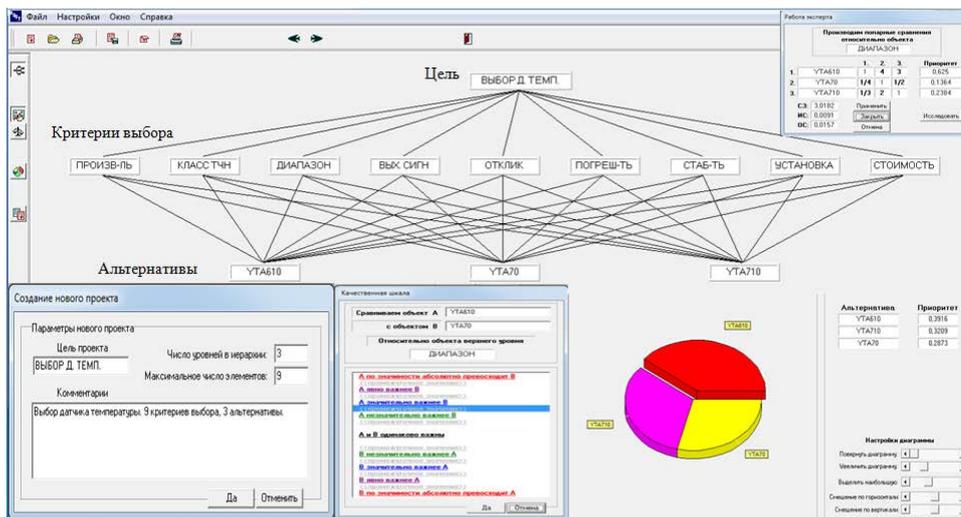


Рис. 3. Рабочее окно программы MPRIORITY 1.0 (beta)

Работа в данной программе включает следующие этапы:

1) При создании проекта задается его цель, число уровней в иерархии и максимальное число элементов.

1-ый уровень – это цель проекта (выбор лучшего датчика);

2-ой уровень – критерии выбора наилучшей альтернативы (производитель, класс точности, рабочий диапазон, тип выходного сигнала, время отклика, погрешность, стабильность, возможность установки оборудования, стоимость);

3-ий уровень – альтернативы (датчики температуры, предложенные базой данных).

2) Эксперт производит попарные сравнения альтернатив по каждому критерию.

4) Программа на основе заданных сравнений критериев выбора производит расчет приоритета альтернатив и показывает лучшую.

В результате был выбран датчик температуры УТА610 производства компании Yokogawa company. Остальные программно-технические средства автоматизации были выбраны таким же образом.

С подобранными программно-техническими средствами автоматизации была предложена структура АСУ ТП установки стабилизации деэтанализованного конденсата (рис. 4)

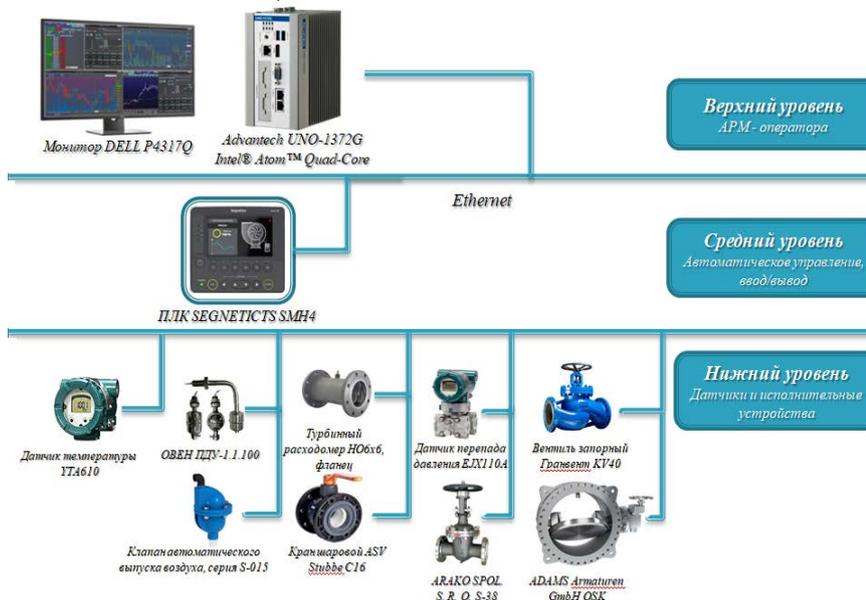


Рис. 4. Структура АСУ ТП установки стабилизации деэтанализованного конденсата

Нижний уровень АСУ ТП занимают датчики и исполнительные механизмы производства фирмы Yokogawa company, СИГМ плюс инжиниринг, ОВЕН. Верхние уровни автоматизации представлены оборудованием фирм Advantech, Dell, Segnetics. Связь между уровнями поддерживается сетью Ethernet.

Разработанная база данных может наполняться данными по мере необходимости. СППР является универсальной и при соответствующем

информационном наполнении использоваться для выбора средств автоматизации любых производств.

Список литературы

1. Программные системы поддержки оптимальных решений // To Make Choice [Электронный ресурс] – URL: <http://www.tomakechoice.com/mpriority.html> (дата обращения: 17.06.19).

УДК 303.724.32.032.2

Пальчикова В.В., Глуханова А.А., Балахонова А.А., Гордиенко М.Г.

ОПТИМИЗАЦИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО СОСТАВА СУБЛИНГВАЛЬНО ДИСПЕРГИРУЕМЫХ ФОРМ КЕТОПРОФЕНА

Пальчикова Вера Викторовна, аспирант 1 года обучения факультета Информационных технологий и управления, ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва. e-mail: vverapalchik@gmail.com

Глуханова Анастасия Александровна, студент 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления, Кафедра кибернетики химико-технологических процессов.

Балахонова Анастасия Андреевна, студент 4 курса бакалавриата факультета Информационных технологий и управления, Кафедра кибернетики химико-технологических процессов.

Гордиенко Мария Геннадьевна, к.т.н., доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В настоящее время математическое моделирование является одним из основных направлений оптимизации химического процесса. В фармацевтике оптимизация помогает получить наиболее качественные продукты по составу и свойствам. Энтеральный путь введения является наиболее безопасным, удобным и экономичным методом доставки лекарств. В связи с этим разработана новая лекарственная форма, известная как орально диспергируемая таблетка. Данную форму получали методом лиофилизации при условии варьирования состава и вида дезинтегрантов. Оптимизация фармацевтического состава заключалась в поиске «наилучшей» композиции из рабочих условий с применением регрессионного анализа и свертки критериев.

Ключевые слова: оптимизация, орально диспергируемые таблетки, регрессионный анализ, функция желательности.

OPTIMIZATION OF PHARMACEUTICAL COMPOSITION OF SUBLINGUALLY DISPERSED FORMS OF KETOPROFEN

Palchikova V.V., Glukhanova A.A., Balakhonova A.A., Gordienko M.G.

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

Nowadays mathematical modeling is one of the main directions of optimization of the chemical process. In the pharmaceutical industry, optimization helps to obtain the highest quality products in terms of composition and properties. The enteric route of administration is the safest, most convenient and economical method of drug delivery. In this regard, a new dosage form, known as an orally dispersible tablet¹, has been developed. This form was obtained by the method of freeze-drying under the condition of varying the composition and type of disintegrants. Optimization of the pharmaceutical composition was to find the "best" composition of the working conditions using regression analysis and convolution criteria.

Keywords: optimization, oral dispersible tablets, regression analysis, desirability function.

Оптимизация продукта или процесса - это определение условий эксперимента, обеспечивающих его оптимальную производительность. Оптимизация была определена как внедрение системных подходов для достижения наилучшего сочетания характеристик продукта и/или процесса при заданном наборе условий. Что касается лекарственных форм или фармацевтического процесса, то оптимизация представляет собой феномен поиска «наилучшей» из возможных композиций или рабочих условий. В целом, процедуры оптимизации состоят из приготовления ряда составов, варьирования концентраций ингредиентов составов каким-либо системным образом. Эти составы затем оцениваются по одному или нескольким признакам, таким как твердость, растворение, внешний вид, стабильность, вкус и так далее. На основании результатов этих испытаний можно предсказать, что конкретный состав (или серия составов) будет оптимальным. Оптимизация фармацевтических составов включает выбор и объединение ингредиентов, которые

приведут к получению состава, свойства которого соответствуют определенным необходимым требованиям. В общем, традиционная процедура состоит в приготовлении серии составов, варьирова концентрации ингредиентов составов каким-либо системным способом, которые впоследствии оцениваются в соответствии с одним или несколькими признаками. На основании результатов этих испытаний можно предсказать, что конкретный состав или серия составов являются оптимальными, поэтому необходимо подготовить и оценить прогнозируемый оптимальный состав, чтобы подтвердить его качество. Состав обычно оптимизируется в соответствии с одним признаком [1].

Современный подход к оптимизации заключается в использовании статистических методов. Оптимизация с использованием факторных планов - это эффективный метод, используемый при оптимизации рецептуры. Процедура оптимизации облегчается построением математического уравнения, которое описывает экспериментальные

результаты как функцию уровней факторов. Полиномиальное уравнение может быть построено в случае факторного плана, где коэффициенты в уравнении связаны с результатами экспериментов и взаимодействиями факторов [1].

Планирование эксперимента позволяет варьировать все факторы одновременно и получать количественные оценки основных эффектов взаимодействия. При планировании по схеме полного факторного эксперимента (ПФЭ) реализуются все возможные комбинации факторов на всех выбранных для исследования уровнях [2].

В настоящее время оральный путь введения является золотым стандартом в фармацевтической промышленности, где он считается наиболее безопасным, удобным и экономичным методом доставки лекарств с высоким соблюдением режима приема препаратов. Для устранения проблем, связанных с пероральным введением, была разработана новая лекарственная форма, известная как оральная дезинтегрируемая таблетка (ОДТ). Орально диспергируемые таблетки (ОДТ) – это таблетки или пористые массы в форме таблеток, которые быстро растворяются или быстро распадаются во рту за время, не превышающее 3 минут, без воды или жевания – именно такое определение приведено в Европейской фармакопее. Популярность и полезность данного препарата привели к разработке ряда технологий создания ОДТ. В данной работе было исследовано получение орально диспергируемых таблеток кетопрофена методом лиофилизации, так как лиофилизированные продукты имеют более короткое время растворения по сравнению с другими твердыми продуктами.

Желатин растворяли в 0,75 мл дистиллированной воды, нагретой на водяной бане. В полученный раствор добавляли заданное количество глицина (2,5 мг), маннитола, один из дезинтегрантов и кетопрофен (50 мг). Перемешивание вели до полного растворения веществ. Для диспергирования и быстрого растворения, с получением однородного раствора, порошок дезинтегранта к растворителю добавляли медленно и небольшими порциями при перемешивании. Полученный объем раствора доводили дистиллированной водой до 1 мл и заливали в форму. Образцы замораживали при -21 °С и подвергали вакуумной сублимационной сушке.

Важным моментом в создании ОДТ является подбор активного фармацевтического и вспомогательных веществ. Одним из ключевых компонентов состава ОДТ является дезинтегрант. Он представляет собой новое вещество, которое при контакте с водой разбухает, гидратирует, изменяет объем или форму и производит разрушительное изменение в таблетке. В данном исследовании используется три дезинтегранта: полиэтиленгликоль (ПЕГ) 6000; поливинилпирролидон (ПВП) 25 и поливинилпирролидон 90.

В данной работе изучалось влияние на коэффициент поглощения воды времени смачивания и времени распадаемости таблеток двух факторов, концентрации желатина (x_1) в диапазоне 5-20 мг и концентрации дезинтегранта (x_2) в диапазоне 5-20 мг на трех уровнях. Экспериментальные испытания были проведены для всех девяти возможных комбинаций. Матрица планирования эксперимента и все измеренные отклика представлена в таблице 1.

Таблица 1. Матрица планирования полного факторного эксперимента

№	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	у (ПЭГ)	у(ПВП 25)	у(ПВП 90)	р (ПЕГ)	р(ПВП 25)	р(ПВП 90)	R (ПЭГ)	R(ПВП 25)	R(ПВП 90)
1	1	0	0	0	12,5	15,4	14,3	1,45	2,70	4,75	109,76	122,36	110,85
2	1	1	0	0	22,5	23,1	28,0	3,15	4,35	5,55	68,30	55,30	57,09
3	1	-1	0	0	7,3	8,6	11,2	1,00	1,50	1,65	155,55	150,90	146,51
4	1	0	1	0	13,4	11,0	17,5	1,05	1,30	3,20	120,68	117,10	94,48
5	1	1	1	1	23,3	20,0	29,3	1,35	4,20	3,80	77,60	67,90	42,60
6	1	-1	1	-1	3,5	4,2	10,3	0,90	1,05	1,25	176,47	160,37	149,20
7	1	0	-1	0	11,9	17,6	17,8	1,74	4,40	4,85	87,25	120,63	89,37
8	1	1	-1	-1	20,7	19,6	19,6	4,15	5,25	8,00	105,08	68,70	89,19
9	1	-1	-1	1	9,5	6,5	6,5	1,20	1,10	2,13	154,96	143,09	149,89

Где у, р, R – данные, полученные опытным путем ранее: время смачивание, время распадаемости, коэффициент поглощения воды.

При первоначальном исследовании объекта было применено линейное уравнение вида,

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2, (1)$$

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ji}y_i, (2)$$

Пользуясь формулой (2) были рассчитаны коэффициенты уравнений регрессии. Для проверки

коэффициентов уравнений регрессии была использована программа STATISTICA. Далее с помощью критерия Стьюдента была оценена значимость каждого коэффициента путем сравнения его с табличным значением для уровня значимости $p = 0,05$ и числа степеней свободы $f = 2$, $t_p(f) = 4,3$.

Следующим этапом является проверка полученного уравнения на адекватность, используя критерий Фишера. Проверка заключается в сравнении дисперсии адекватности ($S_{ад}^2$) и дисперсии воспроизводимости. Если первое значение

соизмеримо со вторым, то уравнение адекватно описывает экспериментальные данные. В результате все уравнения являются адекватными модели.

В конечном итоге получаем следующие уравнения регрессии, описывающие:

- время смачивания образцов;

$$y(\text{ПЭГ 6000}) = 13,81 + 7,75x_1 - 0,267x_2 + 2,08x_1x_2, (3)$$

$$y(\text{ПВП 25}) = 14,44 + 7,96x_1 - 2,08x_2 - 0,425x_1x_2, (4)$$

$$y(\text{ПВП 90}) = 17,17 + 8,15x_1 + 2,2x_2 + 1,475x_1x_2, (5)$$

- время распадаемости образцов;

$$p(\text{ПЭГ 6000}) = 1,78 + 0,924x_1 - 0,631x_2 - 0,624x_1x_2, (6)$$

$$p(\text{ПВП 25}) = 2,87 + 1,69x_1 - 0,699x_2 - 0,249x_1x_2, (7)$$

$$p(\text{ПВП 90}) = 3,909 + 2,05x_1 - 1,12x_2 - 0,831x_1x_2, (8)$$

- коэффициент поглощения воды.

$$R(\text{ПЭГ 6000}) = 117,298 - 39,33x_1 - 12,25x_1x_2, (9)$$

$$R(\text{ПВП 25}) = 111,815 - 43,743x_1, (10)$$

$$R(\text{ПВП 90}) = 103,242 - 42,788x_1 - 11,474x_1x_2, (11)$$

Анализ полученных значений позволяет сделать следующие выводы:

- концентрация дезинтегранта не влияет на коэффициент поглощения воды, также на коэффициент поглощения воды для образцов с дезинтегрантом ПВП 25 не влияет парное взаимодействие концентрации желатина и дезинтегранта, так как значения t-критериев меньше табличного.

- из уравнений видно, что наиболее сильное влияние оказывает фактор x_1 – количество желатина в образце, так как он имеет наибольший по абсолютной величине коэффициент. В уравнениях (4-8) после него по силе влияния на отклик идут: x_2 – концентрация дезинтегранта; x_1x_2 – парное взаимодействие концентрации желатина и дезинтегранта. В 9 и 11 уравнениях коэффициент при x_2 является незначимым, следующим за x_1 по силе влияния на отклик является x_1x_2 – парное взаимодействие концентрации желатина и дезинтегранта. В уравнении 3 после x_1 по силе влияния на характеристики препарата идет x_1x_2 – парное взаимодействие концентрации желатина и дезинтегранта, а далее x_2 – концентрация дезинтегранта. В данных уравнениях знак перед коэффициентами указывает на зависимость между фактором и откликом: если стоит знак минус, то с увеличением фактора отклик уменьшается и наоборот.

Результаты анализа показывают противоречивый характер влияния факторов. Анализ позволил установить параметры проведения процесса, существенно влияющие на качество продукта. В

результате было выявлено, что параметры процесса оказывают сложное комплексное влияние, и оптимальные значения параметров для получения хорошего продукта суммарно по всем характеристикам на данном этапе невозможно. Для приведения многокритериальной задачи к однокритериальной используют так называемые свертки критериев. Для поиска оптимальных условий среди анализируемых комбинаций была использована обобщенная функция желательности [3].

Для построения обобщенной функции желательности D измеренные значения откликов были преобразованы в безразмерную шкалу желательности d с помощью экспоненциальной зависимости (12).

$$d = \exp[-\exp(-y')], (12)$$

По формуле (13) рассчитывается обобщенная функция желательности.

$$D = \sqrt[n]{d_1 d_2 \dots d_n}, (13)$$

Из рассчитанной обобщенной функции желательности видно, что наилучшее значения параметров для образца при использовании концентрации желатина 5 мг и дезинтегранта 20 мг.

Таким образом при помощи регрессионного анализа были получены зависимости характеристик таблеток от концентраций ингредиентов (желатина и дезинтегранта). Применение обобщенной функции желательности способствовало переходу от многокритериальной задачи к однокритериальной и нахождению наилучшей комбинации факторов среди исследуемых.

Список литературы

1. Chowdary K.P.R. Optimization of Pharmaceutical Product Formulation by Factorial Designs: Case Studies / K.P.R. Chowdary, K.R. Shankar // Journal of Pharmaceutical Research. – 2016. – Т. 5. – №. 4. – С. 105–109.
2. Ахназарова С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: Учебное пособие для вузов / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров – М.: Высш. шк. 1985. - 327 с.
3. Ахназарова С.Л. Использование функции желательности Харрингтона при решении оптимизационных задач химической технологии. Учебно-методическое пособие / С.Л. Ахназарова, Л.С. Гордеев. – М.: РХТУ им. Д.С. Менделеева.– 2003.– 76 с.

УДК 004.94:942

Панкратова Н.А., Гусева Е.В.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА БИОСИНТЕЗА РЕКОМБИНАНТНЫХ БЕЛКОВ В РЕАКТОРЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Панкратова Наталья Александровна, студентка 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: natali_p999@mail.ru;

Гусева Елена Владимировна, к.т.н, доцент, доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Производство рекомбинантных белков в настоящее время активно развивается и широко используется в фармацевтике и медицине для профилактики и лечения различных заболеваний. В данной статье рассмотрено моделирование процесса культивирования бактериальных клеток Escherichia coli с использованием вычислительной гидродинамики в программном пакете ANSYS FLUENT.

Ключевые слова: рекомбинантные белки, вычислительная гидродинамика, CFD моделирование.

MODELING OF THE PROCESS OF BIOSYNTHESIS OF RECOMBINANT PROTEINS IN A BATCH REACTOR

Pankratova N.A., Guseva E.V.

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

The production of recombinant proteins is being actively developed and widely used in pharmaceuticals and medicine for the prevention and treatment of various diseases. This article describes the modeling of the culture of Escherichia coli bacterial cells using computational fluid dynamics in the ANSYS FLUENT software package.

Keywords: recombinant proteins, computational fluid dynamics, CFD modeling.

Технология культивирования клеток позволяет получить модифицированные белки в больших количествах. Исследования по культивированию *Escherichia coli* были проведены в Научно-исследовательском институте эпидемиологии и микробиологии им. Н.Ф. Гамалеи (Москва) [1]. Экспериментальная установка представляла собой биореактор периодического действия рабочим объемом 20 л. фирмы Bioengineering AG (Швейцария), модель NLF 30 (рис.1).



Рис.1. Биореактор периодического действия NLF (компании Bioengineering AG, Швейцария)

Главной задачей процесса культивирования являлось получение рекомбинантного белка BMP-2 (костный морфогенетический белок), этот белок отвечает за регенерацию костных тканей, поэтому он очень часто применяется в травматологии.

Математическое моделирование гидродинамической обстановки в реакторе периодического действия проводилось в программе ANSYS Fluent 16.1.

Биореакторы являются основой биотехнологического процесса культивирования бактериальных клеток, а также клеток млекопитающих и растительных клеток. Моделирование гидродинамической обстановки является основой в структуре математического описания процесса культивирования. Эффективность работы биореактора зависит от условий взаимодействия микроорганизмов с окружающей средой. Для того чтобы добиться наибольшей производительности биореактора, важно обеспечить хорошее перемешивание таким образом, чтобы были сохранены оптимальные условия по всему аппарату. Определение структуры потоков играет большую роль для разного типа биореактора, что потом позволяет проводить перенос результатов с лабораторного эксперимента на промышленный уровень, т.е. осуществить масштабирование процесса [2].

Моделирование включает в себя пять пунктов - этапов решения CFD-задачи: на 1 этапе идет построение геометрической модели биореактора; следующим 2 этапом на основе расчётной сетки идет построение сеточной модели биореактора;

наложение на сетку свойств рабочего тела, граничных и начальных условий, параметров моделей происходит на следующем 3 этапе; на 4 этапе решение полученной модели; заключительный 5 этап – это анализ результатов. Каждому этапу соответствует свой раздел, на рис.2 приведено рабочее окно с основными этапами моделирования в программе ANSYS Fluent 16.1.

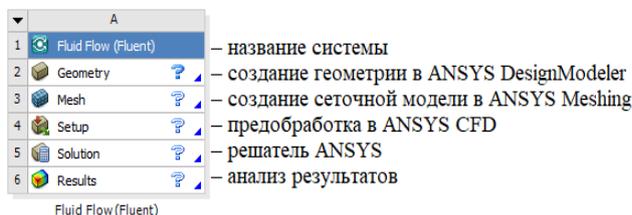


Рис.2. Основные этапы моделирования

На рис.3 приведена расчетная сетка по рабочему объему биореактора. Правильно построенная сеточная модель биореактора влияет на скорость и сходимость решения.

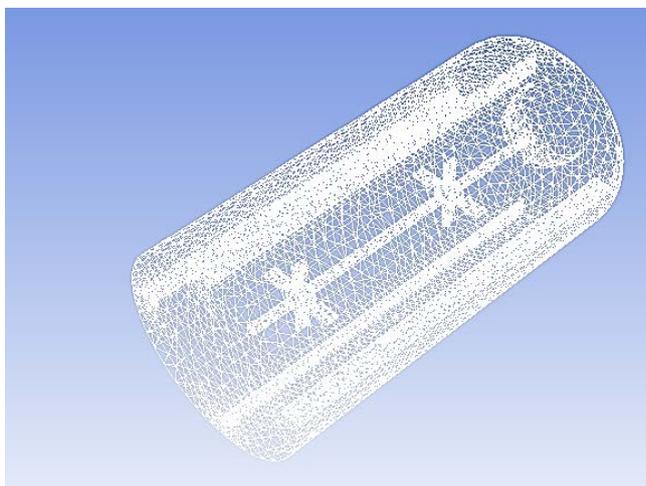


Рис.3. Расчетная сетка по рабочему объему биореактора

В исследуемой системе при моделировании биореактора применялась многофазная модель Эйлера, во FLUENT есть возможность выбора этой модели, в которой одновременно осуществляется решение уравнений сохранения массы и движения для жидкой (культуральной среды) и дисперсной фазы (клетки бактерий). Это одна из моделей, которая поддерживает моделирование среды «твёрдая фаза- жидкость». Внутренний объем биореактора представляет собой сплошную среду,

которая содержит небольшое количество диспергированных частиц маленького диаметра.

Для того чтобы определить степень турбулентности потока в биореакторе (турбулентный или ламинарный), так как основным параметром при выборе модели расчёта является механизм движения потоков в аппарате рассчитывали критерий Рейнольдса по формуле (1):

$$Re = \frac{n\rho d_m^2}{\mu} \quad (1)$$

где n – частота вращения мешалки, c^{-1} ;

ρ – плотность культуральной среды, $кг/м^3$;

d_m – диаметр мешалки, $м$;

μ – динамическая вязкость культуральной среды, $Па\cdot c$.

Па·с.

Полученные значения критерия Рейнольдса: от 9780 до 29341 (в зависимости от оборотов мешалки), показали, что поток является турбулентным, следовательно, была выбрана одна из представленных в программном пакете FLUENT моделей турбулентности. Выбрана модель $k-\epsilon$ является самой часто используемой для описания процессов турбулентности в биореакторе периодического действия. Эта дисперсная модель применима к двухфазной системе, которую целесообразно использовать при небольших объемах вторичных фаз. В данной системе клетки бактерий в культуральной среде представляют собой гранулы в объеме сплошной жидкой среды.

Таким образом, были выбраны необходимые модели для моделирования структуры потоков в биореакторе периодического действия, а именно уравнения сохранения массы и импульса, модель $k-\epsilon$ турбулентности и уравнения многофазной модели Эйлера.

Была выявлена гидродинамическая обстановка по рабочему объёму аппарата. Экспериментальная объемная доля дисперсной фазы в реакторе составляла $\alpha = 0,2$. Было проведено исследование кинетики роста клеток при увеличении объемной доли дисперсной фазы (с 0,2 до 0,6). В таблице 1 приведены результаты расчетов скоростей дисперсной фазы при разных объемных долях ($\alpha = 0,2, 0,4, 0,6$) и при разных скоростях вращения мешалки (250, 550 и 750 об/мин).

Таблица 1. Сравнение распределения скоростей по рабочему объему реактора

Скорость работы мешалки	Объемная доля клеток α в реакторе		
	0,2	0,4	0,6
250 об/мин			
550 об/мин			
750 об/мин			

Таким образом, можно сделать вывод, что рабочий объем аппарата достаточно большой и даже при увеличении объемной доли дисперсной фазы (т.е. увеличение посевной концентрации приводит к увеличению числа клеток в конце ферментации) линейные скорости клеток меняются незначительно. В данном случае кинетику роста клеток можно не учитывать, так как культуральной среды много, а дисперсной фазы мало. Исходя из полученных данных возможно проведение процесса в ферментере данного объема с большей посевной концентрации клеток (хотя бы до $\alpha = 0,4$ об. доли).

Список литературы

1. Панкратова Н.А. Исследование процесса культивирования *E-coli*/ Н.А. Панкратова, Д.А. Табакова, Е.В. Гусева. – Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXI, № 9. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – С. 31–32.
2. Бирюков В.В. Основы промышленной биотехнологии – М.: КолосС, 2004. – С. 296.

УДК 004.8

Петров И.Д., Дударов С.П.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЦВЕТОВОЙ ПАЛИТРЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ РАДИАЛЬНО-БАЗИСНЫХ ФУНКЦИЙ

Петров Иван Дмитриевич, студент 1 курса магистратуры кафедры информационных компьютерных технологий;
Дударов Сергей Павлович, к.т.н., доцент, декан факультета информационных технологий и управления, e-mail: dudarov@muctr.ru,

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В статье рассмотрена нейронная сеть радиально-базисных функций (РБФ-сеть), обученная для преобразования исходного полноценного изображения к заданной ограниченной цветовой палитре. Разработано программно-алгоритмическое обеспечение для обучения нейронной сети и воспроизведения поданного изображения в нужной палитре с помощью ранее обученной сети. Рассмотрены две структуры РБФ-сети, различающиеся форматом представления выходов.

Ключевые слова: искусственная нейронная сеть, сеть радиально-базисных функций, РБФ-сеть, сжатие изображения, цветовая палитра.

CONVERSION OF COLOR GAMUT OF IMAGE USING NEURAL RADIAL BASIS FUNCTION NETWORKS

Petrov I.D., Dudarov S.P.

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

The article describes a neural radial basis function network (RBF network), trained to convert a full-fledged image into a limited color gamut. Algorithmic software for training the neural network and reproducing of the filed image in the proper gamut using the previously trained network was developed. Two structures of the RBF network, differing in the format of the outputs, are discussed.

Keywords: artificial neural network, radial basis function network, RBF network, image compression, color gamut.

Современный уровень информационных технологий и, в частности, средств визуализации графической информации очень высок. Существует большое количество инструментов, позволяющих целенаправленно преобразовывать изображения. Среди решаемых в этом направлении задач интересными и актуальными остаются сжатие изображений, преобразование цветовой палитры, применение фильтров и спецэффектов. Отдельный интерес вызывает возможность использования искусственных нейронных сетей для перечисленных целей. В данной работе предлагается использование нейронной сети радиально-базисных функций для преобразования изображения из более широкого, а значит и более емкого диапазона цветов, к ограниченной палитре заданного состава.

Решаемую задачу можно сформулировать как задачу классификации, когда известны эталонные классы (цвета результирующей палитры) и нужно к ним привести все цвета исходной палитры, из которых лишь малая часть совпадает с эталонными цветами. В качестве нейросетевого инструмента решения поставленной задачи могут использоваться однослойный и многослойный перцептрон, сеть радиально-базисных функций, сеть гетероассоциативной памяти, сеть Хэмминга [1]. У каждого из этих классов есть преимущества, недостатки и ограничения. Некоторые из них еще плохо изучены применительно к рассматриваемой предметной области. Поскольку речь идет о сжатии изображения за счет уменьшения количества цветов,

возьмем для примера стандартную 16-цветовую результирующую палитру: черный, синий, морская волна, фуксин, серый, зеленый, ярко-зеленый, бордовый, темно-синий, оливковый, фиолетовый, красный, серебряный, серо-зеленый, желтый, белый. Таким образом, получим всего 16 классов, на которых будет обучена нейронная сеть и к которым нужно будет привести все остальные входные цвета.

РБФ-сети достаточно просты по своей структуре, легко настраиваемы и быстро обучаются [2]. Перечисленные преимущества позволяют остановить выбор нейросетевого математического аппарата для классификации данных на них. Структура РБФ-сети содержит два слоя нейронов. Выходы первого слоя активируются множеством радиально-базисных функций. Фактически они обрабатывают вектор входных значений, определяя степень близости каждого из них к центрам радиально-симметричных функций. Выходы нейронов второго слоя – это линейные комбинации выходов первого слоя [1].

В данной задаче характеристическим признаком, обуславливающим принадлежность к тому или иному классу, будет набор каналов цветовой модели RGB, определяемой тремя входами – компонентами первичных цветов: красного, зеленого и синего. Выходные значения, показывающие принадлежность к эталонным классам, можно закодировать двумя способами:

– вектором из 16 бинарных выходных элементов, только один из которых может быть активирован (равен 1), остальные – нулевые;

– вектором из 4 бинарных выходных элементов, которые составляют 16 различных комбинаций нулей и единиц, соответствующих 16 эталонным классам.

Второй вариант представления выходов обычно позволяет получать несколько менее точные результаты, однако менее время- и ресурсоемкий за счет более простой структуры нейронной сети.

Форматы представления выходов нейронных сетей для двух описанных вариантов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Форматы представления выходов РБФ-сети

Цвет	1 вариант – 16 выходов																2 вариант – 4 выхода			
Черный	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Синий	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Морская волна	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
Фуксин	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0
Серый	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Темно-зеленый	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0
Зеленый	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0
Бордовый	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0
Темно-синий	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Оливковый	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0
Красный	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	0
Фиолетовый	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	1	1	0
Серебряный	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	1	0	0	0
Серо-зеленый	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	1	0
Белый	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	1	0
Желтый	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1

В качестве радиально-базисной функции выбрана традиционная для данного класса нейронных сетей функция Гаусса:

$$h(\vec{x}) = \exp(-\alpha \|\vec{x} - \vec{c}\|^2),$$

где α – параметр насыщения, \vec{c} – вектор центров радиально-базисных функций, соответствующих RGB-координатам эталонных цветов результирующей палитры.

Схемы структур нейронных сетей с обоими вариантами представления выходов приведены на рис. 1.

Элементы h_1-h_{16} скрытых слоев нейронных сетей показывают степень близости поданного входного вектора к каждому из эталонных цветов.

Алгоритм обучения РБФ-сети подробно описан в работе [1]. В ходе обучения были выбраны настройки радиально-базисных функций: центры и параметр насыщения. Так как количество эталонных образов невелико, каждому центральному вектору слоя радиальных элементов поставлен в соответствие входной вектор соответствующего примера обучающей выборки. Параметр насыщения определялся с учетом среднего расстояния между нормализованными координатами первичных цветов эталонного набора: $\square \square \square \square$.

Для линейного комбинирования сигналов в выходном слое РБФ-сети с использованием эталонных примеров получены весовые

коэффициенты. Для структуры с 16 выходами рассчитано 256 таких коэффициентов, для структуры с 4 выходами – 64 коэффициента.

Для реализации программного обеспечения, моделирующего работу двух вариантов нейронных сетей, были выбраны среда Qt и язык программирования C++. Объектно-ориентированная программная модель Qt позволяет эффективно работать с изображениями, так как при их загрузке для обработки в программу независимо от исходного формата и размера оно может быть представлено как объект класса QImage. Это позволяет использовать различные методы данного класса по отношению к изображению.

Созданное программное обеспечение, пример работы которого приведен на рис. 2, и нейронные сети протестированы на примере исходного полноцветного несжатого изображения в формате BMP, занимающего 956 кб памяти. В результате преобразования такого изображения к 16-цветной палитре с использованием стандартных графических инструментов получается файл размера 161 кб. Аналогичный размер BMP-файла получается и в результате обработки исходного изображения обученной нейронной сетью, причем независимо от формата выходного вектора. Таким образом, получаем сжатие на уровне 83 % в сравнении с первоначальным объемом.

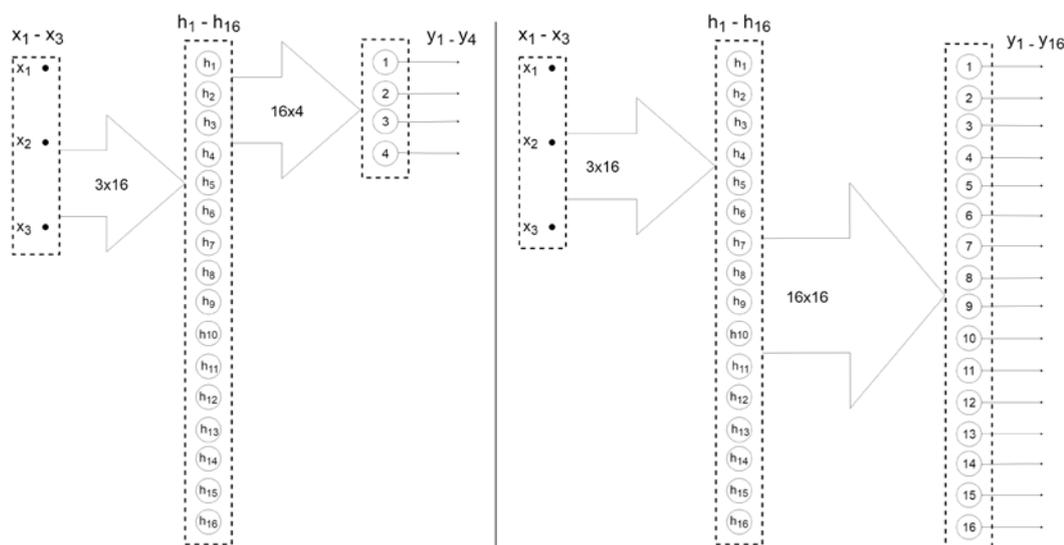


Рис. 1. Схемы структур нейронных сетей с 4 и с 16 бинарными выходами

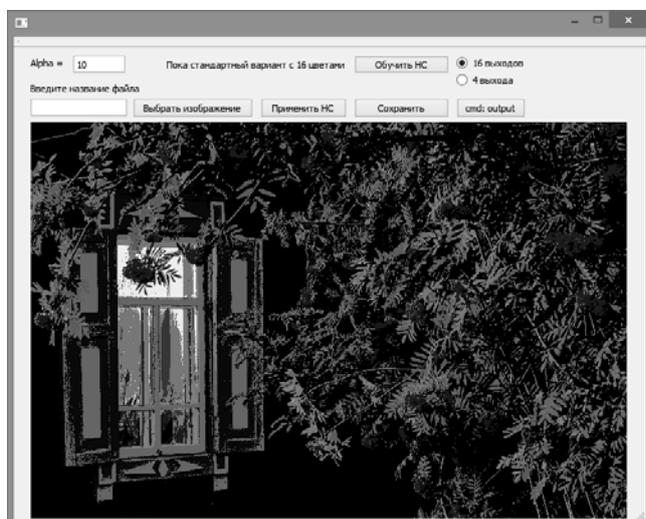


Рис. 2. Интерфейс программы

Проведены качественная визуальная оценка и сравнение оригинальных и полученных с помощью РБФ-сети изображений, по результатам которых можно заключить:

1. 16-цветное изображение, полученное с помощью стандартных графических инструментов, практически неотлично от 16-цветного изображения, полученного с помощью обученной нейронной сети с 16 выходами при базовых настройках;

2. Изображение, полученное с помощью нейронной сети с 4 выходами, заметно проигрывает по качеству цветопередачи в сравнении с

изображением, получаемым с помощью сети с 16 выходами;

3. Независимо от выбранной структуры нейронной сети все объекты на результирующих изображениях различимы и идентифицируемы.

Наиболее перспективными направлениями дальнейших исследований авторы считают:

- применение нестандартных и адаптируемых цветовых палитр для улучшения качества изображения, воспроизводимого нейронной сетью, с сохранением эффективности сжатия;
- анализ влияния настроек активационных функций на результат преобразования;
- создание нейросетевых фильтров и наложение эффектов на исходные изображения.

Список литературы

1. Дударов С. П., Папаев П. Л. Теоретические основы и практическое применение искусственных нейронных сетей. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. – 104 с.
2. Дударов С. П. Классификация данных нейронными сетями на основе радиально-базисных функций/ С. П. Дударов, М. В. Васильев, Г. В. Калайчев. – Информационные технологии в моделировании и управлении: подходы, методы, решения: Сборник научных статей I Всероссийской научной конференции: 12–14 декабря 2017 г. В двух частях, Часть 1: Материалы секций I, II. – Тольятти: Тольяттинский государственный университет, 2017. – с. 86–92.

УДК 004.942

Рогожина А.Ю., Батыргазиева Д.Р., Гусева Е.В.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТРАНСПОРТА КИСЛОРОДА В МИКРОФЛЮИДНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

Рогожина Анастасия Юрьевна, студент 4 курса факультета информационных технологий и управления, e-mail: rogzhinanas@mail.ru;**Батыргазиева Диана Рафаэльевна**, аспирант 2 курса РХТУ им. Д.И. Менделеева, ведущий инженер международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева;**Гусева Елена Владимировна**, к.т.н., доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Современный программный пакет CFD является мощным элементом проектирования и расчёта задач любой сферы инженерной деятельности. С помощью пакета программ ANSYS Fluent была создана модель двухканального микрофлюидного элемента для культивирования мезенхимальных стволовых клеток, поскольку это одна из актуальных тем современной биотехнологии. В данной работе изучен процесс транспорта питательного вещества к клеткам через пористую мембрану и представлено математическое моделирование исследуемого элемента. Разработанная модель позволяет подбирать оптимальный диапазон рабочих параметров для культивирования различных типов клеток.

Ключевые слова: микрофлюидный элемент, культивирование, математическое моделирование, мембрана.

MODELING OF OXYGEN TRANSPORT IN A MICROFLUIDIC ELEMENT

Rogozhina A.U., Batyrgazieva D.R., Guseva E.V.

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

Modern software package CFD is a powerful element of the design and calculation of tasks in any field of engineering. With the help of the ANSYS Fluent software package, a model of a two-channel microfluidic element for the cultivation of mesenchymal stem cells was created, because it is one of the actual topics of modern biotechnology. In this paper, the process of transporting nutrients to cells through a porous membrane is studied and mathematical modeling of the investigated element is presented. The developed model allows you to select the optimal range of operating parameters for the cultivation of various cell types.

Keywords: microfluidic element, cultivation, mathematical modeling, membrane.

Микрофлюидные элементы основаны на работе с небольшим количеством потока жидкости, порядков микро- и нанолитра, в следствие чего дозирование в каналы устройства происходит с высокой точностью. Режим движения потоков, осуществляемый в каналах элемента, является ламинарным, это позволяет получить полное выравнивание процесса, а именно отсутствие колебаний значений концентрации, температуры, давления и скорости во времени [1].

Основной проблемой при культивировании является плохая растворимость кислорода в питательной среде, в следствие чего возникают градиенты кислорода вдоль направления потока. Устранение нежелательных градиентов возможно при увеличении скорости потока, но это в свою очередь увеличивает значение напряжения сдвига, которое испытывают клетки при контакте с движущимся потоком. Для решения данной проблемы было разработано микрофлюидное устройство, которое позволило отделить поток питательной среды с высокой скоростью от напряжения сдвига жидкости на клетках [2].

На рисунке 1 представлено микрофлюидное устройство, которое состоит из двух параллельно расположенных каналов, разделенных полупроницаемой мембраной.

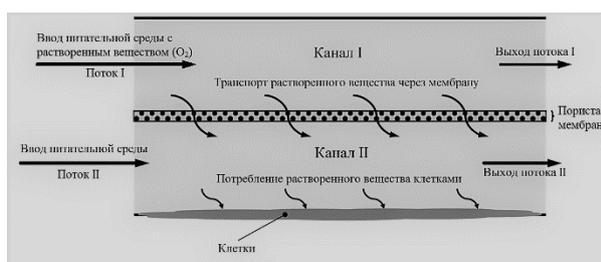


Рис.1. Схематичное изображение двухканального микрофлюидного устройства с полупроницаемой мембраной для культивирования клеток

В канал I поступает питательная среда с растворенным в ней кислородом, который диффундирует через пористую мембрану в канал II, на дне которого происходит рост клеток. Таким образом, мембрана обеспечивает транспорт кислорода к клеткам и защищает их от воздействия потока, движущегося с высокой скоростью в канале I. В то же время в канал II подается поток питательной среды, но без растворенного в ней кислорода, с меньшей скоростью, чем в канале I. Он обеспечивает отвод продуктов метаболизма клеток из чипа.

Процесс транспорта кислорода в микрофлюидном устройстве с мембраной описывается вторым законом Фика:

$$u_i \frac{\partial C_i}{\partial x} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2}, i = I, II, (1)$$

где u_i – скорость i -ого потока в направлении оси x , м/с;

C_i – концентрация растворенного вещества в i -ом потоке, моль/м³;

D_i – эффективный коэффициент диффузии растворенного вещества в i -ом потоке, м²/с.

Поток питательной среды поступает в каждый канал при определенной концентрации C_0 . Через верхнюю стенку канала I поток с растворенным веществом отсутствует. Клетки, потребляющие кислород вдоль нижней стенки канала II, создают диффузионный поток через мембрану, разделяющую два канала, поэтому граничные условия в канале I можно записать системой уравнений (2):

$$\begin{cases} C_I(x=0, y) = C_0 \\ D_I \frac{\partial C_I}{\partial y} \Big|_{y=h_I} = 0 \\ D_I \frac{\partial C_I}{\partial y} \Big|_{y=0} = \frac{D_{\text{мембраны}}}{t} \cdot [C_{II}(x, y=h_{II}) - C_I(x, y=0)], \end{cases} (2)$$

где C_0 – начальная концентрация, моль/м³;

$D_{\text{мембраны}}$ – эффективный коэффициент диффузии кислорода в мембране, м²/с;

t – толщина мембраны, м;

h_I, h_{II} – высота I и II каналов, соответственно, м.

На входе в канал II концентрация кислорода принимается, равной нулю. Поток из канала I диффундирует в канал II через мембрану, и скорость этого диффузионного потока уравнивается со скоростью потока в канале II. Потребление кислорода клетками, как правило, описывается кинетикой Михаэлиса-Ментена, поэтому граничные условия для канала II системой уравнений (3):

$$\begin{cases} C_{II}(x=0, y) = 0 \\ D_{II} \frac{\partial C_{II}}{\partial y} \Big|_{y=h_{II}} = D_I \frac{\partial C_I}{\partial y} \Big|_{y=0} \\ D_{II} \frac{\partial C_{II}}{\partial y} \Big|_{y=0} = V_{\text{max}} \rho_{\text{клеток}} \cdot \frac{C_{II}(x, y=0)}{K_M + C_{II}(x, y=0)}, \end{cases} (3)$$

V_{max} – максимальная скорость потребления вещества, моль/с;

K_M – константа Михаэлиса-Ментена, моль/м³;

$\rho_{\text{клеток}}$ – площадь поверхности, занимаемая клетками, клетки/м².

В статье [2] исследовался рост мезенхимальных стволовых клеток, у которых напряжение сдвига τ равно $0,3 \cdot 10^{-9}$ Па. Эта величина устанавливает максимально допустимую скорость потока питательной среды в канале II, которая составляет 2,5 нл/с. Для потока в канале I не существует максимальных значений скорости, так как он никак не влияет на напряжение сдвига клеток. Исследовалось одноканальное микрофлюидное устройство и двухканальное с

мембраной. В таблице 1 приведены геометрические параметры устройства и физико-химические свойства потоков.

Таблица 1. Геометрические параметры микрофлюидного устройства и физико-химические параметры потоков

Параметр	Значение
Длина устройства	1,5 см
Ширина устройства	200 мкм
Высота I и II каналов	50 мкм
Толщина мембраны	10 мкм
Плотность среды	10^3 кг/м ³
Динамическая вязкость среды	10^{-3} кг/м·с
Коэффициент диффузии кислорода в воде	$3 \cdot 10^{-9}$ м ² /с
Начальная концентрация кислорода	$2,15 \cdot 10^{-3}$ моль/м ³

Два вариант плотности засева клеток и соответствующие им скорости поглощения кислорода, выраженные отношением V_{max}/K_M , приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения скорости поглощения кислорода клетками в зависимости от плотности посева клеток

	Случай 1	Случай 2
$\rho_{\text{клеток}}$, клетки/см ²	10^5	10^6
V_{max}/K_M , см ³ /10 ⁶ клетки/с	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Геометрическая 2D-модель микрофлюидного устройства, разработанная при помощи пакета программ ANSYS Fluent представлена на рисунке 2. Она полностью отражает геометрические размеры и особенности реального исследуемого объекта.

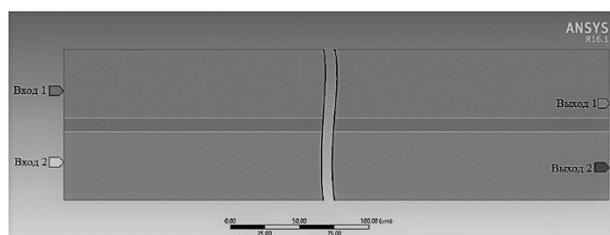


Рис.2. Геометрическая 2D-модель микрофлюидного устройства с мембраной

Результаты моделирования показали, что культивирование клеток в случае конфигурации микрофлюидного устройства с одним каналом невозможно, так как при максимально возможной скорости подачи потока питательной среды (2,5 нл/с) кислород не распределяется по всей длине канала, и, начиная с середины чипа, клетки начинают гибнуть из-за нехватки питательного вещества (рис. 3 а). Двухканальное устройство с мембраной решило эту проблему, и при подаче потока в верхний канал со скоростью 125 нл/с и в нижний с 2,5 нл/с для двух случаев засева клеток

видно равномерное распределения профиля концентрация (рис. 3 б, в).

При использовании микрофлюидного устройства в конфигурации с одним каналом при скорости потока

2,5 нл/с, концентрация кислорода резко падает по длине канала (рис. 4, кривая I). Использование двух каналов и мембраны позволяет получить неизменяющийся профиль концентрации по длине микрофлюидного устройства для случая 1 (рис. 4, кривая II) и случая 2 (рис. 4, кривая III) засева клеток. Исключение составляет небольшая зона истощения в начальной области нижнего канала, которая объясняется подачей питательной среды в канал с нулевой концентрацией кислорода.

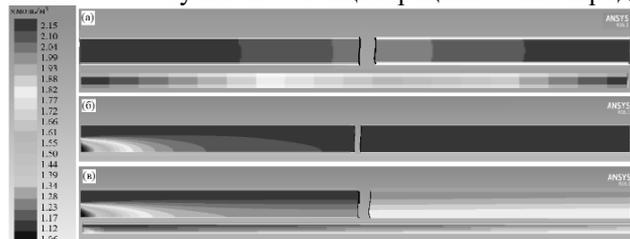


Рис. 3 Профили распределения концентраций кислорода: а – в одноканальном устройстве при подаче потока 2,5 нл/с; в двухканальном устройстве при подаче потока в верхний канал 125 нл/с и в нижний 2,5 нл/с; б – для случая 1 засева клеток; в – для случая 2 засева клеток

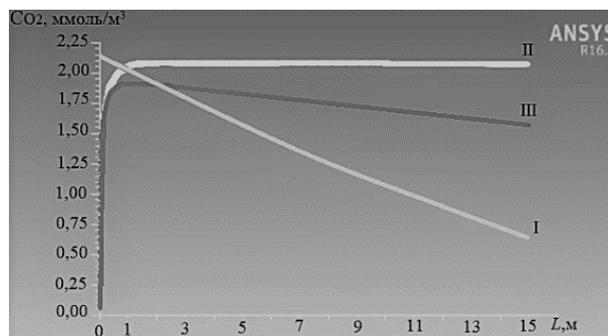


Рис.4 График распределения концентрации кислорода по длине канала

Таким образом, результаты моделирования описывают диапазон рабочих параметров, которые позволяют двухканальному микрофлюидному устройству с мембраной обеспечивать равномерный, индивидуально подобранный для различных типов клеток уровень содержания кислорода.

Список литературы

1. Яруллин Р., Гербст А. Непрерывные проточные ректоры // The Chemical Journal – 2012 – С. 44-49.
2. Inamdar N.K., Griffith L.G., Borenstein J.T. Transport and shear in a microfluidic membrane bilayer device for cell culture // BIOMICROFLUIDICS – 2011 – № 5 – 22213 C.

УДК 62-503.5

Соболев А.В., Корольков П.В.

ОПТИМИЗАЦИОННЫЕ ЗАДАЧИ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ СИСТЕМЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ

Соболев Алексей Валерьевич, к.т.н. доцент, зав. кафедрой естественнонаучные и математические дисциплины, Россия, Новомосковск, Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ им. Д.И. Менделеева. Тел.: (48762) 4-76-98, e-mail: AlexSobolev2016@mail.ru;

Корольков Павел Владимирович, аспирант, Россия, Новомосковск, Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ им. Д.И. Менделеева. e-mail: pavelkorolkov89@yandex.ru.

В статье рассматривается постановка задачи оптимального управления энергосберегающей системой автоматического управления, рассматриваются вопросы объединения двух критериев в статике и динамике в единый критерий, обеспечивающий минимальный потери эксергии и высокое качество регулирования.

Ключевые слова: энергосберегающая система автоматического регулирования, эксергия, критерий оптимальности, объект управления, статика, динамика.

OPTIMIZATION PROBLEMS ARISING IN THE SYNTHESIS OF THE ENERGY-SAVING AUTOMATIC REGULATION SYSTEM

Sobolev A.V., Korolkov P.V.

Novomoskovsk institute of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk, Russia

The article deals with the formulation of the problem of optimal control by an energy-saving automatic control system, examines the issues of combining two criteria in statics and dynamics into a single criterion ensuring minimum loss of exergy and high quality of regulation.

Keywords: Energy saving automatic control system, exergy, optimality criterion, control object, statics, dynamics

Энергосберегающие системы автоматического регулирования (ЭСАР) [1] представляют собой сложные системы с обилием входных и выходных переменных, наличием фильтров. Для синтеза таких систем необходимо выбрать энергосберегающий канал управления, выбрать закон управления и критерий для обеспечения поставленных задач синтезируемой системы.

Рассматривается технологический объект управления на рисунке 1, пусть величина возмущающего воздействия равна Δf , а управляющие воздействия по соответствующим каналам управления равны Δu_i , где индекс i принимает значения в диапазоне от 1 до n (n - число каналов управления).

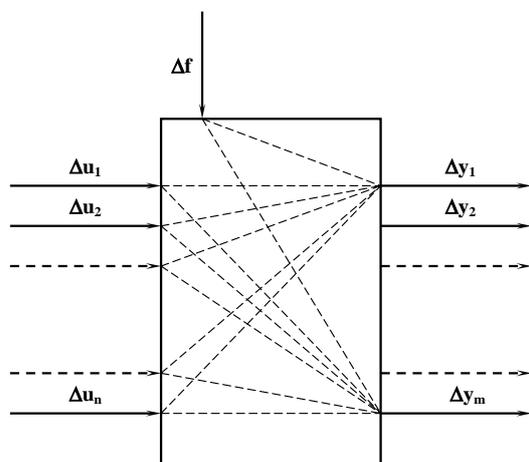


Рис. 1. Общая структура ЭСАР: Δu - вектор управляющих воздействий, Δf - вектор возмущающих воздействий, Δy - вектор выходных переменных

В свою очередь изменение возмущающего воздействия и управляющих воздействий изменяет состояние объекта, в результате чего выходные координаты объекта изменяются на величину Δy_j , где индекс j принимает значения в диапазоне от 1 до m .

Можно предполагать при этом, что каждая из выходных переменных связана соответствующими уравнениями со всеми управляющими и возмущающими воздействиями (отсутствие взаимосвязи можно заменить динамическим звеном с нулевым коэффициентом передачи). Будем считать, что в статическом режиме связь между управляющими и возмущающими воздействиями, а также со значениями выходных переменных объекта задается уравнениями вида:

$$\phi_i(\bar{y}, \bar{u}, \bar{f}) = 0, i = \overline{1, \ell} \quad (1)$$

Что касается динамического режима, то связь между каждой из выходных переменных и ее производных от векторов управляющих и возмущающих воздействий задается нормальной системой дифференциальных уравнений следующего вида:

$$\frac{dy'_{ij}}{dt} = g_{1j}(\bar{y}'_j, \bar{u}, \bar{f}); \frac{dy'_{2j}}{dt} = g_{2j}(\bar{y}'_j, \bar{u}, \bar{f}); \dots; \frac{dy'_{mj}}{dt} = g_{mj}(\bar{y}'_j, \bar{u}, \bar{f}), j = \overline{1, m}, \quad (2)$$

где $\bar{y}'_j = (y_j, y'_j, \dots, y_j^{(p-1)})^m$,

p – порядок старшей производной, учитываемой при анализе поведения объекта и системы управления в целом.

Будем считать, что начальное значение вектора управляющих воздействий равно:

$$\bar{u}^0 = (u_1^0, u_2^0, \dots, u_n^0)^m$$

Соответствующий вектор отражает некоторое равновесное значение до момента изменения режима функционирования объекта (подача возмущающего воздействия). Оптимальное управление в рамках ЭСАУ (ЭСАР) при детерминированном поведении объекта разбивается на две соподчиненные оптимизационные задачи в статическом и динамическом режимах работы. В качестве критерия статической оптимизации выбирается функция, отражающая энергетическое состояние САУ. В качестве такого критерия могут выбираться потери эксергии, либо удельные потери эксергии (потери эксергии на единицу производимой продукции). При этом результат вычисления потерь эксергии зависит от значений управляющих и возмущающих воздействий, а также от состояния выходных переменных объекта. Кроме того, можно учитывать значения конструктивных и технологических параметров. Полученный в результате критерий необходимо также минимизировать за счет правильного выбора управляющих воздействий при наличии ограничений, задаваемых выражением (1). Таким образом, формализованная постановка задачи оптимального управления в статике имеет вид:

$$I_1 = \Phi_1(\bar{y}, \bar{u}, \bar{f}) \rightarrow \min_{\bar{u}} \left| \phi_i(\bar{y}, \bar{u}, \bar{f}) = 0, i = \overline{1, \ell} \right.$$

Результатом решения оптимизационной задачи будет новый вектор управляющих воздействий вида:

$$\bar{u}^* = (u_1^*, u_2^*, \dots, u_n^*)^m$$

Зная конечные значения управляющего воздействия, можем сформулировать вторую оптимизационную задачу, отражающую динамический режим работы ЭСАУ. В качестве критерия оптимальности выберем некоторый функционал, отражающий качественные показатели работы ЭСАУ. Полученный в результате критерий необходимо также минимизировать за счет правильного выбора управляющих воздействий в динамике при наличии ограничений, задаваемых выражением (2), а также учитывая, что: $\bar{u}(0) = \bar{u}^0$ и $\bar{u}(T) = \bar{u}^*$. Таким образом, формализованная постановка задачи оптимального управления в динамике имеет вид:

$$I_2 = \int_0^T \Phi_2(\bar{y}, \bar{u}, \bar{f}, t) dt \rightarrow \min_{\bar{u}} \left| \frac{d\bar{y}'_j}{dt} = \bar{g}_j(\bar{y}'_j, \bar{u}, \bar{f}), j = \overline{1, m} \right. \\ \left. \bar{u}(0) = \bar{u}^0, \bar{u}(T) = \bar{u}^* \right.$$

где T – время, в течение которого система управления должна перейти из одного состояния равновесия в новое состояние, обусловленное изменением режима функционирования объекта.

Результатом решения последней оптимизационной задачи будет вектор управляющих воздействий, изменяющийся во времени.

Полученные критерии оптимальности для статического и динамического режима работы системы рассматриваются отдельно, необходимо сформулировать единый критерий, учитывающий особенности управления объектом в динамике и статике.

Требуется синтезировать энергосберегающую систему автоматического регулирования (ЭСАР), обеспечивающую высокое качество регулирования в динамическом режиме и минимальные потери энергии в статическом режиме. Связь между Δf , Δu_i и Δy_j в общем виде имеет динамический характер, что не позволяет рассчитывать величину потерь эксергии в переходном режиме. Для оценивания потерь эксергии в динамическом режиме будем рассматривать не текущую величину отклонения технологических координат от заданных значений, а их потенциальные значения при условии, что переходные процессы в ЭСАУ как бы завершились, тогда связь между указанными величинами имеет вид:

$$\Delta y_j^{nom} = \sum_{i=1}^n k_{ij} \Delta u_i + k_{jf} \Delta f$$

Соответствующие изменения технологических координат, управляющих воздействий и возмущения приводят к изменению величины потерь эксергии в объекте управления на величину равную:

$$\Delta E = \sum_{i=1}^n \frac{\partial E}{\partial u_i} \Delta u_i + \sum_{j=1}^m \frac{\partial E}{\partial y_j} \Delta y_j^{nom} + \frac{\partial E}{\partial f} \Delta f$$

С учетом представленных выше формул величина потерь эксергии примет вид:

$$\Delta E = \sum_{i=1}^n \frac{\partial E}{\partial u_i} \Delta u_i + \sum_{j=1}^m \frac{\partial E}{\partial y_j} \left(\sum_{i=1}^n k_{ij} \Delta u_i + k_{jf} \Delta f \right) + \frac{\partial E}{\partial f} \Delta f$$

После преобразований получаем следующую формулу:

$$\Delta E = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial E}{\partial u_i} + \sum_{j=1}^m \frac{\partial E}{\partial y_j} k_{ij} \right) \Delta u_i + \left(\frac{\partial E}{\partial f} + \sum_{j=1}^m \frac{\partial E}{\partial y_j} k_{jf} \right) \Delta f$$

Далее, учитывая тот факт, что управление и возмущение изменяются от времени, получаем:

$$\Delta u_i = \frac{\partial u_i}{\partial t} \Delta t \text{ и } \Delta f = \frac{\partial f}{\partial t} \Delta t$$

Тогда:

$$\Delta E = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial E}{\partial u_i} + \sum_{j=1}^m \frac{\partial E}{\partial y_j} k_{ij} \right) \frac{\partial u_i}{\partial t} \Delta t + \left(\frac{\partial E}{\partial f} + \sum_{j=1}^m \frac{\partial E}{\partial y_j} k_{jf} \right) \frac{\partial f}{\partial t} \Delta t$$

После деления левой и правой части выражений на Δt и, переходя к пределу при условии, что $\Delta t \rightarrow 0$, окончательно получим:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial E}{\partial u_i} + \sum_{j=1}^m \frac{\partial E}{\partial y_j} k_{ij} \right) \frac{\partial u_i}{\partial t} + \left(\frac{\partial E}{\partial f} + \sum_{j=1}^m \frac{\partial E}{\partial y_j} k_{fj} \right) \frac{\partial f}{\partial t}$$

Для того, чтобы определить потери эксергии, возникающие в процессе управления (регулирования), умножим левую и правую части соответствующих равенств на dt и проинтегрируем на некотором заданном промежутке времени T . В результате получим:

$$\Delta E = \int_0^T \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial E}{\partial u_i} + \sum_{j=1}^m \frac{\partial E}{\partial y_j} k_{ij} \right) \frac{\partial u_i}{\partial t} + \left(\frac{\partial E}{\partial f} + \sum_{j=1}^m \frac{\partial E}{\partial y_j} k_{fj} \right) \frac{\partial f}{\partial t} \right] dt$$

или

$$\Delta E = \sum_{i=1}^n \int_0^T \left(\frac{\partial E}{\partial u_i} + \sum_{j=1}^m \frac{\partial E}{\partial y_j} k_{ij} \right) du_i + \int_0^T \left(\frac{\partial E}{\partial f} + \sum_{j=1}^m \frac{\partial E}{\partial y_j} k_{fj} \right) df$$

Полученную в результате величину потерь энергии (эксергии) необходимо минимизировать, чтобы достичь наилучшего эффекта экономии энергетических ресурсов. При этом коэффициенты передачи по каналам управления и возмущения

могут быть как постоянными, так и переменными, что отражает нелинейные свойства объекта управления.

Полученный в итоге интегральный критерий является универсальным, так как наряду с переходным режимом работы системы управления, когда управляющие воздействия и возмущение меняются, учитывается и статический режим работы. Последнее можно отразить следующим образом:

$$\Delta E = \int_0^{T_n} \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial E}{\partial u_i} + \frac{\partial E}{\partial y} k_i \right) \frac{\partial u_i}{\partial t} + \left(\frac{\partial E}{\partial f} + \frac{\partial E}{\partial y} k_f \right) \frac{\partial f}{\partial t} \right] dt + \int_{T_n}^T \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial E}{\partial u_i} + \frac{\partial E}{\partial y} k_i \right) \frac{\partial u_i}{\partial t} + \left(\frac{\partial E}{\partial f} + \frac{\partial E}{\partial y} k_f \right) \frac{\partial f}{\partial t} \right] dt$$

Список литературы

1. Патент РФ 2494433 на изобретение. МПК⁸ G05 В 13/00. Энергосберегающая система автоматического регулирования / А.В. Соболев, А.И. Ляшенко, Д.П. Вент, Ю.В. Соболева. Оpubл. 27.09.2013. Бюл. № 27.

УДК 544.015.4

Сулова Е.Н., Лебедев А.Е., Ловская Д.Д., Худеев И.И.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ В СУБКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Сулова Екатерина Николаевна, студентка 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: 1345-katya@mail.ru;

Лебедев Артем Евгеньевич, к.т.н, старший научный сотрудник Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий, Россия, Москва;

Ловская Дарья Дмитриевна, к.т.н, младший научный сотрудник МУНЦ трансфера фармацевтических и биотехнологий, Россия, Москва;

Худеев Илларион Игоревич, старший лаборант МУНЦ трансфера фармацевтических и биотехнологий, Россия, Москва;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

В статье рассмотрено использования уравнения состояния Пенга-Робинсона для расчета основных физико-химических свойств многокомпонентных систем. Получены теоретические данные плотностей одной из фаз и сопоставлены с экспериментальными данными. Проведены эксперименты по исследованию фазовой кинетике переходов двухкомпонентных систем при субкритических условиях.

Ключевые слова: уравнение состояния Пенга-Робинсона, сверхкритические технологии, субкритическое состояние, фазовые переходы.

STUDY OF THE KINETICS OF PHASE TRANSITIONS OF MULTICOMPONENT SYSTEMS IN SUB-CRITICAL CONDITION

Suslova E.N., Lebedev A.E., Lovskaya D.D., Khudeev I.I.

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

The article discusses the use of the Peng-Robinson state equations for the calculation of the main physicochemical properties of many-component systems. Theoretical data of density and experimental data are obtained. Experiments on the study of the phase kinetics of transitions of two-component systems under subcritical conditions were carried out.

Keywords: Peng-Robinson equation of state, supercritical technologies, subcritical state, phase transitions.

Для получения высокопористого материала, аэрогеля, без потери качества внутренней структуры необходимо использование сверхкритической сушки. В ходе сверхкритической сушки растворитель, находящийся в порах, растворяется в среде флюида и удаляется из материала без возникновения капиллярных сил внутри пор, что сохраняет материал от разрушения внутренней структуры [1,2]. Часто при получении аэрогелей на первых стадиях используется вода в роли растворителя. Вода плохо смешивается с используемым в ходе сверхкритической сушки флюидом (диоксидом углерода). Поэтому необходима замена растворителя на спирт.

Замена растворителя является достаточно долгим процессом, который занимает от 14 до 21 часа. Это связано с тем, что замену растворителя проводят пошагово, увеличивая концентрацию спирта от 0 до 90-100% с целью минимизации усадки материала [3]. При замене растворителя под давлением, время, затрачиваемое на данный этап, значительно сокращается, так как массоперенос при повышенном давлении происходит интенсивнее, чем при атмосферном.

Для исследования замены растворителя под давлением необходимо изучить кинетику фазовых превращений многокомпонентных смесей и

изменение основных физико-химических свойств смесей при субкритических условиях.

В данной работе исследуется кинетика фазовых переходов и свойства двухкомпонентной системы «изопропиловый спирт – диоксид углерода» при субкритических условиях. Для расчета основных физико-химических свойств многокомпонентных смесей используются уравнения состояния реальных систем. В данной работе при исследовании двухкомпонентных систем используется уравнение состояния Пенга-Робинсона (1):

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V \cdot (V + b) + b \cdot (V - b)} \quad (1)$$

$$a = 0.4572 \cdot \frac{(R \cdot T_{кр})^2}{P_{кр}} \cdot \left[1 + m \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{кр}}} \right) \right]^2,$$

$$b = 0.0778 \cdot \frac{R \cdot T_{кр}}{P_{кр}}, m = 0.3746 + 1.54226 \cdot \omega - 0.2699 \cdot \omega^2,$$

где P – давление, Па; V – молярный объем, м³/моль; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; $T_{кр}$ – критическая температура вещества, К; $P_{кр}$ – критическое давление вещества, Па; ω – ацентрический фактор; a , b – параметры уравнения.

При использовании уравнения состояния Пенга – Робинсона для многокомпонентных систем

необходимо использовать правила смешения [4] для расчета параметров уравнения:

$$a = \sum \sum y_i \cdot y_j \cdot a_{ij}; \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j};$$

$$b = \sum y_i \cdot b_i \quad (2)$$

где y_i – мольное содержание компонента в смеси, моль/моль; k_{ij} – коэффициент бинарного взаимодействия между компонентами смеси.

Таблица 1. Сравнение расчетных и экспериментальных плотностей двухкомпонентной системы «изопропиловый спирт – диоксид углерода» при различных условиях

№	Давление, МПа	Температура, К	Мольная доля диоксида углерода, моль/моль	Экспериментальная плотность, кг/м ³	Расчетная плотность, кг/м ³	Относительная ошибка, %
1	0,99	302,80	0,062	783,80	763,77	2,56
2	2,00	302,80	0,122	791,00	782,06	1,13
3	2,98	302,80	0,212	798,50	803,99	0,69
4	3,97	302,80	0,304	807,30	831,89	3,05
5	0,98	323,10	0,047	762,70	741,93	2,72
6	1,96	323,10	0,102	767,20	755,29	1,55
7	2,95	323,10	0,164	771,50	771,16	0,04
8	3,93	323,10	0,230	776,10	789,09	1,67
9	4,93	323,10	0,305	780,30	810,83	3,91
10	5,94	323,10	0,391	783,70	837,61	6,88
11	4,06	302,90	0	780,80	751,21	3,79
12	4,07	323,00	0	763,70	734,25	3,86
Средняя ошибка, %						2,65

Как видно из полученных данных, средняя относительная ошибка расчетных данных для двухкомпонентных систем составила менее 3%, минимальная относительная ошибка равна 0,04%, а максимальная - 6,88%, что подтверждает возможность использования уравнения состояния Пенга-Робинсона для расчета основных физико-химических свойств многокомпонентных систем, а именно молярного объема и плотности одной из фаз.

Экспериментальная часть

Исследование кинетики фазовых переходов проводилось на модернизированной экспериментальной установке высокого давления, схема которой представлена на рис.1.

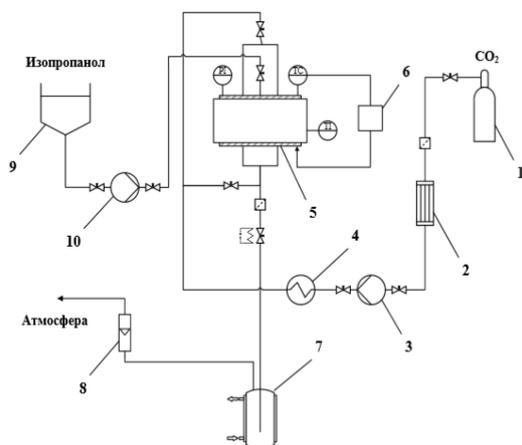


Рис.1. Схема экспериментальной установки для проведения совмещенного процесса замены растворителя и сверхкритической сушки: 1 – баллон с CO₂, 2 – конденсор, 3 – поршневой насос высокого давления, 4 – термостат, 5 – аппарат высокого давления, 6 – система терморегулирования, 7 – сепаратор с охлаждающей рубашкой снабженный пробоотборником, 8 – ротаметр, 9 – накопительная емкость, 10 – мембранный дозирующий насос, PI – манометр, ТС – датчик температуры, ТТ – датчик температуры

С помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона были рассчитаны теоретические плотности двухкомпонентной смеси «изопропиловый спирт – диоксид углерода» при различных условиях. Полученные расчетные и экспериментальные данные [5] двухкомпонентной смеси представлены в таблице 1.

Основная часть установки – аппарат высокого давления, который снабжен смотровыми стеклами. Это позволяет отслеживать изменение положения границы раздела фаз внутри него.

Далее представлен ход процесса исследования кинетики фазовых переходов двухкомпонентной системы «изопропиловый спирт – диоксид углерода». Аппарат высокого давления 5 герметизируется, затем задается необходимая температура с помощью термостата 4 и системы терморегулирования 6. Далее в аппарат подается необходимое количество изопропилового спирта с помощью мембранного насоса 10. После подачи необходимого количества спирта данный патрубок перекрывается и начинается подача диоксида углерода с помощью поршневого насоса 3 до необходимого давления. Подача диоксида углерода осуществляется в верхнюю часть аппарата. Далее система «изопропиловый спирт – диоксид углерода» выдерживается в течении получаса для установления равновесия. Установка дополнительно снабжена системой видеозаписи. Указанная система позволяет регистрировать изменение положения границы раздела фаз. Далее по полученным данным производился пересчет объема фазы по высоте положения границы фаз.

Полученные результаты, кривые кинетики фазовых переходов при различных параметрах представлены на рис.2.

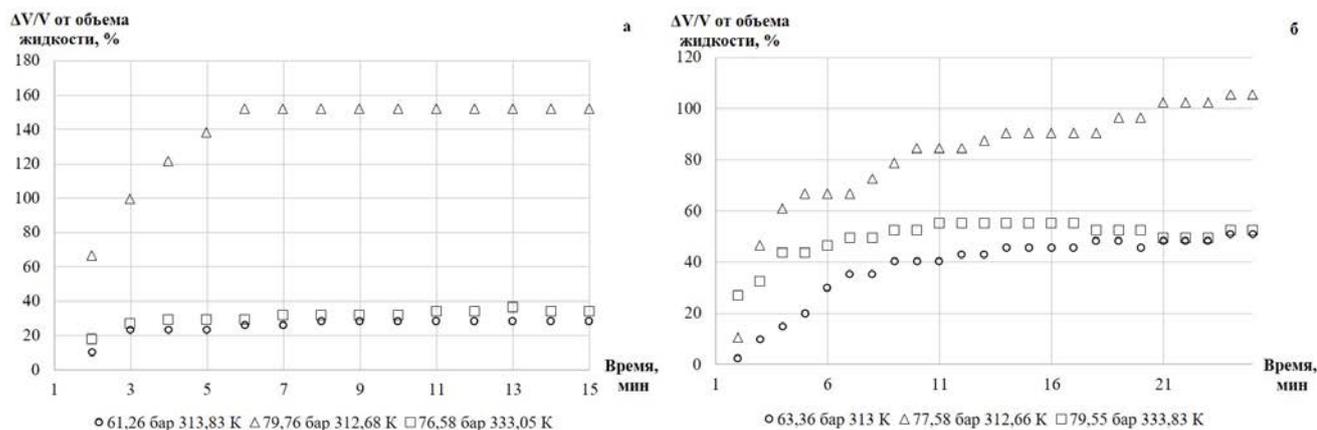


Рис.2. Кривые кинетики фазовых переходов в двухкомпонентной системе «изопропиловый спирт – диоксид углерода»: а – эксперимент №1, б – эксперимент №2.

Видно, что система достигает равновесия через 15-20 мин, в зависимости от способа подачи диоксида углерода в аппарат. В первом эксперименте давление резко подавалось до необходимого давления, во втором – постепенно в течении некоторого времени.

Эксперименты проводились таким образом, чтобы попасть в субкритическую область, при температуре 313 и 333 К и давлении 63 и 78 бар.

Исследовалось влияние изменения параметров системы на изменение объема жидкой фазы смеси «изопропиловый спирт – диоксид углерода». Полученные данные изменения объема жидкости при достижении равновесия сравнивались с теоретическими данными с использованием теоретических плотностей, рассчитанных ранее. Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Сравнение экспериментальных и теоретических данных изменения объема жидкой фазы при субкритических условиях

№ эксперимента	Экспериментальная температура, К	Экспериментальное давление, бар	$\Delta V/V_{\text{теор}}$, %	$\Delta V/V_{\text{эксп}}$, %	Относительная ошибка, %
1	313,83	61,26	31,93	30,40	5,05
2	313,00	63,36	45,22	49,77	9,15
1	312,68	79,76	443,63	154,30	187,52
2	312,66	77,58	410,16	104,66	291,89
1	333,05	76,58	28,44	34,21	16,87
2	333,83	79,55	50,53	52,38	3,53

Как видно из полученных данных, относительная ошибка для экспериментов при температуре 313 К и давлении 78 бар довольно высока. Это связано с тем, что экспериментальные условия близки к критическим параметрам исследуемой смеси при данной температуре. Таким образом, предложенный подход не подходит для изучения околкритических систем.

Проанализировав полученные данные, можно сделать вывод, что при исследовании кинетики фазовых переходов многокомпонентных смесей в субкритических условиях допускается использование теоретических расчетов, но для областей вблизи критических необходимо использовать более точные уравнения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00420.

Список литературы

1. Меньшутина Н.В., Катаевич А.М., Смирнова И. Получение аэрогелей на основе диоксида кремния методом сверхкритической сушки //

Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2013. Т.8, №3. С. 49-55.

2. Lebedev A. E., Katalevich A. M., Menshutina N. V. Modeling and scale-up of supercritical fluid processes. part i: Supercritical drying // Journal of Supercritical Fluids. 2015. Vol. 106. P. 122–132.

3. Мочалова М.С., Сидорок О.В., Прокофьев Е.В., Ловская Д.Д., Меньшутина Н.В. Получение биополимерных аэрогелей для использования в фармацевтике и медицине // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 32, №12. С. 27-29.

4. Фаловский В.И., Хорошев А.С., Шахов В.Г. Современный подход к моделированию фазовых превращений углеводородных систем с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2011. Т.13, №4. С. 120-125.

5. Nourozieh H., Kariznovi M., Abedi J. Experimental and modeling investigations of solubility and saturated liquid densities and viscosities for binary systems (methane+, ethane+, and carbon dioxide+ 2-propanol) // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2013. Vol. 65. P. 191-197.

УДК 504.064.2.001.18

Ходакова Ж.Г., Савицкая Т.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕНДЕНЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА ПРОМЫШЛЕННЫМИ ИСТОЧНИКАМИ ВЫБРОСОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

Ходакова Жанна Геннадьевна, студентка 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: khodakova-zhanna@yandex.ru;

Савицкая Татьяна Вадимовна, д.т.н., профессор кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии, e-mail: savitsk@muctr.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В настоящей работе разработана информационная система вычислительных экспериментов прогнозирования загрязнения атмосферного воздуха и исследована зависимость изменения концентрации загрязняющего вещества от класса устойчивости атмосферы. В результате работы определены наилучшие метеорологические условия для рассеяния концентраций загрязняющих веществ. Полученные значения будут использоваться для расширения функций информационной системы.

Ключевые слова: загрязнение атмосферного воздуха, загрязняющее вещество, класс устойчивости атмосферы, информационная система.

STUDYING THE TENDENCY OF ATMOSPHERIC AIR POLLUTION BY INDUSTRIAL EMISSIONS SOURCES USING SPECIALIZED SOFTWARE

Khodakova Z.G., Savitskaya T.V.

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

In this paper, we developed an information system for computational experiments for predicting air pollution and investigated the dependence of changes in the concentration of a pollutant on the atmospheric stability class. As a result, the work identified the worst meteorological conditions for dispersion of concentrations of pollutants. The values obtained will be used to expand the functions of the information system.

Keywords: air pollution, pollutant, atmospheric stability class, information system.

В настоящее время остро стоит задача улучшения качества экологической обстановки больших городов. Возникает необходимость создания принципиально новых многофункциональных программных комплексов, которые будут основаны на опыте отечественных и зарубежных авторов и адаптированы для решения определенных задач в условиях российской экологической обстановки. Это позволит эффективно решать задачи управления и контроля качества атмосферного воздуха и, в целом, улучшить экологические показатели среды обитания современных городов.

Анализ литературы позволил классифицировать модели прогнозирования загрязнения атмосферного воздуха на модели для долгосрочного прогнозирования (от 4 суток до 1 месяца) («факел», «ящик», конечно-разностные) и модели для оперативного прогнозирования (от нескольких часов до 3 суток). Это модели «клубка» для аварийных залповых выбросов и регрессионные или нейросетевые модели, основанные на обработке результатов измерений, полученных со станций контроля, или вычислительных экспериментах [1].

Модели для долгосрочного прогнозирования составляют основу «Методики расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий» (ОНД-86) [2], которую с 1 января 2018 года заменила новая методика, основывающаяся на ОНД-

86 с некоторыми дополнениями и получившая название «Методы расчётов рассеивания выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферном воздухе» [3].

Основными отличиями методик являются:

- добавление возможности учёта источников, температура которых более 3000 °С;
- добавление возможности учёта загрязняющих веществ при скорости более скорости звука;
- изменение расчёта рассеивания по коэффициенту стратификации атмосферы А;
- изменение расчёта по коэффициенту F, учитывающему гравитационное осаждение частиц;
- изменение расчёта, связанного с учётом рельефа местности;
- изменение подхода к расчёту границ максимально разовых концентраций на разных высотах;
- добавление нового термина «долгопериодные средние концентрации загрязняющих веществ» (имеется в виду период осреднения - сезон или год).

Последнее – наиболее важно для долгосрочных прогнозов экологической обстановки на территориях населенных мест.

Среди отечественных программных продуктов, реализованных на основе методики ОНД-86, наибольшее распространение получили:

- унифицированная программа расчёта загрязнения атмосферы «Эколог» и программа «Магистраль-город» фирмы «Интеграл» г. Санкт-Петербург (<https://integral.ru>);
- программный комплекс «Призма-регион» и программа «Авто-магистраль-город» НПП «ЛОГУС» г. Красногорск (<http://www.logus.ru>);
- программный комплекс «Гарант-Универсал» ООО «НПО фирма ГАРАНТ» г. Москва (<http://garant.hut.ru>);
- программный комплекс «ТОКСИ+^{Risk}», ЗАО «Научно-технический центр исследований проблем промышленной безопасности» г. Москва (<https://toxi.ru>).

Некоммерческие версии программных продуктов серии ТОХИ^{+Risk} безвозмездно предоставлены для применения в учебном процессе Российскому химико-технологическому университету им. Д.И. Менделеева.

На кафедре компьютерно-интегрированных систем в химической технологии более 20 лет занимаются разработкой программных модулей для решения задач прогнозирования загрязнения атмосферного воздуха и исследованием тенденций его загрязнения с использованием специализированных программных комплексов. Разработками кафедры, в которых реализована методика ОНД-86, являются программные модули: ОНД-86 и МПЗВ. В программном модуле АРФ реализованы новые методы. За эти годы накоплен большой опыт вычислительных экспериментов, но возникла необходимость систематизации и сравнения полученных результатов и выработки на их основе новых рекомендаций по анализу и управлению качеством атмосферного воздуха на территориях, прилегающих к промышленным предприятиям.

Для прогнозирования уровня загрязнения атмосферного воздуха в СУБД Oracle была создана база вычислительных экспериментов, состоящая из данных о результатах экспериментов, проводимых в четырех программах для прогнозирования уровня загрязнения: ОНД-86, МПЗВ, ТОХИ^{+Risk} и АРФ. База данных состоит из 10 таблиц, между которыми

установлены связи один ко многим. Это таблицы с информацией о загрязняющих веществах, источниках выбросов, установок и цехов, промышленных предприятиях, таблицы с информацией о вычислительных экспериментах, программных комплексах, показателях, графиках и координатах точек. В настоящее время проводится модификация БД, связанная с возможностью хранения дополнительной информации по показателям качества атмосферного воздуха, полученным с использованием новых методов. В последующем планируется существенное расширение функциональных возможностей БД, путем включения результатов вычислительных экспериментов, полученных в результате моделирования последствий аварий с выбросами опасных веществ при полном разрушении оборудования и частичной разгерметизации, полученных с использованием ПК ТОХИ^{+Risk} (учебной версии 5).

Для исследования зависимости концентрации загрязняющего вещества от класса устойчивости атмосферы было проведено моделирование последствий аварий с выбросами аммиака (характеристики источника загрязнения: масса аммиака в хранилище – 30 т, давление – 6 кгс/см², температура хранения – 0 °С, площадь отверстия разгерметизации S=0,2 м²) при варьировании метеоусловий (температура воздуха 19°С, время суток день/ночь, скорость ветра ≤ 2 м/с и ≥ 6 м/с, интенсивность солнечного излучения сильная (ясно)/сплошная облачность, уровень облачности (ночь) 0-3/8 баллов).

Различают три степени вертикальной устойчивости атмосферы: инверсию, изотермию, конвекцию.

Моделирование проводилось для сценариев полного разрушения оборудования и частичной разгерметизации при различных метеоусловиях. Значения токсодоз аммиака для зон порогового и смертельного поражения равны 0,9 и 9 кг*с/м³. соответственно. В таблице №1 приведены результаты моделирования для обоих сценариев.

Таблица 1. Результаты моделирования последствий аварий с выбросами аммиака при варьировании метеоусловий

Характеристики метеоусловий: скорость ветра (м/с), время суток, облачность, класс устойчивости атмосферы	Характеристика зоны порогового/смертельного поражения (м)					
	Сценарий «полное разрушение оборудования»			Сценарий «частичная разгерметизация»		
	Длины зоны по ветру	Макс. полуширина	Расстояние	Длины зоны по ветру	Макс. полуширина	Расстояние
≤ 2, день, ясно/сплошная облачность, конвекция	790/149	61/2	477/126	379/105	33/6	228/64
≤ 2, ночь, 0-3 б., инверсия	1907/366	83/4	1140/263	868/225	39/11	517/129
≤ 2, ночь, 8 б., изотермия	1185/216	71/2	704/176	552/147	34/9	326/75
≥ 6, день, ясно, конвекция	790/149	61/2	477/126	379/105	33/6	228/64
≥ 6, день/ночь, любая облачность, изотермия	1185/216	71/2	704/176	552/147	34/9	326/75

Получены следующие результаты для сценариев полного разрушения и частичной разгерметизации:

- самыми худшими метеоусловиями для обоих сценариев являются: ночное время суток, скорость ветра ≤ 2 м/с, уровень облачности 0-3 балла - класс устойчивости инверсия;
- наименьшие значения размера зон поражений были получены при классе устойчивости атмосферы конвекция;
- расчетные значения для класса устойчивости атмосферы изотермия совпадают при любой скорости ветра, времени суток день/ночь и при любом уровне облачности.

Из этого можно сделать вывод, что при ясной погоде рассеивание концентраций загрязняющих веществ происходит эффективнее, чем в ночное время суток. А при низкой скорости ветра в дневное

время суток интенсивность солнечного излучения не влияет на рассеивание концентрации загрязняющего вещества.

Таким образом, выявлены 3 различающихся типовых условия рассеяния примеси. Если аналогичные тенденции будут наблюдаться для других источников, то на основе полученных исследований можно сократить количество вычислительных экспериментов.

Для исследования изменения концентраций загрязняющего вещества на различных расстояниях от источника выброса использовались виртуальные датчики. На рисунке 1 представлены виртуальные датчики для сценария полного разрушения. Задано 9 датчиков, первые шесть расположены с интервалом в 100 метров, остальные с интервалов 200 метров.

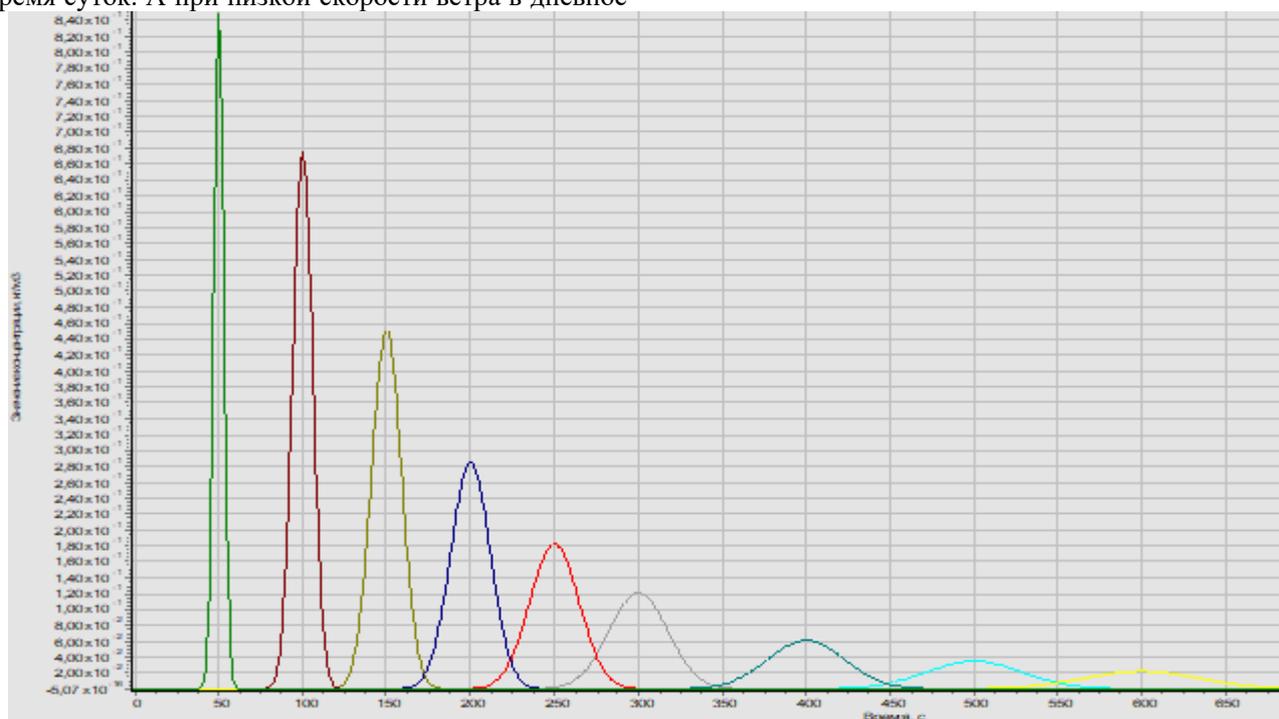


Рис. 1. Датчики для сценария «полное разрушение», ночь, класс устойчивости – инверсия, (уровень облачности 0-3), скорость ветра ≤ 2 м/с

Соответствующие виртуальные датчики информационной системы вычислительных экспериментов использовались для сценария частичной разгерметизации. Как можно заметить, самые высокие показатели концентраций наблюдается на расстоянии около 100 метров и до 600 метров, и далее значительно уменьшаются. Отсюда можно сделать вывод, что необходимым минимальным расстоянием для расположения датчиков от загрязняющего источника на территории предприятия является 100 метров с обязательным дублированием датчиков на интервале от 100 до 600 метров. Полученные результаты вычислительных экспериментов с использованием виртуальных датчиков, будут включены в модифицированную структуру базы данных вычислительных экспериментов для учета рассеяния концентраций загрязняющих веществ от источников выбросов предприятий.

Выявленные зависимости позволяют исключить дублирующую информацию при заполнении

информационной системы вычислительных экспериментов.

Список литературы

1. Егоров А.Ф., Савицкая Т.В. Управление безопасностью химических производств на основе новых информационных технологий. М.: Химия, КолосС, 2004. 416 с.

2. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200000112> (дата обращения: 07.06.2019).

3. Методы расчетов рассеивания выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферном воздухе [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/456074826> (дата обращения: 07.06.2019).

УДК 519.7.536.2

Ходеева М.И., Василенко В.А., Кольцова Э.М.

РАЗРАБОТКА КЛИЕНТ-СЕРВЕРНОГО ПРИЛОЖЕНИЯ ПО ЭКСПЕРТНОМУ ВЫБОРУ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Ходеева Мария Игоревна, студентка 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;

Василенко Василий Анатольевич, ведущий программист кафедры информационных компьютерных технологий, e-mail: vavasilenko@muctr.ru;

Кольцова Элеонора Моисеевна, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой информационных компьютерных технологий;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Разработано клиент-серверное приложение в области процессов кристаллизации. Клиент-серверное приложение включает в себя клиентское приложение и СУБД MS SQL Server Express. База данных включает в себя 9 таблиц, в которых содержатся данные по химическим веществам, по физико-химическим свойствам этих веществ, по кристаллизационному оборудованию и по параметрам этого оборудования. В приложении используется экспертная система по подбору аппарата. Приложение позволяет произвести инженерный расчет по трем типам аппаратов и предлагает пользователю наиболее подходящий из них.

Ключевые слова: кристаллизация, экспертная система, инженерный расчет кристаллизатора, база данных, клиент-серверное приложение.

DEVELOPMENT OF CLIENT-SERVER APPLICATION FOR THE CHOICE OF CRYSTALLIZATION EQUIPMENT

Khodeeva M.I., Vasilenko V.A., Koltsova E.M.

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

A client-server application in the field of crystallization processes has been developed. The client-server application includes the client application and the MS SQL Server Express DBMS. The database includes 9 tables containing data on chemical substances, physical and chemical properties of these substances, crystallization equipment and parameters of this equipment. The application uses an expert system for the selection of the device. The application allows you to make an engineering calculation for three types of devices and offers the user the most suitable one.

Keywords: crystallization, expert system, crystallizer engineering calculation, database, client-server application.

Процессы кристаллизации находят свое применение во многих сферах жизнедеятельности человека. Кристаллизация широко применяется для производства различных необходимых нам продуктов - начиная от пищи и лекарств и заканчивая топливом. При правильной организации процессов кристаллизации можно получать концентрированный или достаточно чистый продукт, а также очищать растворы, удаляя из них твердые примеси [1]. В связи с этим для проведения процесса кристаллизации крайне важно подобрать конструкцию аппарата, которая обеспечивает максимальную эффективность процесса и качество получаемых продуктов [2].

Для систематизации и автоматизации расчетов, связанных с процессами кристаллизации на факультете информационных технологий и управления на протяжении нескольких лет разрабатывалась интеллектуальная система в области процессов кристаллизации «IS Crystalogue».

На данный момент эта система устарела, так как была реализована только для локального варианта работы. Поэтому появилась необходимость в разработке клиент-серверного приложения для экспертной системы.

База данных разработана на сервере баз данных MS SQL Server Express. Клиентское приложение разработано на объектно-ориентированном языке программирования C# в среде разработки Visual Studio.

В системе запрограммировано три основных функциональных блока: блок экспертного выбора конструкции аппарата, блок выбора оборудования, блок инженерного расчета (рис.1). Все эти блоки обмениваются информацией через банк параметров. Дополнительная информация, такая как физико-химические свойства веществ, запрашивается из базы данных, при необходимости вводится пользователем вручную.



Рис. 1. Структура клиент-серверного приложения

Способ представления знаний на основе производственных правил является классическим средством создания экспертных систем. В искусственном интеллекте экспертная система способна принимать решения вместо человека [3]. Экспертные системы предназначены для решения сложных задач путем рассуждений с помощью совокупности знаний, представленных в форме правил.

Блок экспертного выбора предназначен для принятия решений о применимости различных типов аппаратов (оборудования). Знания об этих аппаратах представлены в виде производственных правил. Каждое правило имеет свой весовой коэффициент. Исходя из ответов пользователя, программа суммирует все весовые коэффициенты и предлагает наиболее подходящую конструкцию аппарата.

Пользователь имеет возможность самостоятельно изменять или добавлять новые вещества, добавлять данные по физико-химическим свойствам веществ, вносить информацию по оборудованию и фирмам-производителям.

Приложение производит инженерный расчет для трех типов аппаратов: емкостной кристаллизатор, кристаллизатор с псевдооживленным слоем и вакуумный кристаллизатор. Для данных типов

аппаратов рассчитываются технологические параметры.

Для аппарата емкостного типа программа рассчитывает и выводит следующие данные:

- объем аппарата;
- диаметр аппарата;
- время кристаллизации;
- расход хладагента;
- высота цилиндрической части;
- высот; конической части;
- общая высота аппарата;
- площадь сечения (поверхности) теплопередачи

(рис.2);

Для вакуумного кристаллизатора программа рассчитывает и выводит следующие данные:

- диаметр центральной трубы,
- диаметр корпуса и сепаратора;
- высота сепаратора и высота трубы;

Для кристаллизатора с псевдооживленным слоем программа рассчитывает и выводит следующие данные:

- высота рабочей зоны аппарата,
- диаметр аппарата,
- масса кристаллов в слое;
- коэффициент скорости роста среднего размера кристаллов.

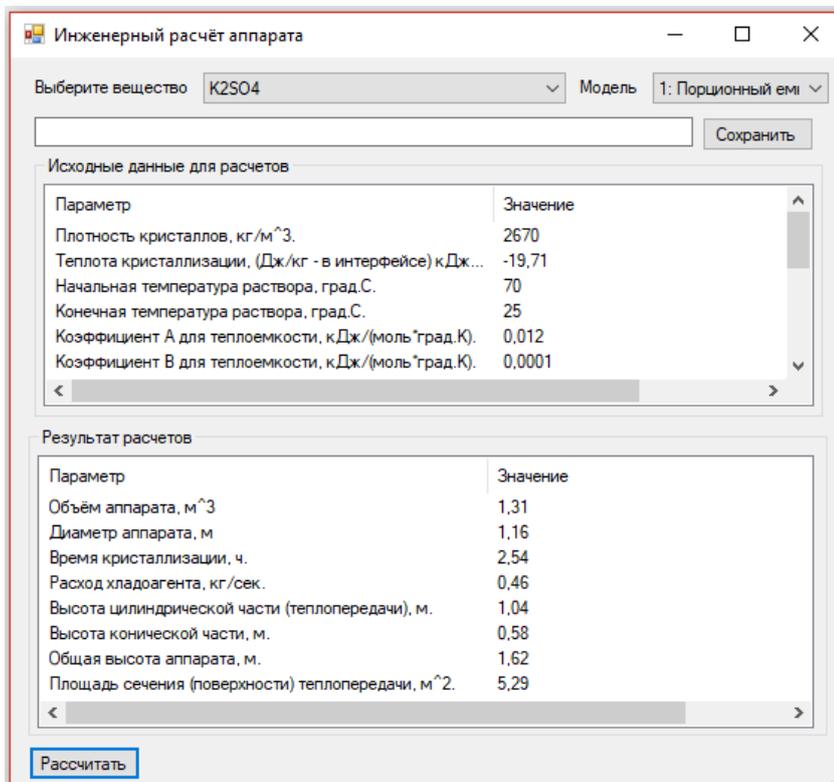


Рис. 2. Окно с результатами инженерного расчета для емкостного типа кристаллизатора

После проведения инженерного расчета программа предлагает наиболее подходящий аппарат для осуществления процесса кристаллизации для заданного вещества (рис.3).

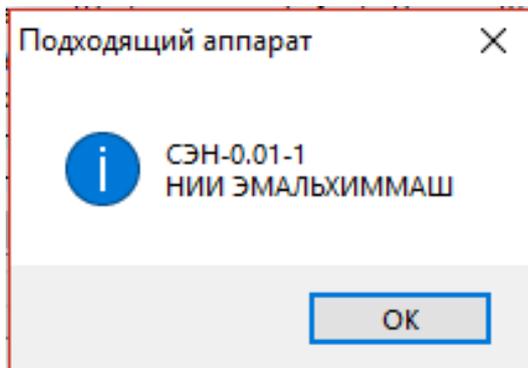


Рис. 3. Результат подбора наиболее подходящего аппарата для кристаллизации сульфата калия

Вакуумные кристаллизаторы и аппараты с псевдооживленным слоем в настоящее время, как правило, изготавливаются только на заказ, поэтому по окончании их инженерного расчета на выбор предлагаются несколько фирм-производителей с указанием названия, адреса, номера телефона фирмы

и ссылки на официальный сайт данного производителя.

В дальнейшем планируется добавление в систему блока расчетов кристаллизаторов по математическим моделям, дополнение базы данных физико-химическими свойствами других соединений, внесением новых типов аппаратов различных производителей и т.д. База данных может быть дополнена эскизной и конструкторской документацией.

Список литературы

1. Jha S. K., Karthika S., Radhakrishnan T. K., Modelling and control of crystallization process. // Resource-Efficient Technologies. 2017. № 3(1). P.94–100.
2. Анализ, хранение и обработка информации в химической технологии / Меньшутина Н.В. и др. – Калуга: Издательство научной литературы Н.Ф. Бочкарёвой, 2003. С. 245-278.
3. Джарратано Дж., Райли Г. Экспертные системы: принципы разработки и программирование: Пер. с англ. М.: Издательский дом «Вильямс», 2006. С.1152.

УДК 658.518.3

Чернухин А.В., Сверчков А.М., Савицкая Т.В.

ПРОГРАММНОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ СОСТАВЛЕНИЯ РАСПИСАНИЯ ВЫПУСКА МНОГОАССОРТИМЕНТНОЙ ПРОДУКЦИИ ГИБКОГО ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Чернухин Артём Валерьевич, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: chernuhin@muctr.ru;

Сверчков Андрей Михайлович, ассистент кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии, e-mail: andrey_sverchkov@mail.ru;

Савицкая Татьяна Вадимовна, д.т.н., профессор кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии, e-mail: savitsk@muctr.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Представлено программное приложение, разработанное для задачи составления расписания выпуска многоассортиментной продукции гибкого химико-технологического производства. Описан алгоритм его работы и функциональные возможности. Приведен расчет минимального времени выпуска ассортимента для схемы, реализуемой на предприятии «Хим-Фарм».

Ключевые слова: программное приложение, химико-технологическая система, гибкая химико-технологическая система, расписание выпуска многоассортиментной продукции.

SOFTWARE APPLICATION FOR THE SOLUTION OF THE PROBLEM OF CREATING A SCHEDULE OF THE ISSUE OF MULTI-ASSORTED PRODUCTS OF FLEXIBLE CHEMICAL-TECHNOLOGICAL MANUFACTURE

Chernukhin A.V., Sverchkov A.M., Savitskaya T.V.

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

A software application developed for the task of scheduling the production of multi-product flexible chemical-technological production is presented. The algorithm of its work and functionality is described. The calculation of the minimum time of production of the range for the scheme, implemented at the enterprise "Chem-Farm".

Keywords: software application, chemical-technological system, flexible chemical-technological system, schedule of production of multi-assortment products.

В последние годы во всем мире не сбавляет темпов роста спрос на продукцию малотоннажной химии, характеризующуюся: малыми объемами выпуска, широким ассортиментом продукции, быстрым вводом в производство новейших продуктов и значительной мобильностью промышленных мощностей [1-2]. Именно на таких предприятиях наиболее часто возникает необходимость в составлении комплексного расписания на основании принятого способа организации выпуска продукции.

На практике применяются три способа организации выпуска ассортимента: последовательный, "циклический" и группами [3]. Последовательная организация — это выпуск продуктов в полном объеме друг за другом. "Циклическая" организация предусматривает выпуск всего ассортимента продукции по одной партии каждого продукта в произвольном порядке в рамках замкнутого, регулярно повторяющегося цикла. Выпуск ассортимента группами предусматривает распределение по партиям тех продуктов, при производстве которых не используется одинаковое оборудование.

Если возникнет необходимость найти наилучшую последовательность для производства,

выпускающего шесть продуктов на четырнадцать аппаратах, то придется иметь дело с 720-ю последовательностями. Произвести такой расчет вручную не представляется возможным, поэтому было принято решение разработать программное приложение, реализующее метод "циклического" выпуска продукции для ситуации, когда происходит взаимодействие аппаратов в маршруте обработки продуктов без согласующих ёмкостей. В данном случае рассматриваются все возможные варианты выпуска продукции с учетом того, что структура химико-технологической схемы остаётся неизменной.

Для реализации был разработан алгоритм расчёта, блок-схема которого представлена на рис.1, где τ_{ij} — время производства каждого продукта (i) на конкретном аппарате (j), $\theta_{i(i+1)j}$ — времена переналадок аппаратов с производства одного продукта на другой, τ_{ij}^H — время начала производства продукта, τ_{ij}^K — время окончания производства продукта, a_{ij} — время производства с учетом переналадок.

В качестве критериев оптимальности в данном алгоритме служат общее время наработки одного цикла и времена простоев аппаратов, которые необходимо минимизировать.

Указанный алгоритм был реализован в виде программного приложения, разработанного в среде программирования RAD Studio 10.2. На рис. 2

представлен интерфейс разработанного приложения с результатами расчета.

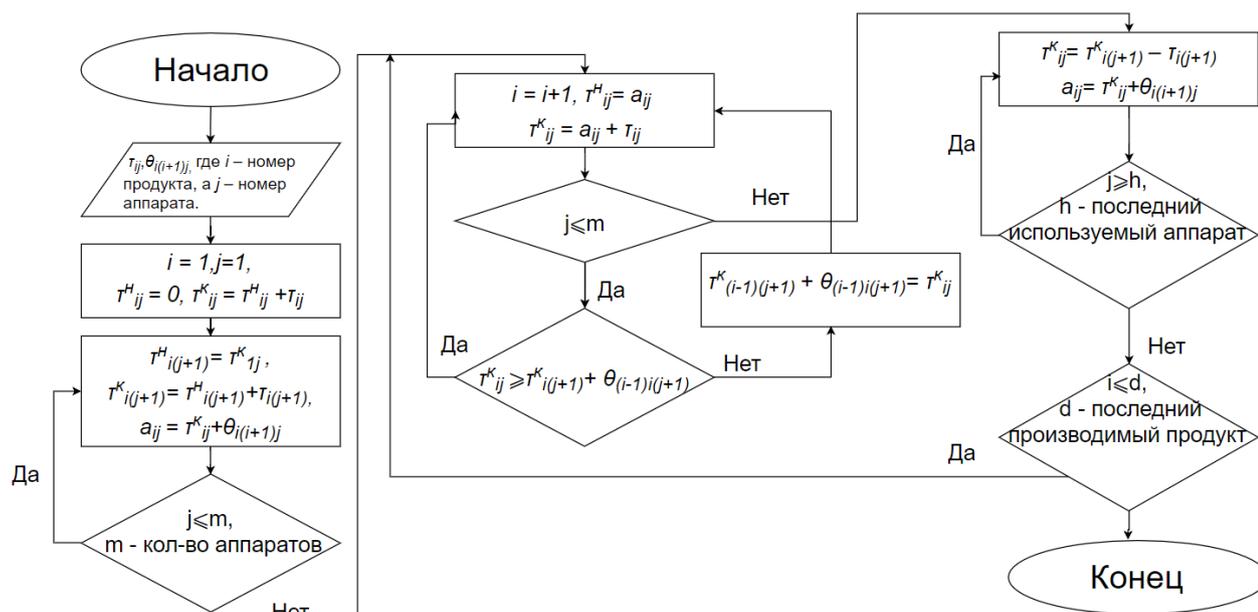


Рис. 1. Блок-схема алгоритма расчета

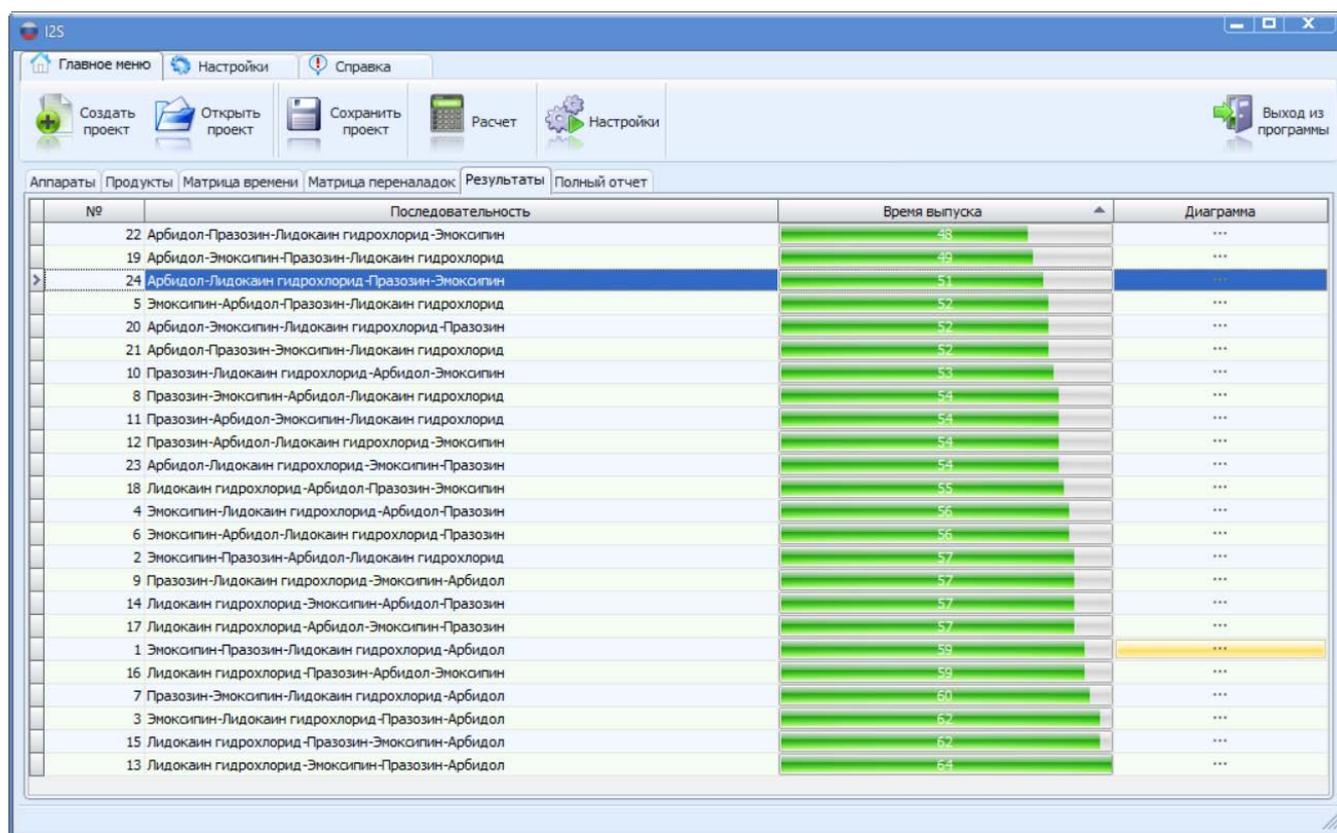


Рис. 2. Интерфейс разработанного приложения с открытой вкладкой «Результаты»

На вкладках "Аппараты" и "Продукты" заполняются названия всех аппаратов, задействованных при производстве, и продуктов, выпускаемых на данном производстве. Далее заполняем вкладки "Матрица времени" и "Матрица переналадок". После ввода исходных данных переходим на вкладку "Результаты", где формируются последовательности выпуска

продуктов (рис. 2). После нажатия на кнопку "Расчет" программа производит вычисление времени выпуска каждой последовательности продуктов, после чего можно выполнить сортировку по времени выпуска и определить наименьшее время, необходимое для выпуска ассортимента продукции. Как мы видим, при данных условиях лучшей является последовательность №22, при которой

время выпуска ассортимента составило 48 часов. На вкладке "Полный отчет" (рис. 4) можно посмотреть всю информацию о рассчитанной последовательности – время производства на каждой стадии с учетом переналадок и время простоев оборудования. Отчет из текстового поля можно скопировать и сохранить в любом необходимом

формате. Вернувшись на вкладку "Результаты" и нажав на одну из кнопок в столбце "Диаграмма", можно посмотреть диаграмму Гантта, отображающую выпуск данной последовательности (рис. 3). Черным цветом на диаграмме обозначены переналадки.

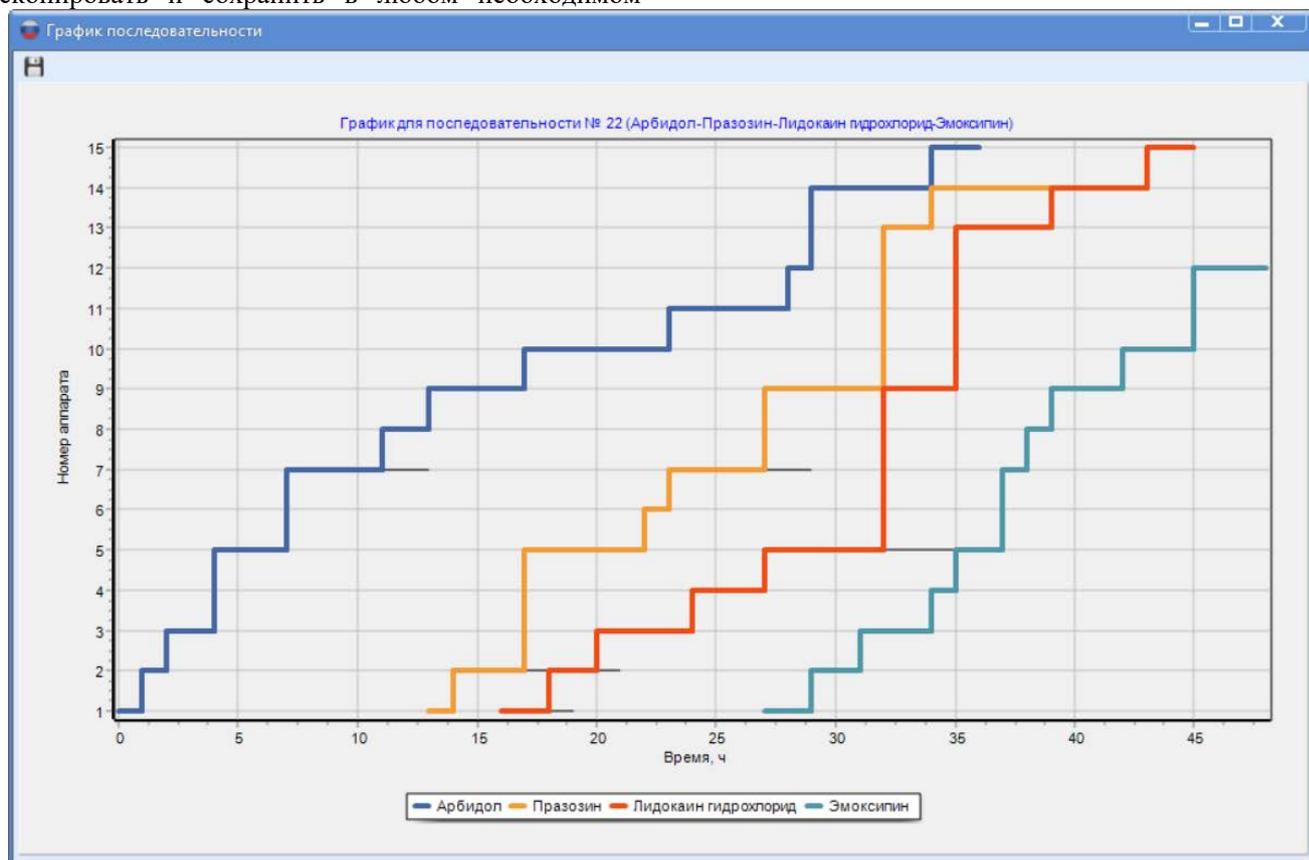


Рис. 3. Диаграмма Гантта для последовательности № 22 (Арбидол-Празозин-Лидокаин гидрохлорид-Эмоксилин)

В качестве примера работы программного приложения приведен расчет минимального времени выпуска ассортимента продукции для схемы, реализуемой на предприятии «Хим-Фарм». По данной схеме производится четыре продукта на пятнадцати аппаратах.

На основе результирующих значений, получена последовательность № 22 с наименьшим временем выпуска, равным 48-и часам. Так же для определения точности расчетов было проведено сравнение полученных результатов с ручным расчетом и сделан вывод о полном совпадении результатов в обоих случаях. Такое время выпуска последовательности № 22 получено из-за того, что простои между выпуском эмоксилина, празозина, лидокаина гидрохлорида получились минимальными.

Программное приложение апробировано на примерах организации циклического выпуска пяти продуктов на семи аппаратах. Для расчета приложению потребовалось несколько секунд, тогда как ручной расчет всех вариантов выпуска ассортимента для этого случая может занять несколько часов.

Проанализировав все возможности программного приложения, можно сделать вывод, что оно представляет большой интерес для

разработчиков гибких ХТС, так как в него заложены функции расчета времени производства ассортимента продукции и на основе полученных данных можно произвести анализ экономической целесообразности разрабатываемой системы и в дальнейшем ее скорректировать. Также данное программное приложение может использоваться на лабораторных занятиях для учебно-исследовательских задач, связанных с синтезом гибких ХТС.

Список литературы

1. Российско-американская научная школа-конференция «Моделирование и оптимизация химикотехнологических процессов и систем РАШХИ-2016»: сборник тезисов докладов (23-26 мая 2016 г.); М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. 276 с.
2. Савицкая Т.В., Бельков В.П. Синтез гибких химико-технологических систем: текст лекций. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005. 120с.
3. Математическое моделирование и методы синтеза гибких химических производств: автоматизированный лаб. комплекс // Егоров А.Ф., Савицкая Т.В., Бельков В.П., Горанский А.В. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. 202с.

УДК 519.876.5

Шамаев А.С., Лебедев И.В., Тыртышников А.Ю., Меньшутина Н.В.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЭРОГЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЛЕТОЧНО-АВТОМАТНОГО ПОДХОДА

Шамаев Антон Сергеевич, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: shamaew@bk.ru

Лебедев Игорь Витальевич, к.т.н., ведущий инженер Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Тыртышников Андрей Юрьевич, аспирант 2 курса РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Меньшутина Наталья Васильевна, д.т.н., профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов, руководитель Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В данной статье описываются модели на основе клеточных автоматов для генерации пористых структур аэрогелей и расчета их свойств с использованием сгенерированных структур. Был создан программный комплекс, который позволяет генерировать виртуальные структуры аэрогелей с помощью клеточно-автоматных моделей ограниченной диффузией агрегации (diffusion-limited aggregation, DLA) и ограниченной реакцией агрегации (reaction-limited aggregation, RLA), а также определять фрактальную размерность полученных структур и рассчитывать их механические свойства.

Ключевые слова: аэрогель, RLA, DLA, нанопористая структура, моделирование структуры, фрактальная размерность.

MODELING THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF AEROGELS

Shamaev A.S., Lebedev I.V., Tyrtysnikov A. Yu., Menshutina N.V.

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

This article describes models based on cellular automata approach to generate porous structures of aerogels and predict its properties using generated structures. A software package was created which allows generating virtual structures of aerogels using cellular automaton models of diffusion-limited aggregation (DLA) reaction-limited aggregation (RLA) calculating the fractal dimension of the structures obtained and calculating its mechanical properties.

Keywords: aerogel, RLA, DLA, porous structure, structure modeling, fractal dimension.

Аэрогели являются новым поколением высокопористых наноструктурированных материалов. Этот материал получил широкое распространение во многих областях науки, а его область применения расширяется с каждым годом. Производство и изучение аэрогелей все еще остается сложной и дорогостоящей процедурой. Использование компьютерных и математических моделей позволяет уменьшить затраты материальных и временных ресурсов при производстве и изучении аэрогелей.

Аэрогели являются пористыми материалами, чья пористость может достигать до 99%, с чем связано множество его свойств, таких как низкая теплопроводность и высокая удельная поверхность. Аэрогель имеет самоподобную разветвленную структуру, состоящую из множества шарообразных глобул нанометрового размера.

Методы, позволяющие описывать образование структур аэрогелей, моделируют агрегацию глобул или других частиц, и относятся к методам моделирования на мезоуровне. Модели, основанные на методах, которые могут генерировать виртуальные структуры аэрогелей, адекватные экспериментальным, позволят сократить время и

затраты на проведение экспериментов. Такие модели относятся к классу моделей агрегации частиц.

Модели агрегации частиц могут быть реализованы с помощью клеточно-автоматного подхода. Клеточными автоматами являются дискретные динамические системы, чье поведение можно полностью определить в терминах локальных зависимостей. В значительной степени то же самое можно утверждать для большого класса непрерывных динамических систем, определенных уравнениями в частных производных. Пространство клеточного автомата представлено равномерной сеткой, каждая клетка которого содержит в себе информацию о своем состоянии, и на каждом дискретном шаге определяет свое новое состояние в зависимости от положения, состояния соседних клеток и законов пространства в котором она находится [1].

При описании физических процессов и явлений совокупностью дифференциальных уравнений происходит представление непрерывных процессов моделями, обладающими дискретным характером. Чаще всего такими моделями описывают процессы в электродинамике и газодинамике. Таким же характером обладают клеточные автоматы, поэтому

их целесообразно использовать для описания подобных процессов.

Пористую структуру аэрогеля представляют в виде сильно искривленных каналов нерегулярной формы из глобул с переменной площадью поперечного сечения и с большими межструктурными пустотами – порами. Его структуру рассматривают на 3 уровнях - макро- мезо- и наноуровне. Моделирование на мезоуровне позволяет определить большую часть свойств, так как оно позволяет учитывать поры, которые существенно влияют на свойства аэрогеля. Это являлось причиной выбора клеточных автоматов для моделирования структур аэрогелей.

Для моделирования на мезоуровне обычно используют клеточные модели агрегации, ограниченной диффузией (Diffusion-Limited

Aggregation, DLA) и агрегации, ограниченной реакцией (Reaction-Limited Aggregation, RLA).

Модели DLA и RLA основываются на процессе кластеризации, где изначально выбирается одна или несколько неподвижных частиц (глобул), которые называют – центрами кластеризации, они задают основу структуры. Когда количество центров больше одного, это становится методом с множественными центрами кластеризации. Частицы дискретно двигаются по полю, имитируя процесс броуновского движения и агрегируют с центром кластеризации при столкновении. В модели DLA агрегация происходит при любом столкновении, в модели RLA – с заданной вероятностью, что позволяет учитывать взаимодействие глобул.

Пример моделирования пористой структуры с помощью клеточно-автоматной модели DLA представлен на рис.1.



Рис.1. Пример моделирования структуры на основе клеточного автомата

Был разработан программный комплекс, который в дальнейшем использовался при проведении вычислительных экспериментов по моделированию структур аэрогелей и прогнозированию их свойств. Он включает в себя модели по генерации пористой структуры аэрогеля с помощью методов, основанных на клеточных автоматах, а также рассчитывает свойства полученной структуры.

В вычислительном эксперименте по моделированию пористой структуры были использованы модели DLA, RLA, которые представлены на рисунке 2, где можно увидеть их структурное различие.

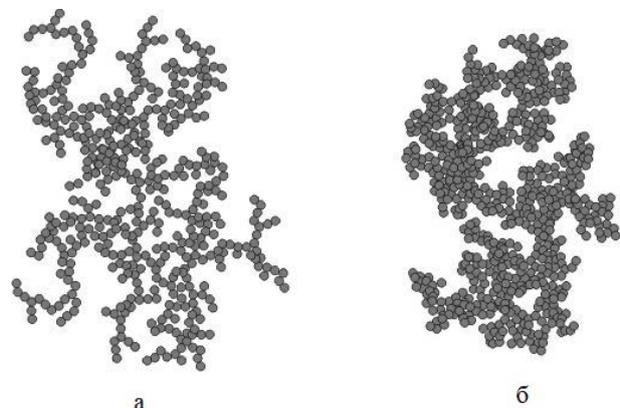


Рис.2. Виртуальные структуры, полученные методами RLA (а) DLA (б).

Следующим шагом стало определение свойств по сгенерированным пористым структурам. Определяемым механическим свойством стал модуль упругости (Юнга).

Так как аэрогель имеет самоподобную структуру, для ее описания целесообразно использовать такой параметр, как фрактальная размерность. Во фрактальной геометрии фрактальная размерность – это параметр, описывающий разветвленность структур. Кроме того, этим параметром описывают характеристику структуры – ее самоподобие. Из работы Бенуа Мандельброта [3] следует, что все структуры в природе имеют характер самоподобия, и при этом многие ученые, изучающие аэрогели, говорят о его самоподобии.

Фрактальная размерность D рассчитывается по формуле:

$$D = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\log N(r)}{-\log r}, \quad (1)$$

где D – фрактальная размерность структуры, N – количество окружностей, которыми можно описать структуру, r – радиус данных окружностей.

В разработанном программном комплексе фрактальная размерность рассчитывается с помощью модифицированной формулы (1). Вместо окружностей используются квадраты, что более целесообразно и практично для структуры, полученной с помощью клеточных автоматов. Расчет производится итеративно, с каждым шагом линейные размеры квадрата увеличиваются на определенную величину, пока вся структура не будет описана одним квадратом. В дальнейшем по полученному массиву данных проводится регрессионный анализ. Для определения фрактальной размерности используется метод наименьших квадратов. Пример работы визуального модуля программы представлен на рис.3.

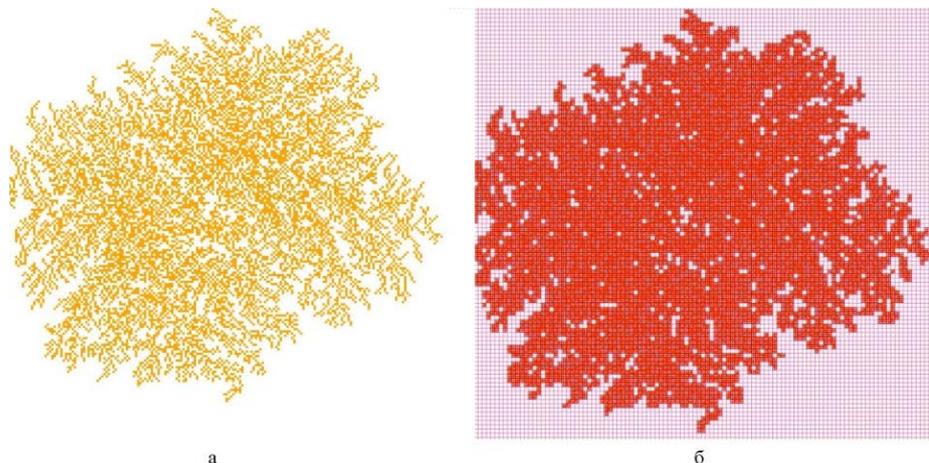


Рис.3. Структура, полученная с помощью метода DLA (а) и визуализация нахождения его фрактальной размерности (б)

Зависимость модуля Юнга от фрактальной размерности описывается в работе Войгнера [2]. С помощью уравнения (2) находится экспоненциальный коэффициент – α

$$\alpha = \frac{5 - D_f}{3 - D_f}, \quad (2)$$

Где D_f – это фрактальная размерность. В дальнейшем найденный экспоненциальный коэффициент используется в уравнении (3), для нахождения модуля Юнга пористой структуры.

$$E_{por} = E_{str} * \alpha * \rho^\alpha, \quad (3)$$

Где E_{por} – модуль Юнга структуры с определенной пористостью, E_{str} – модуль Юнга

целостного вещества из которого состоит пористая структура, а ρ – пористость.

Разработанный программный комплекс содержит описанные модели и алгоритмы генерации пористых структур аэрогелей, расчета их фрактальной размерности и модуля Юнга. Данный комплекс позволяет моделировать структуру и свойства аэрогеля, что может сократить затраты времени и ресурсов на экспериментальное получение и изучение материала.

С использованием данного программного комплекса было произведено сравнение экспериментальных значений модуля Юнга аэрогелей на основе диоксида кремния и значений модуля Юнга виртуальных структур (таблица 1).

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и расчетных значений модуля Юнга.

Пористость, ρ %	Модуль Юнга (эксп.), МПа	Модуль Юнга (расч.), E_{por} МПа	Отклонение, δ %
53	$10,1 \cdot 10^3$	$11,1 \cdot 10^3$	9,9
63	$5,7 \cdot 10^3$	$5,219 \cdot 10^3$	9,2
68	$1,5 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$	6,25
72	890,7	879,1	1,3
76	545,6	499,0	3,9
79	286,0	308,5	7,2
83	79,8	91,7	13

Из таблицы 1 можно сделать вывод о том, что среднее относительное отклонение значений, полученных с помощью модели расчета модуля Юнга по виртуальной структуре от экспериментальных значений не превышают 10%. Таким образом, разработанные модели позволяют прогнозировать значение модуля Юнга аэрогелей, что дает возможность замены натурального эксперимента вычислительным. Это позволит сократить время и ресурсы на производство аэрогелей с заданными прочностными свойствами.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения №16.10775.2018/11.12 от 2 марта 2018 г.

Список литературы

1. Тоффоли Т. Машины клеточных автоматов / Тоффоли Т., Марголус Н. М.: Мир, 1991 - 280 с.
2. Woignier T., Reynes J., Hafidi Alaoui A., Beurroies I., Phalippou J. Different kinds of structure in aerogels: relationships with the mechanical properties // Journal of Non-Crystalline Solids - 1998 – V. 241 - P. 45-52.
3. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы / Бенуа Мальденброт., М.: Институт компьютерных исследований, 2002 - 656 с.

УДК 004.942:579.695

Шаханова А.В., Досаев А.А., Скичко А.С.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА БИОРАЗЛОЖЕНИЯ ДРОТАВЕРИНА ГИДРОХЛОРИДА КЛЕТКАМИ РОДОККОКОВ

Шаханова Анастасия Вячеславовна, студент 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;

Досаев Александр Алексеевич, аспирант 2 года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов;

Скичко Алексей Сергеевич, к.т.н., доцент, доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов, e-mail: olf_1@list.ru;

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

*Работа посвящена исследованию механизма процесса биоразложения дротаверина гидрохлорида клетками *Rhodococcus rhodochrous* методами математического моделирования. Проведён анализ процессов, сопутствующих метаболическому разложению дротаверина гидрохлорида, – разложение средой для культивирования и разложение нежизнеспособными клетками за счёт остаточной активности клеточной стенки и мембраны. Выявлено ингибирование биоразложения дротаверина гидрохлорида одним из промежуточных метаболитов, образующихся по ходу процесса. Проанализированы особенности этого ингибирования и предложена схема процесса, оптимальность которой подтверждена с помощью вычислительного эксперимента.*

Ключевые слова: биоразложение лекарственных средств, родококки, дротаверин гидрохлорид, математическое моделирование, обратная связь, ингибирование, вычислительный эксперимент.

THE MATHEMATICAL MODELING OF DROTAVERINE HYDROCHLORIDE BIODEGRADATION BY RHODOCOCCLUS RHODOCHROUS

Shakhanova A.V., Dosaev A.A., Skichko A.S.

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

*This work deals with the mathematical modeling of drotaverine hydrochloride biodegradation by *Rhodococcus rhodochrous*. The analysis of processes accompanying metabolic decomposition of drotaverine hydrochloride (decomposition by cultivation medium and decomposition by non-viable cells due to residual activity of cell wall and membrane) was carried out. Drotaverine hydrochloride biodegradation inhibition by some intermediate metabolite formed during the process was revealed. The inhibition features were analyzed. The optimal kinetic scheme of the biodegradation process was obtained by means of computational experiments.*

Keywords: biodegradation of medicines, *Rhodococcus*, drotaverine hydrochloride, mathematical modeling, feedback, inhibition, computational experiment

В настоящее время большое внимание уделяется проблеме поиска бактерий, способных биологически разлагать различные лекарственные препараты, т.к. в современном мире происходит неконтролируемый рост остатков лекарственных средств в окружающей среде, что, несомненно, сказывается на живых организмах. Существуют традиционные способы утилизации лекарств, такие как вывоз на санитарные полигоны, сжигание, химическая дезинфекция, стерилизация ионизирующим, радиоактивным или инфракрасным излучением, озонирование, хлорирование, сорбирование углём и другие. Однако эти методы не считаются экологически приемлемыми и экономически эффективными. Поэтому актуальной задачей является разработка экологически безопасных способов разложения с помощью микроорганизмов.

К наиболее активным биодеструкторам лекарственных средств, в том числе дротаверина гидрохлорида (ДГ), относят актинобактерии рода *Rhodococcus* [1]. Они имеют клеточную оболочку, включающую в себя гидрофобный липидный слой,

приспосабливаются к различным абиотическим факторам, способны использовать в качестве источника углерода и энергии алифатические углеводороды, а также труднодоступные для других микроорганизмов гетероциклические соединения [2]. Все эти свойства делают родококков наименее зависимыми от внешней среды, обеспечивая тем самым их широкое распространение в природных экосистемах, а высокая метаболическая активность позволяет рассматривать представителей данного рода в качестве перспективных биодеструкторов лекарственных средств.

Процесс бактериального разложения ДГ происходит с раскрытием изохинолинового цикла и сопровождается образованием простых ароматических соединений – производных протокатеховой кислоты, не обладающих выраженной токсичностью по сравнению с дротаверином [3]. Поэтому изучение данного процесса имеет ярко выраженную актуальность.

Настоящее исследование посвящено разработке математического описания процесса роста

Rhodococcus rhodochrous в присутствии дротаверина гидрохлорида на основе экспериментальных исследований, подробно описанных в работе [1]. Разложение ДГ осуществлялось с использованием штамма ИЭГМ 647. Эксперименты проводили в колбах Эрленмейера, объёмом 250 мл, содержащих 100 мл среды RS. ДГ в среду культивирования родоккоков вносили из концентрированного раствора. В качестве дополнительного субстрата использовали глюкозу. Экспериментально установленные оптимальные условия культивирования (абиотические факторы) составляли: pH = 6.8; температура 28°C; скорость вращения мешалки 160 об./мин [1,4]. Помимо метаболической деструкции ДГ клетками *R. rhodochrous* также были проведены абиотический контроль (разложение ДГ средой для культивирования) и контроль биосорбции (разложение ДГ нежизнеспособными клетками родоккоков за счёт остаточной активности клеточной стенки и мембраны).

В результате данных экспериментов было исследовано изменение содержания ДГ в культуральном растворе с течением времени (рис. 1, кривые 1–3). Видно, что полное разложение ДГ в данных условиях составляет 45 сут. Однако процессы разложения ДГ средой и биосорбции клеточными стенками являются сопутствующими основному процессу разложения ДГ за счёт метаболической активности родоккоков, и полное разложение ДГ за 45 суток достигается с их участием. Хотя следует отметить, что их вклад в суммарный процесс достаточно мал. Тем не менее, для того, чтобы получить математическое описание именно процесса метаболической деструкции ДГ, приведённые в [1] результаты следует скорректировать.

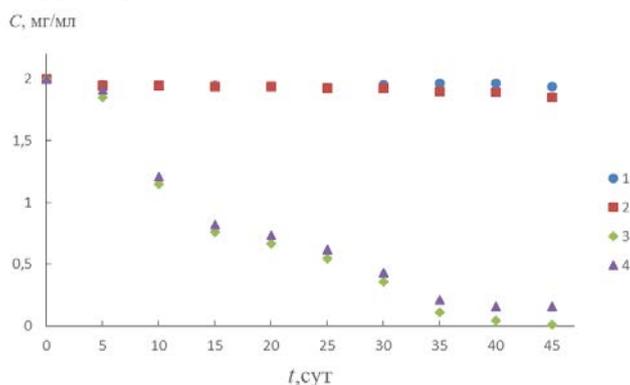


Рис. 1. Данные по биодеструкции ДГ клетками *R. rhodochrous*:

- 1 – абиотический контроль [1], 2 – контроль биосорбции [1], 3 – суммарный процесс [1], 4 – биодеструкция ДГ клетками без учёта сопутствующих процессов

Процесс разложения ДГ средой протекает как в присутствии, так и в отсутствии клеток. Поэтому он уже является сопутствующим для процесса биосорбции. Таким образом, для корректировки экспериментальных данных необходимо из суммарной убыли ДГ к определённому моменту

времени исключить убыль ДГ, полученную при изучении процесса биосорбции. Для определения суммарной убыли ДГ к моменту времени t можно использовать формулу:

$$N(t) = C_0 - C_3(t), \quad (1)$$

где C_0 – начальная концентрация ДГ, мг/мл; C_3 – концентрация ДГ, измеренная при изучении суммарного процесса разложения, мг/мл.

Тогда убыль ДГ за счёт разложения средой и биосорбции N_{12} к моменту времени t будет определяться:

$$N_{12}(t) = C_0 - C_2(t), \quad (2)$$

где C_2 – концентрация ДГ, измеренная при изучении контроля биосорбции, мг/мл.

Теперь можно определить убыль ДГ за счёт чисто метаболических процессов N_3 :

$$N_3(t) = N(t) - N_{12}(t). \quad (3)$$

На завершающей стадии данного этапа определяем концентрацию ДГ C , которая была бы в колбе к моменту времени t , в случае, если бы сопутствующие процессы (разложение ДГ средой и биосорбции) полностью отсутствовали:

$$C(t) = C_0 - N_3(t). \quad (4)$$

Исключение из рассмотрения сопутствующих процессов обусловлено тем, что при других условиях и в другой среде они могут протекать совершенно по-другому и могут оказывать более существенное влияние на процесс в целом. Поэтому их математическое описание требует отдельного подхода.

Откорректированные данные также представлены на рис. 1, кривая 4.

Для моделирования процесса использовалась система уравнений, обычно применяющаяся при описании роста культуры в периодических условиях:

$$\frac{dx}{dt} = \mu x - \beta x^2, \quad \frac{dC}{dt} = -\frac{\mu x}{Y}, \quad (5)$$

где x – биомасса, OD₆₀₀;

t – время, сут;

μ – удельная скорость роста биомассы, сут⁻¹;

C – концентрация ДГ, мг/мл;

β – константа отмирания биомассы;

Y – выход биомассы по субстрату.

Для расчёта μ в самом простом приближении может быть использовано уравнение Моно:

$$\mu = \frac{\mu_0 C}{k_s + C}, \quad (6)$$

где μ_0 – максимальная удельная скорость роста биомассы, сут⁻¹;

k_s – константа насыщения, мг/мл.

В ходе расчётов для β и Y использовались значения ($\beta = 0.0001$; $Y = 2$), заданные на основе общих представлений об изучаемом процессе, а также с учётом опыта моделирования аналогичных процессов; имеющиеся экспериментальные данные из [1] не позволяют более достоверно оценить значения этих констант. Значения остальных констант подбирались с учётом минимизации

расхождения расчётных и экспериментальных данных.

Результаты, полученные с помощью формулы (6), оказались неудовлетворительными (рис. 2). Можно подобрать константы μ_0 и k_s таким образом, что начальная стадия (до 15 сут) расчётной кривой будет достаточно близко описывать эксперимент, но в дальнейшем, согласно расчёту, процесс должен ускоряться (рис. 2, кривая 1), а в действительности он, наоборот, замедляется. При этом, если попытаться уменьшить скорость процесса в целом, варьируя значения констант, то ситуация только ухудшится, т.к. начальная стадия также перестанет соответствовать экспериментальным данным (рис. 2, кривая 3).

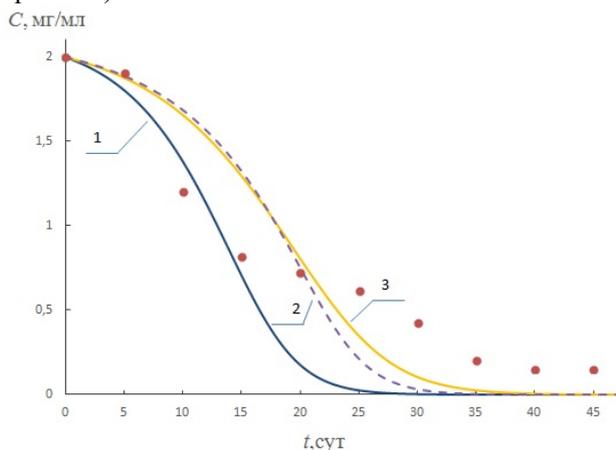


Рис. 2. Демонстрация невозможности описания экспериментальных данных с помощью модели (5)–(6); пояснения приведены в тексте

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что в данной системе происходит ингибирование процесса разложения ДГ. Наиболее распространённые формы ингибирования – это ингибирование избытком субстрата или каким-либо продуктом метаболизма. В первом случае система уравнений (5) изменений не требует, а вместо формулы Моно (6) используется формула Моно–Эндрюса:

$$\mu = \frac{\mu_0 C}{k_s + C + k_i C^2}, \quad (7)$$

где k_i – константа ингибирования избытком субстрата, мг/мл.

Как показано на рис. 2 (кривая 2), замедление процесса, обусловленное увеличением знаменателя в выражении для μ , положительных результатов не принесло, поскольку угол наклона кривой биодеструкции ДГ практически не поменялся. Но, тем не менее, расчёт с использованием формулы (7) позволил вскрыть особенности ингибирования, наблюдаемого в данном процессе, а именно то, что ингибирование должно проявляться не сразу, а с некоторым запаздыванием (спустя приблизительно 15 сут от начала процесса). Если бы в системе было субстратное ингибирование, то оно как раз, наоборот, проявлялось бы на первой стадии процесса, т.е. когда ДГ в среде достаточно много. Следовательно, ингибирование микробиологического распада ДГ должно быть

обусловлено накоплением в среде одного из продуктов биотрансформации ДГ.

Рассмотрим такую модель, выделив в цепи распада ДГ некий метаболит Z, последующая биотрансформация которого протекает достаточно медленно (принцип «узкого места») и который при этом ингибирует начальную стадию разрушения ДГ (схема 1).

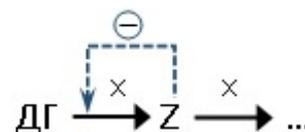


Схема 1. Ингибирование распада ДГ промежуточным метаболитом Z

Система уравнений (5) для описания схемы 1 преобразуется к виду:

$$\frac{dx}{dt} = \mu x - \beta x^2, \quad \frac{dC}{dt} = -\frac{\mu x}{Y}, \quad \frac{dZ}{dt} = \frac{\mu x}{Y} - \frac{\mu_z x}{Y}, \quad (8)$$

где μ_z – удельная скорость распада метаболита Z, сут⁻¹.

Для μ и μ_z при этом было использовано уравнение (7) с разными значениями констант. Как показывает результат расчёта на рис. 3 (кривая 3), угол наклона кривой разложения ДГ существенно поменялся и расчёт достаточно хорошо описывает вторую половину процесса (спустя приблизительно 25 сут. от начала), однако первая стадия процесса по-прежнему не соответствует экспериментальным данным. Механизм, представленный на схеме 1, способен существенно замедлить процесс в целом, хотя первая стадия разрушения ДГ протекает достаточно быстро. Т.е., ингибирование должно проявляться в системе с некоторым запаздыванием, что может обеспечить введение в схему 1 дополнительного промежуточного метаболита P; т.е. в этом случае «узким местом» в цепи биодеструкции ДГ будет уже не распад, а синтез метаболита Z, ингибирующего начальную стадию (схема 2).

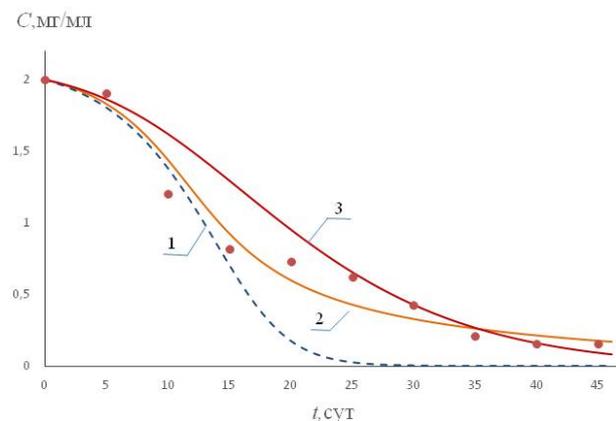


Рис. 3. Моделирование процесса биоразложения ДГ: 1 – с помощью базовой модели (5)–(6); 2 – на основе схемы 2; 3 – на основе схемы 1

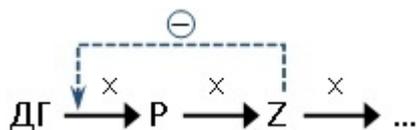


Схема 2. Ингибирование распада ДГ промежуточным метаболитом Z с учётом промежуточной стадии его образования

Система уравнений (5) для описания схемы 2 преобразуется к виду:

$$\frac{dx}{dt} = \mu x - \beta x^2, \quad \frac{dC}{dt} = -\frac{\mu x}{Y}, \quad \frac{dP}{dt} = \frac{\mu x}{Y} - \frac{\mu_p x}{Y}, \quad \frac{dZ}{dt} = \frac{\mu_p x}{Y} - \frac{\mu_z x}{Y}, \quad (9)$$

где μ_p – удельная скорость образования метаболита Z из метаболита P, сут^{-1} .

Для μ , μ_p и μ_z , как и в предыдущем случае, было использовано уравнение (7) с разными значениями констант. Как показали результаты расчётов, схема 2 способна удовлетворительно описать процесс биоразложения ДГ клетками *R. rhodochrous* (рис. 3, кривая 2) и дополнительное усложнение схемы 2 не требуется. Т.о., схему 2 можно считать оптимальной для описания рассматриваемого процесса. Кривая 2 на рис. 3 была получена с использованием набора констант, представленных в таблице 1.

Таблица 1. Значения констант математической модели на основе схемы 2

Выражение (7)	$\mu_0, \text{сут}^{-1}$	$k_s, \text{мг/мл}$	$k_{i_2}, \text{мл/мг}$
для расчёта μ	0,25	0,5	10
для расчёта μ_p	0,2	4	0
для расчёта μ_z	0,07	2	10

Для численного расчёта систем дифференциальных уравнений (5), (8) и (9) использовался явный метод Эйлера с шагом по времени $\Delta t = 0.02$, обеспечивавшим устойчивый расчёт разностных схем без существенного накопления расчётной ошибки, что было отдельно исследовано с помощью вычислительного эксперимента.

Список литературы

1. Мухутдинова А.Н. Влияние условий культивирования *Rhodococcus rhodochrous* ИЭГМ 647 на биодеструкцию дротаверина гидрохлорида-фармацевтического экотоксиканта // Вестник Пермского университета. 2014. № 2. С. 39-42.
2. Мухутдинова А.Н. Биодеструкция дротаверина гидрохлорида актинобактериями рода *Rhodococcus*: автореф. дис.... к.б.н. Пермь: Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН, 2014. 26 с.
3. Способ биодegradации дротаверина гидрохлорида. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://edrid.ru/rid/216.012.79e4.html> (Дата обращения 10.02.19).
4. Biodegradation of drotaverine hydrochloride by free and immobilized cells of *Rhodococcus rhodochrous* IEGM 608 / Ivshina I. B. [et.al.]. World J Microbiol Biotechnol. 2012. V. 28. P. 2997-3006.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIII

№ 11 (221)

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