

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXI

№ 8

Москва
2017

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 XXXI,
У78 № 8 (189). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – 105 с.

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

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2017», XXXI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

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

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

ISSN 1506-2017

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2017

Содержание

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, КИБЕРНЕТИКА И МАТЕМАТИКА

Приоров Г.Г., Глушко А.Н., Воронин А.В., Бессарабов А.М. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ХИМИЧЕСКИХ ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОСНОВНЫМ КОМПОНЕНТАМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	7
Брыков Б.А., Лопатин А.Г., Вент Д.П. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ ПАРАМЕТРОВ ПРОМЫШЛЕННОГО РЕАКТОРА-ПОЛИМЕРИЗАТОРА НА ОСНОВЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА	10
Брыков Б.А., Лопатин А.Г., Вент Д.П. АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ РОБАСТНОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ С НЕЧЕТКИМ РЕГУЛЯТОРОМ	13
Банников В.В., Савицкая Т.В. ИНФОРМАЦИОННО-МОДЕЛИРУЮЩАЯ СИСТЕМА ПОДДЕРЖКИ ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ ПО УПРАВЛЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТЬЮ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ	16
Трынкина Л.В., Заболотная Е.В., Трохин В.Е., Бессарабов А.М. АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ CALS-СИСТЕМА ПО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА В ТЕХНОЛОГИИ ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ	19
Батыргазиева Д.Р., Гусева Е.В., Меньшутина Н.В. ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА В ОБЛАСТИ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ КЛЕТОК МЛЕКОПИТАЮЩИХ	22
Клёнина Н.С., Савицкая Т.В. РАЗРАБОТКА БАЗЫ ДАННЫХ ПО ОЦЕНКЕ РИСКА И ПОСЛЕДСТВИЙ АВАРИЙ НА ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ОБЪЕКТАХ	24
Санаева Н.А., Санаева Г.Н., Пророков А.Е., Богатиков В.Н. ПОСТРОЕНИЕ КУСОЧНО-ЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА	27
Захарова А.Ю., Никитин С.А., Савицкая Т.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СТРУКТУРНОЙ НАДЕЖНОСТИ ХИМИКО- ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАНДАРТНОГО ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ	30
Казаков А.А., Степанова Т.И., Трохин В.Е., Бессарабов А.М. ОБЪЕКТНО-ПОНЯТИЙНЫЕ СПРАВОЧНИКИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ CALS-ПРОЕКТОВ В ПРЕДМЕТНОЙ ОБЛАСТИ «ОСОБО ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА»	33

Заремба Г.А., Гафитулин М.Ю., Кочетыгов А.Л., Бессарабов А.М. СИСТЕМНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСНОВНЫХ ФОНДОВ НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ ХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА (1997-2015).....	36
Остапова В.В., Филиппова Е.Б. АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО УЧЕТА НА ХИМИЧЕСКОМ ПРЕДПРИЯТИИ.....	39
Шанёва А.С., Попова Н.А., Кольцова Э.М. ИССЛЕДОВАНИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА SiC-УНТ ...	42
Ерёмина В.С., Михайлова П.Г. РАЗРАБОТКА МОДЕЛЕЙ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ В УСЛОВИЯХ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ.....	45
Клименкова Л.В., Скичко А.С. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА АНАБЕНЫ В СРЕДЕ С ИЗБЫТОЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ИОНОВ ЦИНКА	48
Чернова Л.Е., Митричев И.И., Женса А.В., Кольцова Э.М. К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ	51
Папаев П.Л., Дударов С.П. ПРИНЯТИЕ РЕШЕНИЙ О МАРШРУТЕ ЭВАКУАЦИИ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ПЕРСОНАЛА НА ОСНОВЕ МЕТОДА АНАЛИЗА АЛЬТЕРНАТИВ.....	54
Маркин И.С., Пысин М.Д., Краснов Д.О., Дударов С.П. ПРОГРАММНО-АЛГОРИТМИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДЛЯ АППРОКСИМАЦИИ НЕЛИНЕЙНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ НЕЙРОННОЙ СЕТЬЮ НА ОСНОВЕ РАДИАЛЬНО- БАЗИСНЫХ ФУНКЦИЙ.....	57
Степанова А.А., Михайлова П.Г. РАЗРАБОТКА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ	60
Кириллов Н.Д., Кольцова Э.М., Соколов А.П. РАЗРАБОТКА ВЕБ-ОРИЕНТИРОВАННЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЬЗОВАТЕЛЬСКИХ ИНТЕРФЕЙСОВ ДЛЯ РАСПРЕДЕЛЕННЫХ СИСТЕМ ИНЖЕНЕРНОГО АНАЛИЗА ...	63
Ермолаев Н.С., Кириллов Н.Д., Дударов С.П. МОДЕЛЬ УНИВЕРСАЛЬНОГО НЕЙРОСЕТЕВОГО ДЕФАЗЗИФИКАТОРА.....	66
Егоров А.А., Папаев П.Л., Дударов С.П. ПОИСКОВАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ВЕБ-РЕСУРСОВ ФАКУЛЬТЕТА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И УПРАВЛЕНИЯ	69
Путинцев И.А., Варданян А.Э., Простов Д.И., Романенко М.М., Красильников И.В. РАЗРАБОТКА БИБЛИОТЕКИ ПАРАЛЛЕЛЬНОЙ СОРТИРОВКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ НИЗКОУРОВНЕВОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ.....	72
Попов В.И., Гаврилова Н.Н., Семенов Г.Н., Кольцова Э.М. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ.....	75

Тыртышников А.Ю., Лебедев И.В., Иванов С.И, Меньшутина Н.В. РАЗЛИЧНЫЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ	78
Шевченко В.А., Васецкий А.М. АВТОМАТИЗАЦИЯ СБОРА БОЛЬШИХ ОБЪЁМОВ ДАННЫХ С ИНТЕРНЕТ САЙТА....	81
Щербаков А.И., Василенко В.А., Кольцова Э.М. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ И ДЕГРАДАЦИИ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА КАТОДА ВОДОРОДО- ВОЗДУШНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА	84
Аркадьева И.Н., Фокина Е.А., Василенко В.А., Кольцова Э.М. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АДСОРБЦИИ ЛАККАЗЫ НА УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ ПРИ КОНСТРУИРОВАНИИ КАТОДА БИОТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА.....	87
Водопьянова Е.А., Семёнов Г.Н., Винокуров Е.Г., Графушин Р.В ПРОЕКТ БАЗЫ ДАННЫХ ПО КОМПОЗИЦИОННЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЯМ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ ХРОМА	90
Мамонова Н.В., Попова Н.А., Скудин В.В., Кольцова Э.М. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА $Al_2O_3-ZrO_2-$ Y_2O_3, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ.....	93
Зайцев Е.В. ОБРАБОТКА ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ И СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА, СОЗДАННОГО В СРЕДЕ WOLFRAM MATHEMATICA	96
Пылаев А.Д., Гуськова Л.С., Макаров В.В. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРЯМОЗОННЫХ СВЕТОДИОДОВ.....	98
Мелконян А.А., Куркина Е.С. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АГРЕГАЦИИ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ СЛУЧАЙНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ	101

**ИНФОРМАЦИОННЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ, КИБЕРНЕТИКА И
МАТЕМАТИКА**

УДК 004.9: 625.768.6: 658.567.1

Приоров Г.Г., Глушко А.Н., Воронин А.В., Бессарабов А.М.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ХИМИЧЕСКИХ ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОСНОВНЫМ КОМПОНЕНТАМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Приоров Георгий Германович, аспирант, ФГУП «ИРЕА», Москва, Россия;

Глушко Андрей Николаевич, к.т.н., первый заместитель директора, ФГУП «ИРЕА», Москва, Россия;

Воронин Алексей Васильевич, практикант, ПАО Научный центр «Малотоннажная химия», Москва, Россия;

Бессарабов Аркадий Маркович, д.т.н., профессор, заместитель директора по науке, e-mail: bessarabov@nc-mtc.ru; ПАО Научный центр «Малотоннажная химия», Москва, Россия
107564, Москва, ул. Краснобогатырская, д. 42

На базе концепции CALS разработана система экологического мониторинга химических противогололедных материалов по основным компонентам окружающей среды (снежный покров и водные объекты, почвенный покров, зеленые насаждения, атмосферный воздух). Для каждой экологической составляющей в архитектуру системы введены важнейшие индикаторы качества с соответствующими методами анализа и приборами.

Ключевые слова: компьютерный менеджмент качества, CALS, противогололедные материалы, экологический мониторинг.

ECOLOGICAL MONITORING OF CHEMICAL DEICING MATERIALS ON THE MAJOR ENVIRONMENTAL COMPONENTS

Priorov G.G., Glushko A.N., Voronin A.V. *, Bessarabov A.M.*

FGUP "IREA", Moscow, Russia

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

The system of ecological monitoring of chemical deicing materials on the major components of environment (snow cover and water bodies, soil cover, green plantings, atmospheric air) was developed on the basis of the CALS-concept. For each environmental component the most important quality indicators with the corresponding methods of analysis and instrumentation were introduced into architecture of the system.

Keywords: computer quality management, CALS, deicing materials, environmental monitoring.

Для эффективной эксплуатации муниципальной автодорожной инфраструктуры были разработана система компьютерного менеджмента качества (КМК-система) химических противогололедных материалов (ПГМ) [1]. Разработка проводилась по информационному стандарту ISO-10303 STEP на основе наиболее перспективной системы компьютерной поддержки: CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life-cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла изделия или продукта) [2].

Применение химических материалов для зимнего содержания дорог всегда сопровождается определенными неизбежными экологическими последствиями, связанными с попаданием в окружающую среду большого количества химических веществ [3]. Показано, что нет абсолютно безвредных способов содержания дорог в зимнее время в чистом виде. Для снижения негативных последствий проводится экологический мониторинг состояния объектов окружающей среды, который позволяет оценить воздействие применяемых ПГМ по 4-м важнейшим экологическим кластерам: почвенный покров, водные объекты, зеленые насаждения и атмосферный воздух.

На основе концепции CALS была разработана информационная система оценки экологического воздействия ПГМ на окружающую среду. В качестве

категорий верхнего уровня (рис. 1) были выбраны вышеприведенные объекты окружающей среды: снежный покров и водные объекты (категория № 1); почвенный покров (№ 2); зеленые насаждения (№ 3) и атмосферный воздух (№ 4) [4]. Необходимо отдельно рассматривать воздействие на окружающую среду большого объема основных компонентов ПГМ и сопутствующих им наиболее потенциально опасных примесей. Для этого на втором уровне разработанной системы рассматриваются основные группы химических ПГМ: хлориды, ацетаты, карбамиды и нитраты. На рисунке представлен элемент CALS-проекта для подкатегории № 1.1. «Хлориды». В рассматриваемой подкатегории, в свою очередь, выделено 3 подкатегории 2-го уровня, представляющие собой наименование химических веществ – основных компонентов ПГМ: Хлориды кальция, магния и натрия. Для каждого соединения в систему занесены 6 индикаторов качества, характеризующих степень воздействия противогололедных материалов на выбранный объект окружающей среды (рис. 1): массовая доля растворимых солей (подкатегория № 1), массовая доля нерастворимых в воде веществ (№ 2), водородный показатель (№ 3), удельная эффективная активность естественных радионуклидов (№ 4), массовая доля примесей (№ 5) и коррозионная активность на металл (№ 6).

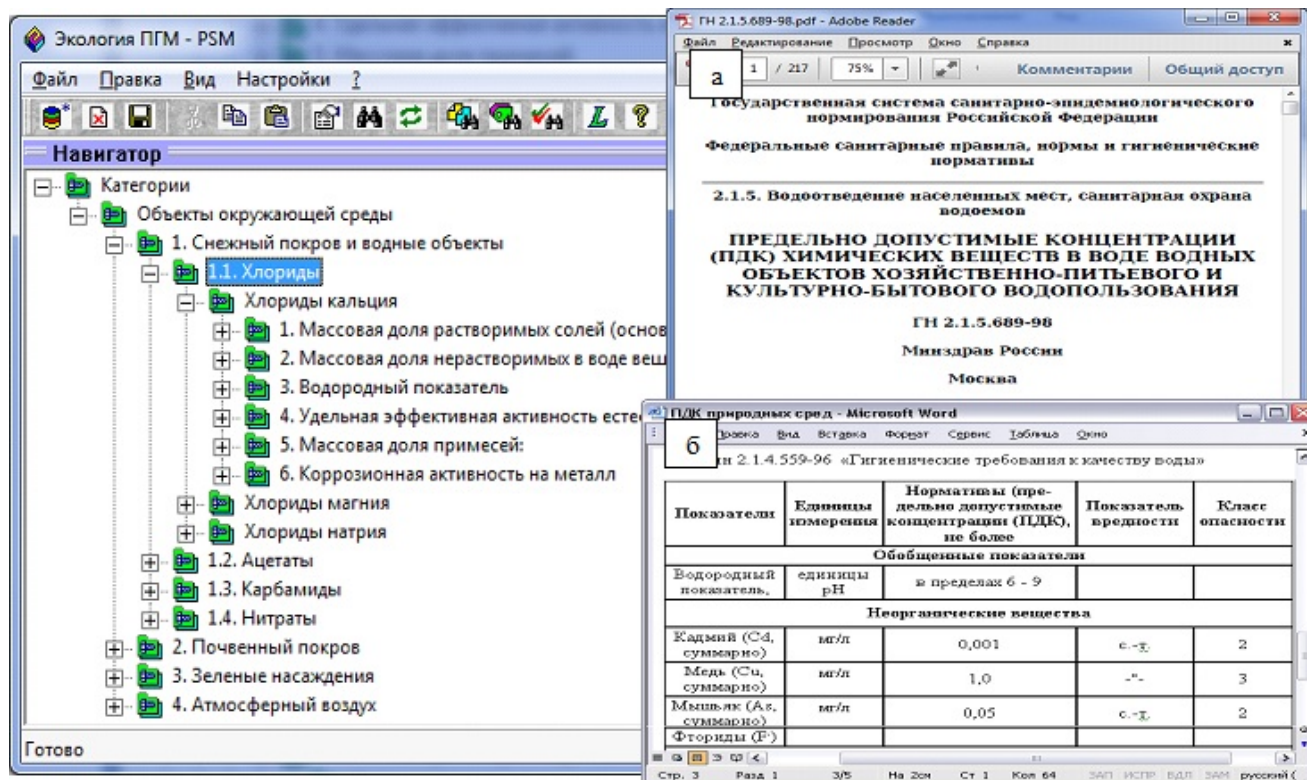


Рис.1. CALS-проект «Экологическое воздействие ПГМ». «Снег, водные объекты». «Хлориды»: а – гигиенические нормативы 2.1.5.689-98; б – таблица ПДК для воды

Для каждого показателя в систему занесены все необходимые исследователю сведения о методе определения, используемом приборе и виде выходной документации [5]. Определение массовой доли растворимых солей (подкатегория № 1) ведут титриметрическим методом, для которого в системе приведено несколько наименований используемых для этого цифровых бюреток различных марок (BRAND Titrette, BT-50 Stuart Scientific и др.). На рисунке 1 в качестве примера представлен элемент CALS-проекта для подкатегории «Хлориды». Показано, что основным источником поступления хлоридов являются воды хозяйственной канализации, так как именно там утилизируется основная масса снега, содержащего компоненты ПГМ. Современная система очистки не позволяет очищать воду от ионов хлора. Все поступающие хлориды с противогололедными материалами после очистки воды от других загрязнений попадают в р. Москву.

Массовая доля нерастворимых в воде веществ (подкатегория № 2) определяется гравиметрически. Навеску ПГМ фильтруют через обеззоленный фильтр «синяя лента» (предварительно высушенный в сушильном шкафу при температуре 60–70°C до постоянной массы). Осадок на фильтре промывают горячей водой до отрицательной реакции на хлорид-ион, а затем фильтр с осадком подвергается термообработке в сушильном шкафу. В КМК-системе представлено несколько вариантов сушильных шкафов различных фирм-производителей (Ulab, Umega, Экрос) для выбора

сушильного устройства с различными габаритами, максимальной температурой и режимом сушки.

В КМК-системе определению водородного показателя (подкатегория № 3) поставлен в соответствие потенциометрический метод с использованием в качестве аналитического оборудования рН-метра. Метод основан на потенциометрическом измерении разницы потенциалов стеклянного электрода и электрода сравнения, погруженных в водный раствор ПГМ.

Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов (подкатегория № 4) – методом радиометрии. Рассматриваемый метод основан на измерении излучений, испускаемых радиоактивными элементами. В CALS-проекты занесены данные по различным рН-метрам и радиометрам отечественного и зарубежного производства. Радиометры предназначены для измерения объемной и удельной активности гамма-излучающих радионуклидов в воде, продуктах питания, кормах почве, промышленном сырье и других объектах.

Наибольший интерес для нас представляет аналитический мониторинг, связанный с определением и занесением в КМК-систему примесных компонентов химических ПГМ. Для этого в подкатегории № 5 «Массовая доля примесей» выделено 3 подкатегории четвертого уровня, объединенных по способу определения рассматриваемых примесей (рис. 2).

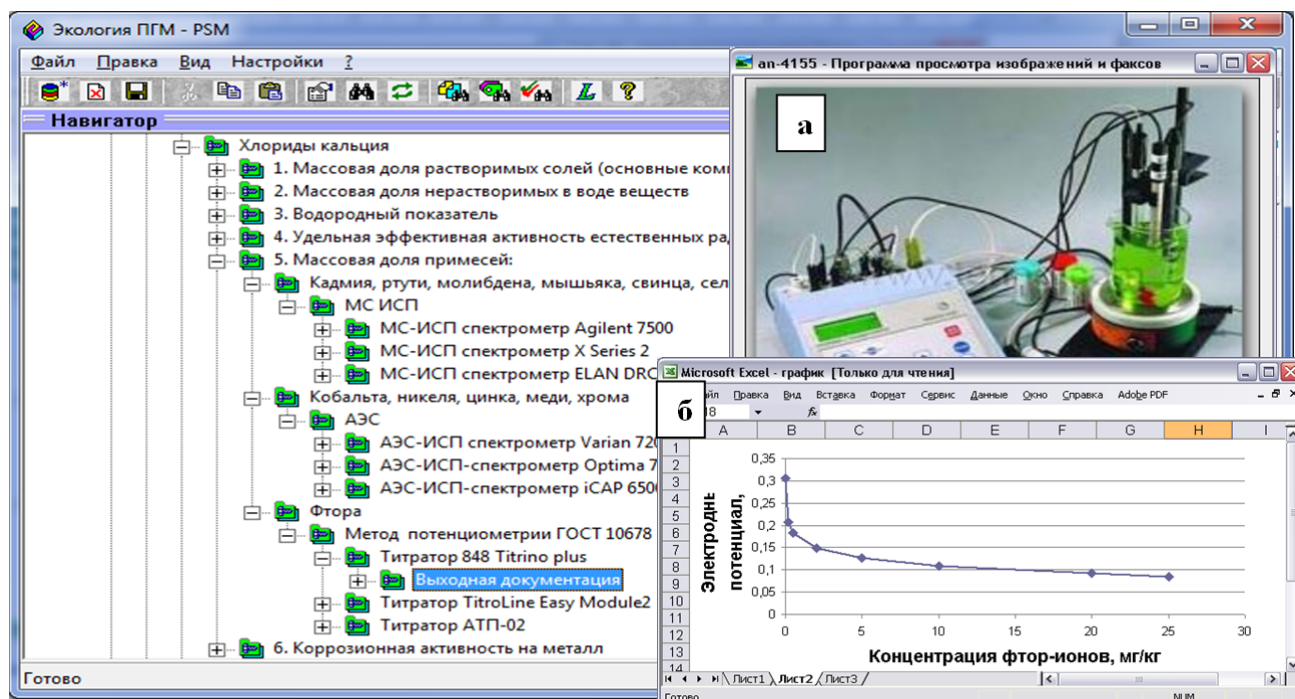


Рис.2. CALS-проект «Экологическое воздействие ПГМ». «Хлориды кальция» – «Примеси фтора»: а – иономер-кондуктометр «Анион 4155»; б – график зависимости электродного потенциала

Примеси кадмия, ртути, молибдена, мышьяка, свинца и селена определяют методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (метод основан на использовании для ионизации элементов индукционной плазмы факельной конфигурации; для регистрации ионов определяемых элементов используют масс-спектрометр квадрупольного типа); примеси кобальта, никеля, меди, хрома и цинка – методом атомно-эмиссионной спектрометрии (метод основан на использовании в качестве источника возбуждения спектров индукционной плазмы факельной конфигурации; для регистрации спектра используются многоканальные фотоэлектрические системы), а примесь фтора – методом потенциометрии. Как и в ранее рассмотренных подкатегориях для каждого метода в системе представлен весь ассортимент российских и зарубежных приборов (рис. 2-а) различных фирм-разработчиков и виды выходной документации (рис. 2-б).

Проведен комплекс системных исследований [6] и разработана система экологического мониторинга влияния ПГМ на следующие компоненты окружающей среды: снежный покров, водные объекты и грунтовые воды; почвенный покров; зеленые насаждения; атмосферный воздух. Для рассматриваемых экологических компонент введена типовая структура противогололедных материалов, для каждого из которых в архитектуру системы введены 6 важнейших индикаторов качества, характеризующих степень воздействия конкретного ПГМ на выбранный объект окружающей среды. По всем индикаторам качества в систему введены соответствующие методы анализа и аналитическое оборудование.

Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) по проекту № 16-07-00823 «Теоретические основы разработки и внедрения автоматизированных CALS-систем управления жизненным циклом научных исследований в химической промышленности».

Список литературы

1. Глушко А.Н., Бессарабов А.М., Степанова Т.И. Разработка CALS-технологии компьютерного менеджмента качества химических противогололедных материалов и дорожных пропиток на основе методов системного анализа // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2013. Т. 14. № 3. С. 74-80.
2. CALS-based computer-aided support in the chemical industry / Bessarabov A. [et al.]. Chemical Engineering Transactions. 2016. V. 52. P. 97-102.
3. Королев В.А., Соколов В.Н., Самарин Е.Н. Оценка эколого-геологических последствий применения противогололедных реагентов в г. Москве // Инженерная геология. 2009. № 1. С. 34-43.
4. Компьютерный экологический мониторинг химических противогололедных реагентов / Бессарабов А.М. [и др.]. Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 20. С. 280-283.
5. Применение современных аналитических методов для оценки экологического влияния противогололедных реагентов на объекты окружающей среды / Булатицкий К.К. [и др.]. Российский химический журнал. 2014. Т. 58, № 1. С. 65-72.
6. Contribution of applied chemistry to maintaining Russian highway infrastructure in winter / Glushko A.N. [et al.]. Russian Journal of General Chemistry. 2015. V. 85, № 10. P. 2449-2457.

УДК 66.02:519.771.3

Брыков Б.А., Лопатин А.Г., Вент Д.П.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ ПАРАМЕТРОВ ПРОМЫШЛЕННОГО РЕАКТОРА-ПОЛИМЕРИЗАТОРА НА ОСНОВЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Брыков Богдан Александрович, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: brybogdan@yandex.ru;

Лопатин Александр Геннадиевич, к.т.н., доцент, доцент кафедры автоматизации производственных процессов НИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск;

Вент Дмитрий Павлович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой автоматизации производственных процессов НИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск;

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

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

В статье затрагивается вопрос изменения параметров реактора-полимеризатора в зависимости от степени конверсии мономера. Была получена математическая модель реактора в виде 3 дифференциальных уравнений теплового баланса, определены аналитические зависимости для коэффициента усиления и постоянной времени объекта управления и построены кривые изменения этих параметров в зависимости от конверсии мономера для 5 температурных режимов протекания процесса радикальной полимеризации метилметакрилата.

Ключевые слова: реактор-полимеризатор, кинетика, гель-эффект, математическая модель.

THE RESEARCH OF NON-STATIONARITY PARAMETERS OF THE INDUSTRIAL REACTOR-POLYMERIZER ON THE BASIS OF THE KINETIC MODEL OF THE PROCESS OF RADICAL POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

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

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

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

The article is devoted to the issue of changing the parameters of the reactor-polymerizer depending on the degree of conversion of the monomer. There was obtained a mathematical model of the reactor in the form of 3 differential heat balance equations, were determined analytical dependencies for the gain and time constant of the control object, and were constructed curves for the variation of these parameters depending on the monomer conversion for the five temperature regimes of the radical polymerization of methyl methacrylate.

Keywords: reactor-polymerizer, kinetics, glass-effect, mathematical model.

Очевидно, что для синтеза систем автоматического управления (САУ) необходимо знать особенности поведения объекта управления, коим в процессах радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) является реактор-полимеризатор периодического действия (РППД). Процесс радикальной полимеризации ММА отличается наличием ярко выраженного гель-эффекта – явления, при котором происходит резкое повышение температуры реакционной среды, что приводит к сильному изменению параметров объекта управления.

С целью определения закономерностей изменения параметров объекта управления в зависимости от конверсии мономера, нулевого момента живой полимерной цепи и других параметров была реализована в MATLAB Simulink кинетическая модель процесса радикальной полимеризации ММА [1,2], которая представляет собой 3 уравнения (1), отвечающие за изменение конверсии инициатора, мономера и нулевого момента живой полимерной цепи, соответственно:

$$\begin{cases} \frac{dI}{dt} = -k_d I \\ \frac{dM}{dt} = -2fk_d I - k_p M \lambda_0 \\ \frac{d\lambda_0}{dt} = 2fk_d I - k_t \lambda_0^2 \end{cases} \quad (1)$$

где I – концентрация инициатора, моль/м³;

k_d – константа скорости разложения инициатора, сек⁻¹;

M – концентрация мономера, моль/м³;

f – эффективность инициатора;

k_p – константа скорости роста цепи, м³/(моль×с);

λ_0 – нулевой момент живой полимерной цепи, моль/м³;

k_t – константа скорости обрыва цепи, м³/(моль×с).

Адекватность данной кинетической модели была проверена в работе [2] при разных температурах с использованием критерия Фишера, в результате такой проверки установлено, что модель полностью адекватна и ее можно применять при моделировании процесса.

Как отмечалось ранее, объектом управления в процессах радикальной полимеризации является РППД, схема которого приведена на рис.1

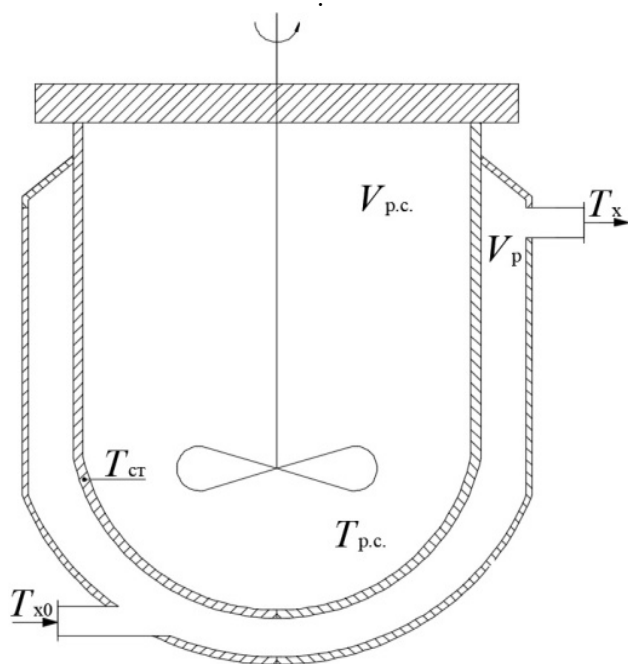


Рис.1. Схема реактора-полимеризатора

Для такого реактора тепловой баланс можно записать в виде трёх дифференциальных уравнений для потока хладагента, стенки корпуса реактора и для реакционной смеси:

$$\begin{cases} V_p(t) \rho_x(t) c_{px}(t) \frac{dT_x}{dt} = G_x c_{px}(t) (T_{x0} - T_x) + K_{ст} S_{ст} (T_{ст} - T_x) \\ V_{ст} \rho_{ст} c_{рст} \frac{dT_{ст}}{dt} = \alpha_{ст} \Pi_{p.c.} (T_{p.c.} - T_{ст}) - \alpha_x \Pi_x (T_{ст} - T_x) \\ V_{p.c.}(t) \rho_{p.c.}(t) c_{pp.c.}(t) \frac{dT_{p.c.}}{dt} = (-\Delta H_p) k_p(t) \lambda_0(t) M(t) V_{p.c.}(t) - K_{ст} S_{ст} (T_{p.c.} - T_{ст}) \end{cases} \quad (2)$$

где $V_p(t)$, $V_{ст}$, $V_{p.c.}(t)$ – соответственно, объемы хладагента, стенки корпуса реактора и реакционной смеси, м³;

$\rho_x(t)$, $\rho_{ст}$, $\rho_{p.c.}(t)$ – плотности хладагента, стенки корпуса реактора и реакционной смеси, кг/м³;

$c_{px}(t)$, $c_{рст}$, $c_{pp.c.}(t)$ – удельные теплоемкости хладагента, стенки и реакционной смеси, Дж/(кг×К);

T_x , $T_{ст}$, $T_{p.c.}$ – температуры хладагента, стенки, реакционной смеси, К;

G_x – расход хладагента, кг/с;

T_{x0} – начальная температура хладагента, К;

$K_{ст}$ – коэффициент теплопередачи стенки, Вт/(м²×К);

$S_{ст}$ – площадь поверхности теплопередачи стенки, м²;

$\alpha_{ст}$, α_x – коэффициенты теплоотдачи стенки и хладагента, Вт/(м²×К);

$\Pi_{p.c.}$, Π_x – периметры реакционной смеси и хладагента, м;

ΔH_p – постоянная величина энтальпии процесса, кДж/моль;

$k_p(t)$ – константа скорости роста цепи, м³/((моль×с));

$\lambda_0(t)$ – начальный момент живой полимерной цепи, моль/м³;

$M(t)$ – концентрация мономера, моль/м³.

Из третьего уравнения теплового баланса (2), связывающего приход и расход тепла процесса, были получены аналитические зависимости коэффициента усиления $K_{об}$ и постоянной времени $T_{об}$ объекта управления:

$$K_{об} = \frac{(-\Delta H_p) k_p(t) \lambda_0(t) M(t) V_{p.c.}(t)}{K_{ст} S_{ст} T_{ст}}, \quad (3)$$

$$T_{об} = \frac{V_{p.c.}(t) \rho_{p.c.}(t) c_{pp.c.}(t)}{K_{ст} S_{ст}}. \quad (4)$$

Учитывая, что константа скорости роста цепи, нулевой момент живой полимерной цепи, концентрация мономера, а также объем реакционной смеси, ее плотность и теплоемкость очевидно меняются со временем и зависят от конверсии мономера и от выбранного температурного режима протекания процесса, были получены кривые изменения коэффициента усиления объекта управления и его постоянной времени при температурах протекания процесса 60°C, 65°C, 70°C, 75°C, 80°C (рис.2). Для наглядности при моделировании было использовано соотношение мономер:вода = 1:2, которое больше, чем используемое в промышленности (мономер:вода = 1:4).

Так, во время действия гелевого эффекта (соответствует моменту от 40% до 80% конверсии мономера) происходит сильное увеличение коэффициента усиления объекта управления – при температуре 353 К он увеличивается примерно в 3 раза по сравнению с моментами стабильного протекания реакции (начало процесса – от 0% до 40% конверсии и конец – от 80% до 100% конверсии); одновременно с этим постоянная времени уменьшается на 15% соответственно, однако, с уменьшением температурного режима протекания процесса параметры объекта управления меняются не так существенно, но при этом скорость протекания процесса, а значит и производительность установки в целом падает, что неприемлемо для промышленного производства. Для того чтобы гелевый эффект не был столь ярко выражен, в промышленности используют повышенное соотношение загружаемого мономера и воды вплоть до 1:4, что также приводит к уменьшению объема готового продукта с одной операции.

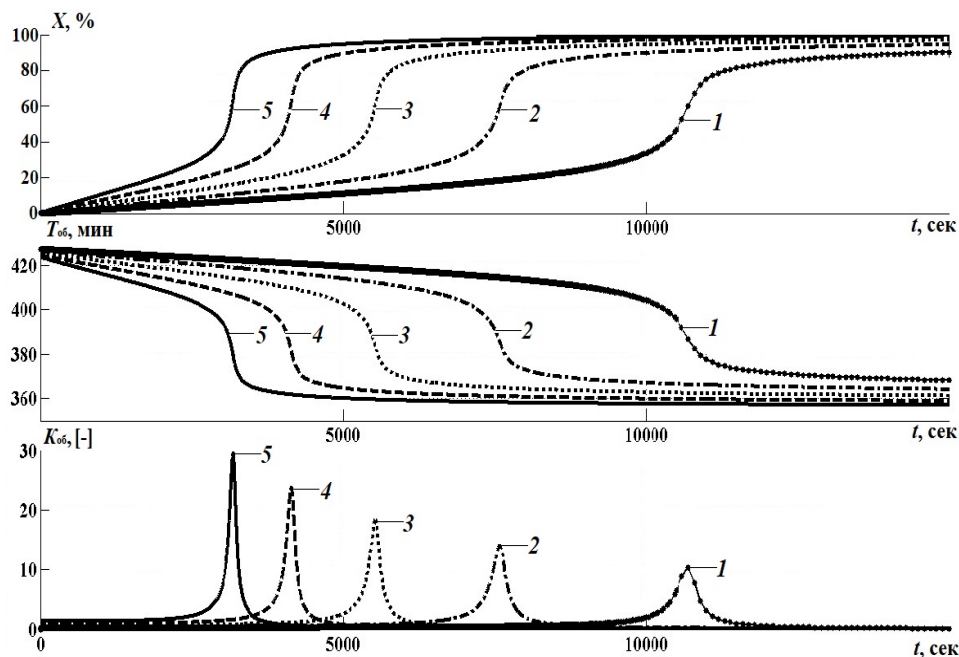


Рис.2. Изменение степени конверсии мономера X , постоянной времени $T_{об}$ и коэффициента усиления $K_{об}$ объекта управления при соотношении мономер:вода = 1:2 и следующих температурах: 1 – 60°C, 2 – 65°C, 3 – 70°C, 4 – 75°C, 5 – 80°C

Проанализировав полученные данные, можно утверждать, что для повышения производительности промышленного РППД необходимо поддерживать в реакторе достаточно большую температуру и/или использовать пониженное соотношение мономер:вода, однако в таком случае классическая САУ, как минимум, не сможет показать удовлетворительное качество регулирования либо с ней реактор в принципе выйдет из устойчивого состояния, что приведет к аварийной ситуации.

В связи с этим разумно будет разработать робастную систему управления, которая могла бы поддерживать достаточное качество регулирования, несмотря на такие резкие изменения в параметрах объекта управления в течение процесса, для того

чтобы можно было без потери качества повысить соотношение мономера и воды и увеличить выход продукта.

Список литературы

1. Curteanu S., Bulacovschi V., Catalin L. Free radical polymerization of methyl methacrylate: modeling and simulation by moment generating function // Iranian Polymer Journal. 1998. V. 7, № 4. P. 225-233.
2. Лопатин К.Г. Разработка и исследование системы автоматического управления периодическим реактором радикальной полимеризации метилметакрилата с нечеткими регуляторами // дисс... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. 173 с.

УДК 681.5.037.6

Брыков Б.А., Лопатин А.Г., Вент Д.П.

АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ РОБАСТНОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ С НЕЧЕТКИМ РЕГУЛЯТОРОМ

Брыков Богдан Александрович, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: brybogdan@yandex.ru;

Лопатин Александр Геннадиевич, к.т.н, доцент, доцент кафедры автоматизации производственных процессов НИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск;

Вент Дмитрий Павлович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой автоматизации производственных процессов НИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск;

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

Работа посвящена анализу устойчивости робастной системы автоматического управления с нечетким регулятором с использованием критерия Попова. Были определены и построены на комплексной плоскости модифицированная и обычная амплитудно-фазовые частотные характеристики для объекта управления первого порядка с запаздыванием, исходя из чего были получены необходимые и достаточные условия устойчивости системы.

Ключевые слова: критерий Попова, амплитудно-фазовая частотная характеристика, устойчивость, нелинейные системы, нечеткий регулятор.

STABILITY ANALYSIS OF ROBUST CONTROL SYSTEM WITH FUZZY CONTROLLER

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

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

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

The article is devoted to the sustainability analysis of robust automatic control system with fuzzy controller using the Popov criterion. The modified and the usual amplitude-frequency characteristics were determined and build on the complex plane for the first order object with transport delay, on the basis of which were obtained the necessary and sufficient conditions for the stability of the control system.

Keywords: Popov's criterion, amplitude-phase frequency response, stability, non-linear systems, fuzzy controller.

Известно, что в химической промышленности объекты управления (различного рода реакторы) являются весьма слабо структурированными, т.е. обычно об объекте управления нет достаточного количества информации (например о действующих на него возмущающих воздействиях), в связи с чем традиционные методы управления с использованием ПИ- или ПИД-регуляторов не могут дать достаточного качества управления. Вследствие этого все большее распространение получают так называемые робастные (от англ. *robust* – сильный, крепкий) системы автоматического управления (РСАУ), т.е. системы, которые могут поддерживать достаточное качество регулирования, несмотря на полное или частичное отсутствие информации об объекте управления [1]. Одним из направлений робастного управления являются нечеткие системы регулирования, особенностью которых является настраиваемая база знаний, в которую можно включить все известные характеристики объекта управления и которую можно дополнять результатами наблюдений и экспертными оценками.

Существует несколько видов нечетких РСАУ, одна из которых была подробно рассмотрена в

[2]. Отметим лишь, что особенностью нечеткого регулятора в такой РСАУ является наличие блоков предобработки сигналов ошибки и ее интеграла и блока постобработки сигнала управления, наличие которых позволяет избежать перенастройки регулятора при изменении параметров протекания процесса. Диапазон изменения входных и выходной величин был выбран симметричным $[-1;1]$, предобработка сигналов ошибки и ее интеграла происходит путем умножения соответствующих значений на нормирующий коэффициент, который определяется, исходя из максимального значения ошибки или ее интеграла соответственно, а постобработка сигнала управления происходит методом денормализации.

Данная РСАУ является нелинейной, причем нелинейной частью является непосредственно нечеткий регулятор, поэтому для анализа устойчивости такой системы управления необходимо использовать критерий устойчивости Попова В.М. [3-5], в соответствии с которым можно определить устойчивость нелинейных систем для нелинейности, лежащей в секторе. Критерий Попова гласит, что если статическая характеристика нелинейности лежит в границах сектора, определяемого прямой kx , то

коэффициент нелинейности не больше значения k , следовательно, если устойчива соответствующая линейная система со статической характеристикой kx , то будет устойчива и нелинейная система.

Внутренняя структура используемого в РСАУ нечеткого регулятора подробно приведена в работе [2], отметим лишь, что для лингвистического описания каждой переменной использованы 7 термов, в качестве функций принадлежности выбраны кривые Гаусса, а база знаний регулятора включает в себя 49 правил.

У регулятора имеется 2 параллельно соединенные входные переменные (пропорциональная (P) и интегральная (I) части) и 1 выходная переменная (управляющее воздействие на объект управления U) (рис. 1), статические характеристики входных переменных P и I идентичны друг другу и показаны на рис. 2.

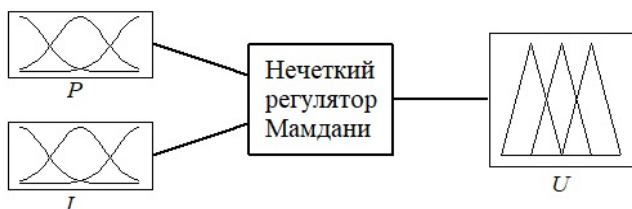


Рис.1. Структура нечеткого регулятора

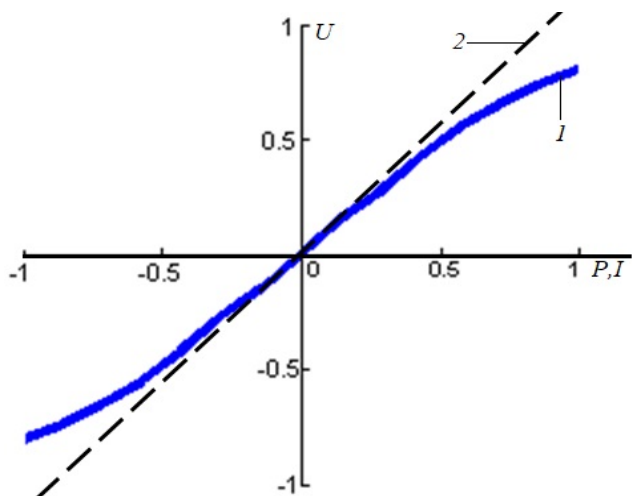


Рис.2. Статическая характеристика для входных переменных P и I (линия 1) и прямая kx (линия 2), определяющая сектор нелинейности, $k = 1.04$

Суммарная статическая характеристика регулятора может быть определена простым сложением статических характеристик частей P и I, а учитывая, что для каждой из них сектор нелинейности ограничен прямой kx (где $k = 1.04$), то сектор нелинейности суммарной статической характеристики будет иметь вид прямой $2.08x$.

В качестве объекта управления было использовано аperiodическое звено первого порядка с запаздыванием, передаточная функция которого выглядит следующим образом:

$$W_{об}(S) = \frac{K}{TS+1} e^{-\tau S}, \quad (1)$$

где K – коэффициент усиления объекта управления;

T – постоянная времени объекта управления, сек;

τ – время транспортного запаздывания, сек.

Для определения устойчивости нелинейной системы используем частотный критерий устойчивости, подобный критерию Найквиста: прямая на комплексной плоскости, проходящая через точку с координатами $(-1/k; j0)$, где $k = 2.08$ – коэффициент нелинейности, должна быть левее и не касаться модифицированной амплитудно-фазовой частотной характеристики (АФЧХ) объекта управления (2):

$$W'(j\omega) = \text{Re}(\omega) + j\omega \text{Im}(\omega), \quad (2)$$

$$\text{Re}(\omega) = \frac{K (\cos(\tau\omega) - T\omega \sin(\tau\omega))}{T^2\omega^2 + 1}, \quad (3)$$

$$\text{Im}(\omega) = \frac{-K (\sin(\tau\omega) + T\omega \cos(\tau\omega))}{T^2\omega^2 + 1}, \quad (4)$$

где $\text{Re}(\omega)$ – вещественная частотная характеристика, $\text{Im}(\omega)$ – мнимая частотная характеристика, j – мнимая единица.

Обратим внимание, что вышеприведенное условие является достаточным, т.е. оно позволяет определять только неустойчивые системы. Необходимым же условием устойчивости является условие критерия Найквиста, т.е. если АФЧХ объекта управления

$$W(j\omega) = \text{Re}(\omega) + j \text{Im}(\omega) \quad (5)$$

не охватывает точку $(-1/k; j0)$, то система устойчива.

В работе [2], используя критерий Найквиста, были определены значения параметров объекта управления (1), при которых система управления с ПИ-регулятором оказывалась на границе устойчивости. Теперь, используя эти значения, построим модифицированные (рис.3) и обычные (рис.4) АФЧХ заданного объекта управления и объектов управления с критическими значениями $K_{кр}$, $T_{кр}$, $\tau_{кр}$, соответственно.

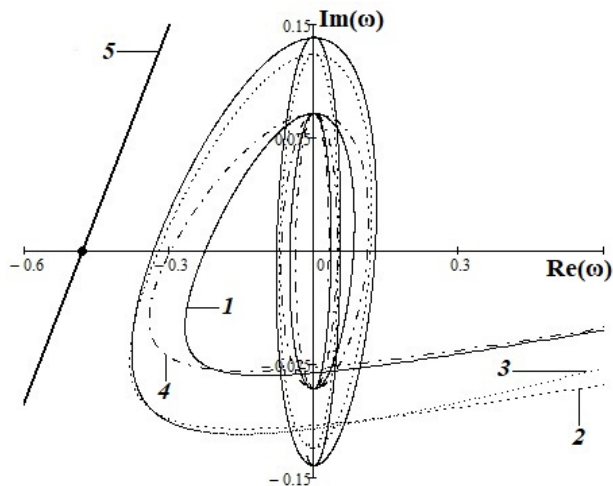


Рис.3. Модифицированные АФЧХ для объектов управления с параметрами:

- 1 – $K = 1.5, T = 16.41$ сек, $\tau = 4.3$ сек;
- 2 – $K_{кр} = 2.143, T = 16.41$ сек, $\tau = 4.3$ сек;
- 3 – $K = 1.5, T_{кр} = 10.549$ сек, $\tau = 4.3$ сек;
- 4 – $K = 1.5, T = 16.41$ сек, $\tau_{кр} = 5.865$ сек;
- 5 – прямая, проходящая через точку $(-1/k; j0)$

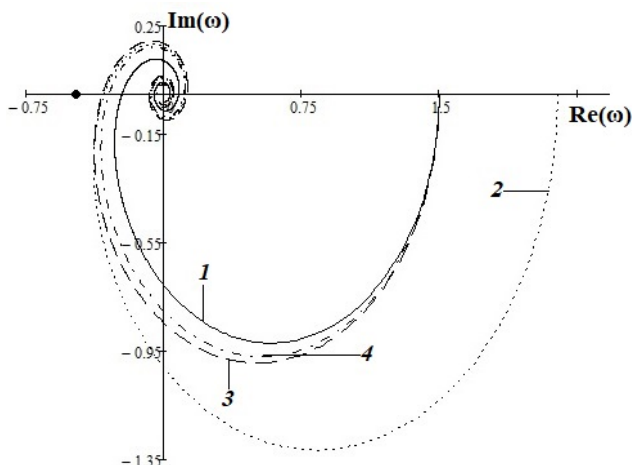


Рис.4. Обычные АФЧХ для объектов управления с параметрами:

- 1 – $K = 1.5, T = 16.41$ сек, $\tau = 4.3$ сек;
- 2 – $K_{кр} = 2.143, T = 16.41$ сек, $\tau = 4.3$ сек;
- 3 – $K = 1.5, T_{кр} = 10.549$ сек, $\tau = 4.3$ сек;
- 4 – $K = 1.5, T = 16.41$ сек, $\tau_{кр} = 5.865$ сек

Исходя из полученных данных видно, что в каждом из рассмотренных случаев, даже при критических значениях параметров объекта управления $K_{кр}, T_{кр}, \tau_{кр}$ модифицированные АФЧХ оказались справа от прямой, проходящей через точку с координатами $(-1/k; j0)$, где $k = 2.08$, а обычные АФЧХ не охватывали эту же точку, значит выполнены как достаточное, так и необходимое условия устойчивости, следовательно РСАУ с нечетким регулятором имеет повышенный запас устойчивости по сравнению с классической САУ с ПИ-регулятором, что было доказано, используя критерий Попова.

Список литературы

1. Афанасьев В.Н. Управление неопределенными системами: учеб. пособие. М.: РУДН, 2008. 325 с.
2. Вент Д.П., Лопатин А.Г., Брыков Б.А. Исследование применения нечеткого регулятора в робастной системе управления // Вестник Международной Академии Системных Исследований. Информатика, Экология, Экономика. 2017. Т. 19, часть I. С. 3-12.
3. Бесекерский В.А., Попов Е.П. Теория систем автоматического управления. СПб.: Профессия, 2003. 752 с.
4. Воронов А.А. Теория автоматического управления. Часть 2. Теория нелинейных и специальных систем автоматического управления. М.: Высшая школа, 1986. 504 с.
5. Мирошник И.В. Теория автоматического управления. Нелинейные и оптимальные системы. СПб: Питер, 2006. 271 с.

УДК 681.3

Банников В.В., Савицкая Т.В.

ИНФОРМАЦИОННО-МОДЕЛИРУЮЩАЯ СИСТЕМА ПОДДЕРЖКИ ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ ПО УПРАВЛЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТЬЮ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Банников Владимир Валерьевич, аспирант факультета информационных технологий и управления, e-mail: tiron2007@rambler.ru;

Савицкая Татьяна Вадимовна, д.т.н., профессор, профессор кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Разработана функциональная структура информационно-моделирующей системы поддержки принятия решений по управлению безопасностью химических производств. Описаны предназначение и основные функциональные блоки данной системы, и программные средства по их реализации. Представлен алгоритм работы информационно-моделирующей системы поддержки принятия решений по управлению безопасностью химических производств.

Ключевые слова: информационно-моделирующая система, промышленная безопасность, база данных.

SAFETY DECISION SUPPORT INFORMATION-MODELING SYSTEM OF CHEMICAL INDUSTRY

Bannikov V.V., Savitskaya T.V.

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

Functional structure of safety decision support information-modeling system of chemical industry is developed. The purpose and the main functional blocks of this system, softwares for this implementation are described. The work algorithm safety decision support information-modeling system of chemical industry is presented.

Keywords: information-modeling system, industrial safety, database.

С ростом химической промышленности увеличивается частота происшествий в данной отрасли. Значительную часть промышленных аварий занимают аварии на опасных производственных объектах (ОПО). Следовательно, для прогнозирования и ликвидации аварий данного типа необходимо создание баз данных и информационно-моделирующих систем (ИМС) поддержки принятия решений по управлению безопасностью химических производств. Существует ряд примеров использования ИМС для оценки последствий аварий и других задач промышленной и экологической безопасности [1-4]. Из рассмотренных функциональных структур ИМС следует отметить систему оценки последствий аварий химических производств с использованием ячеечно-нейросетевых моделей [1]. Другой важной ИМС является гибкая информационно-моделирующая система анализа динамики лесных и урбоэкосистем на основе экспертной оценки [2]. Информационная система для управления рисками при обращении с потенциально опасными веществами и материалами и ИМС защиты оборудования от коррозии, разработанная на основе обобщения опыта экспертов [3,4].

Основываясь на проанализированной информации, была разработана функциональная структура ИМС поддержки принятия решений по управлению безопасностью химических производств, и представленная на рисунке 1.

Основными функциями ИМС являются:

- выбор опасного вещества;
- выбор оборудования;
- выдача рекомендаций по снижению риска

и предотвращению последствий аварий.

Для создания ИМС поддержки принятия решений по управлению безопасностью химических производств применялась двухуровневая архитектура информационной системы.

Первый уровень представления данных (Пользовательский интерфейс, клиент). Организация взаимодействия ИМС с пользователем реализуется в виде программы работы с пользователем на основе понятных для него функций. Так же в него входит уровень бизнес-логики. Правила, алгоритмы реакций информационной системы на действия пользователя и обработки данных. Для реализации используют различные языки программирования (например, Delphi, C++ и т.д.).

Второй уровень доступа к данным (сервер). Хранение, обработка, выборка, изменение, удаление данных, контроль прав доступа пользователей. Реализуются с использованием различного вида СУБД.

Структурная часть ИМС состоит из пяти подсистем.

– Интерфейс пользователя (Подсистема работы с пользователем). Назначение данной подсистемы – взаимодействие пользователя с ИМС. Программа, написанная на языке программирования Delphi.

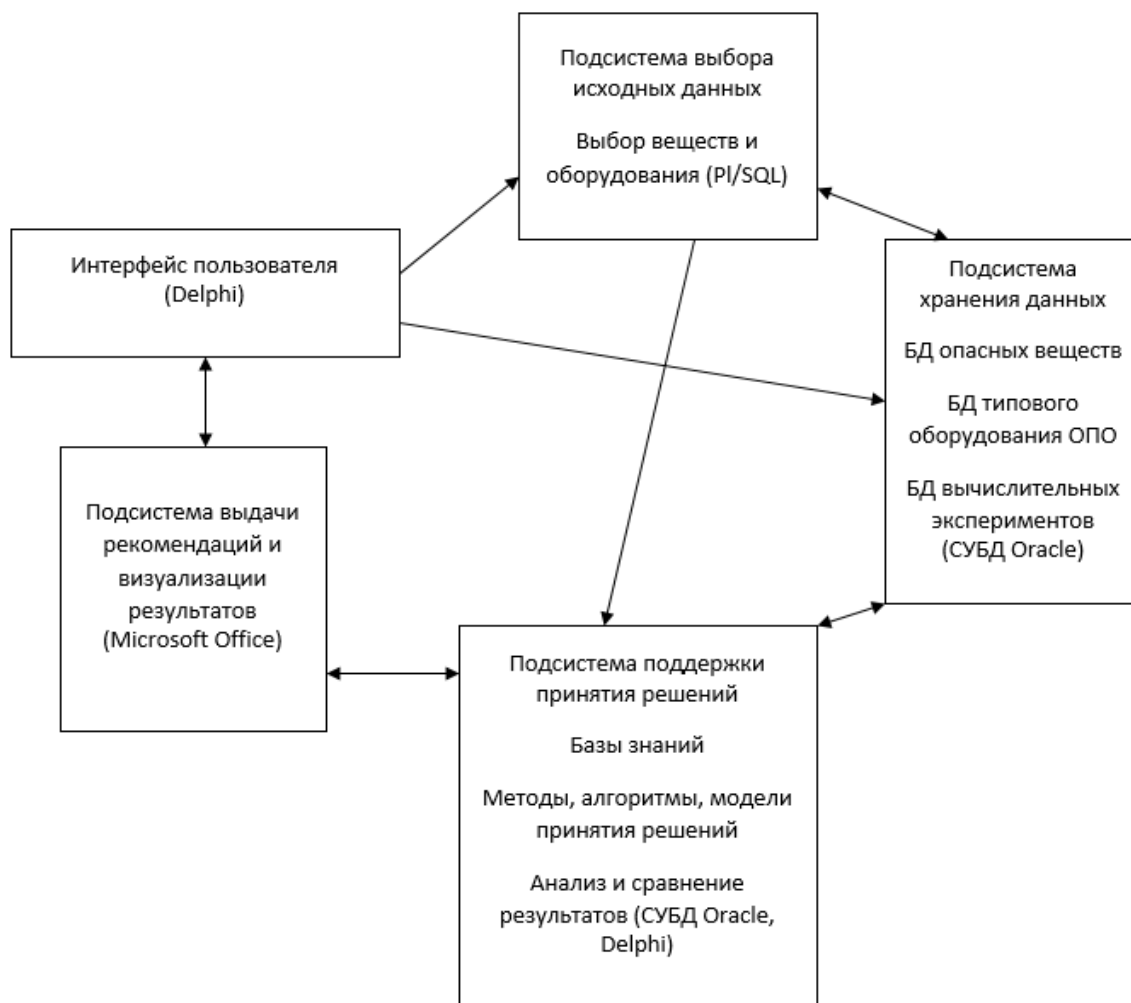


Рис. 1. Функциональная схема ИМС поддержки принятия решений по управлению безопасностью химических производств

– Подсистема выбора исходных данных. Поиск материалов в БД по свойствам веществ (горючесть, токсичность) и подбор оборудования. Реализация благодаря PL/SQL (Procedural Language/Structured Query Language – язык программирования, процедурное расширение языка SQL).

– Подсистема хранения данных. Включает в себя различные базы данных, а именно: БД опасных веществ и их свойств (физические, токсические, взрыво- и пожароопасные); БД типового оборудования ОПО (таблица с геометрическими, техническими характеристиками аппаратов и технологическими параметрами процессов); БД вычислительных экспериментов (последствия аварий, полученные в результате моделирования в специализированных программных комплексах (например, Токси+Risk, FLACS [5,6]). Для создания баз данных используется реляционная модель БД и СУБД Oracle.

– Подсистема поддержки принятия решений. Состоит из базы знаний рекомендаций, основанной на нормативных, нормативно-методических и нормативно-технических документах; методах, алгоритмах, моделях принятия решений; блока анализа и сравнения результатов. Главными блоками являются база знаний рекомендаций по условиям и формы представления результатов. Основой

рекомендаций служат производственные правила и созданные на их основе производственные модели представления знаний. Критерием условий может служить минимизация ущерба и пострадавших на ОПО. Реализация в СУБД Oracle.

– Подсистема выдачи рекомендаций и визуализации результатов. Результаты будут представлены в Microsoft Word, Excel.

Для эффективного использования ИМС, база знаний рекомендаций должна содержать актуальную информацию нормативных документов. Такими документами являются руководства безопасности: методика оценки риска аварий на опасных производственных объектах нефтегазоперерабатывающей, нефте- и газохимической промышленности; методика моделирования распространения аварийных выбросов опасных веществ; методика оценки последствий аварийных взрывов топливно-воздушных смесей; методика оценки последствий аварий на взрывопожароопасных химических производствах; методика установления допустимого риска аварии при обосновании безопасности опасных производственных объектов нефтегазового комплекса; методические рекомендации по разработке обоснования безопасности опасных производственных объектов нефтегазового

комплекса. Важными документами так же являются федеральный закон от 21.07.1997 116-ФЗ (ред. от 13.07.2015) "О промышленной безопасности опасных производственных объектов" который является основой вышеперечисленных руководств безопасности; федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Общие требования к обоснованию безопасности опасного производственного объекта».

Работа ИМС должна следовать определенному заложенному алгоритму. Для данной системы был предложен алгоритм, представленный на рисунке 2. Данный алгоритм позволяет получить необходимые рекомендации из нормативных документов, которые относятся к выбранной аварийной ситуации. Первые три шага описывают ввод исходных данных в

систему. Далее, исходя из полученных параметров, идет поиск выбранных данных в базе данных вычислительных экспериментов (БД ВЭ), но потребуется обработка большого объема данных, полученных при использовании программных комплексов для моделирования последствий аварий. Таким образом, при нахождении соответствия исходных параметров и данных БД ВЭ будут получены результаты моделирования текущей ситуации. Следующим шагом идет сравнение результатов БД ВЭ с критериями в нормативных документах, составляется список рекомендаций исходя из тяжести последствий аварии. Заключительным этапом является вывод полученных рекомендаций для пользователя.

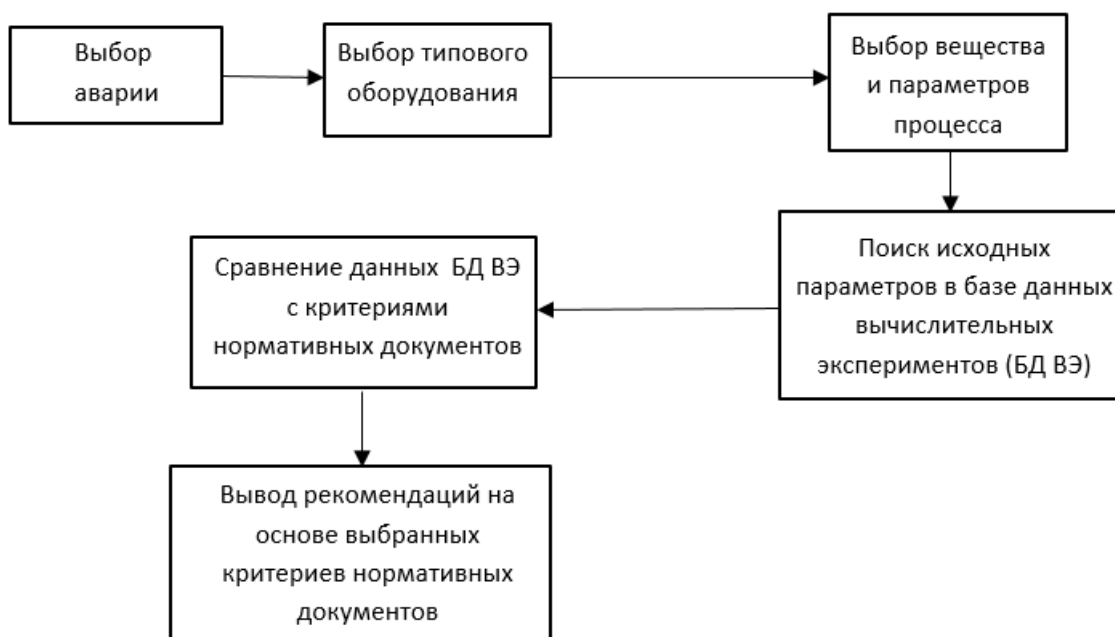


Рис. 2. Алгоритм работы ИМС поддержки принятия решений по управлению безопасностью химических производств

В заключении следует отметить, что данная ИМС позволит лицу, принимающему решение (ЛПР), получить рекомендации по противодействию или ликвидации аварий на основе нормативных, нормативно-методических и нормативно-технических документов на химических предприятиях.

Список литературы

1. Папаев П.Л., Дударов С.П. Разработка организационной и функциональной структур информационно-моделирующей системы для оценки последствий аварий на химических производствах с использованием ячеечно-нейросетевых моделей // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27, № 1. С. 51-56.

2. Применение технологии гибких информационно-моделирующих систем к анализу динамики лесных и урбоэкосистем в условиях антропогенного сценария воздействия / Бурков В.Д. [и др.]. Лесной вестник. 2011. № 7. С. 18-27.

3. Егоров А.Ф., Савицкая Т.В. Анализ риска, оценка последствий аварий и управление

безопасностью химических, нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств: учеб. пособие для вузов. М.: КолосС, 2010. 526 с.

4. Егоров А.Ф., Савицкая Т.В., Дементенко А.В. Информационно-моделирующая система защиты оборудования от коррозии // Программные продукты и системы. 2016. № 1. С. 120-125.

5. Банников В.В., Савицкая Т.В. Моделирование типовых сценариев анализа риска на опасных производственных объектах с использованием специализированного программного комплекса // Международная научно-практическая конференция молодых учёных по проблемам техносферной безопасности в рамках первой всероссийской Недели охраны труда: тезисы докл. конф. (Москва, 14-15 апреля 2015 г.). Москва, 2015. С. 73-76.

6. Банников В.В., Савицкая Т.В. Моделирование последствий аварий на опасных производственных объектах с использованием программного комплекса FLACS // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30, № 4. С. 24-26.

УДК 004.9: 543.61: 661.11

Трынкина Л.В., Заболотная Е.В., Трохин В.Е., Бессарабов А.М.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ CALS-СИСТЕМА ПО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА В ТЕХНОЛОГИИ ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Трынкина Любовь Владимировна, гл. метролог;

Заболотная Елена Валериановна, м.н.с.;

Трохин Василий Евгеньевич, к.х.н., директор;

Бессарабов Аркадий Маркович, д.т.н., профессор, заместитель директора по науке, e-mail: bessarabov@nc-mtc.ru;

ПАО Научный центр «Малотоннажная химия», Москва, Россия

107564, Москва, ул. Краснобогатырская, д. 42

На основе информационных CALS-технологий разработана система компьютерного менеджмента качества химических реактивов и особо чистых веществ. Автоматизация аналитических исследований рассмотрена на примере основных хроматографических методов: газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия и высокоэффективная жидкостная хроматография.

Ключевые слова: компьютерный менеджмент качества, CALS-технологии, особо чистые вещества, хроматографические методы.

AUTOMATED CALS-SYSTEM ON CHROMATOGRAPHIC METHODS OF ANALYSIS IN HIGH PURE SUBSTANCES TECHNOLOGY

Trynkina L.V., Zabolotnaya E.V., Trokhin V.E., Bessarabov A.M.

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

On the basis of information CALS-technologies, a computer-aided quality management system of chemical reagents and high pure substances has been developed. Automation of analytical studies was considered using the example of the main chromatographic methods: gas chromatography, chromatography-mass spectrometry, and high-performance liquid chromatography.

Keywords: computer quality management, CALS-technologies, high pure substances, chromatographic methods.

Для информационного обеспечения системы компьютерного менеджмента качества (КМК-система) химических реактивов и особо чистых веществ [1] была разработана автоматизированная система по хроматографическим методам анализа и аналитическим приборам. При создании КМК-системы наиболее перспективной системой компьютерной поддержки является CALS-технология (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) [2]. Международный CALS-стандарт ISO 10303 STEP (Standard for the Exchange of Product Model Data) регламентирует логическую структуру базы данных (БД), номенклатуру информационных объектов, их связи и атрибуты. Типовые информационные объекты (технологический регламент, технические условия и др.), независимые от характера описания изделия, называются в стандарте «интегрированными ресурсами», на основе которых в данной работе построена схема баз данных об изделии для конкретной предметной области «особо чистые вещества» [3]. В КМК-системе рассматривались следующие основные хроматографические методы: газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия и высокоэффективная жидкостная хроматография [4]. Все 3 аналитических метода являются подкатегориями CALS-системы, по которым сгруппированы соответствующие аналитические приборы [5]. Приборы имеют дополнительную

поисковую классификацию, связанную со страной и фирмой – производителями аналитического оборудования.

Анализ хроматографических методов и аппаратного оформления

Газовая хроматография. Это разновидность хроматографии, метод разделения летучих компонентов, при котором подвижной фазой служит инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу с большой поверхностью. В качестве подвижной фазы используют водород, гелий, азот, аргон, углекислый газ. Газ-носитель не реагирует с неподвижной фазой и разделяемыми веществами. Различают газо-твёрдофазную и газо-жидкостную хроматографию. В первом случае неподвижной фазой является твёрдый носитель (силикагель, уголь, оксид алюминия), во втором – жидкость, нанесённая на поверхность инертного носителя. Разделение основано на различиях в летучести и растворимости (или адсорбируемости) компонентов разделяемой смеси [6].

Основными приборами для этого метода исследований являются газовые хроматографы. Все приборы в базе данных газовых хроматографов разбиты по подкатегориям: «Страна производитель/Фирма». Из всей совокупности разработчиков только 3 производителя предлагают серии приборов: Япония (Shimadzu) – GC2010, GC2014; Россия (Цвет) – Цвет-800,

«ЦВЕТАНАЛИТИК»; Россия (Кристалл) – Кристалл-2000, Кристалл-2000М, Кристаллюкс-4000М, Кристалл 5000. Все остальные производители выпускают единичные марки газовых хроматографов: Корея, Асме-6100; США, Agilent 6850; США, Clarus 500; США, PerkinElmer AutoSystem XL; Россия, ГАЛС-311; Россия, Яуза-200; Россия, ЛГХ-3000.

Хромато-масс-спектрометрия. Это метод анализа смесей главным образом органических веществ и определения следовых количеств веществ в объеме жидкости. Метод основан на комбинации двух самостоятельных методов – хроматографии и масс-спектрометрии. С помощью первого осуществляют разделение смеси на компоненты, с помощью второго – идентификацию и определение строения вещества, количественный анализ [6].

Приборы, в которых масс-спектрометрический детектор скомбинирован с газовым хроматографом, называются хромато-масс-спектрометрами («Хромасс»). Все приборы в базе данных хромато-масс-спектрометров также разбиты по подкатегориям: «Страна производитель/Фирма». Из всей совокупности разработчиков только 2 производителя предлагают серии приборов: Япония (Shimadzu) – QP2010S, GCMS-QP2010; Россия (Кристалл) – Хроматэк-Кристалл 5000» с масс-спектрометрическим детектором (МСД) DSQII, Хроматэк-Кристалл МС. Все остальные 5 из рассматриваемых основных приборов производятся в США различными фирмами: Thermo Scientific «DFS», TSQ QUANTUM XLS™, ITQ™, ISQ™, FINNIGAN FOCUS DSQ.

Высокоэффективная жидкостная хроматография. Второй вариант хромато-масс-спектрометрии заключается в сочетании высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и масс-спектрометрии. Метод предназначен для анализа смесей труднолетучих, полярных веществ, не поддающихся анализу методом газожидкостной хроматографии. Высокоэффективная жидкостная хроматография – наиболее эффективный метод анализа органических проб сложного состава [6].

Из всей совокупности разработчиков приборов для ВЭЖХ, представленных в базе данных, только 2 производителя предлагают серии приборов: Япония (Shimadzu) – LCMS-2010, Jasco; Россия (Химавтоматика) – ЦветЯуза 01, ЦветЯуза 02, ЦветЯуза 03, Яуза-100; Все остальные 6 из рассматриваемых основных приборов производятся в России, США и Южной Корее различными фирмами: Россия (Люмекс) – ЛЮМАХРОМ; Россия (Цвет) – Цвет-4000; Россия (Милюхром) – Милюхром-5; Корея (YoungLinInstrument) – YL9100; США (PerkinElmer) – Turbo LC Plus; США (Agilent) – Agilent 1200 Series.

Автоматизация хроматографического оборудования

Автоматизация оборудования для метода газовой хроматографии. Применяемая в методе гибкая автоматизированная система для отбора и ввода образцов из разных газовых потоков позволяет исследовать многокомпонентные смеси. Система

предназначается для анализа широкого спектра веществ и применяется для определения загрязнителей поверхностных, сточных и питьевых вод, контроля качества лекарственных препаратов, пищевых продуктов, для целей экологического и санитарного контроля.

Управление кранами при помощи встроенного контроллера как последовательно, так и индивидуально позволяет получить гибкую автоматизированную систему для отбора и ввода образцов из разных газовых потоков, позволяющую исследовать многокомпонентные смеси за один ввод пробы с переключением колонок, а при надобности и с автоматической обратной продувкой. Возможно использование с разными сменными аналитическими устройствами. Один компьютер имеет возможность выполнять работу в реальном времени с несколькими аналитическими блоками (до восьми), помимо этого, обрабатывать сигналы от газовых хроматографов и управлять работой. Обмен информации между аналитическими блоками, хроматографом и компьютером осуществляется по стандартным интерфейсам RS-232, USB. Хроматограф может управляться с расстояния. Возможно использование различных сменных аналитических модулей.

Контроллер – центральный блок, который управляет всеми элементами системы. Интегратор подвергает обработке выходной сигнал: определяет высоту пика, площадь пика и время удерживания. Управление режимами работы и обработки выходной информации производится через ПК типа IBM PC со специальным ПО для Windows.

Автоматизация оборудования для метода хромато-масс-спектрометрии. Представляет собой автоматизированную многоцелевую измерительную систему, состоящую из масс-спектрометра, газового хроматографа и персонального компьютера. Предназначена для обнаружения и определения сложных химических веществ и соединений, входящих в состав химической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, медицинской, пищевой, сельскохозяйственной продукции, лекарственных, психотропных и наркотических средств, биологических систем.

Технология работы системы основана на использовании методов масс-спектрометрии, режиме линейного программирования температуры колонок и следующих методов: изотермического режима газожидкостной, газо-адсорбционной хроматографии. Хроматографические детекторы гарантируют получение информации об исследуемых веществах по площади пиков, амплитуде и времени удерживания. Масс-спектрометрический детектор повышает возможности анализа благодаря получению дополнительной спектральной информации.

Управление режимами работы осуществляется с помощью контроллера масс-спектрометрического детектора, компьютера и контроллера хроматографа. Один компьютер имеет возможность работать с несколькими (в зависимости от количества COM, USB портов) комплексами одновременно. С помощью встроенного контроллера хроматографа с

24 – разрядным АЦП и компьютера производится управление режимами работы хроматографа и измерение сигналов.

Компьютер и ПО дают возможность осуществлять обработку выходной информации, идентификацию, самодиагностику комплекса и автоматический расчет исследуемых соединений. Существует возможность подключить к контроллеру хроматографа энергонезависимую память, служащую для сохранения данных анализа при работе без компьютера (при работе с компьютером информация дублируется на CF), предотвращающую потери информации из-за сбоя в процессе их передачи с хроматографа на компьютер. Позволяет обрабатывать получаемые данные, контролировать и задавать режимы анализа.

Автоматизация оборудованием для метода высокоэффективной жидкостной хроматографии. Технология действия системы основывается на разделении смесей веществ в хроматографической колонке и последующем их детектировании. Гарантирует: одновременный и независимый сбор данных в режиме реального времени; измерение концентраций и идентификацию компонентов анализируемых смесей; идентификацию компонентов анализируемой смеси по абсолютному или относительному времени удерживания; отображение реального аналогового сигнала детектора хроматографа по всем каналам независимо от режима работы (самописец). Ввод цифровых сигналов в ПЭЭЗМ по стандартному интерфейсу RS-232C; количественный расчет результатов анализа методами нормализации площадей, внутреннего стандарта или абсолютной калибровки, а также реализацию любого метода расчета хроматограмм и отображения полученной информации; калибровку как по одной точке, так и многоуровневую (многоточечную) с использованием нелинейных и линейных зависимостей.

В аналитическом блоке находится контроллер, который управляет режимом анализа и осуществляет связь с ПК. ПО осуществляет: отображение хроматограммы в режиме реального времени, количественную обработку хроматограммы, сбор и хранение хроматографической информации, поступающей с детектора.

Дозирование проб производится ручным краном-дозатором. Разделение происходит на хроматографических колонках, которые расположены в термостате аналитического блока. В зависимости от комплектации детекторами хроматографы имеют следующие модификации: с кондуктометрическим детектором, с амперометрическим детектором, с кондуктометрическим и амперометрическим детекторами.

Работающее в среде Windows ПО целиком автоматизирует управление хроматографом и масс –

спектрометром и предлагает такой широкий спектр возможностей: автоматическая детекция подключенных систем и блоков; непрерывная самодиагностика состояния прибора для обеспечения воспроизводимости результатов и защиты системы в случае проблем с электропитанием, неполадок или прекращения подачи азота; автокалибровка и автонастройка с помощью встроенной шприцевой системы; упрощенная установка параметров измерений и количественного анализа при помощи вспомогательной функции, которая обеспечивает повышенную производительность при любых изменениях; «внутриисточниковая фрагментация» для идентификации исследуемых соединений и получения надежной структурной информации; многоуровневая структура страхования данных и аудита, которая соответствует самым строгим административным требованиям; легкая и быстрая замена источника ионизации без надобности перенастройки; полная поддержка диодно-матричного детектора с более развитыми аналитическими функциями; программирование хода анализа, охватывая метод детекции, параметры ионизации и полярности ионов, одновременные измерения в режимах сканирования спектра и мониторинга отдельных ионов.

Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) по проекту № 16-07-00823 «Теоретические основы разработки и внедрения автоматизированных CALS-систем управления жизненным циклом научных исследований в химической промышленности».

Список литературы

1. Компьютерный менеджмент качества органических растворителей особой чистоты / Трынкина Л.В. [и др.]. Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. № 4. С. 46-54.
2. CALS-based computer-aided support in the chemical industry / Bessarabov A. [et al.]. Chemical Engineering Transactions. 2016. V. 52. P. 97-102.
3. Bessarabov A., Kvasnyuk A. Cybernetic researches in technology of chemical reagents and high-purity substances // Clean Technologies and Environmental Policy. 2015. V. 17, № 5. P. 1365-1371.
4. Девятых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Современное состояние получения высокочистых веществ // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1984. Т. 29, № 6. С. 6-14.
5. Разработка базы данных аналитических приборов для CALS-системы компьютерного менеджмента качества химических реактивов и особо чистых веществ / Бессарабов А.М. [и др.]. Промышленные АСУ и контроллеры. 2011. № 11. С. 45-56.
6. Основы аналитической химии: учеб. для вузов / Под ред. Ю.А. Золотова. 3-е изд. М.: Высш. шк., 2004. 361 с.

УДК 004.65:663

Батыргазиева Д.Р., Гусева Е.В., Меньшутина Н.В.

ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА В ОБЛАСТИ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ КЛЕТОК МЛЕКОПИТАЮЩИХ

Батыргазиева Диана Рафаэльевна, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: diana.b1994@mail.ru;

Гусева Елена Владимировна, к.т.н., доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов;

Меньшутина Наталья Васильевна, д.т.н., профессор, руководитель МУНЦ, профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов;

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

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

В связи с тем, что использование клеток млекопитающих и их продуктов имеет широкое применение, актуальной задачей является создание информационной системы в области их культивирования для систематизации и структурирования информации по экспериментальным данным процесса. Система способна осуществить подбор условий и аппаратного обеспечения, а также позволит осуществить поиск по параметрам.

Ключевые слова: культивирование клеток млекопитающих, информационная система, база данных, поисковый интерфейс, биотехнология.

INFORMATION SYSTEM IN THE FIELD OF CULTIVATION OF MAMMALIAN CELLS

Batyrgazieva D.R., Guseva E.V., Menshutina N.V.

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

The use of cells and their products has wide application, so the actual problem is a creation of an information system in the field of mammalian cells cultivation for the organizing and structuring of information on process experimental data. The system helps to select the conditions and equipment, and it will allow to organize the search on various parameters.

Keywords: cultivation of mammalian cells, information system, database, search interface, biotechnology.

Основными направлениями развития технологий в современном мире являются: информационные технологии, нанотехнологии и биотехнологии. Внедрение современных информационных технологий в России активно осуществляется в течение последних 30-ти лет. Постепенно информатизация охватывает все сферы жизнедеятельности человека, в том числе и сфера биотехнологий и биофармацевтики. Культивирование клеток млекопитающих является активно развивающимся направлением, нашедшим свое применение в области фармацевтической промышленности и медицины. По всему миру проводятся многочисленные исследования, открываются новые стороны терапевтического действия используемых клеточных культур. Мировой наукой накоплено большое количество информации в области биотехнологий. Однако, эта информация достаточно разрозненна и рассеянна по большому количеству источников, не систематизирована и не структурирована в данной области знаний. В связи с этим, возникает необходимость в разработке эффективных инструментов представления знаний и данных, поиска по конкретным параметрам, для специалистов в данной области знаний, для научных сотрудников и государственных деятелей. В последние годы в России задействован ряд инструментов государственной поддержки развития биотехнологий с целью выработки долгосрочной государственной стратегии в данной сфере. Утверждена Стратегия развития фармацевтической промышленности Российской Федерации на период до 2020 года (далее – «ФАРМА-2020»). Особую важность это направление приобрело после принятия летом 2016 г. Федерального закона «О биомедицинских клеточных продуктах» [1].

В связи с этим возникает острая необходимость систематизации и структурирования информации, в первую очередь, по экспериментальным данным, приведенным в различных информационных источниках. Для этих целей была создана Информационная система в области культивирования клеток млекопитающих, объединяющая в себе основные элементы процесса: клеточную линию, питательную среду, матрикс и оборудование для проведения процесса. Основным назначением данной системы является получение первичной информации по исследуемой культуре клеток на основе литературных данных на этапе планирования эксперимента.

Информационная система включает в себя базу данных и алгоритм поиска по параметрам. База данных (БД) состоит из 7 таблиц [2]. Структурная схема базы данных представлена на рисунке 1. Таблица «Биореакторы» содержит информацию об основных типах аппаратов для культивирования. Выделены такие параметры, как: тип перемешивания, рабочий объем аппарата, возможность использования одноразового или многоразового варианта конструкции, указана информация о производителях. В таблице «Клетки» отражена морфология клеток, способ и условия культивирования, возможности посева и возможная область применения. Данные о материалах и об особенностях носителей/подложек сосредоточены в таблице «Матрикс». В данной части БД рассматриваются различные виды подложек (мембраны, микроносители 2D и 3D структуры), их геометрические параметры, материал, наличие пор, а также максимальное количество клеток, которое удалось на них вырастить. Рассмотрены такие

материалы, как: желатин, хитозан, полимолочная и другие полимерные кислоты. При заполнении данных учитывались не только популярные промышленные микроносители, но и варианты носителей, разработанных различными исследователями. С помощью таблицы «Область применения» осуществляется связь между системой культивирования и соответствующей культурой клеток. Здесь рассмотрены основные направления применения продуктов, получаемых в результате культивирования клеток: тканевая и клеточная инженерия, вирусология, регенеративная медицина и биофармацевтика.

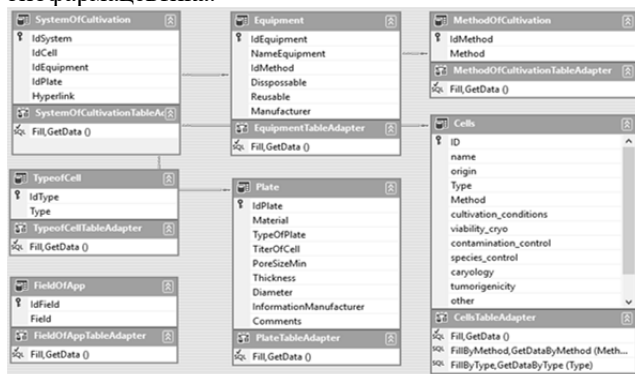


Рис.1. Структурная схема базы данных

Главная страница информационной системы представлена на рисунке 2. В меню выделены следующие элементы: «База данных», «Поиск по параметрам», «Биореакторы» и «О программе».

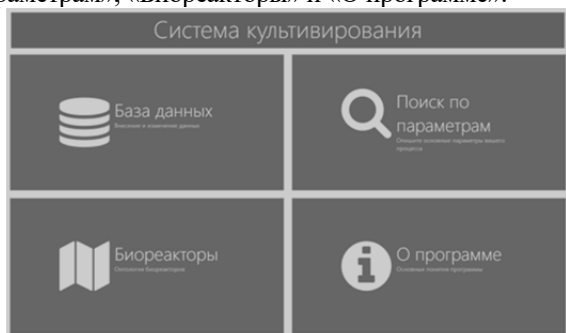


Рис.2. Главная страница информационной системы

Страница «База данных» позволяет вносить и изменять данные в базе. Страница «Поиск по параметрам» представлена на рисунке 3 и имеет следующие элементы: «Название клетки», «Тип клетки», «Способ культивирования», «Оборудование», «Матрикс». Каждый элемент поиска имеет выпадающий список выбираемых данных по указанному параметру. Для удобства пользователя на странице располагаются две кнопки «Назад» и «Поиск». При нажатии на кнопку «Назад», система возвращает на предыдущую страницу. При нажатии кнопки «Поиск» на текущей вкладке пользователь получает результат по выбранному критерию (рис.4). Результаты поиска по параметрам выглядят в виде таблицы со столбцами, как и в БД. Удобство системы состоит в том, что пользователю не нужно обращаться в различные информационные источники для получения информации по различным типам, способам и условиям культивирования клеток млекопитающих, она уже собрана и структурирована

по параметрам. Кроме того, предусмотрена возможность быстрого переключения вкладок [3,4].

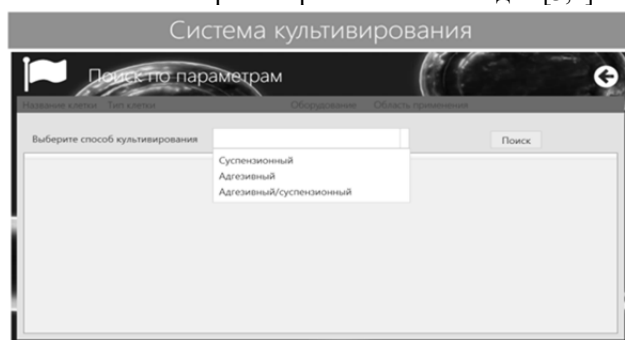


Рис.3. Страница «Поиск по параметрам»

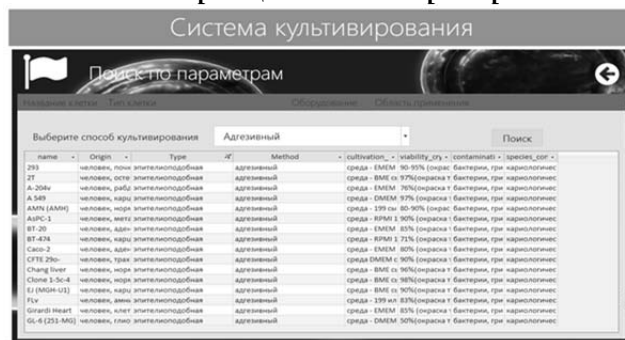


Рис.4. Результат поиска по параметрам

С помощью страницы «Биореакторы» можно осуществить подбор системы культивирования клеток млекопитающих на основе разработанного алгоритма. В результате система, оперируя информацией из базы данных, решает задачи совместимости оборудования и носителя, согласования условий и способа культивирования клеток.

Разработанная информационная система является эффективным инструментом представления знаний и данных, поиска по конкретным параметрам. Может широко использоваться в учебном процессе при подготовке курсовых, дипломных, а также диссертационных работ для бакалавров, магистров и аспирантов. Следует отметить, что создание информационной системы позволит накапливать опыт существующих технологий культивирования и применять его в процессе разработки новых технологий.

Список литературы

1. Федеральный закон «О биомедицинских клеточных продуктах» от 23.06.2016 N 180-ФЗ (последняя редакция). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_199967 (дата обращения 17.01.2017г.).
2. 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.
3. Трунев Д.Р. Архитектуры информационных систем. Основы проектирования: учеб. пособие. СПб.: НИУ ИТМО, 2012. 66 с.
4. Проектирование информационных систем. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.intuit.ru/department/se/devis/> (дата обращения 13.03.2017 г.).

УДК 681.3

Клёнина Н.С., Савицкая Т.В.

РАЗРАБОТКА БАЗЫ ДАННЫХ ПО ОЦЕНКЕ РИСКА И ПОСЛЕДСТВИЙ АВАРИЙ НА ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ОБЪЕКТАХ

Клёнина Наталья Сергеевна, студентка 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: nklyonina@yandex.ru;

Савицкая Татьяна Вадимовна, д.т.н., профессор, профессор кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии;

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

Проведена систематизация исходных данных для оценки риска и последствий аварий и результатов вычислительных экспериментов, полученных в ходе моделирования аварийных ситуаций в программном комплексе TOXI+Risk. Разработана физическая и логическая структура базы данных по оценке риска и последствий аварий на химически опасных объектах.

Ключевые слова: авария, анализ риска, моделирование взрывов и пожаров, опасное вещество, база данных.

DEVELOPMENT OF A DATABASE FOR ASSESSING THE RISK AND CONSEQUENCES OF ACCIDENTS AT CHEMICALLY HAZARDOUS FACILITIES

Klenina N.S., Savitskaya T.V.

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

The systematization of the initial data for the assessment of the risk and consequences of accidents and the results of computational experiments obtained during the simulation of emergencies in the TOXI + Risk software package was carried out. The physical and logical structure of the database on risk assessment and consequences of accidents at chemically hazardous facilities has been developed.

Keywords: accident, risk analysis, modeling of explosions and fires, dangerous substance, database.

Информационная поддержка специалистов, занимающихся проблемами промышленной, химической и экологической безопасности является одной из актуальных задач. Современный подход к решению данной проблемы с использованием информационных технологий должен способствовать качественно новому уровню решения задач проектирования, реконструкции и модернизации опасных производственных объектов и повышению оперативности принимаемых решений при возникновении аварийных ситуаций.

В данной работе была проведена систематизация аварий на химически опасных объектах (ХОО), большинство которых относится к опасным производственным объектам (ОПО), поскольку содержат опасные вещества, обладающие токсичными, высокотоксичными, взрыво- и пожароопасными свойствами. По данным из информационных бюллетеней Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору было рассмотрено 30 аварий, произошедших на предприятиях нефтехимической, нефтегазовой, нефтегазоперерабатывающей промышленности и объектах нефтепродуктообеспечения за 2009-2012 годы. Из них были выбраны 5 различных аварий, имеющих наиболее полное описание, данные об исходе аварийной ситуации, разное оборудование и опасное вещество (ОВ) для моделирования в программном комплексе (ПК) TOXI+Risk. [1]. В результате чего для каждой аварии были определены взрывоопасные массы ОВ в облаке, расстояния границ

разрушений в результате взрыва, количество сценариев развития, количества пострадавших и погибших людей в результате определенного сценария. Результаты проведенных исследований изложены в [2].

Исходные данные и результаты моделирования были использованы для проектирования базы данных (БД) по оценке риска и последствий аварий на ХОО и заполнения её тестовыми данными. Для этого сначала были заполнены таблицы в Excel, представленные на примере одной таблицы «Расчет взрывоопасной массы опасного вещества» (таблица 1). По месту описания аварии были найдены подложки на сайте «Яндекс-карты» [3] и метеоусловия на сайте «Погода и климат» [4]. При проектировании БД были использованы не только методики, по которым ранее были получены результаты, но и другие методики, рекомендуемые современными нормативными документами, такие как расчет последствий струевого горения газа, расчет последствий пожара огненного шара, расчет последствий разлета осколков оборудования и другие.

Для систематизации и хранения данных о последствиях аварий, установок и оборудования химически опасных объектов, разработана база данных с использованием методов проектирования, изложенных в рекомендациях по созданию баз данных [5]. Она предназначена для хранения информации о произошедших авариях с описанием последствий, для хранения результатов моделирования данных аварий, а также для учета варьлируемых входных параметров и результатов расчетов.

Таблица 1. Таблица с тестовыми данными «Расчет взрывоопасной массы опасного вещества»

№	Z ₁ , м	Z ₂ , м	Z ₃ , м	Z ₄ , м	T _{max} , с	L, м	H, м	T, с	M, кг
1	19	0	28	0	10	10	4	5,1	4,7
2	191	-100	138	-80	40	157	-	6,2	2221,5
3	219	-58	105	-48	20	133	5,6	6,3	4079,5
4	99	-82	31	-25	10	29	2	6,1	289,6
5	44	-17	14	-8	80	27	1	6,4	95,7

Примечания: Z₁, Z₃ – зоны, на которых достигаются нижний и верхний концентрационные пределы воспламенения по ветру; Z₂, Z₄ – зоны, на которых достигаются нижний и верхний концентрационные пределы воспламенения против ветра; T_{max} – время, при котором достигается максимальная масса; L – протяженность зоны по ветру; H – высота образования максимальной взрывоопасной массы в облаке; T – время существования облака; M – взрывоопасная масса.

При создании БД была реализована иерархия ХОО, включающая: производственные площадки; предприятия; цеха; установки; оборудование и разработана логическая модель базы данных.

Логическая модель БД, выполненная в виде ER-диаграммы (диаграмма «сущность-связь»), фрагмент которой представлен на рисунке 1, включает в себя 25 таблиц:

- 4 таблицы отображают иерархию объектов производства,
- 7 таблиц – исходные данные,
- 12 таблиц – результаты моделирования,
- 1 таблица с методиками моделирования и 1 сводная таблица «Вычислительный эксперимент», связанная почти со всеми перечисленными таблицами, содержащая все исходные данные аварий и результаты их моделирования.

Физическая модель БД реализована в полном соответствии с логической моделью. Каждая

таблица состоит из трех колонок и включает перечень полей в таблицах БД. В левой колонке приводятся типы переменных: NUMBER (число с фиксированной и плавающей точкой), FLOAT (числа с плавающей точкой), VARCHAR (символьные данные переменной длины), CHAR (символьные данные фиксированной длины). В правой колонке – названия полей, уникальный номер (первичный ключ) и связи через внешние ключи с другими базами данных. Пример одной из таблиц физической модели представлен в таблице 2.

Далее представлено краткое описание таблиц, которые включены в физическую модель:

1. Таблица БД «COMPANY» содержит информацию о названии предприятия, на котором произошла авария. Связана с таблицами «AREA» и «PLANT».

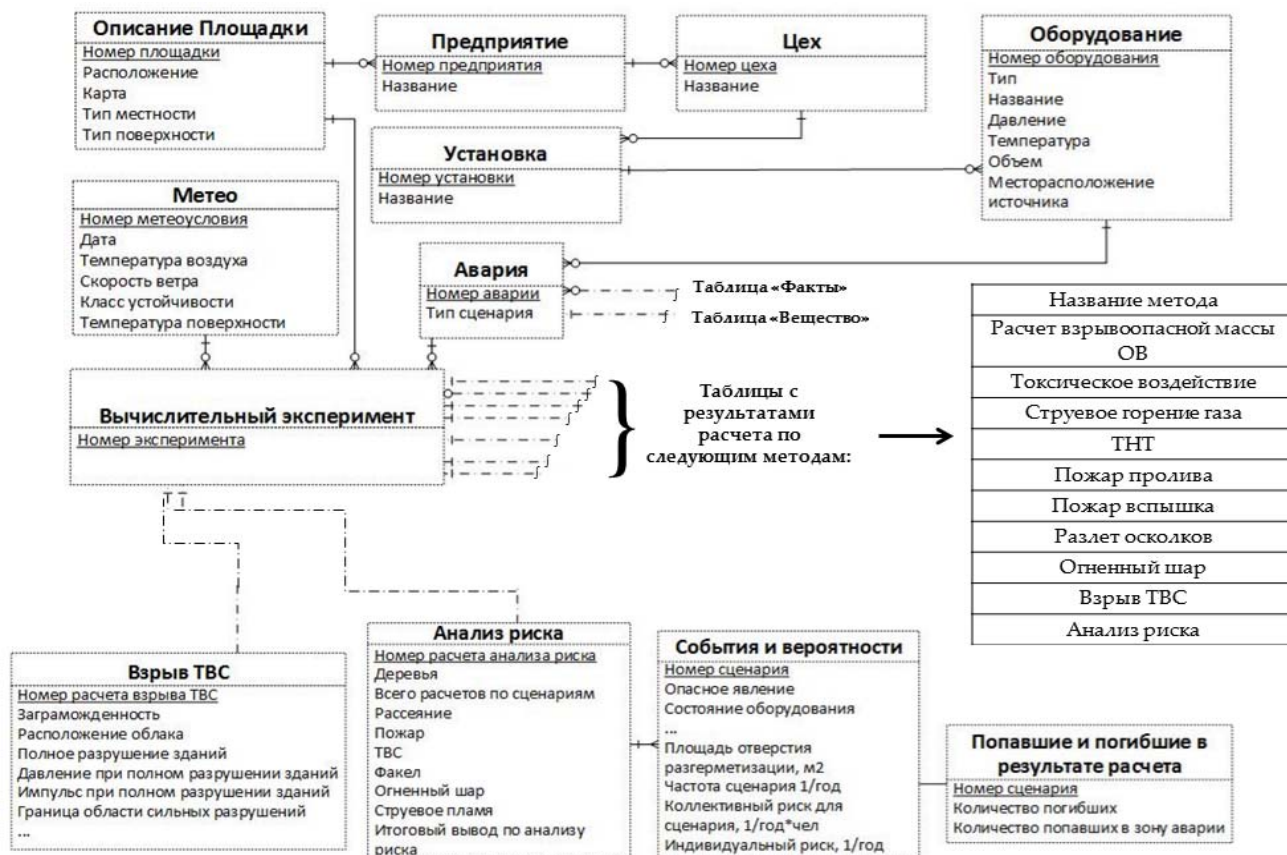


Рис.1. Фрагмент разработанной логической модели базы данных

Таблица 2. Таблица БД «AREA» (Таблица характеристик площадки)

Атрибут	Тип данных	Пояснение
ID_AREA	NUMBER	Уникальный номер площадки (первичный ключ <pk>)
CITY_NAME	VARCHAR(50)	Город
KARTA	VARCHAR(30)	Графическое отображение объектов на площадке
TIP_MESTNOSTI	VARCHAR(30)	Тип местности
TIP_POVERHNNOSTI	VARCHAR(30)	Тип поверхности

2. Таблица БД «AREA» содержит сведения о площадке, на которой произошла авария (табл. 2). Связана с таблицами «COMPANY» и «EXPERIMENT».

3. Сведения о цехах, установках, находящихся на территории предприятий, хранятся в таблицах БД «PLANT» и «INSTALLATION». Связь таблиц БД «COMPANY», «PLANT» и «INSTALLATION» отображает иерархию производства.

4. Для хранения списков оборудования, на которых произошла авария, используется таблица БД «EQUIPMENT». Связана с таблицами «INSTALLATION» и «ACCIDENT».

5. Таблица БД «ACCIDENT» содержит сведения о произошедшей аварии и связана с таблицами «SUBSTANCE» и «FACTS», которые несут дополнительную информацию об аварии, а именно какое вещество привело к аварии и фактические последствия рассматриваемой аварии.

6. Дополнительные сведения о произошедшей аварии, такие как метеоусловия и количество людей которые находятся на территории описанной площадки, хранятся в таблицах «METEO» и «PEOPLE».

7. Таблица БД «EXPERIMENT» хранит в себе все данные об аварии и по расчётам, а именно это описание площадки произошедшей аварии, производства, оборудования, на котором произошла авария, а также сведения о веществе и о самой аварии, рассчитанные значения по выбранным методам расчета из таблицы «METHODS». Также она связана с таблицами характеристик методов расчета:

- таблица БД «EXPLOSIVE_MASS» – расчет взрывоопасной массы ОБ;
- таблица БД «TOXO» – расчет токсического воздействия;
- таблица БД «EXPLOSION_TVS» – расчет последствий взрыва топливно-воздушной смеси (ТВС);
- таблица БД «TNT» – расчет последствий взрывов конденсированных ОБ (ТНТ);
- таблица БД «FIRE_FLASH» – расчет последствий пожара вспышки;
- таблица БД «FIRE_STRAIT» – расчет последствий пожара пролива;
- таблица БД «RISK» – расчет анализа риска;
- таблица БД «MINERAL_FLAME» – расчет последствий струевого горения газа;
- таблица БД «FIRE_BOLL» – расчет последствий пожара огненного шара;

– таблица БД «SCATTERING_FRAGMENTS» – расчет последствий разлета осколков оборудования.

8. Сведения о методах расчета содержатся в таблице БД «METHODS».

9. Таблица БД «SOB_VEROYATNOSTI» содержит сведения о результатах расчета событий по сценариям и связана с таблицами «RISK» и «POGIBSHIE_POSTRADAVSHIE».

10. Таблица БД «OBJ» содержит сведения об объектах на территории площадки и связана с таблицами «AREA» и «POGIBSHIE_POSTRADAVSHIE».

На текущий момент БД заполнена данными по 5 авариям, ведется работа по реализации интерфейса пользователя, а также по наполнению БД данными по новым авариям и варьируемыми параметрами.

Информация из БД может использоваться для разработки алгоритмов принятия решений по снижению риска и последствий аварий, проектной документации производственных объектов, а также рекомендаций по локализации и ликвидации подобных аварийных ситуаций на химически опасных объектах и в качестве базы сравнения при моделировании аналогичных аварий в других программных комплексах.

Список литературы

1. Программный комплекс по оценке последствий аварий ТОКСИ+// ЗАО «Научно-технический центр исследований проблем промышленной безопасности». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://safety.ru> (дата обращения: 20.05.2017).
2. Клёнина Н.С., Савицкая Т.В. Моделирование сценариев развития аварий и анализ риска на опасных производственных объектах с использованием программного комплекса ТОХИ+RISK // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30, № 4. С. 77-79.
3. Яндекс – карты. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://yandex.ru/maps/> (дата обращения 20.05.17).
4. Погода и климат. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.pogodaiklimat.ru/> (дата обращения 20.05.17).
5. Егоров А.Ф., Савицкая Т.В., Михайлова П.Г., Горанский А.В. Рекомендации по созданию и работе с базами данных учебно-методического комплекса по проблемам химической безопасности. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. 185 с.

УДК 681.5

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

ПОСТРОЕНИЕ КУСОЧНО-ЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА

Санаева Наталья Александровна, студент 3 курса бакалавриата факультета кибернетики;

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

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

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

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

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

В работе представлена кусочно-линейная модель процесса получения ацетилена окислительным пиролизом природного газа. Составлена система линейных ограничений, определены область и центр технологической безопасности решением задачи нелинейного программирования.

Ключевые слова: ацетилен, окислительный пиролиз, кусочно-линейная модель, центр безопасности.

THE CONSTRUCTION OF THE PIECEWISE-LINEAR MODEL OF THE PROCESS OF OXIDATIVE PYROLYSIS

Sanaeva N.A., Sanaeva G.N., Prorokov A.E., Bogatikov V.N.*

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

* Tver State Technical University, Tver, Russia

The article presents a piecewise linear model of the process of obtaining acetylene by oxidative pyrolysis of natural gas. The system of linear constraints, defined area and the center of technological safety solution of a nonlinear programming problem.

Keywords: mathematical modeling, acetylene, reactor of oxidizing pyrolysis, piecewise and linear model, area of safety, center of safety.

Процесс производства ацетилена окислительным пиролизом природного газа протекает в условиях неполноты и неопределенности информации, вызванными изменением характеристик оборудования в процессе его эксплуатации («закоксовыванием» ряда элементов), непостоянством во времени состава исходного сырья для реакции (природный газ и кислород), малым временем пребывания реакционной смеси в реакционной зоне и т.д. При этом эффективность указанного процесса в значительной степени зависит от соблюдения требований к обеспечению безопасности и эффективности функционирования химико-технологической процессов (ХТП), в связи с чем возникает необходимость разработки новых подходов к диагностике состояний и эффективному управлению безопасностью процесса окислительного пиролиза.

Технологический процесс, протекающий в реакторе окислительного пиролиза, состоит из трех этапов [1]:

1) перемешивание предварительно подогретых до 650°C исходных компонентов для реакции пиролиза в смесителе реактора; 2) окислительный пиролиз в зоне реакции при температуре около 1500°C; 3) «закалка» продуктов реакции водой с целью охлаждения полученного газа пиролиза до температуры ниже 100°C, поскольку при температуре реакции ацетилен представляет собой

неустойчивое соединение и может разлагаться на водород и сажу.

Количество ацетилена, получаемого окислительным пиролизом природного газа, на выходе из реактора (рис.1) зависит от температуры предварительного подогрева и степени перемешивания исходных компонентов для реакции, а также от соотношения их расходов.

С целью реализации возможности предсказания возникновения нарушений технологического режима, приводящих к предаварийным и аварийным ситуациям, составлена математическая модель, включающая в себя материальные и тепловые балансы для соответствующих этапов процесса окислительного пиролиза.

Для решения задачи повышения уровня технологической безопасности производства ацетилена целесообразно создание специальной системы оценки состояний и диагностики нарушений с использованием кусочно-линейной модели указанного процесса. При этом функционирование процесса окислительного пиролиза рассматривается как последовательная схема смены его состояний на некотором интервале времени (t_0, t_k) . Состояние системы в каждый момент времени t из этого интервала характеризуется набором параметров процесса. Область номинальных режимов (область работоспособного состояния) процесса определяется совокупностями

технологических, конструктивных параметров и параметров управления.

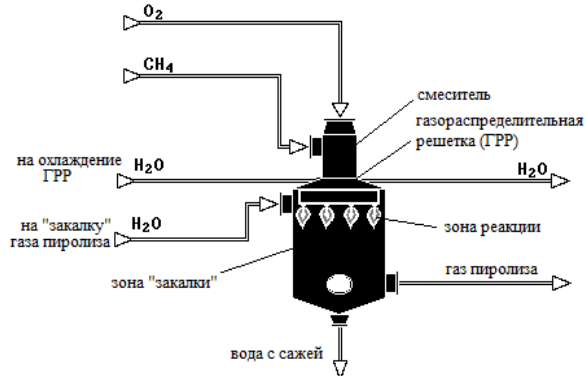


Рис.1. Реактор окислительного пиролиза

На технологический процесс накладываются ограничения его рабочего функционирования, выход за которые означает переход процесса во внештатную ситуацию. Таким образом, эти

ограничения, «вырезают» на множестве всех состояний процесса n -мерную область, в которой процесс не выходит во внештатные ситуации – область всех работоспособных состояний процесса [2].

Для определения области безопасности процесса окислительного пиролиза с использованием кусочно-линейных моделей получена система линейных ограничений, которые играют важную роль для организации контроля состояния технологического процесса и на основе которых осуществляется классификация состояний ХТС.

Ниже представлены основные уравнения математической модели процессов, протекающих в реакторе окислительного пиролиза и соответствующие им ограничения кусочно-линейной модели:

– Смеситель:

$$V_{\text{см}} \frac{d\rho_{\text{см}}}{dt} = G_{\text{CH}_4} \rho_{\text{CH}_4} + G_{\text{O}_2} \rho_{\text{O}_2} - G_{\text{см}} \rho_{\text{см}},$$

$$G_{\text{CH}_4} \rho_{\text{CH}_4} + G_{\text{O}_2} \rho_{\text{O}_2} - G_{\text{см}} \rho_{\text{см}}^{\min} > \Delta \rho_{\text{см}}(k), \quad G_{\text{CH}_4} \rho_{\text{CH}_4} + G_{\text{O}_2} \rho_{\text{O}_2} - G_{\text{см}} \rho_{\text{см}}^{\max} < \Delta \rho_{\text{см}}(k);$$

– Реакционная зона (для реакции $2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$):

$$V_p \rho_{\text{см}} \frac{m_{\text{CH}_4}}{m_{\text{см}}} \frac{dC_{\text{CH}_4}}{dt} = G_{\text{см}} \rho_{\text{см}} \frac{m_{\text{CH}_4}}{m_{\text{см}}} (C_{\text{CH}_4}^0 - C_{\text{CH}_4}) - A_{\text{CH}_4}(C_{\text{CH}_4}, C_{\text{C}_2\text{H}_2}, C_{\text{H}_2}, T),$$

$$V_p \rho_{\text{см}} \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_2}}{m_{\text{см}}} \frac{dC_{\text{C}_2\text{H}_2}}{dt} = G_{\text{см}} \rho_{\text{см}} \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_2}}{m_{\text{см}}} (C_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 - C_{\text{C}_2\text{H}_2}) + A_{\text{C}_2\text{H}_2}(C_{\text{CH}_4}, C_{\text{C}_2\text{H}_2}, C_{\text{H}_2}, T),$$

$$V_p \rho_{\text{см}} \frac{m_{\text{H}_2}}{m_{\text{см}}} \frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = G_{\text{см}} \rho_{\text{см}} \frac{m_{\text{H}_2}}{m_{\text{см}}} (C_{\text{H}_2}^0 - C_{\text{H}_2}) + A_{\text{H}_2}(C_{\text{CH}_4}, C_{\text{C}_2\text{H}_2}, C_{\text{H}_2}, T),$$

$$c\rho \frac{dT^{\text{ВЫХ}}}{dt} = G_{\text{CH}_4} r_{\text{CH}_4} + c\rho(T^{\text{ВХ}} - T^{\text{ВЫХ}}) - Q_3 - Q_5,$$

$$G_{\text{см}} \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{m_{\text{см}}} C_{\text{CH}_4}^{\text{ВХ}} - k_5 V_p (C_{\text{CH}_4}^0)^2 - \left(G_{\text{см}} \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{m_{\text{см}}} - 2k_5 V_p C_{\text{CH}_4}^0 \right) C_{\text{CH}_4}^{\min} > \Delta C_{\text{CH}_4}(k),$$

$$G_{\text{см}} \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{m_{\text{см}}} C_{\text{CH}_4}^{\text{ВХ}} - k_5 V_p (C_{\text{CH}_4}^0)^2 - \left(G_{\text{см}} \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{m_{\text{см}}} - 2k_5 V_p C_{\text{CH}_4}^0 \right) C_{\text{CH}_4}^{\max} < \Delta C_{\text{CH}_4}(k),$$

$$G_{\text{см}} \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{m_{\text{см}}} C_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\text{ВХ}} + k_5 V_p (C_{\text{CH}_4}^0)^2 - \left(G_{\text{см}} \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{m_{\text{см}}} + k_5 V_p C_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 \right) C_{\text{CH}_4}^{\min} > \Delta C_{\text{C}_2\text{H}_2}(k),$$

$$G_{\text{см}} \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{m_{\text{см}}} C_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\text{ВХ}} + k_5 V_p (C_{\text{CH}_4}^0)^2 - \left(G_{\text{см}} \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{m_{\text{см}}} + k_5 V_p C_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 \right) C_{\text{CH}_4}^{\max} < \Delta C_{\text{C}_2\text{H}_2}(k),$$

$$G_{\text{см}} \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{m_{\text{см}}} C_{\text{H}_2}^{\text{ВХ}} + k_5 V_p (C_{\text{CH}_4}^0)^2 - \left(G_{\text{см}} \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{m_{\text{см}}} + k_5 V_p C_{\text{H}_2}^0 \right) C_{\text{CH}_4}^{\min} > \Delta C_{\text{H}_2}(k),$$

$$G_{\text{см}} \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{m_{\text{см}}} C_{\text{H}_2}^{\text{ВХ}} + k_5 V_p (C_{\text{CH}_4}^0)^2 - \left(G_{\text{см}} \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{m_{\text{см}}} + k_5 V_p C_{\text{H}_2}^0 \right) C_{\text{CH}_4}^{\max} < \Delta C_{\text{H}_2}(k),$$

$$(G_{\text{CH}_4} \rho_{\text{CH}_4} + G_{\text{O}_2} \rho_{\text{O}_2}) c T^{\min} + G_{\text{CH}_4} r_{\text{CH}_4} - G_{\text{ГП}} c T_{\text{ГП}}^{\max} > \Delta T^{\text{ВЫХ}} > (G_{\text{CH}_4} \rho_{\text{CH}_4} + G_{\text{O}_2} \rho_{\text{O}_2}) c T^{\max} + G_{\text{CH}_4} r_{\text{CH}_4} - G_{\text{ГП}} c T_{\text{ГП}}^{\min};$$

– Зона «закалки»:

$$c\rho V_3 \frac{dT_{\text{ГП}}^{\text{ВЫХ}}}{dt} = G_{\text{ГП}} c\rho (T_{\text{ГП}} - T_{\text{ГП}}^{\text{ВЫХ}}) - KF(T_{\text{ГП}}^{\text{ВЫХ}} - T_{\text{ВЗ}}^{\text{ВЫХ}}) - G_{\text{ГП}} \alpha\rho,$$

$$c_{\text{ВЗ}} \rho_{\text{ВЗ}} V_3 \frac{dT_{\text{ВЗ}}^{\text{ВЫХ}}}{dt} = G_{\text{ВЗ}} c_{\text{ВЗ}} \rho_{\text{ВЗ}} (T_{\text{ВЗ}}^{\text{ВХ}} - T_{\text{ВЗ}}^{\text{ВЫХ}}) + KF(T_{\text{ГП}}^{\text{ВЫХ}} - T_{\text{ВЗ}}^{\text{ВЫХ}}),$$

$$G_{\text{ГП}} c_{\text{р}} T_{\text{ГП}} - G_{\text{ГП}} \alpha \rho - K F T_{\text{ВЗ}} - (G_{\text{ГП}} c_{\text{р}} + K F) > c_{\text{р}} \Delta T_{\text{ГП}}^{\text{ВЫХ}},$$

$$G_{\text{ГП}} c_{\text{р}} T_{\text{ГП}}^{\text{ВЫХ} \min} - K F (T_{\text{ГП}}^{\text{ВЫХ} \min} - T_{\text{ВЗ}}^{\text{ВЫХ} \max}) < \Delta c_{\text{р}} \Delta T_{\text{ГП}}^{\text{ВЫХ}},$$

$$G_{\text{ВЗ}}^{\min} c_{\text{ВЗ}} \rho_{\text{ВЗ}} (T_{\text{ВЗ}}^{\text{ВХ}} - T_{\text{ВЗ}}^{\text{ВЫХ}}) + K F (T_{\text{ГП}} - T_{\text{ВЗ}}^{\text{ВЫХ}}) > c_{\text{ВЗ}} \rho_{\text{ВЗ}} V_3 \Delta T_{\text{ВЗ}}^{\text{ВЫХ}},$$

$$G_{\text{ВЗ}}^{\max} c_{\text{ВЗ}} \rho_{\text{ВЗ}} (T_{\text{ВЗ}}^{\text{ВХ}} - T_{\text{ВЗ}}^{\text{ВЫХ}}) + K F (T_{\text{ГП}} - T_{\text{ВЗ}}^{\text{ВЫХ}}) < c_{\text{ВЗ}} \rho_{\text{ВЗ}} V_3 \Delta T_{\text{ВЗ}}^{\text{ВЫХ}},$$

где ρ – плотность, кг/м³;
 G – расход, м³/с;
 $V_{\text{см}}$, $V_{\text{р}}$, V_3 – объемы смесителя, зоны реакции, зоны «закалки», соответственно, м³;
 m_i – молекулярный вес компонента i , кг/моль;
 C – концентрация компонента, % (об.);
 c – теплоемкость газа пиролиза, Дж/(кг·К);
 T – температура, К;
 k_i – константа скорости химической реакции, с⁻¹;
 A_i – скорость изменения количества соответствующих компонентов реакции моль/с;
 r – удельная теплота сгорания метана, Дж/м³;
 F – поверхность теплопередачи, м²;
 α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м³·К);
индексы: см – метано-кислородная смесь;
ГП – газ пиролиза;
ВЗ – вода на «закалку».

Полученные соотношения позволяют прогнозировать возникновение постепенных отказов, являющихся результатом ухудшения свойств веществ, участвующих в ХТП (например, нестационарность состава природного газа как одного из исходных компонентов для реакции), свойств аппарата (образование сажи на поверхности реактора – «закоксовывание») и т.д., которые приводят к нарушению составленных ограничений и тем самым указывают на появление неполадок в технологической системе [3].

Для своевременного обнаружения нарушений, приводящих к внештатным ситуациям, необходимо определить область наиболее безопасного функционирования технологического процесса в штатном режиме – область центра технологической безопасности, для чего целесообразно использование метода разделения состояний, позволяющего при наличии ограничений вида

$$x_{ik}^{(\min)} < x_i < x_{ik}^{(\max)}, (i = 1, I; k = 1, K_i), (1)$$

где i – номер переменной состояния;
 k – номер технологического режима работы i -й переменной, с какой угодно степенью дифференциации, перечислять на основе чисто комбинаторного перебора возможные не пересекаемые области существования переменных состояния [2].

Определение центра технологической безопасности осуществляется в соответствии с алгоритмом, предложенным в [2], решением задачи нелинейного программирования (2) для определения отклонения координат данной точки от границ области безопасности:

$$\sum_{i=1}^{i=I} d_i^-(z) \rightarrow \max. (2)$$

При анализе полученных в результате расчетов по представленной модели выявлено, что параметры выходных технологически потоков можно только контролировать, а управление ими осуществляется за счет изменения значений входных технологических параметров – расходов и температуры. В связи с этим представленная кусочно-линейная модель позволяет при изменении значения какого-либо входного параметра осуществлять перерасчет остальных входных параметров при стабилизации значений выходных параметров в области центра технологической безопасности. Например, при изменении расхода метана на реакцию пиролиза производится перерасчет расхода кислорода на реакцию и природного газа на горелку подогревателя, а также расхода воды на «закалку» газа пиролиза с целью поддержания значений выходных параметров в требуемом диапазоне.

При возникновении каких-либо возмущений центр безопасности может смещаться, поэтому основная задача системы управления процессом состоит в переводе объекта управления в другое устойчивое с точки зрения обеспечения технологической безопасности состояние при поддержании требуемых характеристик получаемого продукта. При этом поддержание процесса в области центра безопасности обеспечивает, в том числе, его протекание оптимальным с точки зрения энерго- и ресурсосбережения образом.

Работа выполнена при частичной 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., Липидус А.С. Производство ацетилена. М.: Химия, 1970. 416 с.
2. Богатиков В.Н., Палюх Б.В., Пророков А.Е., Алексеев В.В. Приложение метода разделения состояний к управлению технологической безопасностью на основе индекса безопасности. Тверь: Тверской государственный технический университет, 2009. 256 с.
3. Санаева Г.Н., Пророков А.Е., Богатиков В.Н. О возможности применения дискретных моделей к диагностике состояния процесса получения ацетилена окислительным пиролизом природного газа // Энергетика, информатика, инновации: тезисы докл. V Междунар. науч.-тех. конф. (Смоленск, 26-27 ноября 2015 г.). Смоленск, 2015. Т. 1. С. 225-228.

УДК 378.147.88

Захарова А.Ю., Никитин С.А., Савицкая Т.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СТРУКТУРНОЙ НАДЕЖНОСТИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАНДАРТНОГО ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

Захарова Анастасия Юрьевна, аспирант факультета информационных технологий и управления, e-mail:

zakharova.a.y@mail.ru;

Никитин Сергей Александрович, ассистент кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии;

Савицкая Татьяна Вадимовна, д.т.н., профессор, профессор кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии;

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

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

В настоящей работе проведено сравнение стандартных программных комплексов для расчета показателей структурной надежности химико-технологических систем. Определены основные преимущества и недостатки рассмотренных программных комплексов. Рассмотрены примеры исследования резервирования структур в MATLAB.

Ключевые слова: надежность технических систем, стандартное программное обеспечение, структурная надежность, химико-технологическая система.

INVESTIGATION OF INDICATORS OF CHEMICAL-ENGINEERING SYSTEMS STRUCTURAL RELIABILITY WITH USE OF STANDARD SOFTWARE

Zakharova A.Y., Nikitin S.A., Savitskaya T.V.

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

In this paper, the comparison of standard software for calculating indicators of the structural reliability of chemical-technological systems was made. The main advantages and disadvantages of the standard software were identified. Examples of the study of redundancy structures in the MATLAB were considered.

Keywords: reliability of engineering systems, standard software, structural reliability, chemical-engineering system.

В настоящее время при проектировании и модернизации химических, нефтеперерабатывающих, нефтехимических и других производств большое внимание уделяется увеличению производительности технологических схем при наименьших затратах. Возникновение аварийных ситуаций на опасных производственных объектах, связанных с отказами технологического оборудования, ошибками производственного персонала по техническому обслуживанию и ремонту может привести к существенным экономическим и социальным последствиям. Поэтому одним из важных научных направлений повышения эффективности и организации устойчивого функционирования химических производств является обеспечение и оптимизация надежности химико-технологических систем (ХТС) [1].

По своей значимости и важности надежность занимает первостепенное место среди других свойств объекта. Это вызвано следующими основными причинами:

– решение многих задач, возникающих на всех этапах жизненного цикла объекта (например, выбор варианта схемы и конструкции, определение гарантийных сроков, периодичность проверок,

замена оборудования), зависит от показателей надежности объекта и его элементов;

– надежность в значительной степени определяет качество работы любого объекта.

На основе принципов расчета комплексных показателей надежности объектов различают: физические методы расчета, методы прогнозирования, структурные и структурно-параметрические методы расчета [2,3].

Структурные методы являются основными методами расчета показателей надежности в процессе проектирования объектов, поддающихся разукрупнению на элементы, характеристики надежности, которых в момент проведения расчетов известны или могут быть определены другими методами. Расчет показателей надежности структурными методами в общем случае включает:

– представление объекта в виде структурной схемы, описывающей логические соотношения между состояниями элементов и объекта в целом с учетом структурно-функциональных связей и взаимодействия элементов, принятой стратегии обслуживания, видов и способов резервирования и других факторов;

– описание построенной структурной схемы надежности объекта адекватной математической моделью, позволяющей в рамках введенных

предположений и допущений вычислить показатели надежности объекта по данным о надежности его элементов в рассматриваемых условиях применения.

В данной статье рассматривается возможность расчета показателей надежности ХТС с использованием структурных методов исследования надежности в стандартном программном обеспечении.

Для исследования были выбраны ХТС с различными структурами: последовательно-

параллельным соединением аппаратов, восстанавливаемые и невосстанавливаемые системы с нагруженным, ненагруженным и облегченным резервом.

Для сравнения выбраны четыре наиболее распространенных программных комплекса (ПК): MATLAB, MathCad, Jupyter Notebook и Mathematica (таблица 1).

Таблица 1. Стандартное обеспечение для анализа и расчета надежности сложных технических систем

№	Название программы	Разработчик	Сайт	Лицензия
1	MATLAB	The MathWorks	www.mathworks.com	Бесплатная пробная (полная), платная
2	Jupyter Notebook	Project Jupyter (Open source)	jupyter.org	Бесплатная
3	Mathcad	Parametric Technology Corporation	ru.ptc.com	Бесплатная пробная (полная), платная
4	Mathematica	Wolfram Research	www.wolfram.com	Бесплатная пробная (полная), платная

Mathematica – система компьютерной алгебры, в настоящее время разрабатывается компанией Wolfram Research. В системе Mathematica имеется полный набор функциональных возможностей для проведения анализа надёжности, расширяющий возможности по теории вероятностей и статистике. Поддерживается анализ всех распространённых структур систем таких, как последовательное или параллельное соединение, конфигурации k -из- n и последовательные k -из- n , так же, как и общие конфигурации, с использованием символьных и численных методов. Также здесь есть автоматизированная поддержка цепей Маркова и сетей массового обслуживания.

Принцип расчета в каждом из оставшихся трех программных пакетов следующий: В основе лежит

создание функций расчета требуемого показателя надежности для элементарных структур. Например, в случае исследования последовательно-параллельных структур создаются функции для трех или двух параллельных аппаратов [4]. Для случая с резервированием – функции для систем с нагруженным, ненагруженным и облегченным резервом. Далее следует расчет поставленной задачи с последовательным обращением к созданным функциям. При необходимости можно построить графики рассчитанных показателей.

На рисунке 1 приведен пример расчета вероятности безотказной работы (ВБР) системы из 3-х одинаковых элементов с нагруженным резервом в ПК MATLAB.

```

1 function VBR_a = VBR_a(time, lambda)
2     % только для случая a)
3     if (length(time)>1)
4         for i = 1:length(time)
5             P = exp(-lambda.*time(i));
6             Ps = P; % 1 резервированный элемент
7             for n=1:length(Ps)
8                 Ps(n) = 1-Ps(n);
9             end
10            VBR_a(i) = 1-prod(Ps);
11            % проверка на физический смысл (вероятность не может быть < 0)
12            if (VBR_a(i) < 0)
13                VBR_a(i) = 0;
14            end
15        end
16        plot(time, VBR_a, '-r', time, VBR_a,'ko','LineWidth',1.25);
17        hold on; grid on;
18        xlabel('Время, час','FontName','Times New Roman');
19        ylabel('ВБР, %','FontName','Times New Roman');
20        title('Изменение вероятности безотказной работы (ВБР)','FontName','T
21        hold off;
22    else

```

```

>> VBR_a(1:200:1001, [0.00015 0.00015 0.00015]) % варьирование
ans =
    1.0000    1.0000    0.9998    0.9994    0.9985    0.9973

```

Рис.1. Пример расчета ВБР системы из 3-х одинаковых элементов с нагруженным резервом в ПК MATLAB

Функция VBR_a (рис.1) при переданных в нее параметрах вектора времени и вектора интенсивностей отказов рассчитывает вероятность безотказной работы системы с любым количеством резервных элементов, подключенных параллельно основному аппарату и работающих с ним в одном режиме, а также строит график по полученным данным.

На основе полученных результатов можно произвести варьирование исходной структуры и тоже отобразить полученные данные на графике. Это позволяет отследить вклад каждого элемента системы в надежность всей ХТС и сравнить эти результаты. На рисунке 2 отображено влияние количества резервных элементов на ВБР системы. Подобные расчеты используются при проектировании и модернизации оборудования ХТС на производстве.

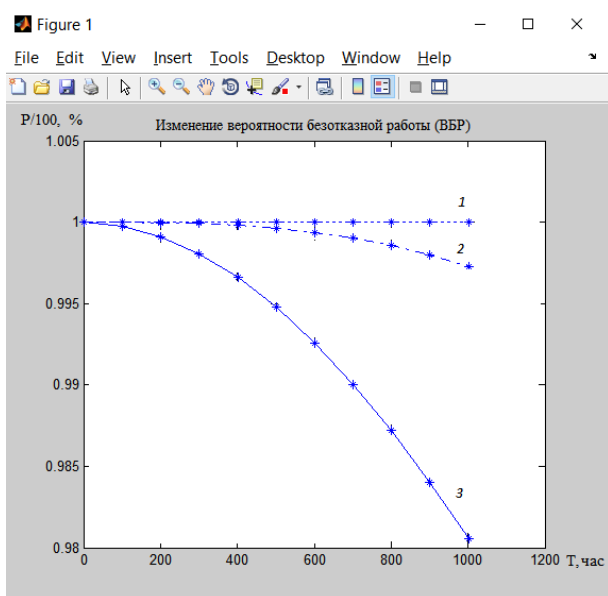


Рис.2. Результирующий график зависимости ВБР (P) системы от времени (T) для ХТС с различным числом резервных элементов в ПК MATLAB: 1 – система с 4-мя резервными элементами; 2 – система с 3-мя резервными элементами; 3 – система с 2-мя резервными элементами

Недостатком такого подхода к расчету является трудоемкость разработки отдельной функции для каждого случая. Также функция охватывает только один конкретный случай сочетания аппаратов. Если система содержит все вышеперечисленные структурные особенности, дополнительной сложностью будет установить правильную очередность и математическое соотношение существующих функций.

Анализ рассмотренных ПК по стоимостному критерию показал, что программная оболочка

Jupyter Notebook имеет явное преимущество, так как является бесплатной (Таблица 1).

Все рассмотренные выше ПК имеют достаточно широкий набор функциональных возможностей для осуществления вычислений различной сложности в разных областях науки. Не являются исключением задачи анализа надежности, которые также решаемы в каждом из них.

Среди перечисленных ПК явное преимущество имеет Mathematica. Она содержит модули, направленные на анализ надежности, построение и манипулирование графами. Mathematica обладает высокой скоростью вычислений, но требует изучения довольно специфического языка программирования.

С помощью Mathcad, MATLAB и Jupyter Notebook можно довольно быстро решить несложную задачу в области надежности без знания языка программирования, но с довольно глубокими знаниями теории анализа надежности, математической статистики и др. Также недостатком работы в данных ПК является отсутствие возможности графической визуализации блок-схем, диаграмм состояний системы, что сильно затрудняет расчеты при усложнении структуры рассчитываемой ХТС. На создание графического интерфейса веб-приложения анализа структурной надежности ХТС направлены перспективные исследования авторов [5].

Список литературы

1. Кафаров В.В., Мешалкин В.П., Грун Г., Нойманн В. Обеспечение и методы оптимизации надежности химических и нефтеперерабатывающих производств. М.: Химия, 1987. 272 с.
2. Половко А.М., Гуров С.В. Основы теории надежности. СПб.: БХВ-Петербург, 2006. 704 с.
3. Мешалкин В.П. Компьютерный анализ и оптимизация структурно-параметрической надежности сложных систем газоснабжения // Прикладная информатика. 2016. Т. 11, № 4 (64). С. 17-29.
4. Савицкая Т.В., Егоров А.Ф., Глуханова А.А., Никитин С.А., Захарова А.Ю. Учебно-исследовательские и информационно-образовательные ресурсы в междисциплинарной автоматизированной системе обучения на основе интернет-технологий // Открытое образование. 2016. Т. 20, № 5. С. 11-26.
5. Егоров А.Ф., Савицкая Т.В., Никитин С.А. Информационная система анализа надежности оборудования и химико-технологических систем с использованием веб-технологий // Прикладная информатика. 2016. Т. 11, № 4 (64). С. 30-41.

УДК 004.9: 661.11: 681.5

Казакoв А.А., Степанoва Т.И., Трoхин В.Е., Бессарабов А.М.

ОБЪЕКТНО-ПОНЯТИЙНЫЕ СПРАВОЧНИКИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ CALS-ПРОЕКТОВ В ПРЕДМЕТНОЙ ОБЛАСТИ «ОСОБО ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА»

Казакoв Александр Александрoвич, н.с.;

Степанoва Татьяна Игоревна, к.т.н., ст.н.с.;

Трoхин Василий Евгеньевич, к.х.н., директор;

Бессарабов Аркадий Маркович, д.т.н., профессор, заместитель директора по науке, e-mail: bessarabov@nc-mtc.ru;

ПАО Научный центр «Малотоннажная химия», Москва, Россия

107564, Москва, ул. Краснобогатырская, д. 42

В предметной области «особо чистые вещества» на основе CALS-технологий разработана интегрированная база данных по аппаратурному оформлению. В базе данных создано несколько объектно-понятийных справочников по технологическому оборудованию. В качестве «элементов справочника» выбраны виды оборудования (сборники, мерники, емкости, ректификационные колонны и др.). К каждому элементу присоединены характеристики: конструкционный материал, составные детали, прочностные характеристики.

Ключевые слова: CALS-технологии, база данных, особо чистые вещества, технологическое оборудование.

OBJECT-CONCEPTUAL DIRECTORIES FOR CALS-PROJECTS DEVELOPMENT IN THE SUBJECT AREA OF "HIGH PURE SUBSTANCES"

Kazakov A.A., Stepanova T.I., Trokhin V.E., Bessarabov A.M.

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

In the subject area of "high pure substances", an integrated database on hardware design was developed based on CALS-technologies. Several object-conceptual directories on technological equipment have been created in the database. Different types of equipment (collectors, dosage meters, tanks, rectification columns, etc.) were selected as the "elements of the directory". To each element the following characteristics, such as structural material, component parts, strength characteristics are attached.

Keywords: CALS-technologies, database, high pure substances, technological equipment.

В предметной области «особо чистые вещества» наиболее перспективной системой компьютерной поддержки является CALS-технология (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) [1]. Международный CALS-стандарт ISO 10303 STEP (Standard for the Exchange of Product Model Data) регламентирует логическую структуру базы данных (БД), номенклатуру информационных объектов, их связи и атрибуты. Типовые информационные объекты (технологический регламент, технические условия и др.), независимые от характера описания изделия, называются в стандарте «интегрированными ресурсами», на основе которых в данной работе построена схема баз данных об изделии для конкретной предметной области «особо чистые вещества» [2,3].

Построение CALS-проектов в данной работе впервые предлагается на основе программы PDM STEP Suite Enterprise Edition (PSS-EE), на которую нами приобретена лицензия (APL-3451631-01). PDM STEP Suite представляет собой трехуровневую информационную систему, состоящую из сервера СУБД (Oracle Server 10g), сервера приложений (Oracle Client 10g & PSSOraSrv) и клиентского модуля (PSS). Клиентский модуль обеспечивает диалоговое взаимодействие с БД через сервер приложений. Трехуровневая архитектура обеспечивает эффективное распределение вычислительной нагрузки при

одновременной работе большого числа пользователей [3].

Система PSS также позволяет управлять различной нормативно-справочной информацией. В системе PSS предусматривается создание справочников двух типов: справочник понятий (понятийный справочник или «словарь») и справочник понятий и объектов (объектный справочник). В справочнике понятий один элемент структуры справочника представляет одно понятие. Поскольку элементы структуры справочника могут образовывать иерархию, возможно создание структурированного списка понятий.

В справочнике понятий и объектов, помимо понятий, соответствующих элементам справочника, могут присутствовать объекты, хранящиеся в базе данных Oracle. Для этого между элементами структуры справочника и объектами («Изделие», «Документ» и т.д.) устанавливаются связи (ссылки). Соответственно, пользователь имеет возможность работы не только с элементами структуры справочника (понятиями), но и со связанными с ними объектами и их атрибутами – характеристиками, статусами, правами доступа и пр.

Одной из задач технологического процесса получения особо чистых веществ является выбор оборудования. Для создания интегрированной базы по технологическому оборудованию, используемому на различных рассмотренных производствах, в системе PSS-EE были сформированы справочники по видам аппаратов: емкости, колонны, реакторы и др.

Пользователь может создавать неограниченное количество справочников, группируя различные объекты. Для создаваемого справочника можно указать составляющие его элементы, образующие иерархию любой глубины вложенности. Один справочник может содержать внутри себя другие вложенные справочники.

В рассматриваемой БД создано несколько объектно-понятийных справочников по технологическому оборудованию: «Колонны», «Емкости» и др. В качестве «элементов справочника» выбраны виды оборудования, такие как сборники, мерники, емкости, ректификационные колонны и др. К каждому элементу справочника присоединены характеристики: материал, из которого изготовлено оборудование, составные детали, прочностные характеристики. Присоединение характеристик происходит из предварительно созданных словарей. При раскрытии изделия в дереве папок в клиентском

модуле пользователь может посмотреть, в какие справочники входит данное изделие, а также полностью просмотреть сам справочник, что дает возможность оперативно найти замену нужному изделию.

Для такого изделия как «Ректификационная колонна», входящего в справочник технологического оборудования «Колонны», целесообразно присоединение группы характеристик. Условно ректификационную колонну можно подразделить на основные составляющие части – царги и насадку. Выбор насадки определяется видом производимой продукции, а размеры царги продиктованы целесообразностью и масштабом производства в целом. Таким образом, к выбранному элементу «Колонна ректификационная» присоединены 2 группы характеристик: «Характеристики царги» и «Характеристики насадки» (рис. 1).

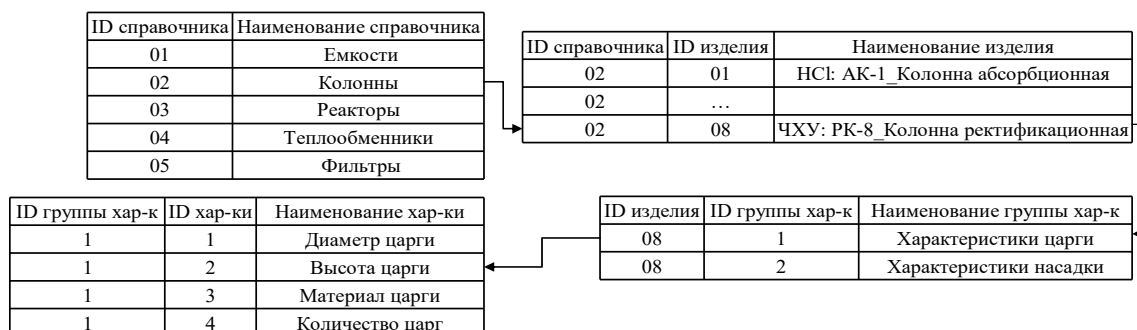


Рис.1. Структура БД. Справочники по технологическому оборудованию

Основными характеристиками царги являются диаметр (ID характеристики = 1), высота (ID характеристики = 2), материал (ID характеристики = 3) и количество царг, составляющих колонну (ID характеристики = 4). Для насадки основными характеристиками будут: вид насадки, размер и материал насадки. Например, насадка в виде колец Рашига может быть изготовлена из стекла, керамики, нержавеющей стали или другого материала в зависимости от производства.

В созданный справочник входят все изделия, используемые в производствах всех рассмотренных веществ и занесенные в БД. Например, стадии ректификации присутствуют как в технологии получения алифатических углеводородов [4], так и в технологиях получения неорганических кислот [5]. Однако материалы аппаратного оформления стадий на этих производствах будут различны, что однозначно отображается в характеристиках изделий (группах характеристик).

Справочник может быть отображен в отдельном окне в виде таблицы или раскрывающегося дерева (рис.2). В окне PSS дерево справочников расположено сразу под деревом папок и раскрывается из корневого каталога «Справочники». Добавлять объекты в справочник можно как из уже имеющихся в БД записей, так и создавая новые. При добавлении в справочник объектов из БД они сохраняют присоединенные характеристики и документы, а при создании нового объекта пользователь может

присоединить характеристики и документы из созданных ранее словарей. Добавление самих изделий в справочник производится из режима табличного отображения. В отдельном окне «Изделие» отображаются все характеристики и присоединенные файлы, соответствующие каждому входящему в справочник изделию. В этом же окне, а также в окне табличного отображения справочника можно добавлять или удалять характеристики и документы, относящиеся непосредственно к изделию. Впоследствии отобразив изделие в дереве папок, пользователь увидит уже «обновленный» перечень характеристик и документов.

В поле «Характеристики» отображаются все присоединенные характеристики, в поле «Документы» – присоединенные файлы чертежей, спецификаций и др. Так, например, рассматриваемое изделие – ректификационная колонна «РК-2», используемая на стадии финишной ректификации при получении четыреххлористого углерода особой чистоты [3], имеет следующие 2 группы характеристик: характеристики царги и насадки (рис.2). В свою очередь в группы «Характеристики царги» объединены: материал изготовления – стекло Simax (обозначено «материал»), диаметр (обозначено ДЦ) – 150 мм, высота (обозначено НЦ) – 2 м, количество (обозначено НЦ) – 2 шт. В группе «Характеристики насадки» представлены 3 показателя: вид, материал и размер насадки (рис.2).

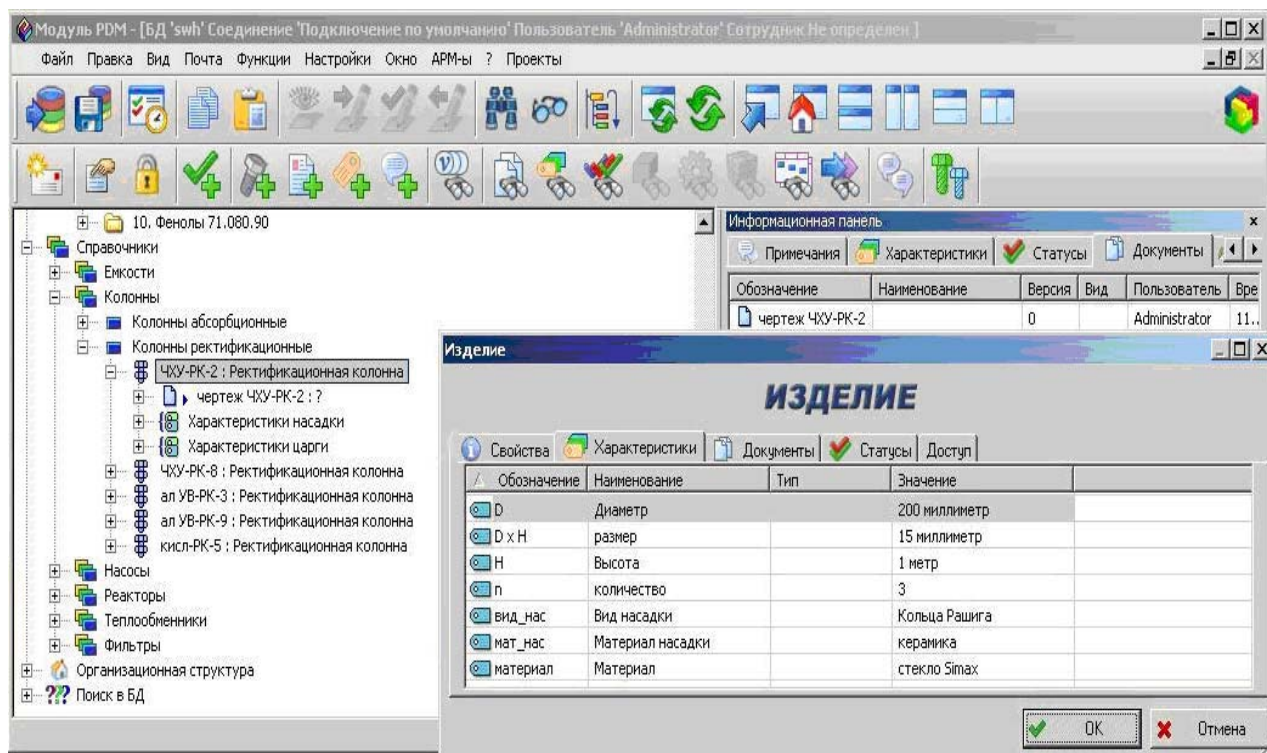


Рис.2. Справочники по технологическому оборудованию (на выноске: характеристики изделия «ректификационная колонна» PK-2)

Помимо справочника объектов и понятий в системе PSS существует возможность создания справочника понятий, где могут храниться необходимые сведения о любом объекте БД. Добавление элементов в справочник понятий происходит аналогично добавлению элементов в справочники объектов.

Справочник понятий предназначен для создания иерархических списков. Примерами таких списков могут быть: наименования инструмента, наименования технологических операций, причины неисправностей и т.д. Например, справочник понятий, включающий в себя виды неисправностей, которые могут возникнуть на производстве, структурирован по нескольким элементам: виды неисправностей, причины неисправностей и способы устранения. Так в элементе справочника, посвященном проведению ремонта ректификационных колонн, информация структурирована по нескольким основным направлениям работ, проводимых при ремонте колонн: пропарка, продувка и чистка; отсоединение коммуникаций; демонтаж царг вместе с тарелками; дефектация царг, тарелок и колпачков; ремонт тарелок; сборка тарелок и царг; монтаж колонны и испытание колонны. Анализируя данные, занесенные в справочник, можно выделить наиболее часто встречающиеся на конкретном производстве неисправности и рационально спланировать график плановых ремонтов и регламентных работ, фиксировать всю историю проводимых работ и изменений.

В справочнике понятий не предусматривается возможность связи элементов структуры справочника с объектами PSS. Соответственно,

пользователь не может обратиться к объектам PSS и их характеристикам. Справочник понятий может быть использован только как словарь, источник информации.

Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) по проекту № 16-07-00823 «Теоретические основы разработки и внедрения автоматизированных CALS-систем управления жизненным циклом научных исследований в химической промышленности».

Список литературы

1. Гродзенский С.Я., Гродзенский Я.С., Калачева Е.А. CALS-технологии – ресурс повышения качества и конкурентоспособности наукоемкой продукции // Стандарты и качество. 2014. № 5 (923). С. 90-93.
2. Девятых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Современное состояние получения высокочистых веществ // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1984. Т. 29, № 6. С. 6-14.
3. Разработки на основе концепции CALS нормативной документации в технологии получения материалов особой чистоты / Степанова Т.И. [и др.]. Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 1. С. 16-25.
4. Use of the CALS concept for development of equipment modules producing reagent-quality aliphatic hydrocarbons / Trokhin V.E. [et al.]. Chemical and Petroleum Engineering. 2012. V. 48, № 5-6. P. 271-277.
5. Development of equipment modules for flexible technology of high-purity inorganic acids / Kazakov A.A. [et al.]. Chemical and Petroleum Engineering. 2015. V. 51, № 9. P. 597-603.

УДК 001.895: 061.6: 303.732.4

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

СИСТЕМНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСНОВНЫХ ФОНДОВ НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ ХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА (1997-2015)

Заремба Галина Александровна, н.с.;

Гафитулин Михаил Юрьевич, к.т.н., ст.н.с.;

Кочетыгов Алексей Леонидович, к.т.н., вед.н.с.;

Бессарабов Аркадий Маркович, д.т.н., профессор, заместитель директора по науке, e-mail: bessarabov@nc-mtc.ru; ПАО Научный центр «Малотоннажная химия», Москва, Россия 107564, Москва, ул. Краснобогатырская, д. 42

Проанализирована динамика основных фондов научного комплекса России. Для предпринимательского сектора научного комплекса России проведены системные исследования динамики (1997-2015) основных фондов ведущих научных организаций химической и нефтехимической промышленности. Предложен критерий интегрированной рейтинговой оценки основных фондов научных организаций химического комплекса.

Ключевые слова: системный анализ, научный комплекс России, научные организации, химическая и нефтехимическая промышленность, основные фонды, рейтинговая оценка.

SYSTEM RESEARCHES OF FIXED ASSETS OF SCIENTIFIC ORGANIZATIONS OF THE CHEMICAL COMPLEX (1997-2015)

Zaremba G.A., Gafituln M.Yu., Kochetygov A.L., Bessarabov A.M.

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

The dynamics of fixed assets of the scientific complex of Russia was analyzed. Systematic studies of fixed assets dynamics (1997-2015) of the leading scientific organizations of the chemical and petrochemical industry were conducted for the enterprise sector of the Russian scientific complex. A criterion for an integrated rating assessment of fixed assets of scientific organizations of the chemical complex was presented.

Keywords: system analysis, the scientific complex of Russia, scientific organizations, chemical and petrochemical industry, fixed assets, rating assessment.

В современной российской экономике главными исполнителями основного объема научно-исследовательских работ (НИР) являются отраслевые научные организации предпринимательского сектора науки. Например, отраслевая химическая наука является основной движущей силой технического прогресса химической и нефтехимической промышленности. Через отраслевые НИИ наиболее эффективно внедряются в промышленность результаты фундаментальных исследований академической науки и перспективные инновационные проекты. Кроме того, интеграция отраслевых НИИ и ВУЗов с целью подготовки кадров – важный элемент высокого уровня квалификации специалистов в научно-технической сфере [1].

Работы по анализу инновационных ресурсов предпринимательского сектора науки проводились нами по контрактам Минобрнауки и Минпромторга России. В качестве базовых индикаторов, характеризующих инновационное развитие научного комплекса России на разных уровнях его иерархии, используются три обособленных уровня показателей: интеллектуальные ресурсы (человеческий капитал), финансовые ресурсы и основные фонды [2]. Каждый уровень показателей содержит совокупность индикаторов, раскрывающую особенности соответствующего аспекта инновационного анализа.

В данной работе нами анализируется динамика основных фондов химической науки. На первом уровне системного анализа были рассмотрены

основные фонды научного комплекса России [3], эффективное использование которых напрямую влияет на конечные результаты научно-хозяйственной деятельности. Стоимость основных фондов (основные средства) анализировалась за период с 1994 по 2015 г. (рис.1).

Зависимость носит экстремальный характер с максимумом в 1996 г. На начальном участке значения индикатора выросли за период 1994-1996 гг. в 2.3 раза, затем последовал резкий спад к 2002 году в 3.6 раза и стабилизация (2002-2012 гг.) с последующим ростом на протяжении последних 3 лет.

Динамика изменения стоимости активной части основных фондов – машин и оборудования – показала схожий характер. После кратковременного роста в 1994-1996 гг. (в 1.7 раза), последовал спад в 3.4 раза к 2002 году. За последние 13 лет значение стоимости машин и оборудования колебалось в диапазоне 350-620 млрд. руб., а их удельный вес в общем объеме основных фондов научного комплекса России – 35-45%.

Практически неизменным остается соотношение основных фондов по секторам науки. Показано, что удельный вес основных фондов предпринимательского сектора в научном комплексе России составляет ~60%. Т.е. даже понеся в сравнении с академической и вузовской наукой самые большие потери, отраслевая наука сохранила основные фонды в 1,5 раза превышающие академические и вузовские вместе взятые [2].

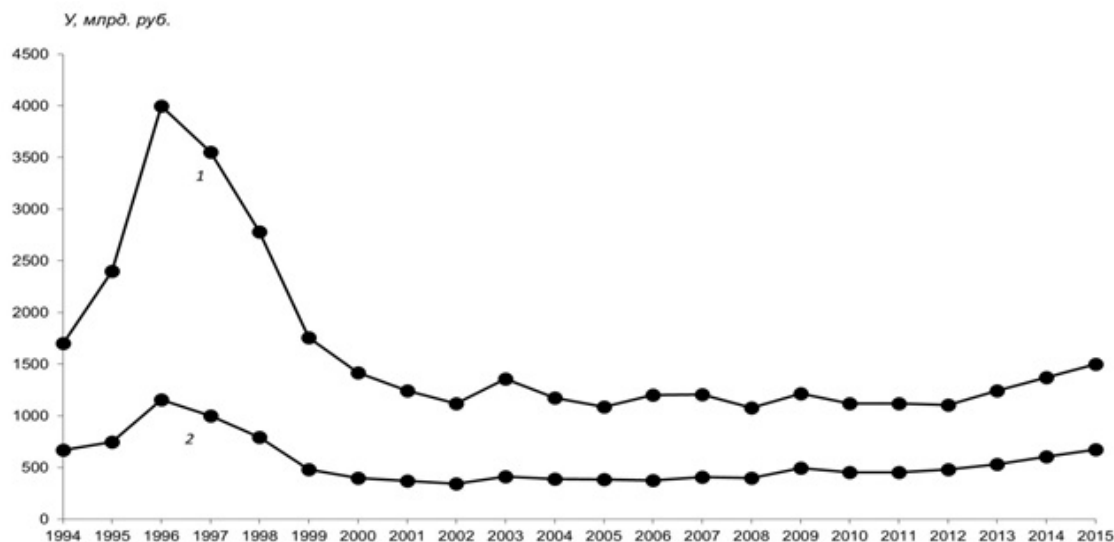


Рис.1. Динамика стоимости основных фондов в ценах 2015 г. (У): 1 – основные фонды; 2 – машины и оборудование

Для предпринимательского сектора научного комплекса России был проведен анализ группы индикаторов по основным фондам отраслевых НИИ химической и нефтехимической промышленности. В первую очередь, рассмотрен анализ динамики по объемам основных фондов (основные средства) за период 1997-2015 гг., приведенных на 1 НИИ [1]. В результате анализа показано, что средняя стоимость основных фондов на одну научную организацию для государственных унитарных предприятий (ГУП) снизилась в 5.7 раза. Для акционерных организаций (АО) падение было меньше и составило 4.1. Однако исследование динамики данных индикаторов показало, что за весь анализируемый период объем основных фондов в государственных НИИ в 2-3 раза выше, чем в акционерных.

Одним из важнейших приведенных индикаторов основных фондов является фондовооруженность – критически важный показатель для оценки потенциала национальной производственной системы. Низкая фондовооруженность свидетельствует либо о слабости экономики, ее неспособности реализовывать сложные технические решения, либо о ее неэффективной организации. Фондовооруженность российского рабочего места (по остаточной первоначальной стоимости) продолжает оставаться неприемлемо низкой по меркам развитых стран – чуть больше 10%. Многократное российское отставание по фондовооруженности от развитых стран затрудняет членство в клубе мировых технологических лидеров [4].

В результате обработки информации по стоимости основных фондов и численному составу получены динамические зависимости за 1997-2015 гг. по фондовооруженности научных организаций химического комплекса. Показано, что за 17 лет фондовооруженность в государственных НИИ химического комплекса сократилась в 2.3 раза, а в акционерных – примерно в 1.5 раза. Падение индикатора происходило до 2005-2006 года с последующей стабилизацией в ГУП и незначительным ростом в АО до 2015 года.

Зависимость имеет максимум в 1998 г. с фондовооруженностью для ГУП – 1.85 и для АО – 1.25 млн.руб./чел.

Далее была проанализирована техновооруженность НИИ химического комплекса. Для расчета значений индикатора техновооруженности предварительно была исследована динамика средней стоимости машин и оборудования. Анализ показал, что для государственных НИИ величина показателя упала более чем в 2.5 раза, а для АО – в 2 раза. При этом за весь рассматриваемый период (1997-2015 гг.) средняя стоимость машин и оборудования государственных научных организаций в 3-5 раз выше, чем в акционерных.

Индикатор техновооруженности отраслевых НИИ химического комплекса рассчитывался, как отношение стоимости машин и оборудования к среднесписочной численности. За рассматриваемый период техновооруженность в ГУПах сократилась всего на 10%, что стало возможным благодаря устойчивому росту показателя в период 2005-2015 гг. В акционерных НИИ также наблюдается устойчивый рост техновооруженности с 2006 года. Также была рассмотрена динамика еще одного показателя структуры основных фондов научной организации – удельного веса машин и оборудования. Показано, что для АО изменение данного показателя имеет колебательный характер (в диапазоне 20-35%) до 2010 года, с последующим ростом до 48% в 2015 году. В ГУП был зафиксирован рост с 33% в 1997 г. до 75% в 2015 году.

В завершении анализа была рассчитана динамическая зависимость важнейшего показателя, характеризующего уровень использования основных фондов – фондоотдача. Анализ данного индикатора показывает, что с 1997 г. фондоотдача существенно увеличивается, как для НИИ акционерной, так и государственной формы собственности. Однако, если на начальном временном отрезке (1997-2002 гг.) фондоотдача для НИИ различных форм собственности незначительно отличается друг от

друга, то в дальнейшем этот индикатор для АО в 1.5-3 раза выше, чем для ГУП. Это объясняется тем, что, несмотря на более высокие объемы работ по НИР в государственных организациях, акционерные организации имеют очень малые объемы основных фондов, обеспечивающие им высокую фондоотдачу.

Нами разработана методология интегрированной рейтинговой оценки основных фондов отраслевых научных организаций. Предлагаемый нами критерий (R) представляет собой функциональную зависимость от наиболее информативных динамических (D_i) и статических (S_i) индикаторов основных фондов научных организаций:

$$R = f(S_i, D_i). \quad (1)$$

При разработке интегрированного критерия (1) были выбраны два основных критериальных принципа статического и динамического анализа [5]. Принцип статического анализа: максимальная фондоотдача по НИР за 2015 г.; принцип динамического анализа: сохранение основных средств – минимальные потери основных фондов за период 1997-2015 гг.

«Статический анализ» основных фондов проводится за последний год из рассматриваемых, т.е. за 2015 год. Это связано с тем, что индикаторы «сегодняшнего дня» имеют максимальный вес при комплексной оценке основных фондов отраслевой химической науки. В результате статического анализа важнейших индикаторов основных фондов было показано, что инвариантным показателем для НИИ всех форм собственности является фондоотдача по НИР и научным услугам. Такая важная характеристика, как фондовооруженность была исключена из критериального анализа, так как невозможно оценить ее уменьшение или увеличение в качестве положительного влияния на инновационную привлекательность научной организации

Анализ плотности распределения НИИ по фондоотдаче показывает, что фондоотдача для ГУП имеет нормальное распределение относительно средней фондоотдачи равной 0,64. Высокая средняя фондоотдача для АО (0,73) связана с аномальным распределением акционерных НИИ. Более 70% АО относятся к группам с очень низкой или очень высокой (свыше 1,6) фондоотдачей.

С учетом принципа динамического анализа (минимальные потери основных фондов за рассматриваемый период) была предложена динамическая составляющая интегрированного критерия рейтинговой оценки. Это динамический индекс основных фондов (ДИОФ), величина которого равна отношению стоимости основных фондов (S) в узловых точках временного интервала. В качестве первой узловой точки принята экстремальная координата стоимости основных фондов, соответствующая 1998 году (в ценах 2011 г.). Второй узловой точкой является статическая координата – 2015 год. Отсюда для каждой научной организации:

$$\text{ДИОФ} = S(1997) / S(2015). \quad (2)$$

Окончательно был разработан критерий интегрированной рейтинговой оценки основных фондов НИИ химического комплекса (R):

$$R = \gamma_1 S_1 + \sum_{i=2}^n \gamma_i D_i = \gamma_1 S_1 + \gamma_2 D_2; \quad (3)$$

$$\gamma_i = \frac{n - \alpha_i + 1}{\sum_{j=1}^n \alpha_j}; \quad n = 2; \quad \alpha_1 = 1; \quad \alpha_2 = 2;$$

где γ_i – весовые коэффициенты, рассчитываемые по лексикографическому принципу;

S_1 – приведенная к средней фондоотдача по НИР за 2015 г.;

D_2 – приведенная к среднему величина, обратная ДИОФ;

n – число частных критериев.

В результате рейтингового анализа все научные организации были распределены на 3 группы по уровню оценки основных фондов: высшая ($R1$) – рейтинг выше 1,25; средняя ($R2$) – рейтинг от 0,75 до 1,25; низшая ($R3$) – рейтинг ниже 0,75. Проведенный рейтинговый анализ однозначно показывает хорошее состояние основных фондов и их использование в группе $R2$ (и тем более $R1$) и проблемы в этой области для группы $R3$. Предложенная методология является достаточно гибкой структурой; в нее легко включить вновь появляющиеся варианты и группы индикаторов, а также адаптировать к другим секторам и отраслям науки.

Работа проводилась при поддержке РФФИ (проект № 16-07-00823).

Список литературы

1. Бессарабов А.М., Поляков А.В. Разработка информационно-аналитической системы для оценки инновационного потенциала отраслевых НИИ химического комплекса (1990-2003 гг.) // Информационные технологии. 2005. № 11. С. 44-52.
2. System studies of innovative development in the business sector of chemical science (1990–2014) / Bessarabov A. [et al.]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50, № 6. P. 1001-1014.
3. Войнилов Ю.Л., Городникова Н.В., Гохберг Л.М. и др. Индикаторы науки: 2017. Статистический сборник. М.: НИУ ВШЭ, 2017. 304 с.
4. Алексеев А.В. Российский реальный сектор - трамплин(чик) для инновационной экономики // Вестник Института Кеннана в России. 2013. № 23. С. 18-24.
5. Разработка модели управления инновационным бюджетным финансированием отраслевой науки / Бессарабов А.М. [и др.]. Проблемы управления. 2010. № 1. С. 33-38.

УДК 004.651:681.518.5

Остапова В.В., Филиппова Е.Б.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО УЧЕТА НА ХИМИЧЕСКОМ ПРЕДПРИЯТИИ

Остапова Виктория Викторовна, студентка 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;

Филиппова Елена Борисовна, к.т.н., доцент, доцент кафедры информационных компьютерных технологий, e-mail: SilvaF@mail.ru;

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

Работа посвящена автоматизации производственного учета на химическом предприятии, включая: обзор систем, с помощью которых данная задача может быть решена, обзор средств разработки баз данных для хранения производственных данных. В результате работы была разработана база данных, программа, считывающая данные с датчиков по протоколу DDE, а также разработано несколько отчетов для удобного просмотра информации по датчикам, их актуальным статусам и изменениям их значений во времени.

Ключевые слова: автоматизация, производственный учет, база данных, протокол DDE.

AUTOMATION OF PRODUCTION ACCOUNTING AT A CHEMICAL ENTERPRISE

Ostapova V.V., Filippova E.B.

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

The work is devoted to the automation of production accounting at a chemical enterprise, including: an overview of the systems by which this task can be solved, an overview of database development tools for storing production data. As a result, of the work, a database was developed, a program was developed that reads data from sensors using the DDE protocol, and several reports have been developed for easy viewing of information on sensors, their current statuses and changes in their values.

Keywords: computerization, production accounting, data base, DDE protocol.

На современных промышленных предприятиях существуют разнообразные способы учета материальных потоков [1]. В разных организациях используются такие широко распространенные системы для автоматизации производственного учета, как: Honeywell Production Accounting&Reconciliation, OSIsoft SigmaFine, Индасофт I-Data Reconciliation Management System, Yokogawa Exaquantum.

Компания Honeywell для комплексного решения задачи автоматизации производственного учета использует два программных продукта [2], а именно:

1) *Uniformance PHD* – системы автоматизации интеграции, сбора, обработки и длительного хранения данных;

2) *Production Accounting & Reconciliation* – системы согласования балансов производства.

Данная система производственного учета и согласования балансов позволяет решать следующие производственные задачи:

– сбор исходных производственных данных;

– перевод необработанных данных в упорядоченную информацию о производственном процессе: потреблении и хранении материалов, выработки и хранении готовой продукции на данном предприятии и приведении к балансовым единицам измерения;

– расчет материального и/или энергетического баланса, компонентного баланса и др. как для всего предприятия, так и для его отдельных производственных установок и/или цехов;

– согласование всех заданных балансов совместно или по отдельности.

Для одного из проектов на основе заводской технической схемы и скриншотов оператора АСУТП смоделирована балансовая схема узла распределения природного газа с помощью приложения *MS Visio*, а также эта схема реализована в системе *Production Accounting & Reconciliation* для дальнейшего расчета и согласования балансов.

В настоящее время для структурирования и хранения потоков информации разработано множество систем управления базами данных (СУБД). Несмотря на то, что подобные системы могут по-разному работать с объектами [3] и предоставляют пользователю различные функции и средства, большинство СУБД используют единые понятия при проектировании баз данных. В данной работе рассмотрены некоторые СУБД, а именно: *Microsoft Access, Microsoft SQL Server, PostgreSQL, MySQL*.

Все названные средства разработки могут использоваться в качестве инструмента для построения баз данных. Однако наиболее удобной для использования представляется СУБД *Microsoft SQL Server*, как наиболее стабильная и легкая в администрировании, органично сочетающаяся со всеми удобствами и преимуществами ОС *Windows*, а также имеющая огромный пакет полезных инструментов, довольно несложных в использовании [4].

Для сбора и хранения данных, получаемых с датчиков, установленных на различных аппаратах химико-технологического предприятия, разработана база данных с использованием СУБД *Microsoft SQL Server*. Она содержит 5 таблиц, а именно: *Тег*, *Тип*

тега, *Единицы измерения*, *История изменения значений*, *История изменений статусов*. На рис.1 представлена инфологическая модель описываемой базы данных.

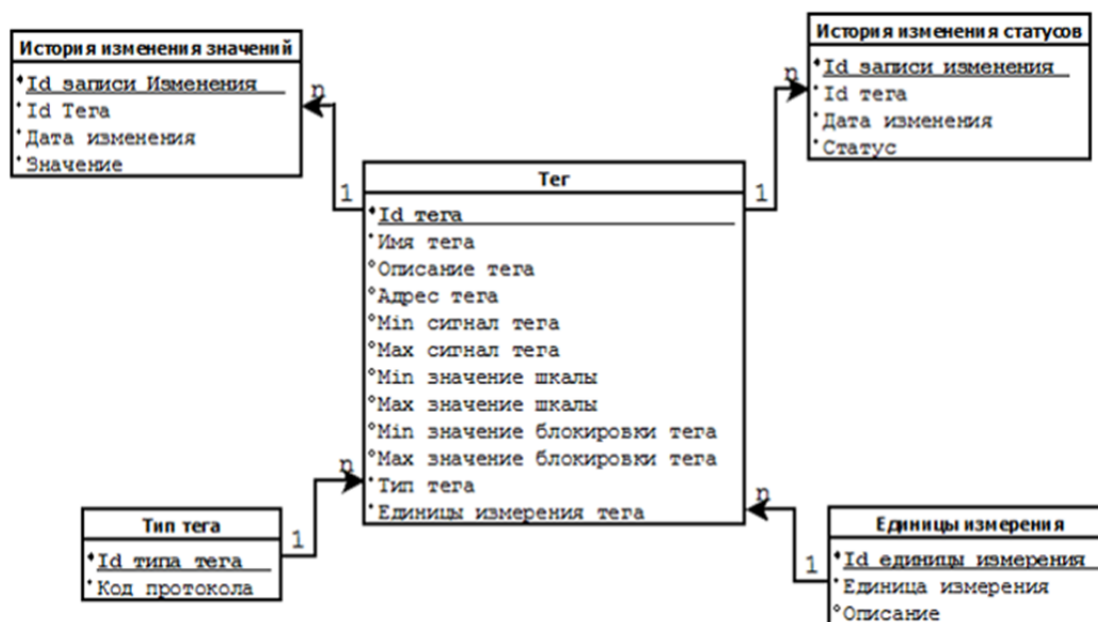


Рис.1. Модель базы данных

Ключевой таблицей является «Тег». Она содержит характеристики датчиков, которые в свою очередь зависят от других таблиц разработанной базы данных. К стержневым таблицам данной базы данных относятся «Тип тега» (Id типа тега, Код протокола) и «Единицы измерения» (Id единицы измерения, Единица измерения, Описание). Они не зависят от других объектов и необходимы для хранения списка единиц измерения, в которых измеряются теги, и списка протоколов, которые используются для передачи данных.

Оставшиеся таблицы «История изменений значений» и «История изменений статусов» предназначены для хранения и записи в них значений и статусов датчиков, соответственно, в режиме реального времени, если запущена программа *DDE Transfer*, о которой дальше пойдет речь в данной статье.

Нередко на больших заводах бывают ситуации, когда на отдельной установке есть устаревшая система управления, не поддерживающая передачу данных по *OPC* (данный протокол предоставляет возможность использования при разработке промышленных программ универсального фиксированного интерфейса – набора функций, обмена данными с любыми устройствами), но способная передавать данные по протоколу *DDE* (устаревший протокол, основное назначение которого – обмен данными между различными приложениями). Но, к сожалению, система *PHD* не имеет функции автоматического сбора данных по этому протоколу.

Исходя из вышеуказанных ограничений системы *PHD*, разработана программа «*DDE Transfer*»,

которая берет данные из распределенной системы управления (*PCU*) по протоколу *DDE* и передает их в базу данных *PHD*.

Разработанная программа *DDE Transfer* предназначена для обработки данных, используя *DDE*-сервер, а также мониторинга показателей датчиков и ведения данных об этих показателях в специальной разработанной для этого базе данных, описанной выше. При изменении значений или статусов датчиков все эти изменения также фиксируются в указанной базе данных *PHD*.

На рис.2 приведен интерфейс программы *DDE Transfer*, включающий в себя область со строками и кнопками для подключения к серверам, расположенную в левой части окна программы, а также информационную панель-таблицу, на которую выводятся данные по датчикам в режиме реального времени. Данная панель располагается в правой части окна программы.

Для обращения к программе необходимо подключиться к *DDE*- и *PHD*-серверам с помощью соответствующих кнопок «Подключить», и затем нажать кнопку «Запустить».

Также в программе *DDE Transfer* предусмотрен вывод нескольких вариантов сообщений для уведомления пользователя об ошибках, допущенных в системе при работе с ней.

В том случае, если при подключении к *DDE*-серверу произошел сбой, например, были введены неверные данные в поля «*Service*» и «*Topic*», отображается ошибка подключения «Невозможно подключиться к *DDE*-серверу».

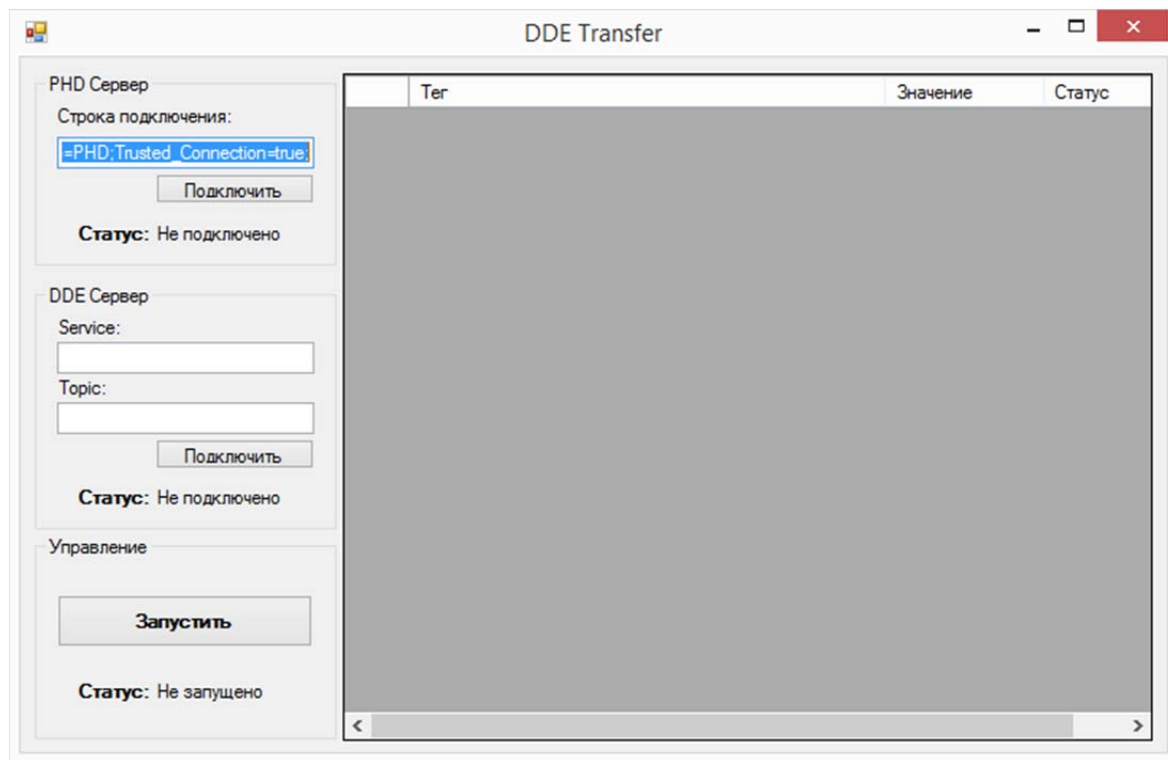


Рис.2. Интерфейс программы

Для отслеживания информации по датчикам на *Visual Studio* с подключением службы *Reporting Services* разработано 3 варианта отчетов:

- отчет с общей информацией по датчикам и их настройкам;
- отчет, показывающий актуальные данные, получаемые с датчиков, и их статусы;
- отчет, показывающий историю изменений значений, получаемых с датчиков, и историю их статусов.

Каждый отчет формируется на основе данных, хранящихся в разработанной базе данных *PHD*. В свою очередь, любой из отчетов можно хранить на сервере. Предусмотрена возможность определения полномочий пользования ими: можно настраивать права на их просмотр, редактирование и загрузку в зависимости от роли, предоставленной пользователю.

Следует заметить, что в разработанных отчетах имеются фильтры, позволяющие сделать выборку из хранящейся в базе данных информации по определенным требованиям. Например, для получения отчета с историей показаний значений и статусов датчиков предусмотрены три фильтра, а именно, по дате начала фильтрации информации, по дате окончания периода фильтрации информации, а также по номерам датчиков. Таким образом, с помощью данного отчета можно отследить изменение значений конкретных датчиков за определенный период времени: день, неделю, месяц, год и др.

Любой требуемый отчет, открытый в браузере, при необходимости можно выгрузить в *Excel*-файл

или другой из предложенных вариантов (*PDF*, *Word* и другие), что очень облегчает и упрощает работу с базой данных.

Таким образом, был проведен анализ средств разработки баз данных для выбора наиболее мощной и удобной системы, разработаны база данных для хранения информации по датчикам с завода и программа, которая собирает данные с датчиков по протоколу *DDE*, а также несколько отчетов для комфортного просмотра полученной информации по датчикам, их актуальным статусам и изменениям их значений во времени.

Список литературы

1. Артемьев С.Б., Бородин П.Е., Владов Р.А. Программный подход к разработке и внедрению АСУ производством // Автоматизация в промышленности. 2015. № 4. С. 30-35.
2. Петухов М.Ю., Закиев А.Р., Бородин П.Е., Артемьев С.Б. Автоматизация процесса согласования материального баланса на нефтеперерабатывающем предприятии – система *Production Balance* // Автоматизация в промышленности. 2014. № 8. С. 22-28.
3. Будихин А.В., Пшеничный Д.А., Асади А. Анализ параметров и сравнение СУБД для реализации информационного обеспечения промышленного предприятия // Качество. Инновации. Образование. 2010. № 9 (64). С. 42-48.
4. Гандерлой М., Джорден Д., Дейвид Ч. Освоение *Microsoft SQL Server 2005*. М.: Диалектика, 2008. 384 с.

УДК 004.946

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

ИССЛЕДОВАНИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА SiC-УНТ

Шанёва Анна Сергеевна, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;
Попова Нелля Александровна, старший преподаватель кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;
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

Проведены экспериментальные исследования процесса получения керамического композиционного материала на основе карбида кремния, армированного углеродными нанотрубками. Выделены основные этапы и стадии процесса. Проведены расчеты основных характеристик полученного композита. Представлена математическая модель для описания процесса искрового плазменного спекания композита SiC-УНТ.

Ключевые слова: карбид кремния, композит, углеродные нанотрубки, математическое моделирование, искровое плазменное спекание.

RESEARCH AND MATHEMATICAL MODELING OF THE PROCESS OF OBTAINING CERAMIC COMPOSITE MATERIAL OF SiC-CNT

Shaneva A.S., Popova N.A., Koltsova E.M.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Experimental studies of the process of obtaining a ceramic composite material based on silicon carbide reinforced with carbon nanotubes of the content are carried out. The main stages and stages of the process are identified. Calculations of the main characteristics of the composite are carried out. Presented mathematical model for describing the process of spark plasma sintering of a SiC-CNT composite.

Keywords: silicon carbide, composite, carbon nanotubes, mathematical modeling, spark plasma sintering.

Введение

Керамические композиционные материалы на основе карбида кремния применяются для изготовления прочных деталей и конструкций, так как обладают превосходными свойствами: высокой механической прочностью при высоких температурах, износостойкостью, низким коэффициентом термического расширения, значительным сопротивлением окислению при высоких температурах, коррозионной стойкостью, устойчивостью к радиационным воздействиям, высокой твердостью и низкой плотностью [1].

Так как синтез керамики на основе карбида кремния требует температур выше 2000°C, существует потребность в создании нового композиционного материала который сохранит свойства керамики, а температура спекания может быть снижена. С этой целью в матрицу на основе карбида кремния вводят алюмомагнезиальную шпинель, получая композиционный материал составом $MgAl_2O_4 - 45\%$ масс., SiC – 55% масс.

Основными главными недостатками керамики является хрупкость и низкая трещиностойкость, поэтому в качестве упрочняющего агента наиболее успешно себя проявили углеродные нанотрубки [2]. Величина соотношения длины к диаметру и высокая прочность значительно повышают показатели прочности композитного материала. Композиционные керамические материалы, армированные углеродными нанотрубками,

показывают превосходные механические свойства и имеют низкую плотность по сравнению с неармированной керамикой.

Наиболее современной и востребованной технологией консолидации порошков является искровое плазменное спекание. Используя пульсирующий направленный электрический ток при низком атмосферном давлении, генерируется искровая плазма при высоких локальных температурах (до 10000°C), что приводит к мгновенной тепловой и электролитической диффузии [3]. Применение метода искрового плазменного спекания позволяет уменьшить общую температуру нагрева материала и сократить время спекания.

Экспериментальные исследования

Проведены экспериментальные исследования по получению керамоматричного композита SiC-УНТ методом искрового плазменного спекания с приложением давления. Содержание углеродных нанотрубок (УНТ) находилось в интервале (1–3% масс.).

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

Для получения алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$), которая используется в качестве добавки

в керамическую матрицу карбида кремния, были использованы порошки $MgCO_3$ и $\alpha-Al(OH)_3$. Исходный порошок карбид кремния (марки F1200) со средним размером зерен 2,5 мкм и многослойные углеродные нанотрубки, полученные газофазным пиролизом метан-водородной смеси. Исходные характеристики компонентов: плотность углеродных нанотрубок – 1,4 г/см³; плотность карбида кремния – 3,4 г/см³; плотность алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$) – 3,5 г/см³.

Диспергирование ультразвуком УНТ проводилось в водном растворе поливинилового спирта (1%). Равномерное распределение УНТ в объеме матрицы карбида кремния и шпинели и получение однородной смеси обеспечивалось перемешиванием диспергированной суспензии УНТ

и порошка карбида кремния и шпинели в планетарной мельнице. Полученную порошковую смесь высушивали на воздухе.

Гранулирование порошка достигалось путем перетирания через сито с размером ячеек 100 и 200 мкм.

Спекание композита составом $SiC-MgAl_2O_4$ -УНТ (1-3% масс. УНТ) производилось методом искрового плазменного спекания. Параметры режимов спекания полученных образцов представлены в таблице 1.

В таблице 2 представлены результаты расчетов водопоглощения, пористости и плотности образцов на основании результатов экспериментальных исследований образцов композита SiC -УНТ

Таблица 1. Температурные режимы искрового плазменного спекания образцов композита SiC -УНТ

Номер режима	Содержание УНТ, % масс.	Температура нагрева, °С	Температура выдержки, °С	Время нагрева до 1550°С, мин	Время нагрева до 1700°С, мин	Время выдержки, мин
1	1	1550	1700	3	3	5
2	1	1550	1700	3	3	10
3	2	1550	1700	3	3	5
4	2	1550	1700	3	3	10
5	3	1550	1700	3	3	5
6	3	1550	1700	3	3	10

Таблица 2. Результаты расчетов свойств образцов композита SiC -УНТ

Номер режима	Водопоглощение, %	Пористость, %	Плотность кажущаяся, г/см ³	Относительная плотность, %
1	3,8	15,3	3,18	95
2	3,0	12,4	3,09	92
3	4,9	19,5	2,69	80
4	5,4	17,2	2,66	79
5	3,4	19,5	3,12	92
6	5,1	16,4	2,86	85

По результатам проведенных исследований свойств образцов керамического композита SiC -УНТ можно отметить, что пористость зависит от количества УНТ и времени выдержки.

Математическое моделирование описания процесса искрового плазменного спекания проводилось для режимов, представленных в таблице 1. Данная модель позволяет производить численные эксперименты по спеканию с целью выявления температурного режима [4].

Математическое моделирование процесса искрового плазменного спекания

Главной характеристикой для построения математической модели является пористость материала, так как она влияет на физико-механические свойства композитов. Данные свойства учитываются при составлении математического описания изменения пористости композита в процессе искрового плазменного спекания в качестве следующих параметров: темп

нагрева на каждой стадии, промежуточная температура нагрева, максимальная температура нагрева, время нагрева каждой стадии, время выдержки, содержание УНТ в композите, текущее состояние порошковой прессовки.

Функция распределения пор по размерам $f(t, l)$ описывает процесс уменьшения пористости в процессе спекания. Эта функция отражает состояние порошковой прессовки в момент времени t . Уравнение, описывающее процесс уменьшения пор, имеет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial f \eta(t, l)}{\partial l} = 0; \quad t \in [0; t_k]; \quad l \in [0; L], \quad (1)$$

где $f(t, l)$ – функция распределения пор по размерам, t – время процесса,

η – скорость зарастания поры, l – диаметр поры.

Для первой стадии спекания (стадия нагрева) движущей силой процесса уменьшения пор

являются текущий диаметр поры (l), скорость нагрева ($\Delta T/\Delta t$), текущая температура (T), объемная доля УНТ (V_{CNT}). Для второй и третьей стадии – разность температуры спекания T_{max} и температуры изменения скорости усадки T_{Δ} . Введены следующие соотношения:

$$\eta_1 = k_1 \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)^{m_1}, \quad (2)$$

$$\begin{cases} k_1 = a_1 + b_1 \sqrt{l^3} + c_1 T \\ a_1 = a_{10} + b_{10} V_{\text{CNT}} + c_{10} V_{\text{CNT}}^2 \end{cases}, \quad (3)$$

$$\eta_2 = k_2 (T_{\text{текущая}} - T_{\Delta})^{m_2}, \quad (4)$$

$$\begin{cases} k_2 = a_2 + b_2 \sqrt{l^3} \\ a_2 = a_{20} + b_{20} V_{\text{CNT}} + c_{20} V_{\text{CNT}}^2 \end{cases}, \quad (5)$$

$$\eta_3 = k_3 (T_{\text{max}} - T_{\Delta})^{m_3}, \quad (6)$$

$$\begin{cases} k_3 = a_3 + b_3 \sqrt{l^3} \\ a_3 = a_{30} + b_{30} V_{\text{CNT}} + c_{30} V_{\text{CNT}}^2 \end{cases}, \quad (7)$$

где η_1 , η_2 и η_3 – скорости уменьшения размера поры на 1-й, 2-й и 3-й стадиях спекания;

k_1 , k_2 и k_3 – феноменологические коэффициенты, учитывающие зависимость скорости уменьшения поры от количества УНТ (параметры a_1 , a_2 и a_3), текущего размера поры l и текущей температуры в камере печи T ;

m_1 , m_2 и m_3 – константы, характеризующие степень отклонения системы от равновесия для 1-й, 2-й и 3-й стадий спекания, соответственно.

Для решения уравнения (1) использовалась абсолютно устойчивая схема разностной аппроксимации – «Z-схема» (схема имеет второй порядок аппроксимации по времени t и координате) [5]. Разностная схема имеет вид:

$$\frac{f_j^{n+1} - f_j^n}{\Delta t} - \frac{1}{2} \left(\frac{f_{j+1}^{n+1} \eta_{j+1}^{n+1} - f_j^{n+1} \eta_j^{n+1}}{\Delta l} + \frac{f_j^n \eta_j^n - f_{j-1}^n \eta_{j-1}^n}{\Delta l} \right) = 0 \quad (8),$$

где Δt – шаг по времени,

Δl – шаг по координате (размеру поры),

индекс n отвечает за шаг по времени,

индекс j – за шаг по координате.

Разностная схема (8) является неявной, и в силу ее абсолютной устойчивости на ее решении не сказывается величина отношения $\Delta t/\Delta l$.

Расчетное значение пористости вычислялось согласно формулам:

$$V_{\text{пор}} = \int_0^{L_{\text{max}}} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{l}{2} \right)^3 f(l) dl, \quad (9)$$

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пор}} + V_{\text{тв}}} 100\%, \quad (10)$$

где $V_{\text{пор}}$ – суммарный объем пор;

$V_{\text{тв}}$ – суммарный объем твердой фазы;

ε – пористость материала.

Полученная математическая модель (2)–(7) использована для проведения численных экспериментов для определения изменения функции распределения пор по размерам, изменения среднего диаметра поры и общей пористости порошковой прессовки в каждый момент времени.

Список литературы

1. Житнюк С.В., Евтеев А.А., Полатов Г.В., Макаров Н.А. Керамические материалы на основе карбида кремния, модифицированные добавками эвтектических составов // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28, № 8. С. 110-112.

2. Зюонг Ч.Т.Т., Файков П.П., Попова Н.А., Совык Д.М., Жариков Е.В. Композиционный материал на основе шпинели, упрочненный углеродными нанотрубками // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29, № 6. С. 133-135.

3. Капустин В.В., Сергеева А.А., Файков П.П., Жариков Е.В. Исследование процесса спекания композиционного материала на основе карбида кремния, армированного углеродными нанотрубками // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29, № 7. С. 32-34.

4. Fedosova N.A., Koltsova E.M., Zharikov E.V., Mitrichev I.I., Shaneva A.S. Spark plasma sintering simulation of alumina composite modified with carbon nanotubes // Chemical Engineering Transactions. 2016. V. 52. P. 979-984.

5. Федосова Н.А. Разработка и математическое моделирование процесса получения керамоматричного композита, армированного углеродными нанотрубками: Автореф. дис. канд. техн. наук. Москва, 2016. 16 с.

УДК: 004.032.26+620.26

Ерёмина В.С., Михайлова П.Г.

РАЗРАБОТКА МОДЕЛЕЙ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ В УСЛОВИЯХ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Ерёмина Виктория Сергеевна, студентка 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: eremvik@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

В данной работе рассмотрен процесс разработки моделей прогнозирования показателей опасности химической продукции с использованием методологии QSAR, а также нейронных сетей в условиях неопределенности, т.е. при отсутствии или противоречивости исходных данных. Приведены результаты расчетов показателей острой токсичности и экотоксичности для нитрозобензола и циклогексилгидроксиамина.

Ключевые слова: нейронные сети, показатели опасности, химическая продукция, КССА.

DEVELOPMENT OF MODELS OF PREDICTION OF HAZARD OF CHEMICAL PRODUCTS IN UNCERTAINTY OF THE ORIGINAL DATA

Eremina V.S., Mikhaylova P.G.

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

In this work, the development of models of prediction of hazard of chemical products using the methodology of QSAR and neural networks in uncertainty conditions, i.e., in the absence or inconsistency of the original data. The results of calculations of indicators of acute toxicity and ecotoxicity for nitrosobenzene and cyclohexylhydroxylamine.

Keywords: neural networks, indicators of danger, chemical products, QSAR.

Жизнь современного человека невозможно представить без ежедневного использования различных химических веществ и их смесей. Каждый год во всем мире производят огромное количество разнообразной химической продукции, а так же получают и синтезируют около 1000 новых соединений. Но их производство, хранение, использование и утилизация влекут за собой целый ряд опасностей как для человека, так и для окружающей среды. Чтобы предотвратить возможные негативные последствия, а также снизить риск их возникновения при обращении продукции в России, а также в странах Европейского Союза был разработан ряд нормативных документов, регламентирующих безопасное обращение химической продукции. Следуя им, производители обязаны наносить на упаковку предупредительную маркировку, информирующую потребителя о характеристиках опасности и мерах предосторожности при использовании химической продукции.

Ключевым моментом для разработки предупредительной маркировки является классификация по видам опасности. Выделяют следующие виды опасности: по физико-химическим показателям, токсичности для человека и экотоксичности. Для проведения классификации по острой токсичности для человека и экотоксичности необходимо знать значения показателей опасности, таких как, *LD50 (letal dose)* – среднесмертельная доза вещества при введении в желудок и при нанесении его на кожу; *LC50 (letal concentration)* –

среднесмертельная концентрация вещества в воздухе при ингаляционном воздействии; *CL50* – среднесмертельная концентрация вещества в воде для определения острой токсичности для водных организмов (рыб и водорослей) [1].

Есть много баз данных (БД), содержащих информацию по данным видам опасности. Показатели опасности определяют экспериментальным путем, но этот процесс достаточно продолжительный и дорогостоящий, а проведение экспериментов на животных (они необходимы для определения показателей острой токсичности для человека и экотоксичности) противоречит этическим нормам, к тому же создать одинаковые условия для проведения таких испытаний достаточно сложно. Разные БД могут содержать противоречивую информацию для одного и того же вещества или такая информация может отсутствовать вовсе. Такие условия можно считать неопределенными. Поэтому разработка моделей для прогнозирования показателей опасности химической продукции является актуальной в настоящее время.

Рассмотрим некоторые методы прогнозирования. В случае, когда экспериментальные данные отсутствуют, можно произвести прогнозирование показателей опасности по методологии *QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship – количественное соотношение структура-активность, КССА)*, которая основана на предположении о существовании связи строения веществ с их свойствами (активностью). В особенности эта методология широко используется

для органических соединений. Разработчики Европейского Химического Агентства (*European Chemicals Agency, ECHA*) создали свободно распространяемую программу *QSAR Toolbox* [2], которая позволяет заполнять пробелы в данных по токсичности и экотоксичности. Она включает в себя информацию из многих БД и производит расчет путем нахождения и группировки веществ-аналогов для исследуемого вещества, основываясь на его структурной формуле. Затем строится зависимость необходимого показателя опасности веществ-аналогов от какого-либо физико-химического свойства и проводится прогнозирование методами трендового анализа или «чтения по диагонали». Такой способ прогнозирования является безопасным, а также быстрым, и занимает от 2 до 5 часов, время зависит от сложности структуры соединения. В то время как при определении показателей токсичности экспериментально испытуемые наблюдаются от 24 часов до нескольких суток.

Еще один метод прогнозирования – использование нейросетевого анализа данных. В данной работе для прогнозирования показателей острой токсичности химической продукции для человека и окружающей среды предлагается использовать нейронные сети (НС) прямого распространения. Для прогнозирования выбраны следующие 4 показателя: среднесмертельные дозы при введении в желудок $LD50(в/ж)$ и при нанесении на кожу $LD50(н/к)$, среднесмертельная концентрация при вдыхании $LC50(инг)$, среднесмертельная концентрация вещества в воде для водных организмов $CL50$. Для этих показателей в соответствии с рекомендациями [1] были определены влияющие на них физико-химические свойства веществ:

$$LD50(в/ж) = f_1(M, \rho, T_{кип}), (1)$$

$$LD50(н/к) = f_2(M, \rho, T_{кип}, \lg K_{ow}), (2)$$

$$LC50(инг) = f_3(M, \rho, P_{нас.пара}), (3)$$

$$CL50 = f_4(M, \lg K_{ow}, S, K_T), (4)$$

где M – молярная масса вещества, г/моль;
 ρ – плотность при 20°C, г/мл;
 $T_{кип}$ – температура кипения при 760 мм.рт.ст., °C;
 $\lg K_{ow}$ – десятичный логарифм от коэффициента разделения октанол-вода;
 $P_{нас.пара}$ – давление насыщенного пара при 25°C, мм.рт.ст.;
 S – растворимость при 20°C, мг/л;
 K_T – константа Генри при 25°C, атм*м³/моль.

Таким образом, показатели токсичности и экотоксичности являются выходами НС, а физико-химические свойства – входами. Для моделей (1) и (3) НС имеют следующие структуры: 3 входа, 1 выход и 1 скрытый слой (рис.1); для моделей (2) и (4): 4 входа, 1 выход и 1 скрытый слой (рис.2). На рис. 1 и 2 использованы обозначения: x_1 - x_4 – входы

НС, w_{nk} – весовые коэффициенты связей между входами НС ($n = 1-4$) и нейронами скрытого слоя ($k = 1-j$), v_{ki} – весовые коэффициенты связей между нейронами скрытого и выходного слоя, y – нейрон выходного слоя. Количество нейронов в скрытом слое подбирается отдельно для каждой сети.

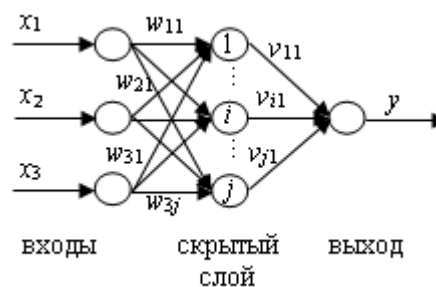


Рис.1. Модель нейронной сети с тремя входами, одним скрытым слоем и одним выходом

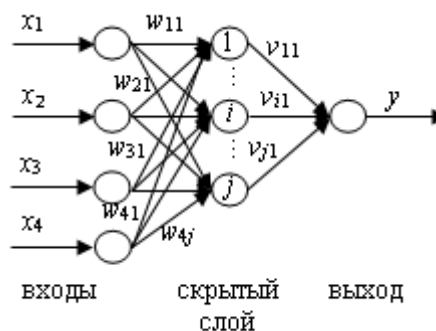


Рис.2. Модель нейронной сети с четырьмя входами, одним скрытым слоем и одним выходом

Для реализации предложенных моделей в данной работе была использована программа российской компании BaseGroup Labs – *Deductor Studio Academic* 5.3.0.88 [3]. Эта версия программы является образовательной, она бесплатная и общедоступная.

По данным о веществах-аналогах сформируется общая выборка, в которую входят выбранные показатели опасности и необходимые значения физико-химических свойств. Далее, общая выборка разбивается на две: обучающую и тестовую. В обучающую входят 90% данных из общей выборки, а в тестовую – оставшиеся 10%. На следующем этапе проводится обучение НС. Чтобы подобрать наилучшую сеть, изменяется количество нейронов в скрытом слое, затем функция активации, ее крутизна, метод и скорость обучения. На основе полученных значений о количестве распознанных примеров в выборках, а также средней ошибки обучения, варьируются параметры настройки сети до тех пор, пока не будут достигнуты лучшие показатели. Когда сеть выбрана, с помощью функции «что-если» можно ввести необходимые входные значения, и программа выдаст рассчитанное значение выхода, т.е. искомый показатель опасности.

В качестве примеров для прогнозирования показателей опасности были выбраны следующие вещества: нитрозобензол (CAS 586-96-9),

циклогексилгидроксиламин (CAS 2211-64-5), имеющие схожее строение: наличие шестичленного цикла, а также одного атома азота, связанного с кислородом.

Для них была составлена выборка веществ-аналогов, основываясь на данных, полученных при расчете с помощью программы *QSARToolbox*. Затем недостающая информация о веществах была

получена из БД по свойствам химических веществ: *TOXNET* [4] и БД по паспортам безопасности химической продукции: *MOLBASE* [5], *Sigma-Aldrich* [6]. Общий объем выборки по всем свойствам составил около 140 веществ.

Те же самые показатели были рассчитаны в программе *QSARToolbox*. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты прогнозирования показателей опасности

Вещество	Показатель опасности		Программа		
			<i>QSARToolbox</i>		<i>Deductor</i>
			Метод расчета		
			Organic Functional Group	Structure Similar	Нейронные сети прямого распространения
Нитрозобензол	Для человека	<i>LD50</i> (в/ж), мг/кг (крысы)	373	638	479
		<i>LD50</i> (н/к), мг/кг (кролики)	–	1650	1571
		<i>LC50</i> (инг), мг/л (крысы, 4 ч)	–	0,34	0,34
	Для окружающей среды	<i>CL50</i> , мг/л (96 ч)	–	15,2	30
Циклогексилгидроксиламин	Для человека	<i>LD50</i> (в/ж), мг/кг (крысы)	13,3	1100	1069
		<i>LD50</i> (н/к), мг/кг (кролики)	–	939	1045
		<i>LC50</i> (инг), мг/л (крысы, 4 ч)	–	35,3	31,2
	Для окружающей среды	<i>CL50</i> , мг/л (96 ч)	–	35,2	32,1

По результатам расчетов можно сделать вывод о том, что используемые методы являются достаточно точными, так как значения, полученные разными способами, практически совпадают.

Стоит отметить, что значения среднесмертельной дозы при введении в желудок для циклогексилгидроксиламина, полученные при расчете по программе *QSARToolbox*, отличаются почти в 10 раз (находятся в пределах от 13,3 мг/кг до 1100 мг/кг). Это может быть связано с тем, что по разным методам расчета этой программы (*Organic Functional Group* – органические функциональные группы и *Structure Similar* – структурная схожесть) были найдены разные вещества-аналоги, а для прогнозирования с помощью НС вещества-аналоги были объединены в одну выборку (значение 1069 мг/кг).

Метод прогнозирования с использованием нейросетевого моделирования является более предпочтительным, так как НС может аппроксимировать произвольные функции нескольких аргументов, определенных на некотором множестве, а в методах прогнозирования, используемых в программе *QSARToolbox*, заложены линейные зависимости функции одной переменной.

Список литературы

1. Савицкая Т.В., Егоров А.Ф., Михайлова П.Г. Классификация химических опасностей: методы, критерии, показатели: учеб.пособие. М: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2010. 148 с.
2. *QSAR Toolbox 3.4* // Organisation for Economic Co-operation and Development & European Chemicals Agency. 2012 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.qsartoolbox.org/download> (дата обращения: 15.04.2017).
3. *Deductor* // BaseGroup Labs ООО «Аналитические технологии». 2017 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://basegroup.ru/deductor/description> (дата обращения: 25.04.2017).
4. *TOXNET* // US National Library of Medicine. 1993 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://toxnet.nlm.nih.gov/> (дата обращения: 17.04.2017).
5. *MOLBASE* // MOLBASE (Shanghai) Biotechnology Co.,Ltd. 2013 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.molbase.com/> (дата обращения: 17.04.2017).
6. *Sigma-Aldrich* // Merck Group. 2015 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.sigmaaldrich.com> (дата обращения: 17.04.2017).

УДК 004.942:579.244

Клименкова Л.В., Скичко А.С.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА АНАБЕНЫ В СРЕДЕ С ИЗБЫТОЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ИОНОВ ЦИНКА**Клименкова Любовь Владимировна**, студентка 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 им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Метаболизм живых организмов существенно зависит от состава окружающей среды и присутствия в ней загрязняющих веществ. Настоящая работа посвящена математическому моделированию роста цианобактерии анабены в среде с избыточным содержанием ионов цинка, способствующих образованию реактивных форм кислорода в клетках и их последующей гибели. В модели выявлен параметр, являющийся функцией концентрации ионов цинка. Получено уравнение регрессии, описывающее эту функцию. Проведен поиск констант модели. Рассчитана критическая концентрация ионов цинка, не вызывающая отмирание культуры.

Ключевые слова: анабена, ионы цинка, математическая модель, уравнение Ферхюльста, уравнение регрессии.

MATHEMATICAL MODELING OF THE GROWTH OF ANABAENA IN A MEDIUM WITH AN EXCESS CONTENT OF ZINC IONS

Klimenkova L.V., Skichko A.S.

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

Metabolism of living organisms essentially depends on the environment and on pollutions in it. This work deals with mathematical modeling of the growth of anabaena in a medium with an excess content of zinc ions which promote the formation of reactive oxygen species in cells and their subsequent death. In the model, the parameter depending on the concentration of zinc ions was identified. The regression equation describing this function was obtained. The model constants were determined. The critical zinc ion concentration that does not cause a culture dying was calculated.

Keywords: anabaena, zinc ions, mathematical model, Verhulst equation, regression equation.

Данная работа сосредоточена на исследовании влияния среды с избыточным содержанием ионов цинка на рост анабены. Актуальность темы заключается в том, что рассматриваемое вещество активно используется в различных областях промышленности, включая текстильную, горнодобывающую, металлургическую. Но продукты, в которые входит цинк, не всегда используются полностью. Таким образом, остаются отходы, которые сбрасываются в водные экосистемы, попадают в почву, что наносит вред биосфере Земли.

Ионы данного тяжелого металла негативно влияют на рассматриваемую культуру. С увеличением концентрации Zn^{2+} в клетках увеличивается синтез реактивных форм кислорода (РФК), вызывающих у анабены физиологический стресс [1]. РФК быстро атакует все виды биомолекул, такие как нуклеиновые кислоты, белки, липиды и аминокислоты, что приводит к гибели водоросли. При достаточно высокой концентрации внутриклеточный РФК вызывает разрыв клеток и попадает в среду [2].

Кинетика роста анабены в условиях избыточного содержания ионов цинка подробно исследована в работе [1]. Поскольку цинк является микроэлементом и его ионы входят в состав сбалансированной питательной среды, под избыточным содержанием Zn^{2+} в данной работе

понимается именно его дополнительное количество, сверх того, что в питательной среде. Значительного ингибирования культуры не наблюдается при концентрациях Zn^{2+} ниже 0,3 мг/л, в то время как биомасса анабены заметно уменьшается с увеличением концентрации Zn^{2+} от 0,5 до 1,0 мг/л. Более высокая начальная концентрация ионов цинка значительно снижает количество клеток.

В связи с ограниченностью имеющихся экспериментальных данных (отсутствие кинетических кривых по потреблению клетками ключевых субстратов), наиболее простым вариантом решения задачи построения математической модели изучаемого процесса является уравнение Ферхюльста:

$$\frac{dx}{dt} = x \left(r - \frac{r}{K} x \right), (1)$$

где x – биомасса анабены, измеренная в единицах оптической плотности (е.о.п.); t – время, ч; r – удельная скорость роста культуры, 1/ч; K – коэффициент, отвечающий за отмирание культуры, е.о.п.

Уравнение (1) показывает равновесие между ростом и гибелью клеток. Первое слагаемое в скобках отвечает за рост анабены, второе – за её отмирание.

Расчёт осуществлялся в программе Excel. Для расчёта использовалась явная разностная схема Эйлера.

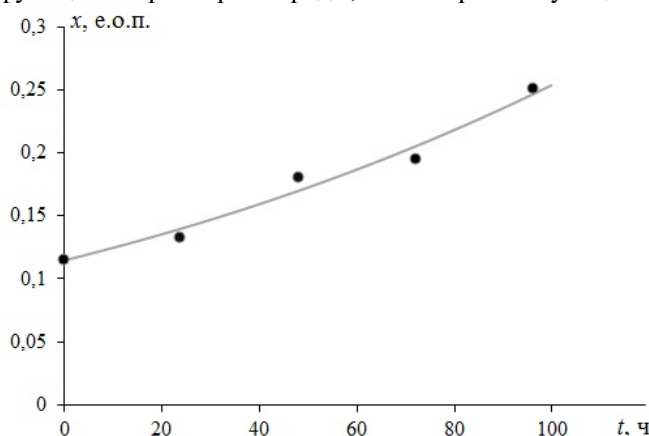
На первом этапе разработки математической модели были найдены константы уравнения (1), соответствующие росту анабены в среде без загрязнителя: $r = 0,00905 \text{ ч}^{-1}$; $K = 1,7 \text{ е.о.п.}$ Подбор данных констант осуществлялся таким образом, чтобы критерий квадратичного рассогласования между экспериментальными данными и значениями, полученными с помощью математической модели, был минимальным:

$$R = \sum \frac{(x_{\text{эксп}} - x_{\text{расч}})^2}{x_{\text{эксп}}^2} \rightarrow \min, (2)$$

где $x_{\text{эксп}}$ – экспериментальное значение биомассы анабены в конкретный момент времени, е.о.п.;

$x_{\text{расч}}$ – рассчитанное значение биомассы анабены в этот же момент времени, е.о.п.

Далее требовалось доработать математическую модель с целью описания роста культуры в средах с различными избыточными концентрациями ионов цинка. Удельная скорость роста анабены r – функция параметров среды, благоприятствующих



росту клеток. Поскольку состав среды в исследовании [1] был сбалансированным, то было принято допущение, что найденное значение r должно оставаться постоянным вне зависимости от изменения концентрации ионов цинка в среде. Но коэффициент отмирания K должен зависеть от количества Zn^{2+} .

Такой подход оказался удачным лишь для низких концентраций ионов цинка, не более 0,3 мг/л (рис.1). Распространить его на случай более высоких концентраций Zn^{2+} оказалось невозможным, так как даже при высоких концентрациях Zn^{2+} в среде в первые сутки происходит рост анабены, а негативное воздействие ионов цинка на клетки сказывается позже, с некоторым запаздыванием во времени, соответствующем периоду образования РФК и разрушению ими жизненно важных биомолекул. Т.е. кривая роста имеет экстремум (рис. 1), описать который уравнение Ферхюльста не способно. Оно описывает либо рост культуры при $K > x$, либо её отмирание при $K < x$. Следовательно, использование уравнение Ферхюльста для описания данного процесса возможно только в том случае, если значение коэффициента K будет изменяться в ходе процесса.

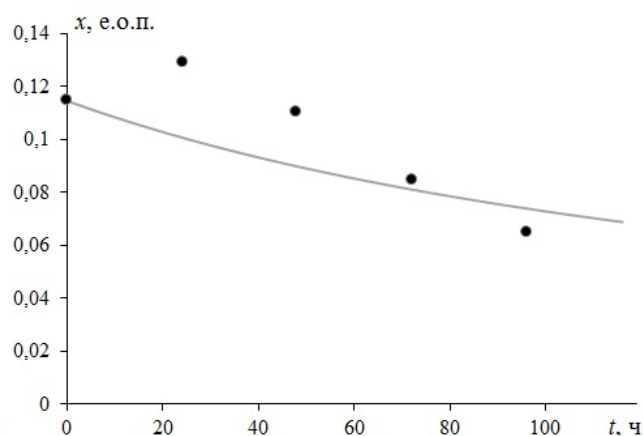


Рис.1. Расчёт кривых роста анабены по уравнению (1) при концентрациях Zn^{2+} 0,1 мг/л (слева) и 0,5 мг/л (справа)

Действительно, на образование РФК требуется некоторое время, на протяжении которого клетки могут нормально расти, но в последующем их ростовые свойства неизменно ухудшаются [1]. Это означает, что уравнение Ферхюльста необходимо дополнить уравнением, описывающим уменьшение коэффициента K во времени от значения $K_0 = 1,7 \text{ е.о.п.}$, соответствующего культуре, растущей в благополучных условиях, до некоторого значения K^* , зависящего от концентрации ионов цинка в среде. Согласно качественной теории дифференциальных уравнений это должно быть уравнение, «забывающее» начальные условия и описывающее тенденцию стремления изучаемой величины к стационарному значению (иначе говоря, имеющее неподвижную точку типа «устойчивый узел»). Таким образом, уравнение для изменения коэффициента K должно иметь вид:

$$\frac{dK}{dt} = -v(K - K^*), (3)$$

где v – удельная скорость изменения коэффициента K , 1/ч.

Уравнение (3) должно быть дополнено начальным условием:

$$K(t=0) = K_0 = 1,7 \text{ е.о.п.} (4)$$

Проведя интегрирование уравнения (3) с учётом начального условия (4), получим алгебраическое уравнение, удобное для расчётов:

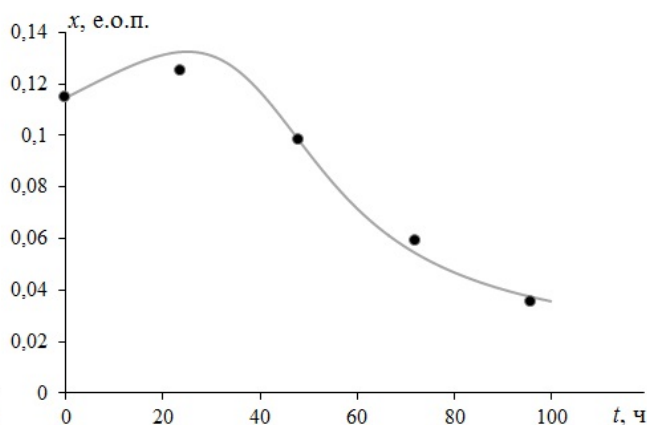
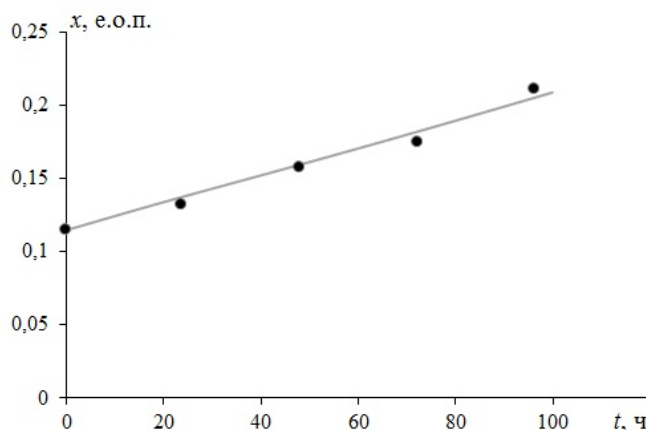
$$K = (K_0 - K^*) e^{-vt} + K^*. (5)$$

В таблице 1 приведены результаты поиска значений констант уравнения (5). При этом значение v удалось подобрать таким образом, чтобы оно не зависело от концентрации ионов цинка (Z) в среде.

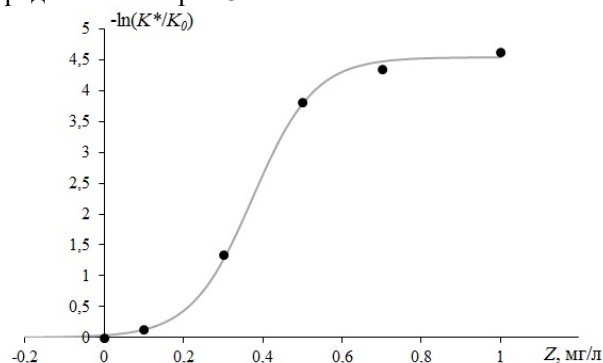
На рис.2 приведены примеры расчёта кривых роста анабены с учётом формулы (5) и данных таблицы 1.

Таблица 1. Зависимость значений констант уравнения (5) от концентрации Zn^{2+}

Z, мг/л	K^* , е.о.п.	ν , ч ⁻¹
0	1,700	0,107
0,1	1,440	
0,3	0,430	
0,5	0,036	
0,7	0,021	
1,0	0,016	

Рис.2. Расчёт кривых роста анабены по уравнениям (1) и (5) при концентрациях Zn^{2+} 0,3 мг/л (слева) и 1,0 мг/л (справа)

Далее необходимо было подобрать уравнение регрессии для описания зависимости K^* от концентрации ионов цинка (таблица 1). Классические зависимости (полиномиальная, степенная, показательная, логарифмическая, гиперболическая, экспоненциальная) не дали удовлетворительных результатов. Поскольку полученные значения K^* отличались на два порядка, было принято решение прологарифмировать их. Причём данное преобразование будет более удобным, если поместить в нуль точку, соответствующую отсутствию избытка ионов цинка, т.е. взять логарифм от отношения (K^*/K_0), а также избежать отрицательных чисел, учитывая, что $K^* \leq K_0$. Таким образом, итоговое преобразование имело вид: $-\ln(K^*/K_0)$. Результат логарифмирования представлен на рис.3.

Рис.3. Зависимость $-\ln(K^*/K_0)$ от концентрации Zn^{2+} (Z)

Видно, что полученная зависимость имеет вид возрастающей S-кривой, которую можно описать при помощи интегрированной формы уравнения Ферхюльста с тремя константами. Таким образом, искомое уравнение регрессии имеет вид:

$$K^* = 1,7 \exp\left(-\frac{\alpha \cdot \exp(\beta Z)}{\gamma + \exp(\beta Z)}\right), \quad (6)$$

где Z – концентрация ионов цинка, мг/л;
 $\alpha = 4,54$; $\beta = 12,88$; $\gamma = 125$.

На основе полученной математической модели была определена критическая концентрация ионов цинка, при которой скорости роста и отмирания анабены с течением времени становятся одинаковыми: 0,39 мг/л.

Список литературы

1. Tang Y., Li S., Qiao J., Wang H., Li L. Synergistic effects of nano-sized titanium dioxide and zinc on the photosynthetic capacity and survival of *Anabaena* sp. // Int. J. Mol. Sci. 2013. V. 14, № 7. P. 14395-14407.
2. Choudhary M., Jetley U.K., Khan M.A., Zutshi S., Fatma T. Effect of heavy metal stress on proline, malondialdehyde, and superoxide dismutase activity in the cyanobacterium *Spirulina platensis* S5 // Ecotoxicol. Environ. Safety. 2007. V. 66, № 2. P. 204-209.

УДК 004.942.42:66.074.32+66.074.33

Чернова Л.Е., Митричев И.И., Женса А.В., Кольцова Э.М.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**Чернова Любовь Евгеньевна**, студентка 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: flower26-04@mail.ru;**Митричев Иван Игоревич**, ведущий программист кафедры информационных компьютерных технологий;**Женса Андрей Вячеславович**, к.т.н., доцент, доцент кафедры информационных компьютерных технологий;**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

Проведен поиск кинетических параметров гетерогенной каталитической реакции, а именно окисления СО на платиновом катализаторе, с использованием двух вариантов механизма протекания реакции. Первый вариант – взаимодействие с атомарным кислородом, второй – с молекулярным кислородом. Проведен сравнительный анализ полученных данных, и выявлено, что механизм взаимодействия СО с молекулярным кислородом лучше согласуется с данными эксперимента. Получены кинетические параметры для этого механизма.

Ключевые слова: окись углерода; платиновый катализатор; гетерогенная каталитическая реакция; оценка кинетических параметров; окисление, атомарный кислород; молекулярный кислород.

ON THE MECHANISM OF CO OXIDATION OF CARBON MONOXIDE ON A PLATINUM CATALYST

Chernova L.E., Mitrichev I.I., Zhensa A.V., Koltsova E.M.

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

The fitting of kinetic parameters of heterogeneous catalytic reaction, namely CO oxidation on a platinum catalyst, was conducted, using two variants of the mechanism of the reaction. The first variant of mechanism is the interaction with atomic oxygen, the second variant is the interaction with molecular oxygen. Comparative analysis of the obtained data revealed that the mechanism of CO interaction with molecular oxygen is in a better accordance with experimental data. Kinetic parameters were derived for this mechanism.

Keywords: carbon monoxide; platinum catalyst; heterogeneous catalytic reaction; estimation of kinetic parameters; oxidation; atomic oxygen; molecular oxygen.

Гетерогенные катализаторы на основе благородных металлов проявляют высокую активность в окислении газообразного монооксида углерода. Механизм окисления СО на поверхности таких катализаторов является одной из самых изученных тем в гетерогенном катализе. Несмотря на это с развитием современных методов исследований, таких как in-situ и operando спектроскопия, квантовохимические вычисления, появляются новые и порой неожиданные результаты. К числу таких результатов можно отнести выводы, предложенные в работе [1], в которой исследовали окисление СО на платине с помощью теории функционала электронной плотности. Авторы обнаружили, что реакция для кластеров платины происходит по механизму, где СО взаимодействует с молекулярным кислородом.

Целью данной работы было выяснить, какой механизм – классический, с взаимодействием СО с атомарным кислородом, или предложенный в работе [1] – является отвечающим за превращение СО для поликристаллического платинового катализатора. Для этого мы применили метод микрокинетического моделирования и программный комплекс *mech_optimiz* [2].

В качестве модели реактора использована изотермическая модель идеального вытеснения с неподвижным слоем катализатора [2], представленная уравнением:

$$v_n \frac{dc_i}{dx_i} = aR_i, \quad (1)$$

где v_n – приведенная на сечение скорость потока, м/с;

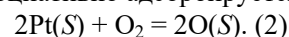
c_i – концентрация i -го компонента, кмоль/м³;

x_i – координата по длине реактора, м;

R_i – мольная скорость реакции по i -му компоненту газовой смеси, кмоль/м²/с;

a – параметр, характеризующий загрузку катализатора, м²/м³.

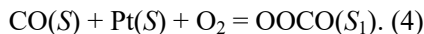
Рассматривалось, что реакция окисления СО на Pt катализаторе может протекать по двум механизмам. Первый механизм представляет собой взаимодействие СО и атомарного, то есть, продиссоциировавшего кислорода O(S) (буква S обозначает поверхность катализатора). Согласно ему, молекула кислорода сначала, отдельной стадией, диссоциативно адсорбируется на Pt:



Затем, отдельной стадией происходит взаимодействие $O(S)$ и $CO(S)$:



Второй механизм был впервые предложен по результатам квантовохимических расчетов, полученных в работе [1]. Ключевая реакция – образование интермедиата $OOCO(S_1)$ – представлена уравнением:



Обозначение S_1 означает, что частица занимает два активных центра.

На основе информации из работы [1] и кинетической схемы, использованной в работе [2], были составлены кинетические схемы для обоих вариантов механизма реакции.

Экспериментальные данные по окислению CO в реакторе проточного типа представлены в таблице 1. Эксперимент проводился на катализаторе Pt/Al_2O_3 .

Таблица 1. Экспериментальные данные по окислению CO в реакторе проточного типа [3]

Компонент смеси	об. %
CO	1%
O_2	1%
N_2	98%
Расход, мл/мин	120
Длина реактора, см	10
Массовое содержание Pt , %	0.5
Удельная поверхность, m^2/g	100

Поиск кинетических параметров производился с использованием двух критериев: критерия согласованности с экспериментом по величине конверсии и критерия термодинамической непротиворечивости, как показано в работе [2]. Кинетические параметры для части стадий (адсорбция, десорбция CO и CO_2 , взаимодействие $CO(S)$ и $O(S)$) были взяты из предыдущих работ авторов [2].

Итоговые значения критериев после поиска параметров (рис.1) говорят о хорошем совпадении с данными эксперимента по конверсии и согласованности кинетических параметров с термодинамическими принципами (критерий термодинамической непротиворечивости).

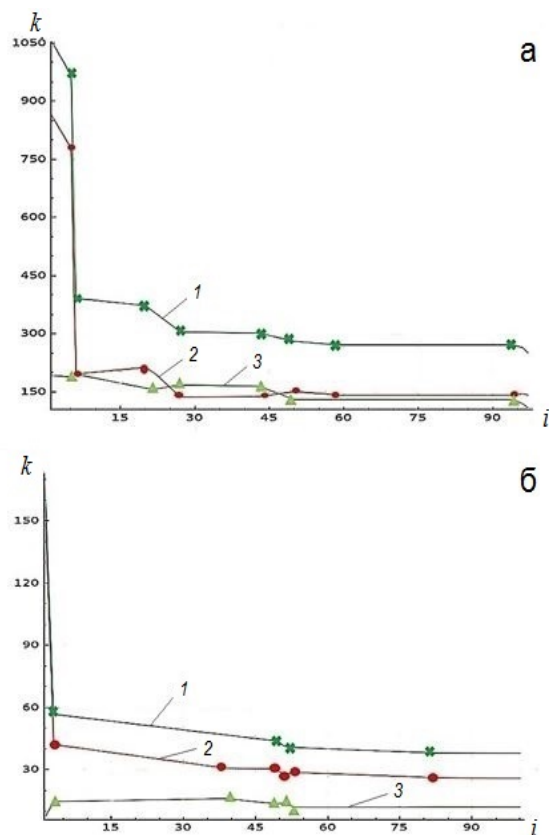


Рис.1. Значения критериев поиска параметров для механизма взаимодействия CO с атомарным кислородом (а) и с молекулярным кислородом (б): 1 – целевая функция, 2 – критерий по конверсии, 3 – критерий по термодинамической непротиворечивости, i – итерация генетического алгоритма, k – значение критерия

На рис.2 представлены графики значений конверсии вещества CO по двум механизмам.

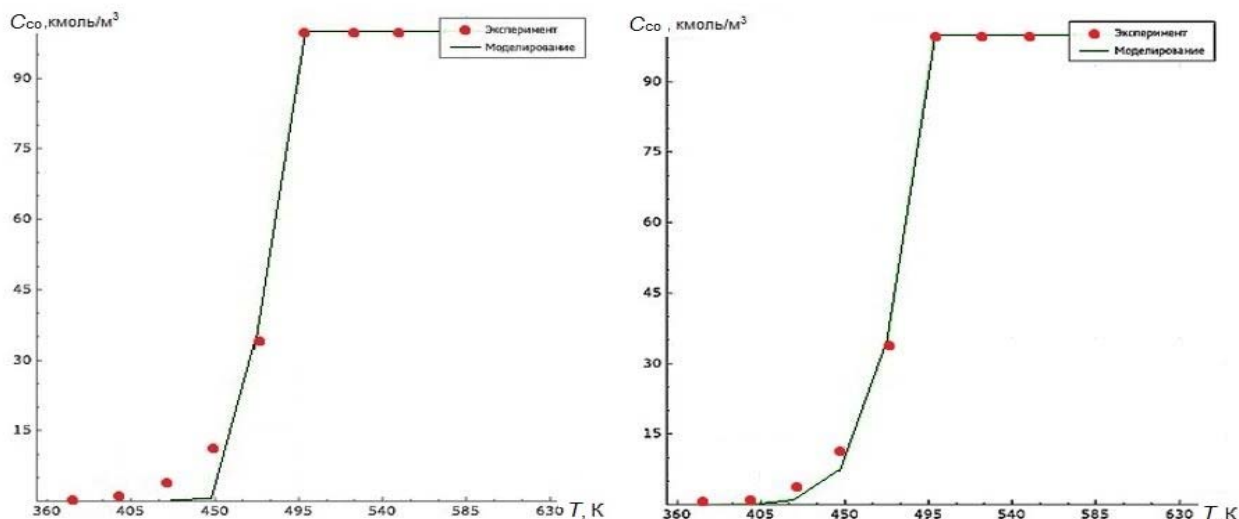


Рис.2. График значений конверсии CO для механизма взаимодействия CO с атомарным кислородом (слева) и молекулярным кислородом (справа): T – температура, C_{CO} – концентрация CO

По графикам видно, что механизм взаимодействия с молекулярным кислородом имеет лучшее совпадение с экспериментом. По результатам исследования (были также построены зависимости заполнения поверхности) можно сделать вывод, что поверхность преимущественно заполнена CO. Значения заполнения поверхности CO около 70% (механизм взаимодействия CO с молекулярным кислородом) соответствуют данным литературы [4], а значения около 100%, предсказываемые механизмом взаимодействия CO с атомарным кислородом, слишком завышены.

Таким образом, можно сделать вывод, что кинетический механизм взаимодействия CO с

молекулярным кислородом является основным для поликристаллического платинового катализатора. В таблице 2 приведена кинетическая схема и кинетические параметры, используемые при определении кинетической константы каждой из реакций данного механизма согласно выражению:

$$k = AT^{\beta} e^{-E/RT}, (5)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, c^{-1} ,
 β – степень при температуре,
 E – энергия активации, Дж/моль.

Таблица 2. Кинетические параметры для реакции взаимодействия CO с молекулярным кислородом

№	Описание реакций	A, c^{-1}	β	$E, Дж/моль$
1	$Pt(S) + CO = CO(S)$	0.8321	0.5	0
2	$Pt(S) + CO_2 = CO_2(S)$	0.1775	0.5	0
3	$CO(S) = CO + Pt(S)$	$4.38 \cdot 10^{17}$	0	133751
4	$CO_2(S) = CO_2 + Pt(S)$	$6.27 \cdot 10^{13}$	0	18363.9
5	$CO_2(S) + Pt(S) + O_2 = OOCO(S_1)$	0.508	0.5	42310.3
6	$OOCO(S_1) = CO(S) + Pt(S) + O_2$	$1.26 \cdot 10^{13}$	0	69005.1
7	$OOCO(S_1) = O(S_2) + CO_2$	$6.25 \cdot 10^{13}$	0	12378
8	$O(S_2) + CO_2 = OOCO(S_1)$	0.020	0.5	129516
9	$CO_2(S) + 2Pt(S) = CO(S) + O(S_2)$	$1.21 \cdot 10^{13}$	0	224942
10	$CO(S) + O(S_2) = CO_2(S) + 2Pt(S)$	$9.18 \cdot 10^{13}$	0	41781.2

$O(S_2)$ имеет другую энергию связи с поверхностью, чем $O(S)$, как указано в работе [1].

Список литературы

1. Allian A.D., Takanabe K., Fujdala K.L., Hao X., Truex T.J. Chemisorption of CO and mechanism of CO oxidation on supported platinum nanoclusters // Journal of the American Chemical Society. 2011. V. 133, № 12. P. 4498-4517.

2. Митричев И.И., Женса А.В., Кольцова Э.М. Термодинамические критерии оценки кинетических

параметров каталитических реакций // Журнал физической химии. 2017. Т. 91, № 1. С. 49-57.

3. Kahlich M.J., Gasteiger H.A., Behm R.J. Kinetics of the selective CO oxidation in H₂-rich gas on Pt/Al₂O₃ // Journal of Catalysis. 2000. V. 171, № 1. P. 93-105.

4. Bourane A., Bianchi D. Oxidation of CO on a Pt/Al₂O₃ catalyst: from the surface elementary steps to lighting-off tests // Journal of Catalysis. 2009. V. 209, № 1. P. 126-134.

УДК 519.816

Папаев П.Л., Дударов С.П.

ПРИНЯТИЕ РЕШЕНИЙ О МАРШРУТЕ ЭВАКУАЦИИ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ПЕРСОНАЛА НА ОСНОВЕ МЕТОДА АНАЛИЗА АЛЬТЕРНАТИВ

Папаев Павел Леонидович, ассистент 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

Рассмотрен алгоритм принятия решений о маршруте эвакуации персонала в результате промышленной химической аварии. Исходные данные – результаты моделирования распространения загрязняющего вещества, данные о наличии препятствий, метеоусловия. На основе метода анализа альтернатив предлагаются варианты возможных решений. Ранжирование решений производится на основе критерия оптимизации – суммарной величины токсодозы, полученной персоналом при эвакуации по рассматриваемому маршруту. Проанализированы преимущества и ограничения алгоритма. Алгоритм рекомендован для использования в автоматизированных системах поддержки принятия решений.

Ключевые слова: принятие решений, метод анализа альтернатив, система поддержки принятия решений, маршрут эвакуации, эвакуация персонала, химическая авария.

DECISION MAKING ON EVACUATION ROUTE OF INDUSTRIAL PERSONNEL BASING ON ALTERNATIVES ANALYSIS METHOD

Папаев P. L., Dударov S. P.

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

Algorithm of decision making on route of personnel evacuation in result of industrial chemical accident was considered. Initial data consists of modeling results of polluting substance distribution, information about obstacles and meteorological data. Variants of possible decisions are offered basing on alternatives analysis method. Decision ranking makes by optimization criterion that is total toxic dose value which is obtained by personnel when evacuation on considering route. Advantages and limitations of algorithm was analyzed. Algorithm is recommended to implementation in automated decision making support systems.

Keywords: decision making, alternatives analysis method, decision making support system, evacuation route, personnel evacuation, chemical accident.

Возможность аварий на промышленных объектах химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств вследствие различных объективных и субъективных факторов обуславливают необходимость находиться в постоянной готовности к принятию сложных управленческих решений компетентными лицами и службами. Эти решения должны быть максимально оперативными и эффективными. Для обеспечения этого постоянно ведутся разработки нового математического аппарата, методов поддержки принятия решений и соответствующих автоматизированных систем.

При решении задач экологической и промышленной безопасности хорошо зарекомендовали себя методы искусственного интеллекта. Ячеечно-нейросетевые модели позволяют проводить оценку загрязнения атмосферы и рассчитывать уровень токсического поражения, дискретно разделяя пространство и время на определённые интервалы, обеспечивающие достаточную точность при относительно небольших затратах вычислительных ресурсов [1,2]. Методы нечёткой логики и теории нечётких множеств используются для принятия решений в условиях

частичной неполноты или неопределённости исходной информации [3].

В данной работе предлагается совместить результаты ячеечно-нейросетевого моделирования с традиционными методами принятия решений на их основе. Это в некоторых случаях позволит заметно сократить время на автоматизированный анализ возможных вариантов и, как следствие, быстрее представить необходимые данные лицу, принимающему окончательные решения по эвакуации производственного персонала, находящегося в зоне действия вредных и опасных факторов промышленной аварии. В случае аварии на объектах химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств таким фактором будет чаще всего являться выброс и распространение опасного химического вещества.

В качестве основного метода принятия решений предлагается метод анализа альтернатив. При его реализации анализируются различные варианты возможных решений, а также последствия, к которым они ведут (рис.1). Для описания качественных и количественных характеристик всех последствий используются различные критерии. Численные значения критериев позволяют ранжировать альтернативы решений в порядке

возрастания тяжести последствий. При использовании для ранжирования альтернатив качественных характеристик их также следует оценить численно в заданном масштабе, после чего найти взвешенную сумму локальных критериев.

Если для расчёта критерия используются как количественные, так и качественные характеристики одновременно, то они должны быть взвешены в обобщающем критерии после предварительной нормализации.

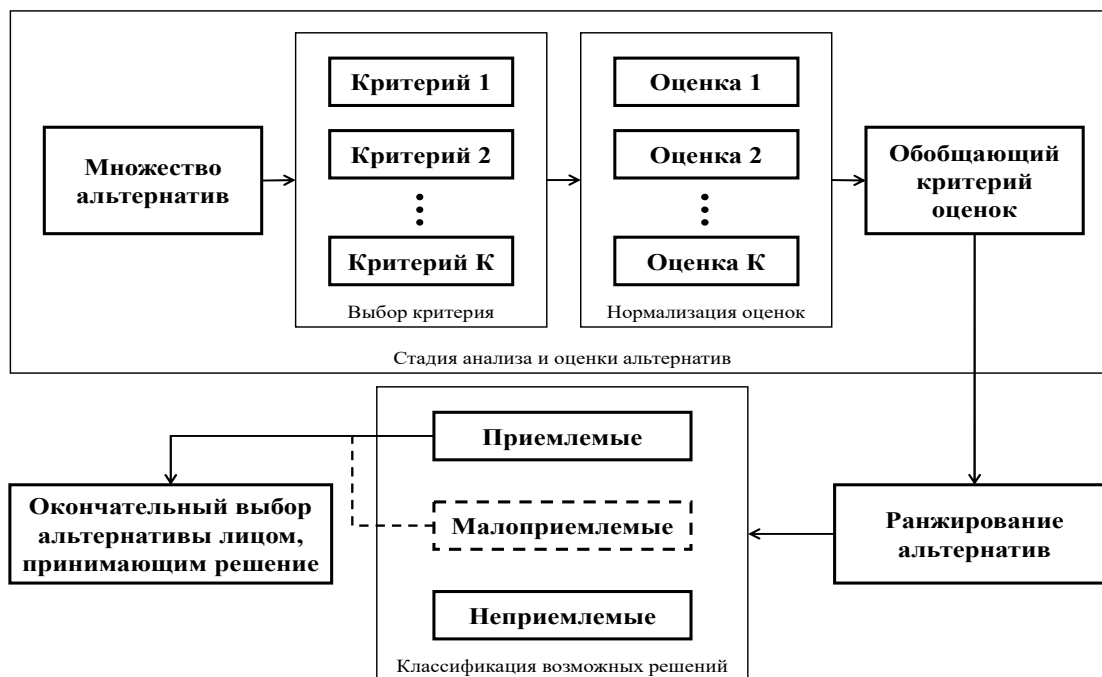


Рис.1. Блок-схема алгоритма принятия решений на основе анализа и выбора альтернатив

При решении задачи эвакуации производственного персонала из зоны аварии главный критерий – величина полученной токсодозы. Задача ставится следующим образом: требуется найти такой оптимальный маршрут эвакуации, который обеспечит наименьшее значение токсодозы, полученной каждым эвакуируемым сотрудником производства. В свою очередь, данные по токсодозе могут быть получены только с использованием специализированных программных средств моделирования последствий химических аварий на опасных производственных объектах [4]. Дополнительными пространственными ограничениями решаемой задачи служат застройка, ограждения и промышленное оборудование, расположенные на возможных путях эвакуации.

Полученные таким образом решения делятся на приемлемые и неприемлемые. Возможна также группа малоприемлемых решений, рассматриваемых лишь в исключительных случаях. Из приемлемых или малоприемлемых решений на основе дополнительно учитываемых второстепенных критериев могут быть выделены рекомендуемые решения. Окончательный выбор остается за лицом, принимающим решение, учитывающим также ограничения, возможно, не известные автоматизированной системе.

Оценка токсодозы, полученной персоналом на пути эвакуации, складывается из шаговых токсодоз, полученных во время пребывания в каждой ячейке пространства, подвергшейся химическому заражению. Повторяя допущение об одинаковом уровне концентрации загрязняющего вещества

внутри ячейки, ранее сделанное при ячейочно-нейросетевом моделировании [1], получим численную оценку токсодозы (Ct_{50i}) в каждой ячейке с номером i на пути эвакуации как произведение концентрации на время пребывания в ней:

$$Ct_{50i} = C_i \tau_i, \quad (1)$$

где C_i – концентрация в ячейке с номером i ; τ_i – фактическое время пребывания в ячейке с номером i .

Фактическое время пребывания определяется направлением движения из данной ячейки в процессе эвакуации. Если это движение прямолинейное (между соседними ячейками, имеющими общую грань), то фактическое время пребывания равно базовому времени (τ_0) – отношению длины стороны ячейки к скорости движения ($\tau_i = 1,00 \tau_0$). Если осуществляется диагональное перемещение между ячейками, имеющими одинаковые координаты только лишь для одной вершины, то фактическое время пребывания увеличивается на 41% по сравнению с базовым временем ($\tau_i = 1,41 \tau_0$). Данные коэффициенты актуальны только для равномерно упорядоченных квадратных ячеек (рис.2), для других форм и порядков расположения ячеек коэффициенты могут быть иными.

Суммарная полученная токсодоза Ct_{50} по всем n ячейкам на пути эвакуации составит:

$$Ct_{50} = \sum_{i=1}^n Ct_{50i} \cdot (2)$$

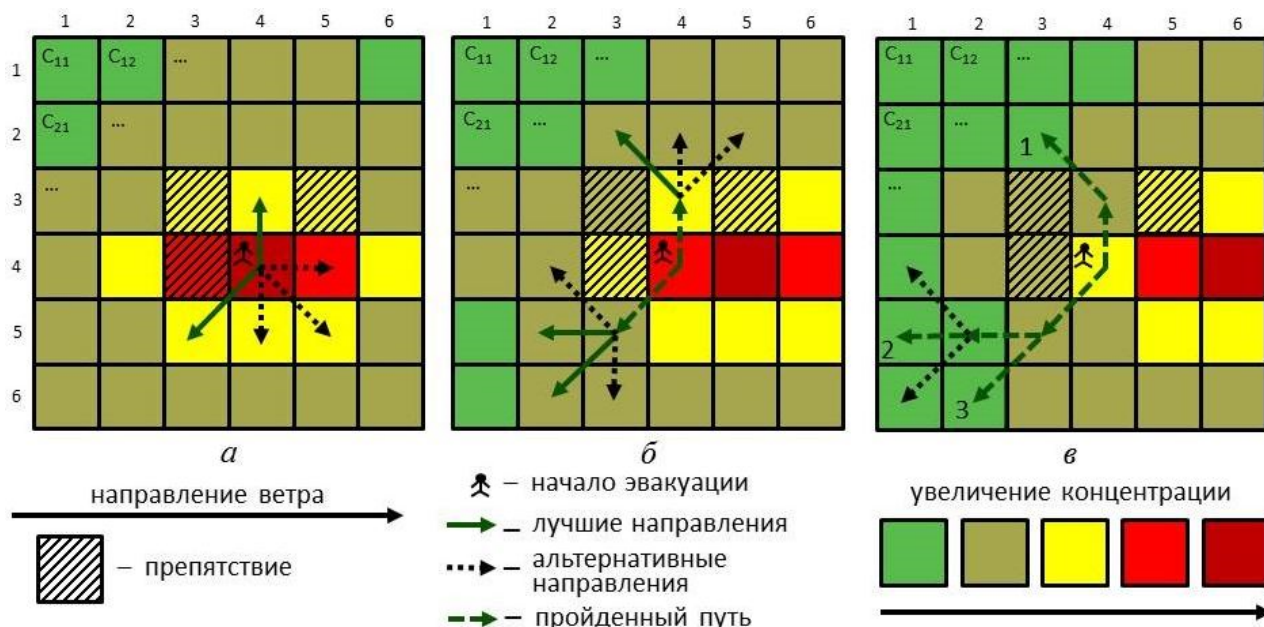


Рис.2. Этапы формирования маршрута эвакуации на основе алгоритма метода анализа альтернатив

Следует обратить внимание, что не только местоположение эвакуируемого персонала изменяется во времени, но также и величина концентрации загрязняющего вещества в соответствующей ячейке. Этот факт тоже следует иметь в виду при альтернативном выборе из приемлемых решений. Рассмотрим пример анализа альтернатив и выбора решения, проиллюстрированный в виде трёх последовательных этапов на рис.2.

В момент начала эвакуации (рис.2,а) возможны 8 различных направлений движения. Три из них сразу исключаются из рассмотрения как не удовлетворяющие пространственным ограничениям (препятствия). Для оставшихся альтернатив рассчитываются значения шаговой токсодозы по соотношению (1). В результате расчётов из 5 оставшихся вариантов 2 были признаны лучшими (приемлемыми), так как дали наименьшее значение шаговой токсодозы. Величина шаговой токсодозы добавляется к суммарной токсодозе (критерию оптимальности) соответствующего маршрута. Далее новые ячейки рассматриваются независимо друг от друга (рис.2,б): они используются как ячейки отправления, а окружающие их ячейки – как возможные варианты направлений движения. При этом из рассмотрения сразу исключаются не только ячейки с препятствиями, но и ячейки, смежные с предыдущим местонахождением, в которые, будь они приемлемыми, можно было бы попасть за один предыдущий шаг. Таким образом, на каждом шаге расчёта любой вариант местонахождения даёт одно или несколько альтернативных направлений, что в результате приводит к нескольким десятками и даже сотням альтернативных решений, формирующихся до момента окончания маршрута в ячейке с безопасным уровнем загрязнения.

Предложенный алгоритм принятия решений по эвакуации производственного персонала при химических авариях на промышленных объектах лёгок в реализации и требует минимального

объёма вычислительных ресурсов и, как следствие, минимальных затрат времени на получение результата. Он легко интегрируется в действующие автоматизированные системы поддержки принятия решений. Основным недостатком данного метода – достаточно грубая дискретизация направления движения в 45 градусов. Тем не менее, с одной стороны, он может быть скомпенсирован более сильной дискретизацией пространства (использованием меньших по размеру ячеек), а с другой стороны, само по себе влияние такого допущения не очень высоко из-за значительной неопределённости процесса рассеяния примеси загрязняющего вещества.

Работа выполнена в рамках специального именованного гранта некоммерческой организации «Благотворительный фонд «ЛУКОЙЛ».

Список литературы

1. Дударов С.П., Папаев П.Л., Кудряшов А.Н., Карибова Ю.А. Ячеечно-нейросетевые модели в задачах экологической безопасности // Искусственный интеллект и принятие решений. 2011. № 2. С. 31-39.
2. Дударов С.П., Папаев П.Л., Колосов А.В. Оценка последствий химических аварий на опасных производственных объектах с использованием ячейечно-нейросетевых моделей // Безопасность труда в промышленности. 2012. № 3. С. 64-70.
3. Дударов С.П., Папаев П.Л. Алгоритмизация принятия решений на основе процедур нечётко-логического вывода в условиях неопределённости // От фундаментальных исследований к коммерциализации научных идей: Сборник материалов российско-швейцарского семинара. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. С. 26-28.
4. Дударов С.П., Папаев П.Л. Информационная система ячейечно-нейросетевого моделирования последствий химических аварий на опасных производственных объектах // Системы и средства информатики. 2016. Т. 26, № 2. С. 123-135.

УДК 681.3.06:004.8

Маркин И.С., Пысин М.Д., Краснов Д.О., Дударов С.П.

ПРОГРАММНО-АЛГОРИТМИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДЛЯ АППРОКСИМАЦИИ НЕЛИНЕЙНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ НЕЙРОННОЙ СЕТЬЮ НА ОСНОВЕ РАДИАЛЬНО-БАЗИСНЫХ ФУНКЦИЙ**Маркин Иван Сергеевич**, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;**Пысин Максим Дмитриевич**, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;**Краснов Дмитрий Олегович**, студент 1 курса магистратуры 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

Разработано программно-алгоритмическое обеспечение для аппроксимации нелинейных зависимостей, моделирующее работу искусственной нейронной сети на основе радиально-базисных функций. Представлены функциональные возможности программного обеспечения для получения аппроксимирующей математической модели и визуализации получаемых результатов в виде таблиц и графиков. Рассмотрен пример аппроксимации одномерной сложной функции. Проведено исследование влияния параметра активационной радиально-базисной функции и количества скрытых радиальных элементов в структуре нейронной сети на величину ошибки аппроксимации. Показано значительное уменьшение ошибки при увеличении количества радиальных элементов и оптимальном выборе параметра насыщения функции Гаусса.

Ключевые слова: аппроксимация нелинейных зависимостей, искусственная нейронная сеть, радиально-базисная функция, РБФ-сеть, радиальный элемент, функция Гаусса, ошибка аппроксимации, программно-алгоритмическое обеспечение.

ALGORITHMIC SOFTWARE FOR APPROXIMATION OF NONLINEAR RELATIONS BY NEURAL NETWORK WITH RADIAL-BASIS FUNCTIONS

Markin I.S., Pysin M.D., Krasnov D.O., Dudarov S.P.

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

Algorithmic software for approximation of nonlinear dependencies, that simulates the operation of artificial neural network based on radial-basis functions, was developed. Functional capabilities of the software for obtaining an approximating mathematical model and visualization of results, obtained in form of tables and graphs, was presented. An example of approximation of a one-dimensional composite function. Impact of parameter of activation radial-basis function and count of hidden radial elements in structure of neural network on value of approximation error was studied. A significant error decrease was shown with increase in count of radial elements and optimal choice of saturation parameter for Gaussian function.

Keywords: approximation of nonlinear relations, artificial neural network, radial basis function, RBF-network, radial element, Gaussian function, approximation error, algorithmic software.

Искусственные нейронные сети на основе радиально-базисных (иначе – радиально-симметричных) функций (РБФ-сети) широко используются для решения задач аппроксимации одномерных и многомерных данных, а также для кластеризации и классификации данных [1].

Структура РБФ-сети содержит два слоя нейронов. Выходы первого (скрытого) слоя активируются множеством радиально-симметричных функций, как правило, функциями Гаусса $h = h_j(x)$. Выходы нейронной сети представляют собой линейные комбинации выходов нейронов скрытого слоя, взвешенные с учётом весовых коэффициентов выходных нейронов w_{jk} . Состав и количество входов и выходов сети определяются особенностями решаемой задачи [1].

При решении одномерной задачи аппроксимации РБФ-сеть будет иметь один вход и один соответствующий ему выход (рис.1). Количество нейронов скрытого слоя может варьироваться от одного до числа, не превышающего количество обучающих примеров.

Задача аппроксимации одномерной функции с помощью РБФ-сети ставится следующим образом. Для имеющегося набора экспериментальных данных $y = y(x)$ требуется определить наиболее подходящую структуру и настройки искусственной нейронной сети, а также рассчитать весовые коэффициенты выходного слоя с целью получения нейросетевой математической модели, описывающей зависимость $y = y(x)$ для любого возможного значения независимой переменной.

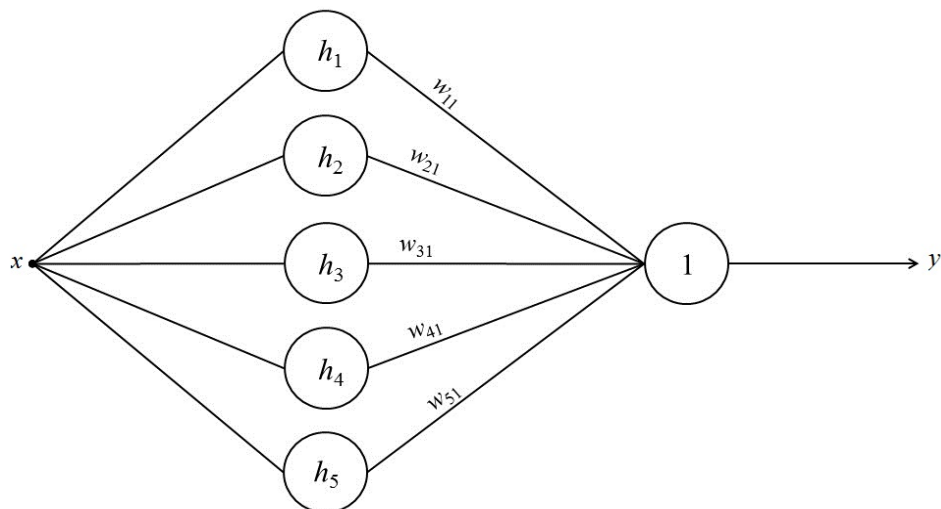


Рис.1. Структура РБФ-сети для аппроксимации одномерной функции

В случае аппроксимации n -мерных функций радиально-симметричные элементы скрытого слоя принимают ту же размерность, а количество входов сети также увеличивается до n .

В рамках данной работы в среде разработки Qt 5.8 на языке программирования C++ реализовано программно-алгоритмическое обеспечение для аппроксимации нелинейных зависимостей РБФ-сетью. Программа имеет графический, дружелюбный пользователю интерфейс со стандартными элементами управления и возможностью гибкой настройки формата представления результатов моделирования. Она предназначена для работы в операционных системах семейства Windows, требует около 60 Мб оперативной памяти и около 80 Мб памяти на жёстком диске, наличия видеокарты со 128 Мб памяти и поддержкой DirectX 9.

Исходные данные (экспериментальные точки) могут загружаться пользователем из предварительно

созданного файла или вводиться вручную. Также можно сохранить введённые данные для последующего неоднократного использования. На рис.2 представлена форма настройки РБФ-сети, с помощью которой можно задать её структуру (количество скрытых нейронов), установить параметр насыщения и выбрать центры радиальных элементов функции Гаусса, а также рассчитать весовые коэффициенты выходного слоя. Предусмотрена возможность автоматического задания центров радиальных элементов с учётом количества экспериментальных точек и плотности их распределения вдоль оси независимой переменной.

На рис.3 показана форма графического вывода пользователю результатов аппроксимации одномерной функции. Предусмотрены возможности настройки пользователем формата визуализации графика, его масштабирования, вывода на печать и сохранения в файл.

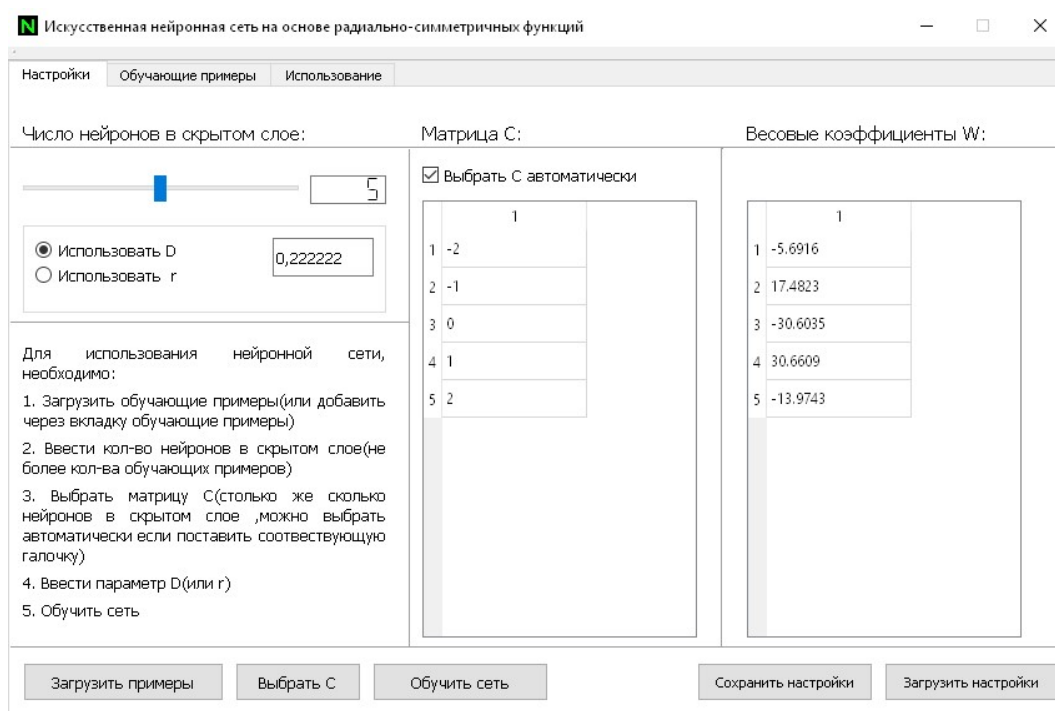


Рис.2. Форма настройки РБФ-сети

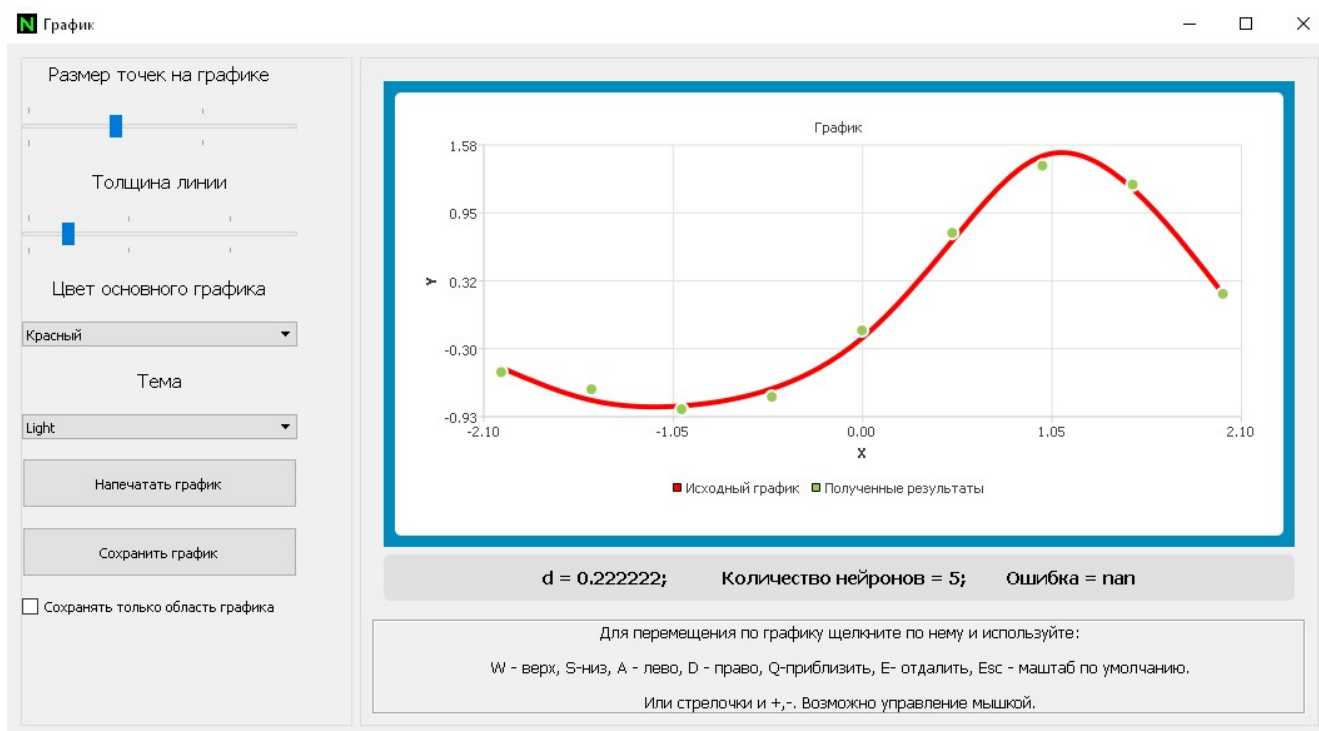


Рис.3. Форма графического вывода результата аппроксимации одномерной функции

Таблица 1. Исходные данные и результаты аппроксимации одномерной функции РБФ-сетью

№ примера	1	2	3	4	5	6	7	8	9
X	-2,0	-1,5	-1,0	-0,5	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0
$y_э$	-0,48	-0,78	-0,83	-0,67	-0,20	0,70	1,48	1,17	0,20
y_p	-0,52	-0,68	-0,87	-0,75	-0,14	0,76	1,38	1,21	0,20
$ y_э - y_p $	0,04	0,10	0,04	0,08	0,06	0,06	0,10	0,04	0,00
$\square y, \%$	1,7	4,3	1,7	3,5	2,6	2,6	4,3	1,7	0,0

Рассмотрим пример решения задачи аппроксимации одномерной функции с использованием разработанного программно-алгоритмического обеспечения. В таблице 1 представлены исходные экспериментальные точки, выходные значения, рассчитанные по РБФ-сети с 5 нейронами в скрытом слое, абсолютные погрешности и их величина относительно диапазона изменения функции.

Как видно из таблицы 1, максимальная относительная ошибка составляет 4,3%, средняя относительная ошибка не превышает 2,5%, что является очень хорошим показателем для аппроксимации функций неизвестной структуры. Визуально качество аппроксимации для данного примера можно оценить по графику на рис.3.

Проведено исследование влияния структуры нейронной сети и величины параметра насыщения функции Гаусса на ошибку аппроксимации. Установлено, что увеличение количества радиально-симметричных элементов до максимально возможного значения, ограниченного числом экспериментальных точек, в целом значительно снижает ошибку аппроксимации. Следует заметить, однако, что данная тенденция не является монотонной. Так, для структуры с 1 радиальным элементом средняя относительная ошибка максимальна – 37,7%, с 2 элементами – 7,8%, с 3 элементами – 15,8% и уже далее монотонно

снижается до 0,4% при 9 радиальных элементах. Также выявлено, что для одной и той же структуры РБФ-сети ошибка аппроксимации может быть снижена в 1,5–2,0 раза за счёт подбора оптимального параметра насыщения. В рассмотренном примере такое оптимальное значение составляло около 1,5, однако в общем случае оно будет зависеть от диапазона изменения независимой переменной, количества известных экспериментальных точек и среднего расстояния между соседними точками.

Полученные результаты позволяют с уверенностью говорить об эффективности математического аппарата РБФ-сетей для решения задач аппроксимации сложных одномерных функций. Дальнейшая работа над программой связана с расширением перечня её функциональных возможностей по аппроксимации многомерных функций и многосвязных зависимостей, а также с исследованием структур и настроек нейронных сетей на основе радиально-базисных функций, используемых для многомерной и многосвязной аппроксимации.

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.

УДК 621.357.7:[004.89+004.65]

Степанова А.А., Михайлова П.Г.

РАЗРАБОТКА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Степанова Александра Алексеевна, аспирант факультета информационных технологий и управления;
 Михайлова Павла Геннадьевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии, e-mail: mpavla@yandex.ru;
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Приводятся результаты разработки интеллектуальной системы контроля качества гальванических покрытий с использованием методов искусственного интеллекта. Проведен анализ гальванического производства как объекта управления качеством продукции. Определены основные подсистемы. Описаны их функциональные возможности. Разработана производственная база знаний для управления качеством гальванических покрытий.

Ключевые слова: база данных, база знаний, гальваническое производство, гальванические покрытия, интеллектуальная система, производственные правила, управление качеством продукции, экспертная система.

DEVELOPMENT OF AN INTELLIGENT QUALITY CONTROL SYSTEM FOR GALVANIC COATINGS

Stepanova A.A., Mikhaylova P.G.
 D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The results of the development of an intelligent quality control system of galvanic coatings using artificial intelligence methods are presented. The analysis of galvanic production as an object of product quality management is carried out. The main subsystems are identified. Their functional capabilities are described. The knowledge base of production rules is made.

Keywords: database, knowledge base, galvanic production, galvanic coatings, intelligent system, production rules, product quality management, expert system.

Нанесение гальванических покрытий – один из способов предотвращения коррозии, повышения износостойкости и увеличения срока службы различных агрегатов, устройств и оборудования. Для контроля и управления качеством гальванических покрытий на производстве необходима система, обеспечивающая выработку управляющих воздействий и поддержку принимаемых решений

для процесса нанесения покрытий с целью поддержания заданного уровня качества.

Для контроля и управления качеством гальванических покрытий предложена структура интеллектуальной системы, представленная на рис. 1. Она включает в себя две подсистемы: анализа и управления качеством, сбора и хранения данных.

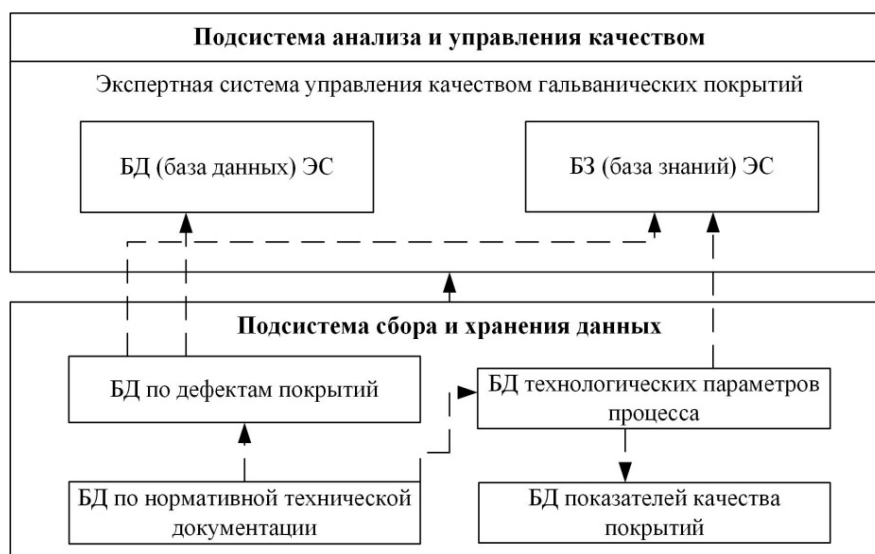


Рис.1. Структура интеллектуальной системы обеспечения качества гальванических покрытий

Подсистема сбора и хранения данных включает четыре базы данных (БД).

Все возможные дефекты при нанесении покрытий (неравномерное покрытие, пятна, отслаивание покрытия и пр.) различными способами (хромирование, серебрение, кадмирование и пр.), причины возникновения и способы их устранения содержатся в БД по дефектам покрытий. Данная БД разработана на основе анализа литературных источников [1-3] и включает описание порядка 50 дефектов для 8 различных видов гальванических покрытий.

БД по нормативной технической документации содержит информацию по картам контроля – документам, содержащим описание способов и средств технологического контроля полученных покрытий, технологию нанесения покрытий, а также ГОСТы и другие нормативные документы на гальванические покрытия и методы их контроля.

В БД показателей качества покрытий находятся данные по результатам испытаний гальванических покрытий, а также нормативные значения показателей качества.

Данные о проведении технологического контроля нанесения покрытий на детали (результаты химического анализа состава ванн и содержания загрязняющих примесей, значения технологических параметров работы ванны) хранятся в БД технологических параметров процесса.

Подсистема анализа и управления качеством реализуется в виде экспертной системы (ЭС), в которой осуществляются:

- контроль качества (полученные результаты анализов покрытий сравниваются с данными из нормативных документов);

- выдача рекомендаций по поддержанию и корректировке технологического процесса, что позволяет управлять качеством нанесения гальванических покрытий.

Для её разработки был проведен анализ гальванического производства, на котором функционирует порядка 30 различных гальванических ванн, а также имеется цианистое отделение, как объекта управления качеством. Покрытия наносятся на такие детали как плунжера, блоки цилиндров (серебрение), валы и направляющие (хромирование), корпуса и гильзы (анодирование) и пр. Всего в рамках данной работы рассмотрено 8 различных процессов нанесения покрытий.

В результате определено, что показателями качества гальванических покрытий являются: внешний вид, толщина покрытия (H , мкм), пористость (N_{cp} – среднее число пор на 1 см^2), прочность сцепления ($\sigma_{сц}$, МПа). Взаимосвязь технологических параметров процесса с показателями качества представлена на рис.2.

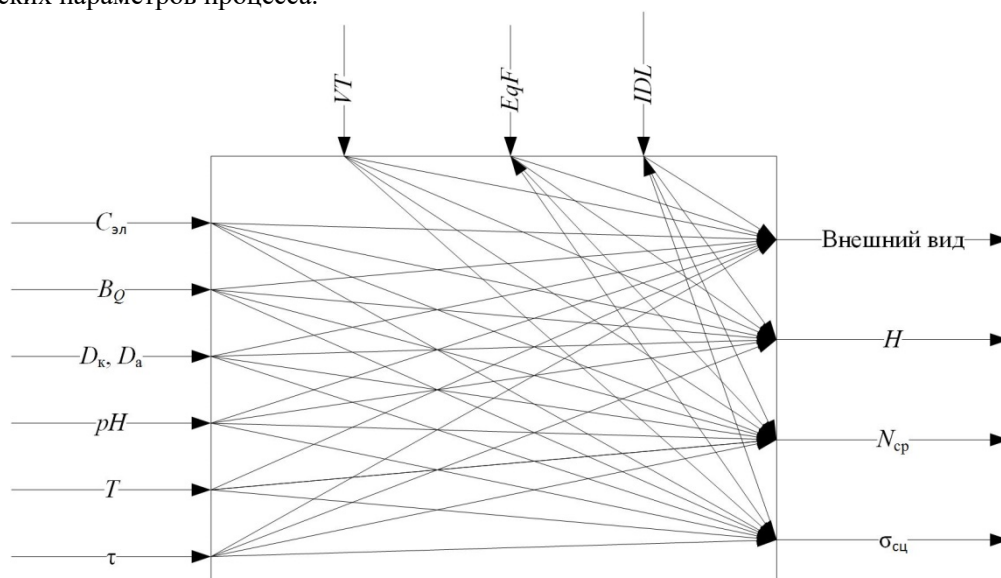


Рис.2. Структурная схема нанесения гальванических покрытий, как объекта управления качеством

Управляющими воздействиями являются: $C_{эл}$ – химический состав ванны (концентрации электролитов), %; B_Q – выход по току, %; D_k, D_a – катодная и анодная плотности тока, $A/дм^2$; pH – водородный показатель; T – температура, $^{\circ}C$; τ – время процесса, ч.

Возмущающие воздействия: VT – нарушение технологии (неправильные действия рабочего персонала); EqF – отказы оборудования (электродов, датчиков и т.п.); IDL – неточные данные лаборатории.

На основе проведенного анализа были разработаны производственные правила и модели представления знаний.

Для формализованного представления знаний необходимо формировать производственные модели с использованием лингвистических переменных и операций алгебры логики. Например, для процесса хромирования деталей определены следующие лингвистические переменные: «хром не осаждается на деталях» (x_1) и «матовое покрытие» (x_2), принимающие значения { AD – «отсутствие дефекта», NRD – «дефект в пределах нормы», PD – «наличие дефекта»}.

Лингвистические переменные «концентрация хромового ангидрида, C_{CrO_3} » (u_1), «катодная плотность тока, D_k » (u_2), «температура процесса, T » (u_3), описывающие управляющие воздействия,

принимают следующие значения: *NB* (negative big) – «отрицательное изменение», *Z* (zero) – «нулевое изменение», *PB* (positive big) – «положительное изменение».

Для управления показателями качества внешнего вида покрытий процесса хромирования сформирована база, включающая 7 продукционных правил. Примеры формирования управляющих воздействий – «концентрация хромового ангидрида, C_{CrO_3} », «катодная плотность тока, D_k » и «температура процесса, T » приведены в таблицах 1-3.

Таблица 1. Нечеткий алгоритм формирования управляющего воздействия «концентрация хромового ангидрида, C_{CrO_3} »

Значения лингвистической переменной (термы) «хром не осаждается на деталях» (x_1)	Значения лингвистической переменной (термы) «матовое покрытие» (x_2)		
	<i>AD</i>	<i>NRD</i>	<i>PD</i>
<i>AD</i>	<i>Z</i>	<i>Z</i>	<i>PB</i>
<i>NRD</i>	<i>Z</i>	<i>Z</i>	<i>PB</i>
<i>PD</i>	<i>Z</i>	<i>Z</i>	<i>PB</i>

Таблица 2. Нечеткий алгоритм формирования управляющего воздействия «катодная плотность тока, D_k »

Значения лингвистической переменной (термы) «хром не осаждается на деталях» (x_1)	Значения лингвистической переменной (термы) «матовое покрытие» (x_2)		
	<i>AD</i>	<i>NRD</i>	<i>PD</i>
<i>AD</i>	<i>Z</i>	<i>Z</i>	<i>NB</i>
<i>NRD</i>	<i>Z</i>	<i>Z</i>	<i>NB</i>
<i>PD</i>	<i>PB</i>	<i>PB</i>	<i>Z</i>

Таблица 3. Нечеткий алгоритм формирования управляющего воздействия «температура процесса, T »

Значения лингвистической переменной (термы) «хром не осаждается на деталях» (x_1)	Значения лингвистической переменной (термы) «матовое покрытие» (x_2)		
	<i>AD</i>	<i>NRD</i>	<i>PD</i>
<i>AD</i>	<i>Z</i>	<i>Z</i>	<i>PB</i>
<i>NRD</i>	<i>PB</i>	<i>Z</i>	<i>NB</i>
<i>PD</i>	<i>NB</i>	<i>Z</i>	<i>PB</i>

Примеры сформированных продукционных правил имеют вид:

1. Если «хром не осаждается на деталях» = «отсутствие дефекта» и «матовое покрытие» = «наличие дефекта», то «концентрация хромового

ангидрида, C_{CrO_3} » = «положительное изменение» и «катодная плотность тока, D_k » = «отрицательное изменение» и «температура процесса, T » = «нулевое изменение».

2. Если «хром не осаждается на деталях» = «присутствие дефекта» и «матовое покрытие» = «отсутствие дефекта», то «концентрация хромового ангидрида, C_{CrO_3} » = «нулевое изменение» и «катодная плотность тока, D_k » = «положительное изменение» и «температура процесса, T » = «отрицательное изменение».

3. Если «хром не осаждается на деталях» = «дефект в пределах нормы» и «матовое покрытие» = «отсутствие дефекта», то «концентрация хромового ангидрида, C_{CrO_3} » = «нулевое изменение» и «катодная плотность тока, D_k » = «отрицательное изменение» и «температура процесса, T » = «положительное изменение».

Формализовано данные правила (M_i) записываются следующим образом:

$$M_1 \equiv [(x_1 = AD) \wedge (x_2 = PD)] \rightarrow ((u_1 = PB) \wedge (u_2 = NB) \wedge (u_3 = Z)),$$

$$M_2 \equiv [(x_1 = PD) \wedge (x_2 = AD)] \rightarrow ((u_1 = Z) \wedge (u_2 = PB) \wedge (u_3 = NB)),$$

$$M_3 \equiv [(x_1 = NRD) \wedge (x_2 = AD)] \rightarrow ((u_1 = Z) \wedge (u_2 = NB) \wedge (u_3 = PB)).$$

Всего составлено более 60 продукционных правил для таких процессов как хромирование, серебрение, меднение, фосфатирование, свинцевание, никелирование, оловянирование, кадмирование и пр.

Таким образом, разрабатываемая интеллектуальная система контроля качества гальванических покрытий позволит специалисту определить дефект, установить причину возникновения и принять решение по его устранению, корректируя технологический режим процесса в соответствии с требованиями технической документации.

Список литературы

1. Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник. В 2-х т. / Под ред. М.А. Шлугера и Л.Д. Тока. Т. 1. М.: Машиностроение, 1985. 240 с.
2. Ямпольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочный гальванотехника. М.: Машиностроение, 1972. 239 с.
3. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1991. 380 с.

УДК 519.710.5:004.8

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

РАЗРАБОТКА ВЕБ-ОРИЕНТИРОВАННЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЬЗОВАТЕЛЬСКИХ ИНТЕРФЕЙСОВ ДЛЯ РАСПРЕДЕЛЕННЫХ СИСТЕМ ИНЖЕНЕРНОГО АНАЛИЗА

Кириллов Никита Дмитриевич, студент 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления, e-mail: nik2010spartak@yandex.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

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 созданы модули построения и отображения адаптивных динамических пользовательских графических интерфейсов в клиентской веб-ориентированной среде. Модули построения принимают на вход данные из таблиц и представляют их в удобном для пользователя виде. Разработка велась на языках HyperText Markup Language, Cascading Style Sheets, JavaScript и Python.

Ключевые слова: динамический пользовательский графический интерфейс, веб-приложение, адаптивный веб-продукт.

DEVELOPMENT OF WEB BASED DYNAMIC USER INTERFACES FOR DISTRIBUTED SYSTEMS ENGINEERING ANALYSIS

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, modules for constructing and mapping adaptive dynamic user interfaces in a client-oriented web-based environment have been created. The building modules take input from the database and present them in a user-friendly form. The development was conducted in the languages HyperText Markup Language, Cascading Style Sheets, JavaScript and Python.

Keywords: dynamic graphical user interface, web application, responsive web product.

Введение

В настоящее время системы инженерного анализа, которые предназначены для расчета, анализа и прогнозирования физических и химических свойств, развиваются очень быстрыми темпами. И уже сейчас, помимо консольных персональных разработок, эти системы активно создают и поддерживают продукты, работающие в сети Интернет, которые связаны с веб-программированием. Такие продукты в большинстве случаев представляют собой веб-клиент, который расположен на сервере системы. К веб-клиенту можно обратиться с помощью браузера и, если имеется доступ, также провести какие-либо действия в этом клиенте.

Особенностью такого продукта является то, что он предоставляет удаленный доступ. Когда пользователь использует продукт для персонального компьютера, он привязан к машине, на которой выполняются действия. Когда мы говорим о веб-программах, то нужно отчетливо понимать, что их преимущество в том, что необходимо иметь всего лишь выход в сеть Интернет, чтобы пользоваться всеми возможностями [1].

Очевидно, что с развитием веб-технологий также развиваются средства и инструменты в этой области. Это оказывает влияние на все системы, в том числе

и системы инженерного анализа, работающие в веб-среде. Влияние заключается в качестве таких систем. Под качеством следует понимать скорость обработки запросов информации и вывода ее пользователю, максимальные вычислительные нагрузки на сервер, а также уровень графического представления для пользователя.

Теоретическая часть

Рассмотрим подробнее графическое представление: его качество во многом определяет весь уровень системы для пользователя. Самое главное для современных систем – удобство и очевидность интерфейса. Чем понятнее для человека будет то или иное графическое отображение, тем лучше и продуктивнее будет деятельность отдельного человека, а впоследствии и всей системы в целом. Поэтому сейчас многие кампании вкладывают огромные денежные и материальные средства для разработки все новых и улучшенных программных обеспечений именно для человека, а не для машины. Это делается, чтобы повысить уровень прикладных программ, которые влияют на пользовательский графический интерфейс. С этой же целью и созданы модули в данной работе, о которых далее пойдет речь.

Эти модули созданы в рамках распределенной вычислительной системы GCD, которая ведет свою деятельность с 2004 года в области композиционных материалов. Как и весь веб-клиент, модули глобально представляют собой две части: *frontend* – визуальная часть, *backend* – серверная часть. Эти части связаны друг с другом и практически не могут функционировать по отдельности.

Frontend часть состоит из шаблонов *html*, а также скриптов и стилей для этих шаблонов. *Backend* часть представляет собой исполняемые файлы и плагины, реализованные на языке *Python*. Взаимодействие этих частей обеспечивает *ajax*-протокол.

Практическая часть

Древовидное представление данных. Итак, рассмотрим первый модуль построения пользовательского графического интерфейса. Этим модулем решается задача представления данных субплагинов системы, которые содержатся в БД, в табличном древовидном отображении.

Древовидное представление данных таблицы БД возможно в случае, когда для таблицы-источника определен внешний ключ, ссылающийся на эту же таблицу. То есть, по сути, в обычной таблице элементы можно разделить на родительские и дочерние.

Как уже было сказано, разработка модуля ведется на двух частях. В серверной части этого

модуля была разработана отдельная функция, которая выполняя запрос к БД, создавала справочник значений и вызывала шаблон *tree-table_template.html*.

Затем, как только был определен тип данных для работы, успешно разработан шаблон для представления данных в древовидном виде. Этот шаблон получал данные от функции серверной части. Эти данные структурировались и записывались в таблицу. Как только встречался элемент, содержащий дочерние элементы, то шаблон с помощью рекурсивной функции начинал обрабатывать дочерние элементы. Особенность реализации такой работы состояла в следующих требованиях:

- у дочерних элементов, которые имеют внешний ключ, ссылающийся на другие данные, этот ключ обязательно нужно скрыть для устранения избыточности данных;

- сами дочерние элементы также следует скрывать, а у родительского – поместить кнопку, при нажатии на которую дочерние элементы станут видимыми;

- помимо ключей элементов также необходимо представить и атрибуты этих данных, которые содержатся в соседних ячейках таблицы.

В соответствии с требованиями, описанными выше, было разработано представление (рис.1).

atype Имя предметного типа	atdes Описание	dscr Подробное описание
⊕ REPORTS	ОТЧЕТЫ	Отчеты. Модули формирования отчетов.
⊖ GCDDBSYS	СИСТЕМА	
⊕ DBSYS AI	Системные компоненты	
HELPS	Подсистема справочной информации	

Рис.1. Пример древовидного отображения данных

Также важно отметить, что в разработке использовался внешний плагин *JavaScript*, который называется *tree-table.js*. Этот плагин позволил правильно представить атрибуты данных в соответствии с требованиями работы.

Групповое представление данных. Следующий модуль, который был разработан, осуществлял построение графического интерфейса со сгруппированными данными. Такие данные являются очень полезными в том случае, если имеется большое количество записей в таблице и есть необходимость отсортировать данные по одному или нескольким полям.

Как и в предыдущем модуле, в этом разработка велась как в серверной части, так и в визуальной. В серверной части опять же была разработана

функция, которая вызывает шаблон построения, также принимает от этого шаблона параметры группировки и возвращает данные для отображения пользователю. В визуальной части разработан шаблон *group_table_template.html*, который содержит элемент формы *selectbox*, в котором пользователь выбирает параметры группировки. После подтверждения пользователем выбора происходит *ajax*-запрос на выборку данных с сервера в соответствии с параметрами группировки. На рис.2 представлен пример такого шаблона: сверху элементы формы, с помощью которых происходит выбор, ниже сама таблица с данными.

Представленные модули существенно повышают уровень графического интерфейса, что хорошо сказывается на уровне восприятия всей системы.

pbsid
Публикация

Condie2013 x ▾ Отобразить

field Атрибут	pfval Значение атрибута
author	{Tyson Condie} and {Paul Mineiro} and {Neoklis Polyzotis} and {Markus Weimer}
doi	10.1109/ICDE.2013.6544913
journal	Proceedings of the 2013 ACM SIGMOD International Conference on Management of Data (SIGMOD'13)

Рис.2. Пример группового отображения данных

Модуль графо-ориентированной технологии. Последний модуль в данной работе связан с визуальным представлением сложных вычислительных методов системы (решателей) в виде графовой модели. Такая модель отображает структурные блоки исполнения сложных методов для решения задач [2].

На этот раз в серверной части был разработан целый плагин, который осуществляет передачу набора данных в шаблон в виде словаря, содержащего полное описание всех узлов и ребер

модели. Связь между узлами описывается строкой *dot* формата.

В визуальной части при разработке шаблона был использован внешний плагин для отображения графовой модели – *vis.js*. Этот плагин позволил изменить большое количество настроек как для узлов и ребер, так и для всего внешнего слоя. И, что самое главное, плагин позволил применить *html* код для визуализации.

В итоге получилось такое отображение графовой модели, пример которой представлен на рис.3.

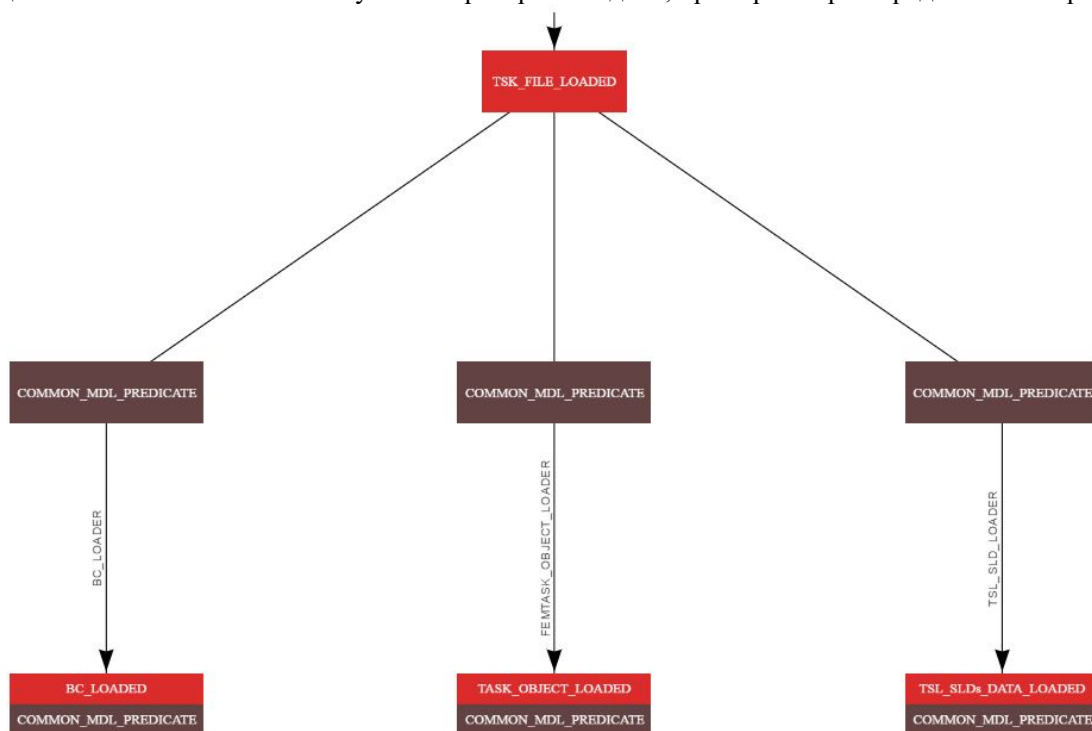


Рис.3. Пример графовой модели

Заключение

В заключении стоит отметить особенность такой разработки, которая состоит в том, что она является адаптивной и динамической. Это означает, что для одного типа данных используется один модуль, который часто по-разному выполняет построение интерфейса. Очевидно, что такая разработка является очень трудоемкой и в тоже время оказывает большое влияние на процесс деятельности пользователя во всей системе: повышается качество и удобство.

Список литературы

1. Web-сервер и web-клиент [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://fosslook.ru/articles/web-client> (дата обращения: 20.05.17).
2. Распределенная вычислительная система GCD [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://sa2systems.ru/svn/public/sa2pdf/educae_evn_DE_VCAE_LEC7.pdf (дата обращения: 21.05.17).

УДК 519.710.5:004.8

Ермолаев Н.С., Кириллов Н.Д., Дударов С.П.

МОДЕЛЬ УНИВЕРСАЛЬНОГО НЕЙРОСЕТЕВОГО ДЕФАССИФИКАТОРА**Ермолаев Никита Станиславович**, студент 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;**Кириллов Никита Дмитриевич**, студент 4 курса бакалавриата 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

В работе предложено использовать двухслойный перцептрон в качестве математической модели дефазсификатора, служащего для преобразования нечёткого решения в числовую форму в процедурах нечётко-логического вывода. При использовании заранее обученной нейронной сети он позволяет значительно снизить вычислительную нагрузку этапа дефазсификации методами, требующими множественного интегрирования нелинейных функций. Универсальность подхода и метода описания входных наборов данных позволяет использовать обученный перцептрон для дефазсификации нечёткого решения в любых задачах. Проведено обучение и тестирование двухслойного перцептрона. Доказана эффективность его использования для решения поставленной задачи.

Ключевые слова: нейросетевой дефазсификатор, искусственная нейронная сеть, двухслойный перцептрон, нечётко-логический вывод, дефазсификация, нечёткое подзаключение, функция принадлежности.

MODEL OF GENERIC NEURAL NETWORK DEFUZZIFICATOR

Ermolaev N.S., Kirillov N.D., Dudarov S.P.

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

In this work the two-layer perceptron was offered to use as mathematical model of defuzzificator designed for conversion of fuzzy logical solution to numerical view in procedures of fuzzy logical derivation. This method allows to decrease computational workload for defuzzification stage, which involves the great number of nonlinear function integrations, with use of previously trained neural network. The universality of approach and method for input datasets describing enables to use trained perceptron for defuzzification a fuzzy solution of any tasks. A learning and a testing of two-layer perceptron have been carried out. Its effectivity has been proven for solving the task.

Keywords: neural network defuzzificator, artificial neural network, two-layer perceptron, fuzzy-logical derivation, defuzzification, fuzzy subconclusion, membership function.

Процедуры нечётко-логического вывода решений активно применяются в задачах, обусловленных значительной неопределенностью или неполнотой исходной информации, в области разработки автоматических и автоматизированных систем управления, экспертных систем, систем поддержки принятия решений. Эффективность их применения признана наравне со многими другими методами искусственного интеллекта [1]. Они позволяют имитировать рассуждения квалифицированного эксперта предметной области без использования математических моделей в виде алгебраических, дифференциальных уравнений или их систем.

Наиболее важными и ресурсоёмкими этапами процедуры нечётко-логического вывода, как правило, являются этапы дефазсификации нечёткого решения или нечётких подзаключений, например, в алгоритмах Мамдани, Ларсена и Тсукамото. Это связано с тем, что простые методы дефазсификации (методы максимумов) чаще всего не обеспечивают удовлетворительного решения, а более сложные (методы центра тяжести) требуют интегрирования

нескольких фрагментов зачастую нелинейных функций:

$$X^* = \frac{\int x\mu(x)dx}{\int \mu(x)dx}, \quad (1)$$

где X^* – числовое представление результата дефазсификации;

x – переменная универсального множества;

$\mu(x)$ – функция принадлежности.

В случае многократного повторения этапа дефазсификации в цикле, он становится лимитирующим для всего алгоритма.

Пределы интегрирования, в общем случае, включают всё универсальное множество. На практике интегрирование осуществляется в пределах объединения носителей подзаключений – элементов универсального множества с положительными значениями степени принадлежности.

Функция принадлежности $\mu(x)$ определяется соотношением (2) как объединение нечётких

подзаклучений, функции принадлежности которых $\mu_j(x)$ ограничены сверху соответствующими весами m_j :

$$\mu(x) = \bigcup_{j=1}^n (\mu_j(x) \cap m_j). \quad (2)$$

С целью снижения вычислительной нагрузки данного этапа в процедурах нечётко-логического вывода предлагается использовать заранее обученную искусственную нейронную сеть, реализованную в архитектуре двухслойного перцептрона. Перцептрон однократно обучается на любом требуемом количестве случайно сгенерированных примеров, затем подключается в программе к системе вывода в виде обычной функции.

Рассмотрим формат и состав переменных модели нейросетевого дефаззификатора в виде двухслойного перцептрона. Традиционно для выполнения этапа дефаззификации любым методом необходима информация о значениях n нечётких подзаклучений и соответствующих им степенях принадлежности (рис.1). При этом для реализации в виде перцептрона должны соблюдаться следующие требования: 1) высота каждого нечёткого подзаклучения равна 1; 2) непрерывное, но ограниченное слева и справа универсальное множество: $x \in [X_{\min}, X_{\max}]$; 3) использование унимодальных функций принадлежности нечётких подзаклучений (с единственным максимумом); 4) все функции принадлежности относятся к одному классу; 5) взаимное дополнение функций принадлежности подзаклучений в их точках максимумов:

$$\sum_{j=1}^n \mu_j(x) = 1. \quad (3)$$

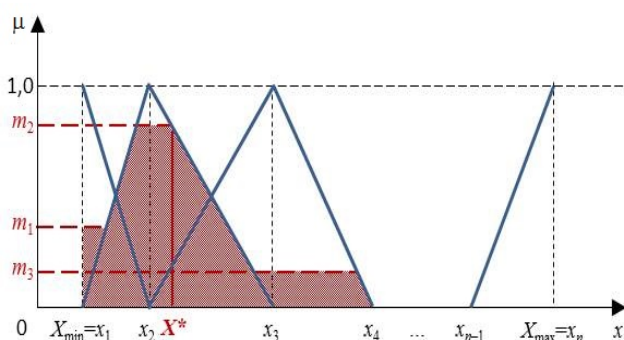


Рис.1. Входная и выходная информация этапа дефаззификации

Благодаря выполнению требований 1-3 и 5, зная математическое выражение выбранного класса функций принадлежности, для описания всего их множества достаточно иметь лишь координаты максимумов: x_1, x_2, \dots, x_n . Кроме того, для учёта вклада каждого подзаклучения в итоговое числовое решение необходимо иметь n значений степени принадлежности: m_1, m_2, \dots, m_n , определяющих веса подзаклучений.

Таким образом, нейросетевая математическая модель дефаззификатора включает $2n$ входных переменных (координаты максимумов подзаклучений и их степени принадлежности) и одну выходную переменную — результат дефаззификации X^* .

Одна из наиболее подходящих архитектур нейронных сетей для аппроксимации многомерных нелинейных функций — многослойные перцептроны [2]. Так как основная цель создания нейросетевого дефаззификатора — снижение вычислительной нагрузки в процессе нечётко-логического вывода, использование более одного скрытого слоя представляется нецелесообразным, и для дальнейшего рассмотрения был выбран двухслойный перцептрон. Структура такого перцептрона для решения поставленной задачи дефаззификации приведена на рис.2.

Для обеспечения высокого качества работы обученного перцептрона количество его весовых коэффициентов, настраиваемых в процессе обучения, должно быть в 2-5 раз меньше, чем количество обучающих примеров [2]. В нашем случае число весовых коэффициентов Q и число нейронов скрытого слоя k связаны между собой расчётным соотношением:

$$Q = 2k(n + 1) + 1. \quad (4)$$

Рассмотрим задачу моделирования нейросетевого дефаззификатора на примере множества, состоящего из 5 нечётких подзаклучений. Это даёт нам 10 входных переменных двухслойного перцептрона: 5 координат максимумов и 5 весов подзаклучений. Выход модели — результат дефаззификации методом центра тяжести.

Программно-алгоритмическое обеспечение для генерации обучающей выборки, настройки, обучения и практического использования двухслойного перцептрона было разработано в интегрированной среде Microsoft Visual Studio 2012 на языке программирования C++. Данные средства разработки позволяют эффективно использовать динамическую память и применять методы объектно-ориентированного программирования [3], например, создавать экземпляры объектов, что является удобным при создании отдельных нейронов и нейронной сети в целом.

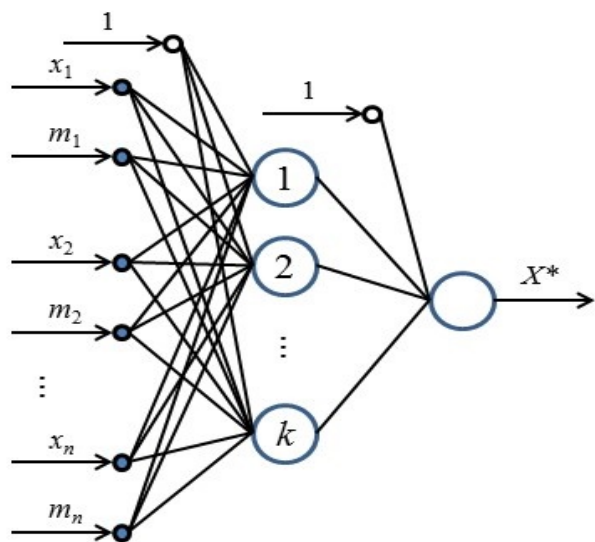


Рис.2. Структура нейросетевого дефаззификатора

Для обучения перцептрона была составлена выборка, включавшая около 1000 примеров. Примеры генерировались для 5 случайных пар значений $x_j - m_j$ таким образом, чтобы выполнялось условие: $x_{j-1} < x_j$. Из 5 весов нечётких подзаключений лишь один, а также два или три смежных подзаключения могли иметь положительные значения; остальные оставались нулевыми.

Для тестирования использовался независимый набор из 200 примеров, сформированный по тем же принципам, что и обучающая выборка.

В качестве активационной функции использовалась сигмоидная логистическая функция с параметром насыщения $\alpha = 1,0$. Использован линейно убывающий коэффициент скорости обучения. Для коррекции весовых коэффициентов использован алгоритм обратного распространения ошибки [4].

В ходе исследований варьировалось количество нейронов в скрытом слое от 15 до 25. Полученные ошибки обучения варьировались от 0,39 до 0,83%, ошибки тестовой выборки – от 1,6 до 3,3%.

В ходе исследования установлено:

– ошибка тестирования в несколько раз превосходит ошибку обучения, что говорит о недостаточно полном охвате всех возможных комбинаций входных переменных в обучающем множестве;

– ошибки обучения и тестирования значительно меньше разброса в результирующих величинах, получаемых при использовании различных методов дефаззификации, что свидетельствует о возможности использования нейросетевого

дефаззификатора в качестве альтернативы любому другому расчётному модулю;

– увеличение количества скрытых нейронов приводит к уменьшению ошибок обучения и тестирования;

– при больших (близких к единице) начальных значениях коэффициента скорости обучения процесс коррекции весовых коэффициентов отличается низкой эффективностью в связи с тем, что каждый следующий пример сводит к нулю значимость всех ранее сделанных поправок;

– сложность структуры перцептрона определяет продолжительность его обучения: чем больше в структуре скрытых нейронов, тем большее количество эпох обучения потребуется для стабилизации ошибки. Тем не менее, даже самые простые из рассмотренных структур обеспечивают удовлетворительную точность решения задачи дефаззификации.

Представленная модель нейросетевого дефаззификатора универсальна, поскольку может быть использована для любого количества нечётких подзаключений и для любых функций принадлежности, удовлетворяющих вышеперечисленным требованиям. А поскольку для обучения перцептрона используются предварительно нормализованные входные переменные, область применения уже настроенного дефаззификатора также может быть любой при согласовании формата входных данных.

Список литературы

1. Дударов С.П., Папаев П.Л. Алгоритмизация принятия решений на основе процедур нечётко-логического вывода в условиях неопределённости // От фундаментальных исследований к коммерциализации научных идей: Сборник материалов российско-швейцарского семинара. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. С. 26-28.
2. 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.
3. Янчи С.О., Дударов С.П. Использование объектно-ориентированного подхода при разработке программных средств нейросетевого моделирования // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXII, № 1 (81). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. С. 55-59.
4. Rumelhart D.E., Hinton G.E., Williams R.J. Learning internal representations by error propagation // Parallel Distributed Processing. Cambridge, MA, MIT Press, 1986. V. 1. P. 318-362.

УДК 004.738.52

Егоров А.А., Папаев П.Л., Дударов С.П.

ПОИСКОВАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ВЕБ-РЕСУРСОВ ФАКУЛЬТЕТА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И УПРАВЛЕНИЯ

Егоров Андрей Александрович, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;

Папаев Павел Леонидович, ассистент 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

Рассмотрен комплекс информационно-образовательных ресурсов факультета информационных технологий и управления Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева, размещенных в глобальной сети Интернет, как объект поисковой оптимизации. Описаны основные методические подходы, используемые для оптимизации веб-ресурсов. Показаны примеры запросов и ранжирование веб-ресурсов поисковыми системами Google и Яндекс в соответствии с этими запросами. Определены направления внешней и внутренней поисковой оптимизации для действующих и разрабатываемых веб-ресурсов факультета. Показана действующая схема организации перекрестных ссылок между ресурсами как реализованное решение внешней оптимизации.

Ключевые слова: поисковая оптимизация, внешняя оптимизация, внутренняя оптимизация, образовательные веб-ресурсы, веб-сайт, поисковый запрос.

SEARCH ENGINE OPTIMIZATION OF EDUCATIONAL WEB-RESOURCES OF THE FACULTY OF INFORMATION TECHNOLOGIES AND MANAGEMENT

Egorov A.A., Papaev P.L., Dudarov S.P.

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

The complex of informational and educational resources of the Faculty of Information Technologies and Management of the Dmitry Mendeleev's University of Chemical Technology of Russia, placed in the global Internet, has been considered as an object of search engine optimization. The main methodological approaches used to optimize web-resources are described. Examples of queries and the ranking of web-resources by Google and Yandex search engines are shown in accordance with these requests. Directions of external and internal search optimization for existing and developed web-resources of the faculty are determined. The current scheme for organizing cross-references between resources is shown as an implemented solution of external optimization.

Keywords: search engine optimization, external optimization, internal optimization, educational web-resources, web-site, search query.

С учетом интенсивного развития информационных технологий и информационно-телекоммуникационных средств значительную актуальность приобретает задача разработки информационно-образовательных ресурсов как целых учебных заведений, так и их отдельных структурных подразделений. Спектр таких ресурсов может быть очень широк и не ограничивается только сайтами-визитками с минимально необходимым объемом информации. Работа по созданию образовательных ресурсов важна как в плане профориентации, так и в направлении развития дистанционных образовательных технологий и методов обучения. Такая работа проводится и на факультете информационных технологий и управления (ИТУ) Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Образовательные веб-ресурсы факультета ИТУ включают:

– веб-сайт факультета (страницы факультета на официальном сайте университета);

– веб-сайты кафедр – кибернетики химико-технологических процессов (КХТП), компьютерно-интегрированных систем в химической технологии (КИС ХТ) и информационных компьютерных технологий (ИКТ);

– сайты и страницы веб-ресурсов, используемых для текущего процесса обучения и контроля знаний (информационно-образовательные, учебно-исследовательские ресурсы и системы текущего контроля знаний автоматизированных лабораторных комплексов);

– сайты и страницы сопровождения образовательного процесса (учебно-методические ресурсы, ресурсы информационно-образовательной среды);

– веб-ресурсы внутренних мероприятий факультета (газета факультета, компьютерные олимпиады и конкурсы для обучающихся, спортивные мероприятия);

– веб-ресурсы внешних мероприятий, организуемых факультетом (компьютерный клуб

для учащихся средних учебных заведений, олимпиада по программированию для школьников);

– сайты и страницы для профориентационной работы (автоматизированная система подготовки к ЕГЭ по информатике и информационно-коммуникационным технологиям);

– страницы факультета, кафедр, учебных групп и студенческих организаций в социальных сетях (Виртуальный деканат факультета ИТУ, группа актива студентов факультета ИТУ, группа дополнительного IT-образования факультета ИТУ, группа для абитуриентов факультета ИТУ, группа олимпиады по программированию).

Часть из этих ресурсов уже разработана и исправно функционирует. Другая часть находится в разработке.

Успешное существование любых информационных ресурсов в глобальной сети Интернет тесно связано с их доступностью, актуальностью и удобством представления информации целевым группам. В современных информационно-телекоммуникационных дисциплинах этому посвящено отдельное направление, называемое информационно-поисковой оптимизацией (*Search Engine Optimization, SEO*). Она определяется как совокупность методов и мер для улучшения позиций

веб-сайтов в результатах выдачи поисковыми системами [1].

Выделяют два основных направления информационно-поисковой оптимизации: внутреннюю и внешнюю. Внутренняя оптимизация отвечает за семантическое ядро сайта и его отдельных частей. В ходе работы по внутренней оптимизации веб-ресурсов анализируются поисковые запросы, соответствующие проблематике сайта, после чего формируется семантика контента с акцентом на заголовки всех уровней, описание и ключевые слова. Благодаря грамотному анализу и правильно выбранной семантике контента значительно повышается позиция сайта в поисковых выдачах. Зачастую наилучший эффект дает настройка контента под низко- и среднечастотные запросы. Внешняя оптимизация отвечает за информирование об оптимизируемом сайте через другие интернет-ресурсы: сайты, блоги, форумы, статьи и т. д.

Рассмотрим решение задачи внутренней оптимизации интернет-ресурсов на примере веб-сайтов и страниц факультета ИТУ и его кафедр. В таблице 1 приведены примеры информационно-поисковых запросов в двух наиболее популярных системах Google и Яндекс и результаты выдачи основных веб-ресурсов факультета по этим запросам.

Таблица 1. Информационно-поисковые запросы и результаты выдачи веб-ресурсов факультета ИТУ

Запрос	Google		Яндекс	
	Страниц	Место	Страниц	Место
Интернет-ресурсы факультета ИТУ				
Факультет информационных технологий и управления	738000	1	8900000	5
Факультет информационных технологий РХТУ	133000	1	11000000	2
Факультет ИТУ	41300	1	34000000	3
Интернет-ресурсы кафедры КХТП				
Кафедра кибернетики	468000	11	18000000	33
Кафедра кибернетики РХТУ	40400	1	32000000	1
Кафедра кибернетики химико-технологических процессов	31100	1	44000000	1
Кафедра КХТП	1960	1	37000000	1
Интернет-ресурсы кафедры КИС ХТ				
Кафедра компьютерно-интегрированных систем	252000	1	128000000	1
Кафедра компьютерно-интегрированных систем РХТУ	20400	1	159000000	1
Кафедра компьютерно-интегрированных систем в химической технологии	60000	1	168000000	1
Кафедра КИС ХТ	8500	1	62000000	1
Интернет-ресурсы кафедры ИКТ				
Кафедра информационных компьютерных технологий	1680000	1	86000000	6
Кафедра информационных технологий РХТУ	178000	1	111000000	1
Кафедра ИКТ	274000	4	25000000	2

Как видно из таблицы, большинство запросов приводит к выдаче ссылок на веб-ресурсы факультета в первых позициях списка. Следует отметить, что чем более конкретный запрос используется для поиска, тем выше позиция сайта в выдаче. Можно утверждать, что по вышеперечисленным запросам контент сайтов хорошо оптимизирован.

В то же время целевая аудитория часто может и не знать точное название факультета и кафедр.

Поиск будет осуществляться по запросам общего характера. Примерами таких запросов могут быть «компьютерное образование в химии» и «компьютерное образование в химической технологии». Первый из указанных запросов выдает ссылку на один из требуемых сайтов в Google – на 31-й позиции, в Яндекс – на 66-й позиции. Второй – в Google – на 2-й позиции, в Яндекс – на 24-й позиции.

Таким образом, становится очевидным основной путь внутренней оптимизации веб-ресурсов факультета ИТУ – совершенствование контента для повышения соответствия запросам общего характера, не привязывающимся к именам собственным. К другим направлениям внутренней оптимизации, которые следует рассматривать и принимать к реализации, относятся:

- совершенствование сценариев и методов верстки страниц для минимизации времени загрузки, в первую очередь, наиболее важного контента;
- написание корректного, сжатого с помощью специальных алгоритмов программного кода, соответствующего стандартам W3C (*World Wide Web Consortium*) [2];
- правильное оформление перекрестных гиперссылок и ссылок на внешние ресурсы;
- добавление необходимых метатегов страниц, таких, как *charset*, с помощью которого можно указать кодировку документа, *title* (заголовков), *description* (описаний) и других;
- оптимизация навигации по сайту, корректная организация как *html*-, так и *xml*-версий карты сайта;
- закрытие от индексации служебной информации с помощью специального файла *robots.txt*, отдельных блоков страницы,

направленных исключительно на пользователя, тегами *<noindex>* и ссылок атрибутом *<nofollow>*;

– адаптация для работы с мобильными устройствами на уровне отдельных сайтов или веб-страниц.

Внешняя оптимизация веб-ресурсов факультета ИТУ затрагивает два основных направления:

- создание перелинковки между самостоятельными веб-ресурсами факультета;
- наращивание массива внешних ссылок на веб-ресурсы факультета с внешних сайтов, блогов, форумов и других интернет-источников.

На рис.1 приведена схема организации перекрестных ссылок между веб-ресурсами факультета ИТУ. Как видно, они хорошо между собой взаимосвязаны, на них имеются как обратные ссылки на ресурсы-источники, так и на другие тематически связанные ресурсы. Отдельно следует отметить важность социальных сетей и их положительное влияние на посещаемость основных ресурсов. Группы ВКонтакте, наиболее востребованной студентами и абитуриентами социальной сети, охватывают практически все стороны учебной, научной и общественной жизни факультета.

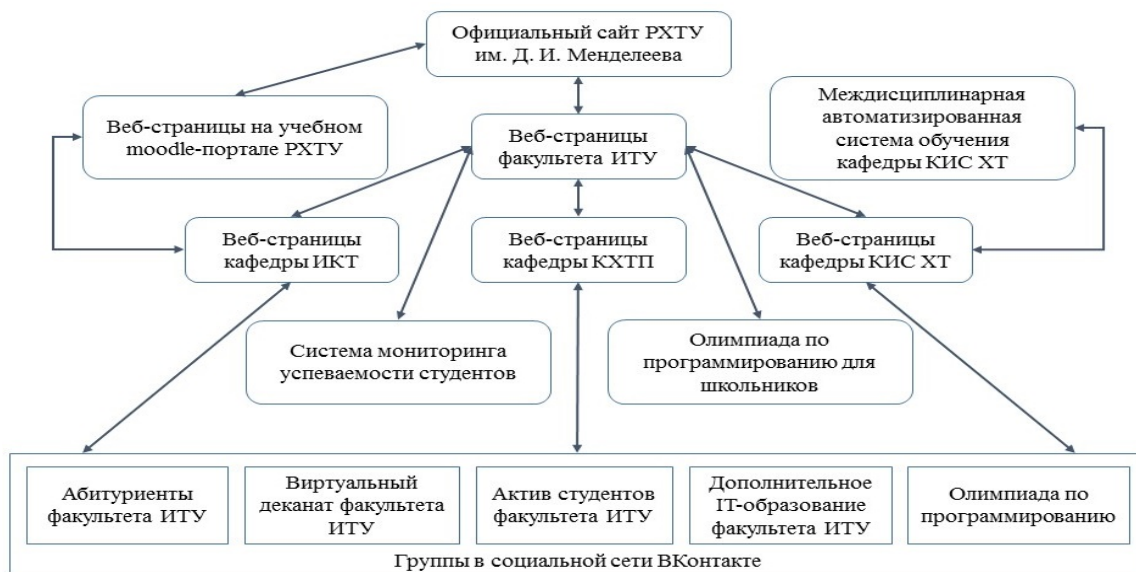


Рис.1. Схема организации перекрестных ссылок между веб-ресурсами факультета ИТУ

В качестве направления дальнейшей работы по внешней оптимизации веб-ресурсов факультета ИТУ следует отметить увеличение количества ссылок с источниками, не связанными напрямую с факультетом или университетом.

Примером успешного применения методов поисковой оптимизации образовательных веб-ресурсов может служить сайт кафедры ИКТ (<http://ikt.muctr.ru>). Как можно заметить, данный сайт имеет свою определенную аудиторию, которая регулярно посещает данный веб-сайт. К настоящему моменту ежегодная аудитория сайта выросла до 900 пользователей и 4000 просмотров страниц, варьируясь от месяца к месяцу в зависимости от времени учебного года (занятия или каникулы), что

говорит об успешном применении методов поисковой оптимизации и необходимости их дальнейшего использования при разработке новых и совершенствовании действующих веб-ресурсов факультета ИТУ.

Список литературы

1. Энж Э., Спенсер С., Фишкин Р., Стричкиола Д. SEO – искусство раскрутки сайтов: Пер. с англ. СПб.: БХВ-Петербург, 2014. 688 с.
2. Международное сообщество World Wide Web Consortium (W3C): официальный сайт [Электронный ресурс]. URL: <http://w3c.org.ru/> (дата обращения: 23.05.2017).

УДК 004.41

Путинцев И.А., Варданян А.Э., Простов Д.И., Романенко М.М., Красильников И.В.

РАЗРАБОТКА БИБЛИОТЕКИ ПАРАЛЛЕЛЬНОЙ СОРТИРОВКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ НИЗКОУРОВНЕВОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ

Путинцев Илья Александрович, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;

Варданян Андраник Эдуардович, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;

Простов Дмитрий Иванович, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;

Романенко Михаил Михайлович, студент 1 курса магистратуры факультета инженерной химии;

Красильников Игорь Владимирович, к.т.н., доцент, доцент кафедры информационных компьютерных технологий, e-mail: muctr@list.ru;

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

Параллельные вычисления уже давно являются одними из самых важных направлений в современной науке и в растущей системе больших данных. В данной работе исследована целесообразность использования языка низкого уровня для построения библиотеки с универсальным интерфейсом, исследована работа процессора в направлении параллельной сортировки, создана библиотека с универсальным интерфейсом, позволяющим использовать любой из методов сортировки в параллельном режиме, и проведены эксперименты эффективности применяемых подходов.

Ключевые слова: низкоуровневое программирование, ассемблер, параллельные вычисления, сортировка.

THE DEVELOPMENT OF A LIBRARY OF PARALLEL SORTING USING LOW-LEVEL PROGRAMMING

Putintsev I.A., Vardanyan A.E., Prostov D.I., Romanenko M.M., Krasilnikov I.V.

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

Parallel computing has long been one of the most important areas in modern science and in the growing big data system. In this paper we investigate the feasibility of using low level language for building a library with universal interface, investigated the work of the CPU in the direction parallel sorting, a library with universal interface posevnaya to use any of the filtering techniques in parallel and carried out experimentation the effectiveness of approaches.

Keywords: low-level programming, assembler, parallel computing, sorting.

Введение

Параллельные вычисления находятся в ранге приоритетных направлений уже достаточно давно. Ещё с 50-х годов прошлого столетия данной теме уделялось значительное внимание, и выделялись огромные средства на развитие именно этой части науки. Однако, несмотря на все старания научных работников в течение больше полувека громадного скачка в направлении одновременных вычислений сделать так и не удалось. Сегодня, как и в XX веке, параллельные вычисления остаются «перспективным направлением». И как многие сейчас шутят, параллельные вычисления «так и будут всегда оставаться перспективным направлением», потому что работа в данном векторе науки является одним из наиболее сложных творческих процессов. Однако, эта тема на сегодняшний день достойна внимания гораздо больше, чем прежде. Изменение закона Мура и развитие работы в системе больших данных требуют обработки информации именно с применением распараллеливания. Данная работа посвящена созданию параллельной библиотеки для сортировки больших данных с минимальной затратой времени.

Так как сегодня наиболее популярной операционной системой для компьютеров является линейка продуктов под названием *Windows* от американского производителя *Microsoft*, то и разработка библиотеки велась под данную систему. Разработанная библиотека является динамической (*DLL*). Динамическая библиотека – сборник подпрограмм, позволяющий программисту подключение данного ресурса в процессе выполнения основной программы. Динамическую библиотеку также можно при жёстко ограниченных ресурсах отключить и выгрузить из памяти, что позволит задействовать ресурсы компьютера максимально эффективно.

Метод «Быстрой сортировки»

Для выполнения сортировки выбран метод «Быстрой сортировки». Метод быстрой сортировки основывается на перестановке элементов, расположенных максимально далеко друг от друга, разбивая заданный массив на две части относительно основного (опорного) элемента последовательности данных. При выполнении метода данные располагаются по разные стороны от

опорного значения и продолжают переставляться до тех пор, пока массив не будет полностью отсортирован.

При создании библиотеки использовался ассемблер по причине его близости к оборудованию и максимально точному и быстрому выполнению инструкций.

Библиотека параллельной сортировки ориентирована на максимально быстрое выполнение любого из методов, выбранных программистом для решения его задачи с обработкой данных. На данный момент в продукте реализованы два метода сортировки: метод быстрой сортировки и метод сортировки вставками. Оба метода являются очень эффективными программными алгоритмами. Все операции, производимые с элементами массива, производятся непосредственно с участием регистров процессора в основной степени. Сам массив располагается в оперативной памяти компьютера. Процессор использует регистры для сравнения значений элементов и по результатам полученных вычислений решает, менять ли выбранные ячейки или оставить на местах.

В поисках наиболее эффективного подхода была проверена эффективность распараллеливания отдельных участков кода непосредственно выбранного метода сортировки. В частности, было исследовано, насколько возможно сделать одновременное выполнение циклических участков. То есть, изучалось, насколько будет целесообразно во время выполнения цикла в одном потоке запускать другой цикл в следующем витке.

Такой метод распараллеливания привёл к очень сложному и запутанному процессу выполнения библиотеки, хотя подразумевалось, что он будет наиболее быстрым из всех. Также сложностей добавило ещё и то, что при работе такого рода один виток, выполнив цикл инструкций, вставал в очередь и ждал выполнения от «коллеги по цеху»; дальше между значениями, полученными в результате исполнения циклов, происходило сравнение, решалось, как поступать с элементом, и снова запускались потоки. В случае решения задачи подобными методами исходный код становился очень сложным для понимания, что приводило к множеству ошибок в алгоритме. Также в этом подходе очень много времени уходило на ожидание одного витка другим, что делало всю задачу распараллеливания малоэффективным занятием. После произведенных исследований и проведения анализа результатов используемого подхода, было принято решение сделать выполнение потоков самостоятельным не относительно участка кода, а относительно используемых участков памяти.

Метод сортировки «Раскидка»

Было решено добавить ещё один метод сортировки массива под названием «Раскидка». В результате выполнения этого метода решается наиболее важная задача параллельных вычислений – гонка потоков.

В «Раскидке» происходит распределение значений элементов по двум независимым участкам. Для корректной работы потоков следует сделать для каждого из них свой диапазон адресов памяти. Первый поток берёт на исполнение первую половину до середины, второй поток берёт от середины и до конца. Такой подход позволяет работать каждому из витков процесса максимально быстро и независимо. Также при использовании этого метода почти полностью исключается необходимость ожидания одного потока другим. Они работают в том темпе, который позволяет им на данный момент использовать система. Ожидание присутствует только уже когда работа одним из витков уже полностью выполнена, а второй все ещё занят, поэтому первый ждёт завершения работы второго лишь для вывода окончательных результатов пользователю [1].

Самый важный момент в работе «Раскидки» – выбор правильного среднего элемента данных. Если выбрать просто тот, что находится посередине, то может оказаться что распределение произойдет относительно очень маленького или очень большого значения, это приведёт к тому, что вся сортировка будет выполняться лишь одним витком, второй будет просто запущен без дела и по сути он будет просто занимать ресурсы вычислительной машины. Для решения этой задачи был разработан новый подход к выполнению параллельности. Он заключается в том, что средний элемент массива каждый раз при выполнении вычисляется. То есть, он берётся в зависимости от значений предоставленных данных и является «плавающим» для каждого раза сортировки.

Для вычисления среднего элемента библиотекой происходит полный анализ всех значений предоставленных данных и относительно его наибольшего и наименьшего значения считается значение среднего элемента. Формула для нахождения значения среднего элемента имеет вид:

$$M = \frac{H - L}{2}, (1)$$

где M – значение среднего элемента;

H – значение наибольшего элемента;

L – значение наименьшего элемента.

В результате таких вычислений было получено значение среднего элемента для конкретного случая сортировки. С каждой новой сортировкой следует производить подобные действия заново. Получив значение среднего элемента, метод распределяет все элементы на основе сравнения со средним. Те элементы, что являются меньше, отправляются в левую часть, те элементы, что больше или равны, переносятся в правую. Принцип работы метода «Раскидка» библиотеки параллельной сортировки приводится на рисунке 1.



Рис.1. Шаблон распараллеливания методом «Раскидка» для 2-х потоков

Вычисления среднего элемента и «Раскидка» в целом являются довольно затратными методами в плане времени, но их выполнение того стоит, так как в дальнейшем при обработке огромных массивов данных приводит к огромному сокращению времени выполнения.

В ходе работы использовался язык программирования Ассемблер, ориентированный на работу с процессорами *Intel* архитектуры x86. Все потоки вызывались при помощи встроенного в систему *Windows API*. Использование потоков из уже готовых функций повысило скорость создания библиотеки, при этом сохранив её универсальность, и скорость выполнения программы осталось на том же высоком уровне [2].

Также при разработке библиотеки важным оставался вопрос нехватки регистров для работы. Так как регистров в процессоре ограниченное количество, то на два витка одновременного выполнения их может и не хватить. Эта задача решилась сама собой при вызове витков операционной системой. Проблемы подобного рода в ОС *Windows* решаются выделением для каждого витка собственного регистра. Такой подход был очень удивительным. Видимо, каждому из вызываемых потоков система предоставляет наиболее быстрый участок памяти для работы, выступающий в роли «виртуального регистра» для каждого витка. В дополнение к регистрам каждый из потоков, как оказалось, получает и свой собственный стек. Это очень удобно при параллельном программировании. Позволяет программисту оставить все ухищрения на манер поворота регистра (имеется в виду использование *roll/ror* команд ассемблера) и сосредоточиться на более важных моментах работы.

Сравнение результатов

С библиотекой параллельной сортировки были проведены несколько десятков экспериментов для сравнения результатов работы и скорости выполнения. Вычислительных ошибок во время экспериментов выявлено не было. Результаты, содержащие скорость выполнения, сопоставлены с результатами работы сортировки системой *Open MP* и *Windows Thread*. В данной статье приводится время выполнения программ (в миллисекундах) с использованием библиотеки параллельной сортировки при обработке массивов значений из 200 миллионов элементов (рис.2) [3].

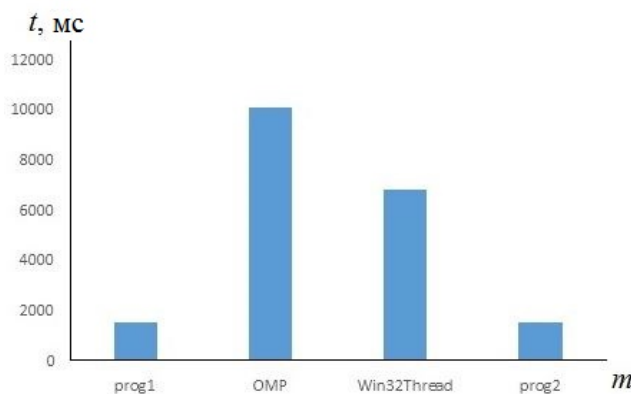


Рис.2. Результаты выполнения сортировки 200 миллионов элементов компьютером 83 (200 мл. эл. = 785 МБ) Pentium (R) Dual Core 2.5GHz 2.00ГБ (ОЗУ), t – время сортировки, m – метод сортировки

На рисунке 2 представлено время выполнения программ с разными подходами: *prog1* – разработанная в ходе работы библиотека с одним вызванным витком выполнения, ОМП – программа с использованием *OpenMP*, *Win32Thread* – сортировка с применением *Windows 32 Thread*, *prog2* – разработанная в ходе работы библиотека, в которой использовались 2 внешних витка.

Список литературы

1. Левитин А.В. Алгоритмы: введение в разработку и анализ. М.: Вильямс, 2006. 576 с.
2. Таненбаум Э. Архитектура компьютера. СПб.: Питер, 2007. 848 с.
3. Win32 API. Урок 17. Динамические библиотеки. Библиотека Интернет Индустрии I2R.ru [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.i2r.ru/static/565/out_17611.shtml (дата обращения 12.05.2017).

УДК 004.94

Попов В.И., Гаврилова Н.Н., Семенов Г.Н., Кольцова Э.М.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Попов Всеволод Игоревич, студент 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления, e-mail: phagonix@mail.ru;

Гаврилова Наталья Николаевна, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии;

Семёнов Геннадий Николаевич, к.т.н., доцент, доцент кафедры информационных компьютерных технологий;

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

В настоящей работе осуществлено компьютерное моделирование процессов гидролиза и коагуляции (агрегации) частиц тетранитрата циркония в водной среде с образованием наночастиц диоксида циркония. В качестве средства моделирования использовалась среда разработки Microsoft Visual Studio Community 2017, язык C++. В результате работы был проведён анализ протекающих реакций и создание математической модели процесса, реализованной в компьютерной программе.

Ключевые слова: золь-гель метод; получение диоксида циркония; моделирование.

COMPUTER SIMULATION OF THE PROCESS OF OBTAINING ZIRCONIUM DIOXIDE NANOPARTICLES VIA SOL-GEL METHOD

Popov V.I., Gavrilova N.N., Semyonov G.N., Koltsova E.M.

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

Current work contains a result of computer modeling hydrolysis and aggregation processes for zirconium tetranitrate in water with nanoparticles of zirconium dioxide as a result. As means of modeling the Microsoft Visual Studio Community 2017 and C++ programming language were used. Result of the work consists of analysis of reactions and creation of mathematical model of the process, realized in a computer program.

Keywords: sol-gel method; zirconium dioxide production; computer simulation; modeling.

Введение

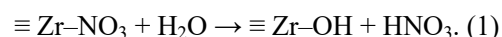
Широко используемым методом получения наночастиц и материалов на их основе является золь-гель метод. Данный метод является достаточно гибким и позволяет в широких пределах изменять свойства получаемых продуктов, за счет чего он применяется при получении самых разнообразных материалов: оптических стекол, керамики, катализаторов, волокон, композиционных материалов и других [1].

Получение золей – устойчивых дисперсий наночастиц основано на проведении гидролиза с последующей поликонденсацией. В качестве исходных реагентов могут быть использованы как металлоорганические соединения, так и неорганические соли.

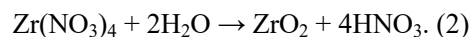
Среди объектов золь-гель технологии наиболее изученным с точки зрения формирования частиц и коллоидно-химических свойств является диоксид кремния. Золи ZrO_2 являются менее изученными объектами и проведение исследований и моделирования процесса образования частиц является актуальной задачей. В данной работе будет рассмотрено моделирование процесса гидролиза нитрата циркония и последующей поликонденсации частиц.

Описание процесса

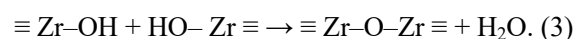
Нитраты циркония состава $Zr(NO_3)_4$ при контакте с водой легко вступают в реакцию гидролиза с образованием гидроксо-групп согласно уравнению:



При избытке воды получается диоксид циркония, что видно из уравнения:



В случае же если количество воды является недостаточным для полного гидролиза и последующей конденсации, в смеси происходит межмолекулярная конденсация продуктов частичного гидролиза с образованием частиц различного размера и выделением воды по уравнению:



При отсутствии стабилизирующего воздействия рост частиц продолжается до более крупных размеров, при этом агрегативная устойчивость систем значительно снижается.

Агрегативная устойчивость золей циркония обусловлена несколькими факторами, одним из которых является ионно-солевая фактор за счет образования двойного электрического слоя на

поверхности частиц. В свою очередь строение двойного электрического слоя определяется составом дисперсионной среды и величиной pH [2].

Экспериментально было определено, что золи диоксида циркония, полученные гидролизом нитрата циркония, агрегативно устойчивы в области pH от 1,0 до 5,5. При более низких значениях pH наблюдается необратимая агрегация частиц (размер агрегатов достигает 100 и более нм). При более высоких значениях pH – протекает обратимая коагуляция.

Уравнения математической модели

Построена математическая модель процесса на основе реакций (1-3) и уравнений материального баланса. Функция распределения частиц по размерам с течением времени создана на основе уравнения Смолуховского.

Также была использована функция распределения частиц по структурным единицам, имеющая вид $f(N_{Zr}, N_O, N_H, N_R)dN_{Zr}dN_OdN_HdN_R$ для атомов циркония (в количестве N_{Zr}), атомов кислорода (в количестве N_O), атомов водорода (в количестве N_H) и NO_3 -групп (в количестве N_R), уравнение баланса числа частиц по структурным единицам имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = & \int_1^{N_{Zr\max}} \int_4^{N_{O\max}} \int_0^{N_{H\max}} \int_0^{N_{R\max}} K_1 f(N_{Zr\mu}, N_{O\mu}, N_{H\mu}, N_{R\mu}) f(N_{Zr} - N_{Zr\mu}, N_O - N_{O\mu} + 1, \\ & N_H - N_{H\mu} + 2, N_R - N_{R\mu}) dN_{Zr\mu} dN_{O\mu} dN_{H\mu} dN_{R\mu} - \\ & - \int_1^{N_{Zr\max}} \int_4^{N_{O\max}} \int_0^{N_{H\max}} \int_0^{N_{R\max}} K_1 f(N_{Zr\mu}, N_{O\mu}, N_{H\mu}, N_{R\mu}) f(N_{Zr\mu}, N_{O\mu}, N_{H\mu}, N_{R\mu}) dN_{Zr\mu} dN_{O\mu} dN_{H\mu} dN_{R\mu} + \\ & + K_2 f(N_{Zr}, N_O, N_H - 1, N_R + 1) C_{H_2O} - K_2 f(N_{Zr}, N_O, N_H, N_R) C_{H_2O}, \end{aligned} \quad (4)$$

где K_1 – константа агрегации, m^3/c ;

K_2 – константа гидролиза, $m^3/(кг \cdot c)$.

Константа агрегации имеет вид [3]:

$$K_1 = LX_{ar}^m = L \frac{U_2}{U_1} = L \frac{12.5kT}{U_1}, \quad (5)$$

где k – постоянная Больцмана, Дж/К;

T – температура, К;

L – феноменологический коэффициент, $m^3/(Дж \cdot c)$;

X_{ar}^m – движущая сила агрегации;

U_2 – кинетическая энергия взаимодействия частиц, Дж;

U_1 – энергия взаимодействия частиц, Дж.

U_1 составляют три слагаемых:

$$U_1(h) = U_e + U_m + U_s, \quad (6)$$

$$U_e = 2\pi\epsilon\epsilon_0\phi^2 a \ln(1 + e^{-h/a}), \quad (7)$$

$$U_m = \frac{-A}{6} \left(\frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2 - 4}{s^2} \right), \quad (8)$$

$$U_s = \pi a K l^2 e^{-hl}, \quad (9)$$

$$s = (2a + h)/a, \quad (10)$$

где U_e – энергия электростатического отталкивания, Дж; U_m – энергия межмолекулярного взаимодействия, Дж; U_s – структурная составляющая, Дж; A – константа Гамакера, Дж; K –

параметр интенсивности, Дж/м³; l – длина корреляции, м; a – размер частицы, м; h – расстояние между частицами, м; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды; ϵ_0 – электрическая постоянная, Ф/м; ϕ – потенциал поверхности частицы, В; χ – обратная толщина диффузионной части двойного электрического слоя, м⁻¹.

Результаты расчётов

Для компьютерного моделирования процессов гидролиза и коагуляции (агрегации) частиц тетранитрата циркония в водной среде с образованием наночастиц диоксида циркония, протекающих по уравнениям (1-3) и с учетом функции распределения частиц по структурным единицам (4), была выбрана среда разработки Microsoft Visual Studio Community 2017 и язык C++.

За счет возможности свободного использования для учебной и научной работы и наличия обширной встроенной справочной системы данная среда разработки хорошо подходила для поставленных задач.

На рисунке 1 представлена зависимость энергии взаимодействия и ее составляющих для системы, в которой происходит процесс агрегации при $pH = 0.8$, от расстояния между частицами.

При соотношении $U_2 \leq U_1$ агрегация частиц не происходит, при $U_2 > U_1$ агрегация проходит быстро и необратимо.

Блок-схема алгоритма решения уравнений математической модели представлена на рисунке 2.

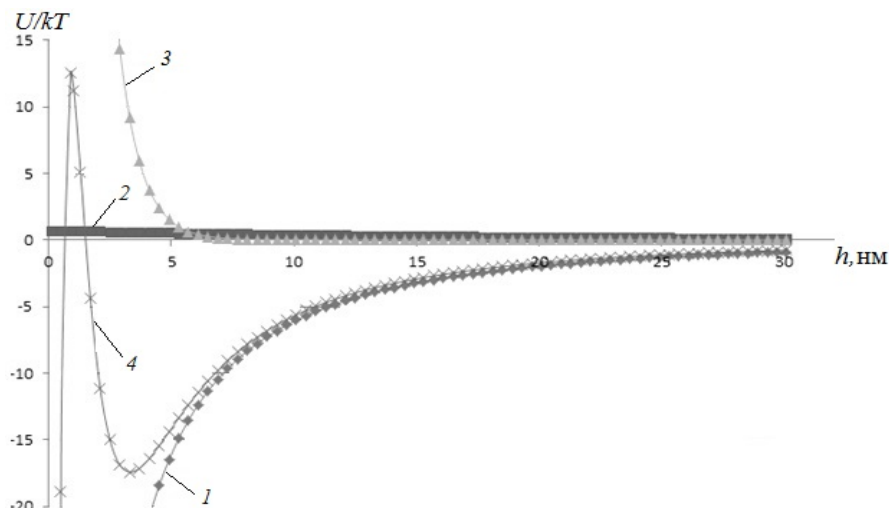


Рис.1. Изменение энергии взаимодействия и ее составляющих для системы с $pH = 0.8$ в зависимости от расстояния между частицами: 1 – энергия межмолекулярного взаимодействия, 2 – энергия электростатического отталкивания, 3 – структурная составляющая энергии взаимодействия, 4 – энергия взаимодействия частиц

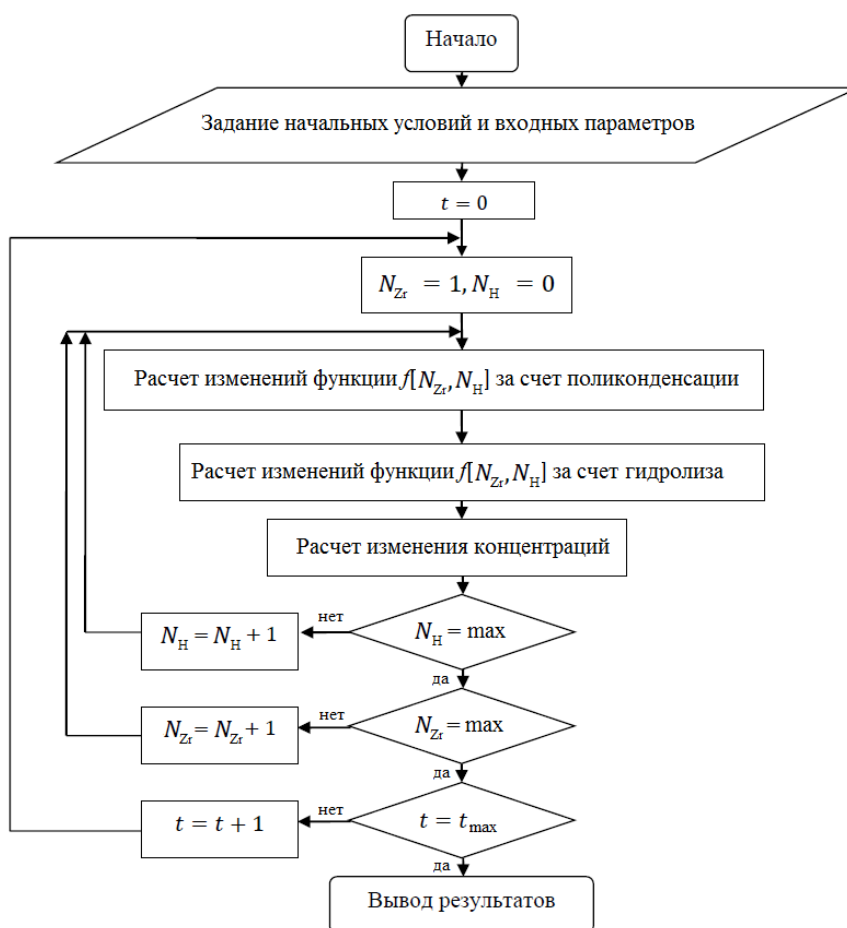


Рис.2. Блок-схема алгоритма программы расчёта золь-гель процесса получения оксида циркония

В результате расчётов с помощью программного модуля получены зависимость скорости гидролиза от времени, функция распределения частиц по размерам и определен размер частиц 70 нм при $pH = 0.8$.

Список литературы

1. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 309 с.

2. Дюу Ш.Ю. Синтез и исследования коллоидно-химических свойств гидрозолей диоксида циркония: дис. ... канд. хим. наук. М., 1991. 196 с.

3. Костин А.С., Кольцова Э.М. Математическое моделирование и экспериментальное исследование золь-гель процесса получения наночастиц диоксида титана // Фундаментальные исследования, 2012. №9. С. 381-387.

УДК 519.876.5

Тыртышников А.Ю., Лебедев И.В., Иванов С.И, Меньшутина Н.В.

РАЗЛИЧНЫЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тыртышников Андрей Юрьевич, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: mor1.utoria@gmail.com;

Лебедев Игорь Витальевич, аспирант факультета информационных технологий и управления;

Иванов Святослав Игоревич, к.т.н., начальник управления научных исследований;

Меньшутина Наталья Васильевна, д.т.н., профессор, руководитель МУНЦ, профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов;

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

В данной работе были подвергнуты анализу два перспективных метода генерации пористых структур: ограниченная диффузией агрегация и ограниченная реакцией агрегация. Модификация алгоритма ограниченной реакцией агрегации по сравнению с ограниченной диффузией агрегацией заключается в учете вероятности агрегации частицы при столкновении с кластером. Частица агрегируется не всегда, а с заданной вероятностью. Это позволяет влиять на разветвленность генерируемой структуры. Приведены расчетные данные и сделаны соответствующие выводы, показывающие преимущества и недостатки каждого из методов.

Ключевые слова: аэрогель, моделирование, структура, гелирование, *diffusion-limited aggregation*, *reaction-limited aggregation*, площадь удельной поверхности, распределение пор по размерам.

DIFFERENT APPROACHES OF NANOPOROUS MATERIALS INNER STRUCTURE MODELING

Tyrtysnikov A.Yu., Lebedev I.V., Ivanov S.I., Menshutina N.V.

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

In this work, two promising porous structures generating methods have been analyzed: diffusion-limited aggregation and reaction-limited aggregation. Modification of the reaction-limited aggregation algorithm is in comparison with diffusion-limited aggregation is the particle aggregation in a collision with a cluster probability consideration. The particle is aggregated with a given probability. This allows to adjust the branching of the generated structure. Calculation data are presented. Conclusions that present advantages and disadvantages of each methods are made.

Keywords: aerogel, modeling, structure, gelation, *diffusion-limited aggregation*, *reaction-limited aggregation*, specific surface area, pore size distribution.

Введение

Аэрогели относятся к классу нанопористых материалов, обладающих высокой пористостью и очень низкой плотностью. Как правило, пористость аэрогеля может достигать 90% и выше, а величина его плотности варьируется от 1 до 500 кг/м³. В настоящее время данный материал находит все более широкое применение во многих областях науки, в частности как носитель активных веществ в фармацевтической промышленности [1].

Для того чтобы создать аэрогель с нужными адсорбционными свойствами, необходимо знать его структуру. На структуру аэрогеля влияет большое количество факторов – условия гелирования, способ сушки и ее продолжительность, количество используемого растворителя и многие другие [2,3]. Чтобы сократить затраты и время на эксперименты, целесообразно использовать модели, основанные на алгоритмах, которые позволят точно спрогнозировать процесс генерации структур аэрогеля и затем исследовать структурные свойства *in silico*, тем самым уменьшив количество необходимых экспериментов.

В данной работе был реализован алгоритм агрегации, ограниченной скоростью диффузии (*diffusion-limited aggregation*, DLA), а также один из

его вариантов – агрегация, ограниченная скоростью реакции (*reaction-limited aggregation*, RLA). Особенностью RLA является учет вероятности слипания частиц аэрогеля при столкновении, чего нет в методе DLA. Таким образом, при столкновении, частица агрегируется не всегда. Благодаря этой особенности, RLA позволяет получить более разветвленную структуру при неизменной пористости.

В рамках данной работы метод RLA подвергся модификации. Изменения в алгоритме заключаются в том, что вероятность слипания (агрегации) при столкновении глобулы с центром кластеризации, либо уже с образовавшимся кластером не является константой, как в оригинальном методе. Вероятность слипания вычисляется исходя из количества соседних глобул у глобулы, с которой происходит столкновение. Вероятность слипания влияет на разветвленность генерируемой структуры.

Анализ результатов работы моделей DLA и RLA

В ходе работы было проведено моделирование структур пористых тел с различными вероятностями слипания. Для задания вероятности агрегации соседних частиц будем использовать вектор:

$$\vec{P} = (p_1, p_2, p_3, p_4), (1)$$

$$\vec{P}_5 = (1; 0,01; 0,01; 0,001), (6)$$

где p_1, \dots, p_4 – вероятности агрегации для первого-четвёртого соседа частицы, с которой происходит столкновение.

В данной работе были построены структуры для 6 наборов значений вектора (1):

$$\vec{P}_1 = (1; 1; 1; 1), (2)$$

$$\vec{P}_2 = (1; 0,1; 0,1; 0,1), (3)$$

$$\vec{P}_3 = (1; 0,1; 0,1; 0,01), (4)$$

$$\vec{P}_4 = (1; 0,01; 0,01; 0,01), (5)$$

$$\vec{P}_6 = (1; 0,01; 0,001; 0,001). (7)$$

На рисунке 1 представлены структуры одинаковой пористости (91%), но с различной разветвленностью, полученные при помощи метода DLA и модифицированного метода RLA. В том случае, когда все вероятности равны 1 согласно вектору (2), алгоритм RLA вырождается в DLA (рисунок 1,а).

На сгенерированных с помощью модифицированного метода RLA структурах был произведен расчет распределения пор по размерам. Полученные результаты представлены на рисунке 2.

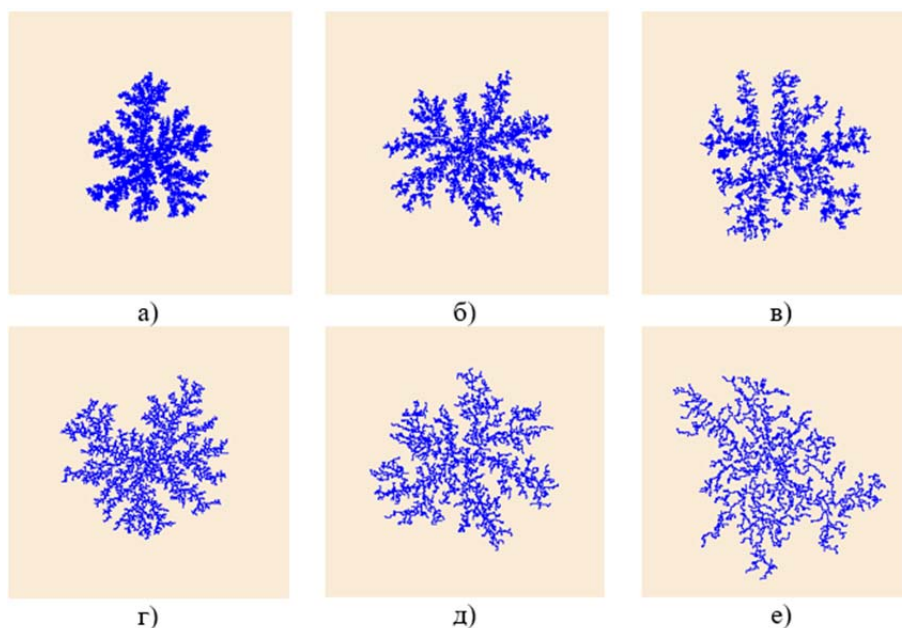


Рис.1. Двухмерные структуры, полученные с помощью модифицированной модели RLA с векторами вероятностей агрегации, задаваемые по формулам: а) (2), б) (3), в) (4), г) (5), д) (6), е) (7)

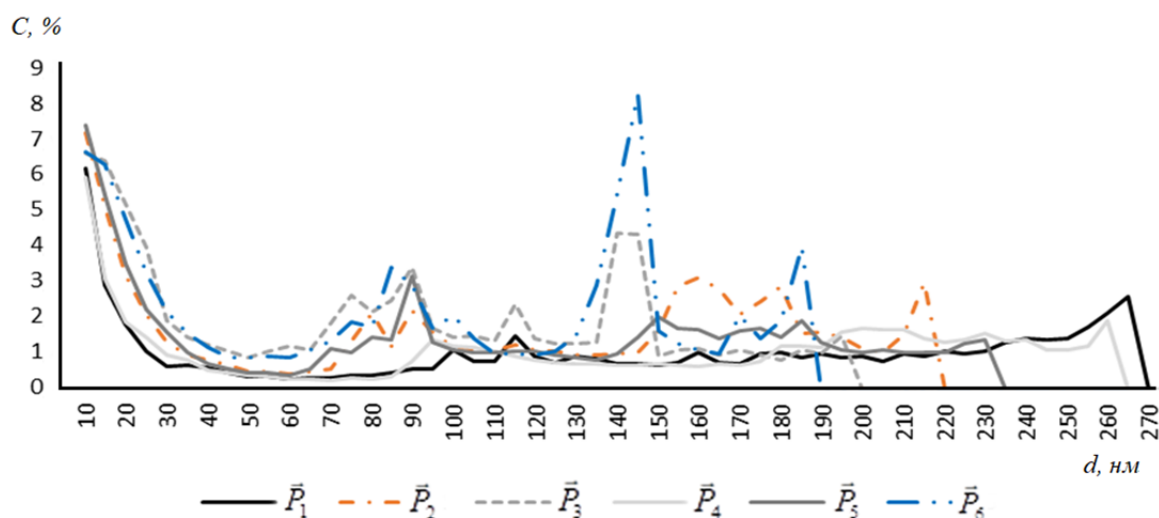


Рис.2. Распределение пор по размерам при разных векторах вероятностей агрегации в структурах, сгенерированных модифицированным методом RLA; C – процентное содержание; d – диаметр поры

Как видно из графика на рисунке 2, при уменьшении вероятностей увеличивается доля пор с размерами 130-150 нм, а максимальный размер пор уменьшается с 270 до 190 нм. Этот факт можно объяснить тем, что при уменьшении вероятностей структура становится более разветвленной, что, в свою очередь, приводит к увеличению количества пор среднего диаметра за счет снижения количества пор большого диаметра.

Представленные на графике данные доказывают, что модифицированный метод может отражать изменение разветвленности структуры генерируемого каркаса аэрогеля, что влияет на распределение пор. Можно сделать вывод о том, что модифицированный метод RLA может применяться для генерации структур с одинаковой пористостью и разным распределением пор. Такое варьирование внутренней структуры необходимо для

моделирования процессов, где распределение пор играет значимую роль, например, для моделирования движения газа/жидкости внутри пор аэрогеля при помощи метода решеток Больцмана или моделирования механических [4] и термических [5,6] свойств пористых тел.

В дальнейшем планируется рассчитывать вероятности слипания частиц исходя из разветвленности структуры аэрогеля, которая будет определяться из условий гелирования исследуемого аэрогеля.

Сравнение быстродействия моделей DLA и RLA

В заключение работы была проведена сравнительная оценка производительности методов DLA и RLA. На рисунке 3 представлено сравнение производительности двух алгоритмов. Величиной, характеризующей производительность, была выбрана скорость генерации структур.

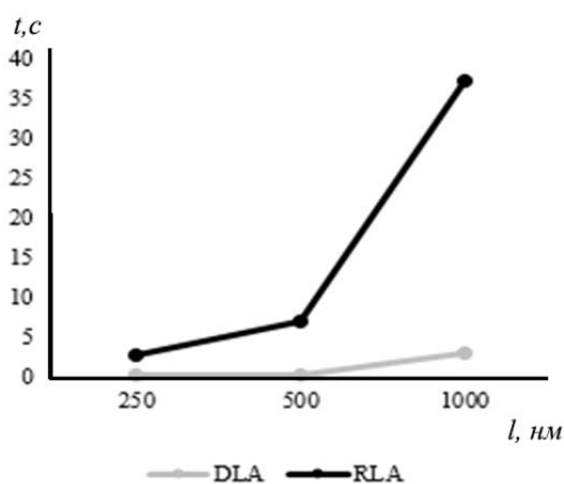
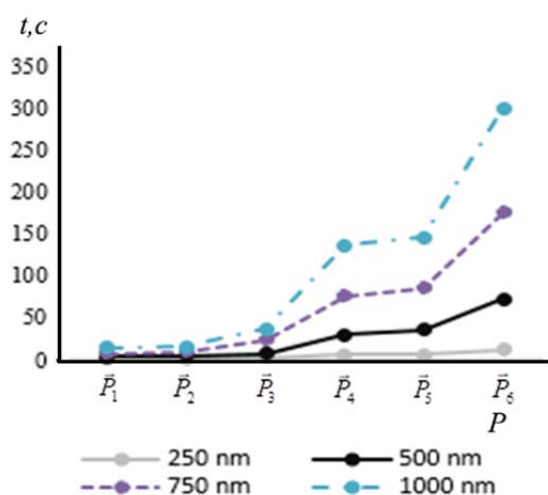


Рис.3. Сравнительная характеристика скорости работы алгоритма RLA при разных распределениях вероятностей (слева) и сравнение производительности алгоритмов RLA и DLA (справа); t – затраченное время; P – набор вероятностей согласно векторам (2)-(7); l – размер поля

На рисунке 3 показано, что чем ниже вероятности слипания, тем больше падает производительность и, соответственно, увеличивается время расчетов. Кроме этого, стоит отметить, что происходит резкое снижение скорости работы алгоритма RLA при векторе вероятностей \bar{P}_4 (5). Это объясняется снижением вероятности слипания двух и трех соседних частиц. Это приводит к увеличению доли генерации прямых линий, тем самым сильно увеличивая разветвленность структуры.

Можно сделать вывод, что при увеличении ветвистости получаемой структуры происходит падение производительности модифицированного алгоритма RLA, что особенно заметно на больших структурах. Поэтому в тех случаях, когда нет необходимости учитывать распределение пор по размерам, целесообразней использовать алгоритм DLA.

Список литературы

- Smirnova I., Arlt W. Synthesis of silica aerogels and their application as drug delivery system // *Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media*. 2004. P. 381-426.
- Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Masson E., Pizzi A., Celzard A. Impact of depressurizing rate on the porosity of aerogels // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. V. 152. P. 240-245.
- Błaszczczyński T., Ślosarczyk A., Morawski M. Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method // *Procedia Engineering*. 2013. V. 57. P. 200-206.
- Wei G., Zhang Y., Xu C., Du X., Yang Y. A thermal conductivity study of double-pore distributed powdered silica aerogels // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2017. V. 108. P. 1297-1304.
- Ebert H.-P. Thermal properties of aerogels // *Aerogels Handbook* Springer, 2011. P. 537-564.
- Li C., Cheng X., Li Z., Pan Y., Huang Y., Gong L. Mechanical, thermal and flammability properties of glass fiber film/silica aerogel composites // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. V. 457. P. 52-59.

УДК 004.62, 004.623, 930.25

Шевченко В.А., Васецкий А.М.

АВТОМАТИЗАЦИЯ СБОРА БОЛЬШИХ ОБЪЁМОВ ДАННЫХ С ИНТЕРНЕТ САЙТА

Шевченко Владислав Андреевич, студент 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;

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

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

Рассматриваются вопросы автоматического скачивания материалов сайта по заданным критериям поиска. На первом этапе двухступенчатого алгоритма формируется подборка документов, удовлетворяющих заданному пользователем запросу к внутренней поисковой системе сайта на базе ElasticSearch. На втором этапе происходит автоматическое скачивание всех страниц, относящихся к выбранным документам. Для этого используется разработанное нами программное обеспечение на основе .NET фреймворка и загрузчика Wget.

Ключевые слова: ElasticSearch; поиск; скрипт; сайт; электронный архив; Wget.

AUTOMATION OF GATHERING OF LARGE VOLUMES OF DATA FROM THE INTERNET SITE

Shevtchenko V.A., Vasetskiy A.M.

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

The questions of automatic downloading of the site materials according to the specified search criteria are considered. At the first stage of the two-step algorithm, a collection of documents is created that satisfy the user-specified request to the internal ElasticSearch search engine of the site. At the second stage, all pages referring to the selected documents are downloaded automatically. To do this, we use the software developed by us based on the .NET framework and the Wget downloader.

Keywords: ElasticSearch; script; site; archive; Wget; collection; request.

В последние годы большое развитие получили сайты, содержащие большой и сверхбольшой объём данных. Однако разработчики зачастую намеренно не предоставляют достаточно удобных сервисов пользователям, заставляя тех производить большое количество рутинных ручных операций для сохранения результатов своей работы. В частности, к подобным ограничениям относится постраничное сохранение документов, а также сокрытие разработчиками информации о структуре записей, хранящихся у них на сайте. Например, такой подход характерен для ряда электронных архивов и библиотек. Причины такого отношения к исследователям и простым пользователям лежат вне предметной области данной статьи.

Нами была предпринята попытка облегчить работу с данными для пользователей, используя легальные механизмы доступа к информации. В качестве примера рассматривался сайт «Память народа» [1], разработанный корпорацией ЭЛАР. Данный исторический ресурс содержит большое количество отсканированных архивных документов в графическом формате. В частности, среди них находятся документы по боевым действиям в ходе Великой Отечественной войны 1941–45 гг. из хранилища Центрального архива министерства обороны РФ (ЦАМО).

На основании работы [2] количество оперативных документов, хранящихся на данный момент в базе данных сайта [1], составляет по уточнённым нами данным 3430708 записей, и их

объём оценивается примерно в 60 терабайт. Более подробно распределение данных по годам приведено на рис. 1.

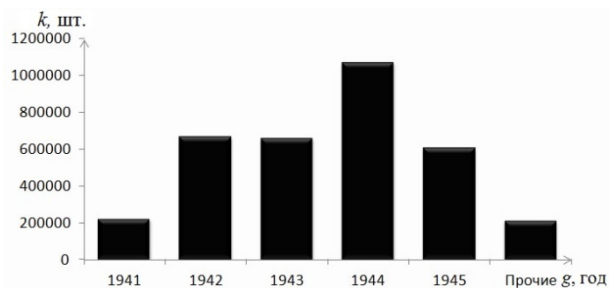


Рис.1. Распределение записей по годам в базе данных сайта [1]; *k* – количество записей; *g* – год записи

Следует отметить, что в ходе работы над этой темой нами был выявлен ряд явных ошибок при датировке. Встречались записи, атрибутированные совершенно некорректными годами, как результаты описок или опечаток. К сожалению, работники ЭЛАР никак не отреагировали на наши рекомендации по исправлению атрибутов документов.

Обращение к базе данных рассматриваемого сайта [1] заключается в использовании пользовательских запросов на базе поисковой системы ElasticSearch [3]. Следует отметить, что аналогичная система используется и в ряде других сайтов [4,5].

Интерфейс поискового механизма включает в себя краткую и расширенную формы. По умолчанию

мы будем рассматривать его наиболее полную версию, поскольку с точки зрения синтаксиса запросов они идентичны. В формировании запроса участвуют поля, получаемые из пользовательского интерфейса, а также технические поля, заполняемые автоматически. Следует также отметить наличие скрытых полей, недоступных через интерфейс сайта. Структурно все они могут быть разбиты на текстовые, числовые, смешанные, логические, списки и поля дат.

Наличие и количество полей каждого типа регулируются разработчиками в зависимости от решаемых задач и могут меняться с течением времени. Также периодически отмечаются изменения, вносимые в формат запросов и ответов разработчиками. Поэтому следует ожидать и дальнейших изменений JSON-структур, примеры которых приведены далее в статье. Здесь JSON (*JavaScript Object Notation*) – текстовый формат обмена данными, основанный на *JavaScript*.

Общий вид структуры запроса к разделу «Документы частей» несколько отличается от ранее рассмотренного в работе [2] и выглядит теперь следующим образом (приводится с сокращениями):

```
{
  "query": {"bool": {"should": [{"bool": {"should": [{"match_phrase": {"document_type": "Боевые донесения, оперсводки"}}, {"match_phrase": {"document_type": "Боевые приказы и распоряжения"}}, {"match_phrase": {"document_type": "Отчеты о боевых действиях"}}, {"match_phrase": {"document_type": "Переговоры"}}, {"match_phrase": {"document_type": "Журналы боевых действий"}}, {"match_phrase": {"document_type": "Директивы и указания"}}, {"match_phrase": {"document_type": "Приказы"}}, ...], "boost": 3}}, {"bool": {"must": [{"range": {"date_from": {"lte": "1941-6-30"}}, {"range": {"date_to": {"gte": "1941-1-1"}}, {"boost": 3}}, {"bool": {"must": [{"range": {"document_date_b": {"lte": "1941-6-30"}}, {"range": {"document_date_f": {"gte": "1941-1-1"}}, {"boost": 1}}]}, {"bool": {"should": [{"match": {"document_name": {"query": "100 сд", "type": "phrase"}}, {"match": {"authors": {"query": "100 сд", "type": "phrase"}}, {"match": {"army_unit_label.division": {"query": "100 сд", "type": "phrase"}}, {"nested": {"path": "page_magazine", "query": {"bool": {"should": [{"match": {"page_magazine.podrs": {"query": "100 сд", "type": "phrase"}}, {"minimum_number_should_match": 3}}, {"source": ["id", "document_type", "document_number", "document_date_b", "document_date_f", "document_name", "archive", "fond", "opis", "delo", "date_from", "date_to", "authors", "geo_names", "operation_name", "secr", "image_path", "delo_id", "deal_type", "operation_name"], "size": 10, "from": 0}]}]}]}]}]}]}
```

Пользователь может заполнять с помощью интерфейса сайта только некоторые поля, например,

document_name, *document_type*, *document_date_b*, *document_date_f*, *authors*, *operation_name*. Следует также отметить, что ряд полей, таких как *army_unit_label.division*, *page_magazine.podrs*, и, вероятно, им подобные, заполняются автоматически копиями поля *document_name*. Это связано со структурой атрибутирования записей, находящихся на сайте, и в данной статье не рассматривается.

Следует отдельно отметить весьма громоздкую конструкцию полей вида *document_type*, которая занимает примерно половину от общего объема текста запроса.

В то же время поля *fond*, *opis*, *delo*, отвечающие за наиболее важные при цитировании архивных материалов ссылки на номера фонда, описи и дела, в данный момент пользователям не предоставляются. Поле *size* отвечает за количество выдаваемых документов и по умолчанию равно 10.

Ответ на запрос в виде JSON-структуры выглядит следующим образом (приводится только первая запись из 27):

```
{
  "took": 67, "timed_out": false, "_shards": {"total": 1, "successful": 1, "failed": 0}, "hits": {"total": 27, "max_score": 26.933163, "hits": [{"_index": "pamyat_2017_05_03", "type": "document", "id": "10104371", "score": 26.933163, "_source": {"document_number": "3", "deal_type": null, "archive": "ЦАМО", "delo": "4", "date_to": null, "fond": "807", "operation_name": null, "document_name": "Разведсводка штаба 100 сд", "geo_names": null, "document_date_b": "1941-06-27", "secr": "ns", "image_path": "Передача_008_КП097_P-C28/807-0000001-0004/00000015.jpg", "delo_id": 0, "id": "10104371", "document_date_f": "1941-06-27", "document_type": "Разведывательные бюллетени и донесения", "opis": "1", "date_from": null, "authors": "100 сд, Коган, Яценко"}}, ...]}
```

Для исследователей представляют интерес далеко не все поля. В частности, полезную информацию можно почерпнуть из следующих полей:

- *total* – общее количество найденных записей;
- *id* – индивидуальный номер записи;
- *fond*, *opis*, *delo* – фонд, опись, дело – реквизиты архивной записи;
- *document_name* – название документа;
- *document_date_b* – начальная дата документа;
- *authors* – авторы документа.

Остальные поля являются либо техническими, либо не столь информативными.

В ходе выполнения работы [2] было разработано программное обеспечение на языке C++ с использованием фреймворка *.NET*, позволяющее напрямую работать с поисковым механизмом сайта «Память народа» без применения интернет-браузеров. Его дальнейшее развитие позволяет реализовать следующий расширенный набор функций:

- формирование запросов различного вида;
- кодирование запроса в формате UTF-8;

- отсылка запроса в поисковый механизм сайта методом *POST*;
- получение ответа в виде *JSON*-структуры;
- обработка (декомпозиция) ответа;
- формирование файла задания для менеджера закачек *Wget*.

Таким образом, используя имеющийся в нашем распоряжении инструментарий, можно реализовать двухступенчатый алгоритм работы, представленный ниже:

- 1) получение от пользователя исходных данных, включая те поля, которые недоступны с официального интерфейса сайта;
- 2) формирование и отсылка запроса к внутренней поисковой системе сайта;
- 3) получение ответа в виде *JSON*-структуры;
- 4) декомпозиция ответа и вывод результатов пользователю в табличном виде;
- 5) получение от пользователя задания на интересующие его документы;
- 6) последовательное формирование запросов на индивидуальные страницы выбранных документов;
- 7) обработка ответов поисковой системы и получение прямых ссылок на страницы;
- 8) формирование файла-задания для скачивания выбранных страниц менеджером закачек *Wget* с учётом формируемой структуры хранения страниц документов;
- 9) запуск *Wget* с заданными параметрами;
- 10) ожидание завершения работы *Wget*.

Пример запроса на получение страниц выбранного пользователем документа:

```
{ "query": { "bool": { "must": [ { "match": { "document_id": "10104371" } } ] }, "sort": [ { "id": { "order": "asc" } ] }, "size": 1000 } }
```

Пример ответа на него (для одной страницы записи):

```
{ "took": 2, "timed_out": false, "_shards": { "total": 1, "successful": 1, "failed": 0 }, "hits": { "total": 1, "max_score": null, "hits": [ { "_index": "pamyat_2017_05_03", "_type": "page_document", "_id": "10117333", "_score": null, "_source": { "operation": "I", "source_id": "10117333", "id": "10117333", "delo_id": 0, "document_id": "10104371", "position": 14, "list": null, "secr": "ns", "censor": null, "image_path": "Передача_008_КП097Р-С28/807-0000001-0004/00000015.jpg", "action": "U", "sort": [ 10117333 ] } } ] }
```

```
0004/00000015.jpg", "action": "U", "sort": [ 10117333 ] } } }
```

Таким образом, обрабатывая постранично каждый документ, можно извлечь из него путь к каждому изображению. В вышеприведённом фрагменте это *Передача_008_КП097Р-С28/807-0000001-0004/00000015.jpg*. Далее, эта ссылка преобразуется в полный путь к файлу изображения.

На последнем этапе формируется файл-задание для менеджера закачек *Wget*. Помимо этого, в данном файле находится необходимый набор настроек менеджера закачек, необходимых для скачивания файлов, поскольку прямые ссылки в чистом виде сайтом не поддерживаются.

После передачи файла-задания в менеджер закачек пользователю остаётся только контролировать стабильность связи с сайтом, которая до сих пор остаётся довольно слабым местом его работы. Чтобы не создавать дополнительной нагрузки на него наша программа ведёт скачивание файлов последовательно, а не параллельно. Тем не менее, данная схема работы позволяет достаточно быстро получить любой многостраничный документ, даже если он содержит несколько десятков или даже сотен страниц.

Список литературы

1. Архивный сайт «Память народа» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://pamyat-naroda.ru> (дата обращения 27.05.2017).
2. Васецкий А.М., Лисовский А.А., Филиппова Е.Б. Расширение функционала поискового механизма сайта программными средствами // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30, № 4 (173). С. 103-105.
3. Сайт «Elastic» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.elastic.co/> (дата обращения 27.05.2017).
4. Обобщённый электронный банк данных «Мемориал» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.obd-memorial.ru> (дата обращения 27.05.2017).
5. Архивный сайт «Подвиг народа» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.podvignaroda.mil.ru> (дата обращения 27.05.2017).

УДК 519.68:544.65

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

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ И ДЕГРАДАЦИИ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА КАТОДА ВОДОРОДОВОЗДУШНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Щербаков Андрей Игоревич, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;

Василенко Виолетта Анатольевна, к.т.н., доцент кафедры информационных компьютерных технологий, e-mail: violetta.a.vas@gmail.com;

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

Разработана математическая модель деградации платинового катализатора, основанная на механизмах: электрохимическое растворение наночастиц платины, рост частиц вследствие созревания Оствальда, миграция частиц по углеродному носителю, коалесценция мелких частиц, диффузия ионов платины в иономере и их уход в мембрану. На основе разработанной математической модели можно получить распределение частиц по размерам, распределение концентрации ионов платины от времени и по толщине активного слоя, а также спрогнозировать рабочий ресурс топливного элемента.

Ключевые слова: топливный элемент, платиновый катализатор, деградация, моделирование.

MATHEMATICAL MODELING OF PLATINUM NANOPARTICLES GROWTH AND CATALYST ELECTROCHEMICAL SURFACE AREA DEGRADATION OF THE HYDROGEN-AIR FUEL CELL CATHODE

Shcherbakov A.I., Vasilenko V.A., Koltsova E.M.

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

A mathematical model of platinum catalyst degradation based on mechanisms: platinum nanoparticles electrochemical dissolution, particle growth due to Ostwald ripening, migration of particles along the carbon support, coalescence of fine particles, diffusion of platinum ions in the ionomer and their escape into the membrane has been developed. On the base of mathematical model it is possible to obtain the particle size distribution, the platinum ion concentration distribution vs. time and the thickness of the active layer, and predict the operating life of the fuel cell.

Keywords: fuel cell, platinum catalyst, degradation, simulation.

Разработка катализаторов для топливных элементов (ТЭ) является приоритетным направлением развития данных источников тока. Особое внимание исследователей направлено на повышение активности и стабильности катализаторов. Деградация катализаторов на основе платины связана с растворением и укрупнением частиц платины и с коррозией носителя в результате окисления углеродного материала.

При моделировании деградации ТЭПМ (топливного элемента с полимерной мембраной) авторы предполагают, что основные массовые потери платины возникают вследствие ее электрохимического растворения [1-4].

В работе [5] рассматриваются 4 механизма деградации активной поверхности платины на электродах ТЭ:

1) рост частиц платины вследствие созревания Оствальда, основанного на укрупнении отдельных наночастиц платины на поверхности носителя (углерода), может включать электрохимическое растворение малых частиц платины, диффузию растворенных малых частиц к большим частицам в

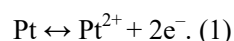
фазе иономера и реосаждение растворенной платины на больших частицах;

2) коалесценция частиц вследствие миграции кристаллов платины;

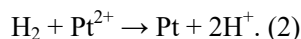
3) отрыв наночастиц платины с поверхности углеродного носителя вследствие его коррозии и дальнейшая агломерация частиц;

4) растворение и переосаждение монокристаллов платины в иономере и мембране в результате химического восстановления ионов платины с молекулами водорода, проникающими через мембрану, что приводит к потере платины, доступной для электрохимической реакции на катоде.

При моделировании предполагаем, что деградация активной поверхности на катоде протекает только с участием электрохимической реакции растворения платины:



Также учитывается диффузия ионов платины в мембрану и их взаимодействие с молекулами водорода, поступающими со стороны анода:



Ниже приведены выражения для скоростей прямой (W_1) и обратной (W_{-1}) реакции (1) [моль/(м²с)]:

$$W_1 = \frac{i_1}{nF} = k_1 a_{\text{Pt}} \exp\left(\frac{\alpha_a nF}{RT} (E_m - E_s - U_1)\right), \quad (3)$$

$$W_{-1} = \frac{i_{-1}}{nF} = k_{-1} \left(\frac{C_{\text{Pt}^{2+}}}{C_{\text{Pt}^{2+}}^{\text{ref}}}\right) \exp\left(-\frac{\alpha_c nF}{RT} (E_m - E_s - U_1)\right), \quad (4)$$

где i_1 – плотность тока прямой реакции (1), А/м²;
 i_{-1} – плотность тока обратной реакции (1), А/м²;
 n – количество электронов в реакции (1);
 F – константа Фарадея, Кл/моль;
 k_1 – константа скорости прямой реакции (1), моль/(м²с);
 k_{-1} – константа скорости обратной реакции, моль/(м²с);
 α_a – анодный коэффициент переноса заряда;
 α_c – катодный коэффициент переноса заряда;
 R – универсальная газовая постоянная Дж/(моль·К);
 E_m – потенциал металлической фазы, В;
 E_s – потенциал растворенной фазы, В;
 U_1 – термодинамически обратимый электродный потенциал реакции (1), В;
 $C_{\text{Pt}^{2+}}$ – концентрация ионов платины, моль/м³;
 $C_{\text{Pt}^{2+}}^{\text{ref}}$ – равновесная концентрация ионов платины, моль/м³.

Выражение для определения электродного потенциала имеет вид:

$$U_1 = U_1^{\text{eq}} - \frac{\Delta\mu_{\text{Pt}}}{2F}, \quad (5)$$

где U_1^{eq} – стандартный электродный потенциал реакции (1), В;

μ_{Pt} – электрохимический потенциал Pt, Дж/моль.

Для определения электрохимического потенциала используется уравнение Кельвина, предложенное авторами [2]:

$$\Delta\mu_{\text{Pt}} = \frac{\sigma_{\text{Pt}} M_{\text{Pt}}}{l \rho_{\text{Pt}}}, \quad (6)$$

где σ_{Pt} – поверхностное натяжение, Дж/м²;

M_{Pt} – молекулярная масса платины, кг/моль;

l – диаметр частицы платины, м;

ρ_{Pt} – плотность платины, кг/м³.

Это соотношение учитывает влияние поверхностного натяжения кристаллита платины на равновесный потенциал. Поскольку частицы платины становятся больше, сдвиг в химическом потенциале платины уменьшается.

Получено уравнение, характеризующее изменение числа кристаллитов платины от времени.

Считаем, что частицы платины могут отрываться от углеродного носителя, агрегировать, растворяться в результате электрохимической реакции и реосаждаться (кристаллизоваться) по механизму Оствальда.

Обозначим через N число кристаллитов платины с размерами от l до $l+dL$, тогда $\varphi(t, x, l)$ – плотность функции распределения частиц платины по размерам:

$$\varphi(t, x, l) dl = N [l, l + dL]. \quad (7)$$

Уравнение, описывающее скорость уменьшения кристаллита платины за счет электрохимического растворения η_1 [м/с], имеет вид:

$$\eta_1 = \frac{dl}{dt} = -\frac{M_{\text{Pt}}}{\rho_{\text{Pt}}} W_1. \quad (8)$$

Уравнение, описывающее скорость роста кристаллита платины за счет электрохимического осаждения по Оствальду η_2 [м/с], имеет вид:

$$\eta_2 = \frac{dl}{dt} = \frac{M_{\text{Pt}}}{\rho_{\text{Pt}}} W_{-1}. \quad (9)$$

Уравнение баланса числа частиц платины имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{\partial \varphi \eta_1}{\partial l} + \frac{\partial \varphi \eta_2}{\partial l} = \\ = D_{\text{Pt}} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \int_0^l K(\mu, l - \mu) \varphi(\mu) \varphi(l - \mu) d\mu - \\ - \varphi(l) \int_0^l K(\mu, l) \varphi(\mu) d\mu \end{aligned} \quad (10)$$

где D_{Pt} – коэффициент диффузии частиц платины, м²/с;

μ (μ -фаза) – совокупность частиц, размеры которых принадлежат отрезку $[\mu, \mu + d\mu]$;

$K(\mu, l)$ – константа агрегации (коалесценции), характеризующая вероятность агрегации (коалесценции) частиц размерами μ и l .

В уравнении (10) второе и третье слагаемые в левой части характеризуют изменение числа кристаллитов за счет электрохимического растворения (второй член) и реосаждения (третий член). В правой части первое слагаемое характеризует миграцию наночастиц платины по поверхности углеродного носителя, второе и третье характеризуют изменение числа частиц за счет коалесценции. Второе слагаемое в правой части характеризует слияние частиц размерами $l - \mu$ и μ , третье слагаемое характеризует уменьшение числа частиц размером l за счет их агрегации (коалесценции) со всеми другими частицами.

Уравнение изменения концентрации ионов платины Pt^{2+} в иономере описывается с помощью второго закона Фика:

$$\frac{\partial C_{\text{Pt}^{2+}}}{\partial t} = D_{\text{Pt}^{2+}} \nabla^2 C_{\text{Pt}^{2+}} + \frac{2D_{\text{Pt}^{2+}} F}{RT} \text{div}(C_{\text{Pt}^{2+}} \text{grad} E_s) - 4\pi \frac{\rho_{\text{Pt}}}{M_{\text{Pt}}} \int_0^L \varphi(\eta_1 + \eta_2) l^2 dl, \quad (11)$$

где $D_{\text{Pt}^{2+}}$ – коэффициент диффузии ионов платины, $\text{м}^2/\text{с}$.

Уравнение (11) учитывает диффузию ионов Pt^{2+} в полимерную мембрану со стороны активного слоя (первое слагаемое в правой части), миграцию под влиянием электрического поля (второе слагаемое) и образование/расход за счет электрохимической реакции (1).

Уравнения (10) и (11) решаются конечно-разностным методом. Для записи разностной схемы, аппроксимирующей уравнение (10), вводится трехмерная разностная сетка: время t , координата по толщине активного слоя x , размер частицы l . Уравнение (10) решается методом расщепления.

Площадь активной поверхности катализатора S_{act} [$\text{м}^2_{\text{Pt}}/\text{м}^3$] рассчитывается с использованием функции распределения частиц по размерам:

$$S_{\text{act}}(t, x) = 4\pi \int_0^L \varphi(t, x, l) l^2 dl. \quad (12)$$

Зависимость для определения общего числа частиц имеет вид:

$$N(t) = \int_0^L \varphi(t, x, l) dl. \quad (13)$$

Зависимость для определения среднего размера частицы имеет вид:

$$\langle l \rangle = \frac{1}{N(t)} \int_0^L \varphi(t, x, l) l dl. \quad (14)$$

Поиск констант k_1 , k_{-1} , k_2 , k_3 , K осуществлялся методом случайного поиска при условии минимизации фактора рассогласования Φ между расчетными и экспериментальными значениями электрохимически активной поверхности катализатора:

$$\Phi = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m (S_j^{\text{эксн}} - S_j^{\text{расч}})^2}, \quad (15)$$

где m – число экспериментальных значений.

Начальное распределение частиц по размерам представляется в виде нормального распределения.

Моделирование деградации активной поверхности платинового катализатора катода можно реализовать с учетом только одного из механизмов с целью изучения его влияния на общую деградацию поверхности.

Разработанная модель включает в себя основные механизмы деградации платинового катализатора: электрохимическое растворение наночастиц платины, рост частиц за счет созревания Оствальда, миграцию частиц по углеродному носителю, коалесценцию мелких частиц, диффузию ионов платины в иономере и их уход в мембрану. На основе математической модели можно получить распределение частиц по размерам, распределение концентрации ионов платины от времени и по толщине активного слоя. По зависимости площади активной поверхности от времени можно спрогнозировать рабочий ресурс топливного элемента.

Следует отметить, что уравнение баланса числа для нанокластеров (10), учитывающее рост, растворение, диффузию и агрегацию кластеров, разработано впервые.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 16-08-01140 А.

Список литературы

1. Franco A.A., Temberly M. Transient multiscale modeling of aging mechanisms in a PEMFC cathode // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154, № 7. P. B712-B723.
2. Darling R.M., Meyers J.P. Kinetic model of platinum dissolution in PEMFCs // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150, № 11. P. A1523-A1527.
3. Bi W., Fuller T.F. Modeling of PEM fuel cell Pt/C catalyst degradation // J. Power Sources. 2008. V. 178, № 1. P. 188-196.
4. Holby E.F., Sheng W., Shao-Horn Y., Morgan D. Pt nanoparticle stability in PEM fuel cells: influence of particle size distribution and crossover hydrogen // Energy Environ. Sci. 2009. V. 2, № 8. P. 865-871.
5. Shao-Horn Y., Sheng W.C., Ferreira P.J., Holby E.F., Morgan D. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells // Top Catal. 2007. V. 46, № 3. P. 285-305.

УДК 519.688:66.081.3

Аркадьева И.Н., Фокина Е.А., Василенко В.А., Кольцова Э.М.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АДсорбЦИИ ЛАККАЗЫ НА УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ ПРИ КОНСТРУИРОВАНИИ КАТОДА БИОТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Аркадьева Ирина Николаевна, аспирант факультета информационных технологий и управления;

Фокина Евгения Алексеевна, студент 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;

Василенко Виолетта Анатольевна, к.т.н, доцент кафедры информационных компьютерных технологий, e-mail: violetta.a.vas@gmail.com;

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

Разработана математическая модель самопроизвольной адсорбционной иммобилизации лакказы на углеродном носителе. Модель включает в себя уравнения изменения концентрации фермента в результате его адсорбции на поверхности углеродного материала и вследствие диффузии фермента по толщине углеродного материала. Модель позволяет определить величину адсорбции и распределение фермента по толщине адсорбента.

Ключевые слова: лакказа, адсорбция, нанотрубки, математическое моделирование.

MATHEMATICAL MODEL OF THE LACCASE ADSORPTION ON THE CARBON SUPPORT AT CONSTRUCTION OF THE ENZYMATIC FUEL CELL CATHODE

Arkadeva I.N., Fokina E.A., Vasilenko V.A., Koltsova E.M.

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

The mathematical model of laccase spontaneous adsorption immobilization on the carbon support has been developed. The model includes the equations of the enzyme concentration changing due to its adsorption on the surface of the carbon material and the enzyme diffusion along the thickness of the carbon material. The model allows to determine the value of adsorption and the enzyme distribution along the adsorbent thickness.

Keywords: laccase, adsorption, carbon nanotubes, mathematical modeling.

В настоящее время наблюдается значительный интерес к исследованиям в области создания электродов с катализаторами на основе ферментов в связи с их использованием в биосенсорах и биотопливных элементах [1,2]. Такие электроды рассматриваются как возможная альтернатива электродам с катализаторами на основе благородных металлов, поскольку они способны функционировать в мягких условиях – при комнатной температуре и нейтральных рН. Однако выходные электрохимические характеристики таких биотопливных электродов невысоки, и потому актуальным является вопрос создания высокоактивных биокаталитических систем. Активность биоэлектродов во многом определяется количеством фермента, адсорбированного в его активном слое, в том числе его распределением по толщине, что необходимо также при расчетах по математической модели процессов биоэлектрокатализа. Возможность предсказания характеристик биоэлектрокатализа и основанных на его действии устройств, а также сокращения количества лабораторных исследований обуславливает интерес к математическому моделированию таких систем.

В данной работе представлена математическая модель процесса самопроизвольной адсорбционной иммобилизации фермента (лакказы) на углеродных

материалах (УМ) различной дисперсности. При тестировании модели использовали данные экспериментального исследования по влиянию природы УМ на биоэлектрокаталитическую активность лакказы в реакции электровосстановления кислорода до воды, проводимые в ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН под руководством в.н.с., д.х.н. Богдановской В.А. [3]. Исследования проводили на “плавающем” электроде, изготовленном из навески гидрофобизированной сажи в виде таблетки с нанесенным на ее поверхность УМ. Толщина электрода составляла 2 мм, площадь контакта с раствором 1 см². Адсорбцию фермента проводили в течение 2 часов из фосфатно-ацетатного буферного раствора (рН ~ 4,2), содержащего 0,154 мг/мл лакказы.

При разработке математической модели рассматривали 2 области протекания процесса – объем раствора и активный слой углеродного материала, который вследствие шероховатостей, пористости и других неоднородностей обладает фрактальной структурой. Модель включает в себя уравнения изменения концентрации фермента в результате его адсорбции на поверхности УМ и вследствие диффузии фермента по толщине УМ.

Сток вещества из фазы электролита происходит лишь за счет ухода адсорбированных молекул и

описывается моделью идеального смешения, т.е. в области объема раствора ($0 < x < \delta$, где δ – граница раствор/слой УМ [м], x – координата по толщине активного слоя [м]) отсутствуют градиенты концентраций, а убыль вещества происходит только за счет адсорбции:

$$V \frac{dc_s}{dt} = -aW_{ads}, \quad (1)$$

где V – объем раствора, из которого осуществляется адсорбция, м³;

c_s – концентрация фермента в растворе, моль/м³;

a – площадь поверхности УМ, доступная для адсорбции фермента, м²;

W_{ads} – скорость процесса адсорбции, моль/(м²·с), выражается по аналогии [4]:

$$W_{ads} = pJ_{ads} = pc_s \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где p – вероятность адсорбции;

J_{ads} – поток адсорбата к поверхности, моль/(м²·с);

k_B – постоянная Больцмана, Дж/К;

T – температура, К;

m – масса молекулы адсорбата, кг.

Уравнение (1) решали аналитически. Выражение для нахождения концентрации адсорбата в растворе от времени адсорбции имеет вид:

$$c_s(t) = c_s^0 \exp \left(- \frac{ap \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2}}{V} t \right), \quad (3)$$

где c_s^0 – концентрация лакказы в растворе в начальный момент времени, моль/м³.

Величина поверхности, доступной для адсорбции, определяется исходя из известных данных по удельной внешней поверхности материала $S_{внеш.}$ [м²/г] и загрузки углеродного материала $m_{УМ}$ [г]:

$$a = S_{внеш.} m_{УМ}. \quad (4)$$

Вероятность адсорбции p является параметром, величину которого подбирали из условия соответствия расчетных данных экспериментальным.

Уравнение диффузии описывается на основе второго закона Фика и содержит дробные производные вместо обычных вследствие фрактальной структуры пористого УМ, причем показатель дробной производной характеризует пористость материала, соответствует доле каналов, открытых для протекания γ ($0 < \gamma < 1$), так как уже было показано, что в таких структурах могут реализовываться сверхмедленные процессы переноса [5]:

$$\frac{\partial^\gamma c}{\partial t^\gamma} = D_\gamma \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (5)$$

где D_γ – коэффициент диффузии фермента в пористой среде, м²/с ^{γ} , определяется по соотношению:

$$D_\gamma = D^\gamma \cdot S^{(1-\gamma)}, \quad (6)$$

где D – коэффициент диффузии фермента, м²/с;

S – площадь сечения канала, доступного для протекания, м² (рассчитывали на основе данных по диаметру пор d_p , м).

Значение доли каналов, доступных для протекания, можно определить из соотношения значений площади доступной для адсорбции поверхности ($S_{внеш.}$) и общей поверхности материала, определенной методом БЭТ ($S_{БЭТ}$).

Уравнение распределения фермента по толщине активного слоя (5) решали конечно-разностным методом с использованием неявной схемы [5]. Данная схема абсолютно устойчива и аппроксимирует уравнение (5) $(2-\gamma)$ -м порядком по времени и 2-м порядком по координате [5]. Порядок аппроксимации по времени $(2-\gamma)$ показывает, что уравнение с дробной производной более точно описывает процесс массопереноса, чем уравнение в частных производных, где данный порядок равен 1.

Неявную разностную схему решали методом прогонки с граничными условиями, представленными ниже. Концентрация адсорбированного фермента на левой границе раствор/УМ равна концентрации раствора:

$$c_s(x = \delta, t) = c_p(t). \quad (7)$$

Отсутствие градиента концентрации по толщине на правой границе:

$$D_\gamma \frac{\partial c(x = H, t)}{\partial x} = 0, \quad (8)$$

где H – толщина пропитки УМ, м.

Решение уравнения (5) проводили с использованием "плавающей" координаты x для определения меняющейся по времени толщины пропитки H . Значение толщины H определяли из условия соблюдения материального баланса: масса фермента, ушедшая из раствора, равна массе, адсорбированной на УМ.

В результате расчета по математической модели получили значения толщины пропитки УМ лакказы, зависимость концентрации фермента в растворе от времени адсорбции, распределение концентрации фермента по толщине слоя УМ в различные моменты времени, распределение концентрации фермента различными слоями УМ в зависимости от времени адсорбции (рис.1).

В таблице 1 приведены параметры, используемые при расчете процесса адсорбции лакказы на УНТ, а также параметры, найденные в результате расчёта модели (вероятность адсорбции, доля каналов, доступных для протекания, коэффициент диффузии лакказы в УМ).

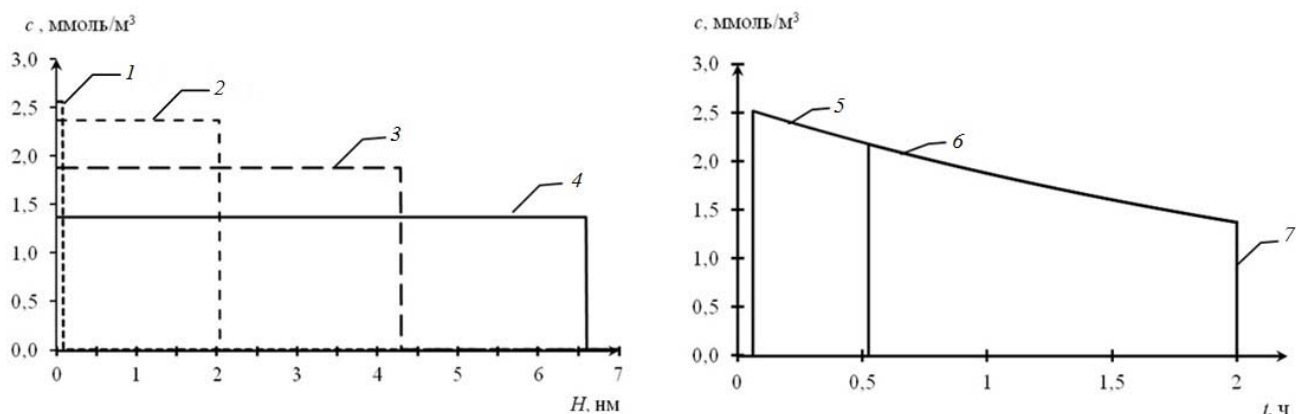


Рис.1. Распределение концентрации адсорбированной лакказы (c) по толщине (H) углеродного материала (слева) и в зависимости от времени адсорбции (t) (справа): 1 – через 1 мин после начала адсорбции, 2 – через 15 мин, 3 – через 1 ч, 4 – через 2 ч; 5 – толщина слоя 1 мкм, 6 – толщина слоя 3 мкм, 7 – толщина слоя 6,5 мкм

Таблица 1. Значения исходных и найденных параметров модели адсорбции лакказы на УНТ

Наименование параметра	Обозначение, размерность	Значение
Температура	T , К	298
Объем раствора	V , м ³	$5 \cdot 10^{-7}$
Начальная концентрация фермента в растворе	c_s^0 , кг/м ³	0,154
Масса УМ на электроде	m_{UM} , кг	$62 \cdot 10^{-6}$
Поверхность УМ по БЭТ [3]	$S_{БЭТ}$, м ² /кг	$210 \cdot 10^3$
Площадь поверхности, доступной для адсорбции молекул лакказы [3]	$S_{внеш.}$, м ² /кг	$198 \cdot 10^3$
Средний диаметр пор [3]	d_p , м	$11 \cdot 10^{-7}$
Коэффициент диффузии лакказы [6]	D , м ² /с	$1,49 \cdot 10^{-10}$
Вероятность адсорбции	p	$1,38 \cdot 10^{-10}$
Доля каналов, доступных для протекания	γ	0,94
Коэффициент диффузии лакказы в активном слое	D_γ , м ² /с ^{γ}	$6,59 \cdot 10^{-11}$

Параметры модели, указанные в таблице 1, были использованы при расчетах адсорбции лакказы для разного количества впрессованного УМ. При этом рассчитанные по модели данные соответствуют экспериментальным данным.

Для проверки адекватности разработанной модели необходимо провести расчеты процесса адсорбции на УМ различной степени дисперсности. Так же с целью установления воспроизводимости необходимо провести большее количество повторяющихся экспериментов и определить данные по структурным характеристикам этих материалов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 16-08-01140 А.

Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику ИФХ им. А.Н. Фрумкина РАН, д.х.н. Богдановской В.А. за помощь и консультации.

Список литературы

1. Barton S.C., Gallaway J., Atanassov P. Enzymatic biofuel cell for implantable and microscale devices // Chem. Rev. 2004. V. 104(10). P. 4867-4886.

2. Ivanov I., Vidakovic-Koch T., Sundmacher K. Recent advances in enzymatic fuel cells: experiments and modelling // Energies. 2010. V. 3. P. 803-846.

3. Богдановская В.А., Аркадьева И.Н., Осина М.А. Биоэлектродокаталитическое восстановление кислорода лакказой, иммобилизованной на различных углеродных носителях // Электрохимия. 2017. (в печати).

4. Jung L.S., Campbell C.T. Sticking probabilities in adsorption from liquid solutions: alkylthiols on gold // Physical review letters. 2000. V. 84, № 22. P. 5164-5167.

5. Кольцова Э.М., Василенко В.А. Моделирование во фрактальных средах. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 185 p.

6. Gelo-Pujic M., Kim H.H., Butlin N.G., Palmore G.T. Electrochemical studies of a truncated laccase produced in *Pichia pastoris* // Applied and environmental microbiology. 1999. V. 65(12). P. 5515-5521.

УДК 004.658

Водопьянова Е.А., Семёнов Г.Н., Винокуров Е.Г., Графушин Р.В.

ПРОЕКТ БАЗЫ ДАННЫХ ПО КОМПОЗИЦИОННЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЯМ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ ХРОМА

Водопьянова Елена Александровна, студент 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;

Семёнов Геннадий Николаевич, к.т.н., доцент, доцент кафедры информационных компьютерных технологий, e-mail: sem1237@yandex.ru;

Винокуров Евгений Геннадьевич, д.х.н., профессор, главный специалист международной лаборатории функциональных материалов на основе стекла;

Графушин Роман Владимирович, старший преподаватель кафедры стандартизации и инженерно-компьютерной графики;

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

Композиционные электрохимические покрытия с металлической матрицей хрома благодаря своим уникальным свойствам находят широкое применение в технике. Спроектирована база данных, содержащая сведения о публикации, условиях электроосаждения, параметрах электролита и дисперсной фазы, свойствах покрытия. Разработаны аналитические запросы и форма, представляющие информацию о параметрах электроосаждения и свойствах покрытия, а также отчет, определяющий неисследованные области параметров создания хромовых покрытий.

Ключевые слова: база данных, информационно-логическая модель, композиционные электрохимические покрытия, металлическая матрица хрома, дисперсная фаза, электролит.

DATABASE DESIGN ON COMPOSITE ELECTROCHEMICAL COATINGS WITH A METHALLIC CHROME MATRIX

Vodopyanova E.A, Semenov G.N., Vinokurov E.G, Graphushin R.V.

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

Composite electrochemical coatings with a metal chromium matrix due to their unique properties are widely used in engineering. A database containing information on publication, electrodeposition conditions, electrolyte and dispersed phase parameters, coating properties was designed. Analytical queries and a form have been developed that provide information on the parameters of electrodeposition and the properties of the coating, as well as a report that determines unexplored areas of parameters for the creation of chrome coatings.

Keywords: database, information-logic model, composite electrochemical coatings, chromium metal matrix, dispersed phase, electrolyte.

Введение

Электролитические хромовые покрытия широко используются для увеличения твердости и износостойкости металлических поверхностей, а также для восстановления изношенных деталей. В последних двух случаях, как правило, должны применяться толстые слои хрома. Однако это обусловлено трудностями: экономическими (так как толстые слои хрома дорогостоящие) и технологическими (из-за низкого выхода хромного тока). Одним из способов уменьшения толщины хромированных покрытий при усилении их физико-механических свойств является производство композиционных электрохимических покрытий (КЭП). Несмотря на большое количество публикаций по КЭП на основе хрома, остаются неисследованные области параметров дисперсной фазы, электролита, условий электроосаждения и других.

Цель данной работы – систематизировать и представить данные о свойствах КЭП в зависимости от параметров электролита и дисперсной фазы, а также от параметров процесса получения покрытия.

Реализация этой цели возможна с использованием технологий баз данных и хранилищ данных, кроме того, информационные технологии позволяют строить сложные аналитические запросы, удовлетворяющие исследователей в области электрохимических покрытий. Это позволяет анализировать области параметров проведения процесса получения гальванических покрытий, параметров дисперсной фазы и электролита, где ранее не проводились исследования с целью создания покрытий с улучшенными свойствами.

Информационно-логическая модель

Проектирование базы данных состоит из следующих этапов:

- разработка требований к базе данных;
- анализ статей по композиционным электрохимическим покрытиям на основе металлических матриц для определения факторов, влияющих на свойства покрытий;
- разработка инфологической модели с целью выявления сущностей и их атрибутов, а также

установления связей для обеспечения целостности базы данных;

– рабочее проектирование таблиц, форм, отчетов.

Но основе технологии проектирования хранилищ данных разработана информационно-логическая модель базы данных (рис.1), которая содержит таблицы измерений, включающие фактологические данные:

– о максимальной и минимальной концентрациях дисперсной фазы, её материале и диаметре частиц;

– о максимальной и минимальной концентрациях компонентов в растворе;

– об условиях протекания процесса получения покрытия;

– о характерных свойствах покрытия, которые были улучшены в результате добавления дисперсной фазы в покрытие;

– о публикации, из которой были получены все вышеперечисленные данные.

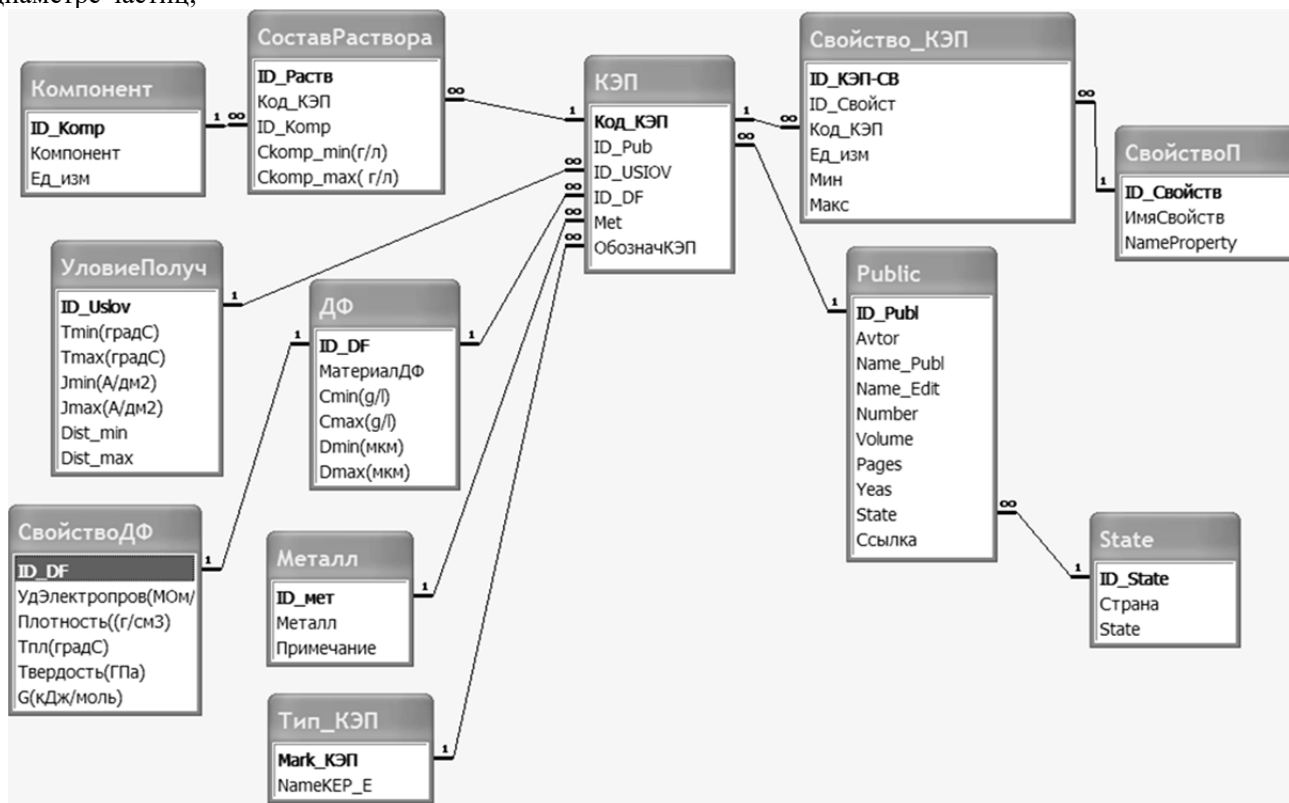


Рис.1. Информационно-логическая модель базы данных

База данных, построенная на такой информационно-логической модели, позволяет формулировать сложные аналитические запросы для исследования влияния различных факторов на свойства хроматных КЭП.

Рабочий проект базы данных

Данная база данных реализована в СУБД *Microsoft Access 2003*, является локальной, но в дальнейшем планируется использование клиент-серверной базы данных. Данная база относится к запросно-ответным системам, так как в результате *SQL*-запросов выдается нужная пользователю информация.

В качестве электролита используется раствор H_2SO_4 и CrO_3 , а в качестве частиц дисперсной фазы используются частицы графита или алмаза, но можно использовать и TiO_2 , и Al_2O_3 .

Для простого и удобного заполнения базы данных разработаны подчинённые формы, позволяющие одновременно заполнить несколько связанных между собой таблиц. В данной работе для заполнения базы данных по композиционным

электрохимическим хромовым покрытиям была разработана форма (рис.2), содержащая информацию о материале покрытия и включающая в себя три подчинённые формы. Одна из подчинённых форм содержит информацию об условиях получения покрытия: минимальной и максимальной температуре, минимальной и максимальной силе тока, минимальном и максимальном способах перемешивания (в условных единицах) в растворе электролита с дисперсной фазой. Другая подчинённая форма показывает свойства КЭП, их единицы измерения, минимальное и максимальное значения свойств.

Еще одна подчинённая форма содержит сведения о свойствах дисперсной фазы: удельной электропроводности, плотности, теплопроводности, твердости, энергии Гиббса. Значения перечисленных параметров важны для исследования свойств КЭП на основе хрома при определённых условиях электроосаждения, состава электролита и дисперсной фазы, а также выявления новых свойств, неизвестных ранее.

Код_КЭП

Автор МинКонцКомп. CrO₃(г/л) МинКонцКомп. H₂SO₄(г/л)

Публикация МаксКонцКомп. CrO₃(г/л) МаксКонцКомп. H₂SO₄(г/л)

Металл

Обозначение КЭП

Уловие электроосаждения

ID_Uslov	Tmin(градC)	Tmax(градC)	Jmin(A/дм2)	Jmax(A/дм2)	Dist_min	Dist_max
3	20	22	0,5	1,5	100	100
* (Счетчик)	0	0	0	0	0	0

Запись: из 1

Свойство КЭП

ID_КЭП-СВ	Код_КЭП:	ID_Свойст	Ед_изм	Мин	Макс
2	3	износостойкость	мм	2	8,9
3	3	коэффициент трения		0,09	0,24
4	3	микротвердость	кг/мм2	710	2100
5	3	температура в зоне трения	градC	155	180
*	3			0	0

Запись: из 4

Параметры ДФ

МатериалДФ:

Сmin(г/л)

Сmax(г/л)

Dmin(мкм)

Dmax(мкм)

Рис.2. Пример подчиненной формы

На основе системы разработанных многотабличных запросов был создан отчет по данным [1-5] в виде лепестковой диаграммы, где представлены следующие категории: концентрации компонентов H₂SO₄ и CrO₃ в растворе электролита, концентрация (C_{д.ф.}) и диаметр частиц (d_{д.ф.}) дисперсной фазы, плотность тока (J), температура (t) и способ перемешивания в условных единицах (Dist) (рис.3).

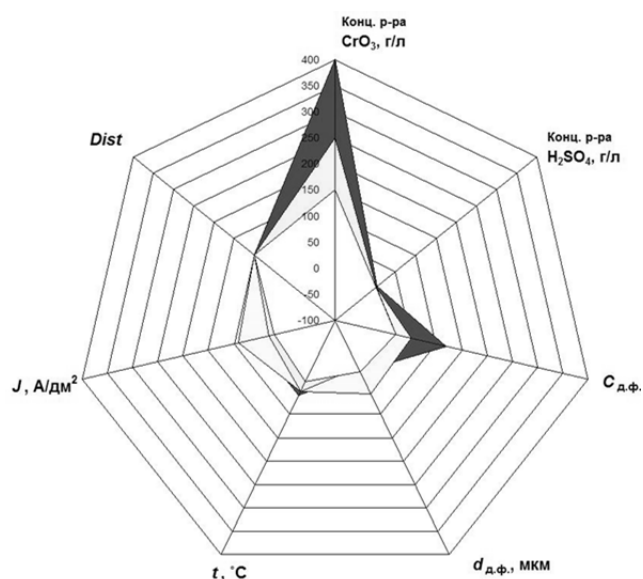


Рис.3. Отчет в виде лепестковой диаграммы

Выводы

Разработанная база данных по материалам публикаций позволяет наглядно представить условия получения композиционного хромового покрытия, свойства покрытия, свойства дисперсной фазы, состав раствора, что актуально и представляет интерес для исследователей в области композиционных покрытий на основе хрома, а также выявить неисследованные области параметров дисперсной фазы и электролита при конкретных условиях получения КЭП.

Список литературы

1. Водопьянова С.В. Формирование покрытий с матрицей из хрома в электролитах-суспензиях: дис... канд. хим. наук. Казань, 2001. 128 с.
2. Баранов А.Н., Юдин А.Н., Янушкин А.С., Рычков Д.А. Способ получения композиционного хромоугольного покрытия // Патент России № 2459018. 2012. Бюл. № 23.
3. Буркат Г.К., Долматов В.Ю., Руденко Д.В. Способ получения электрохимического хром-алмазного покрытия // Патент России № 2585608. 2016. Бюл. № 15.
4. Буркат Г.К., Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, № 4. С. 1-8.
5. Narayan R., Narayana B.H. Electrodeposited Chromium-Graphite composite coatings // Electrochemical science and technology. 1981. V. 128, № 8. P. 1704-1708.

УДК 546.519.633

Мамонова Н.В., Попова Н.А., Скудин В.В., Кольцова Э.М.

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Мамонова Наталья Владимировна, студентка 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления, e-mail: mamonovanatasha@gmail.com;

Попова Нелля Александровна, старший преподаватель кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Скудин Валерий Всеволодович, к.т.н., доцент кафедры химической технологии углеродных материалов;

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

Создание композитов на основе корундо-циркониевой керамики является одной из интенсивно развиваемых областей современного материаловедения ввиду уникального сочетания свойств, которыми могут обладать такие материалы, при этом использование нанотрубок в качестве модифицирующей добавки позволяет существенно улучшать механические, тепло- и электропроводящие свойства керамик, а также снижать температуру спекания. На основе метода искрового плазменного спекания получен керамоматричный композит $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$, модифицированный углеродными нанотрубками. Разработана математическая модель процесса искрового плазменного спекания, описывающая изменение пористости порошковой прессовки.

Ключевые слова: композиционный материал, керамика, оксид алюминия, оксид циркония, оксид иттрия, углеродные нанотрубки, искровое плазменное спекание, математическое моделирование.

DEVELOPMENT OF THE MATHEMATICAL MODEL OF THE PROCESS OF SPARK PLASMA SINTERING OF THE CERAMIC MATRIX COMPOSITE $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ MODIFIED BY CARBON NANOTUBES

Mamonova N.V., Popova N.A., Skudin V.V., Koltsova E.M.

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

Creation of composites based on corundum-zirconium ceramics is one of the intensively developed areas of modern materials science, in view of the unique combination of properties that such materials can possess, while the use of nanotubes as a modifying additive makes it possible to significantly improve the mechanical, heat and electrically conductive properties of ceramics, and also reduce the sintering temperature. Based on the method of spark plasma sintering, a ceramic matrix $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ composite modified with carbon nanotubes was obtained. The mathematical model of the process of spark plasma sintering is developed. This model can describe the change in the porosity of the powder compact.

Keywords: composite material, ceramic, aluminum oxide, zirconium oxide, yttrium oxide, carbon nanotubes, spark plasma sintering, mathematical modeling.

Введение

Искровое плазменное спекание – это технология спекания, использующая одноосную силу и пульсирующий направленный электрический ток при низком атмосферном давлении для получения большой скорости консолидации порошка. Это позволяет применять высокие скорости нагрева и охлаждения, позволяющие увеличить уплотнение за счет способствования диффузионным механизмам роста зерна и сохраняющие внутренние свойства наночастиц порошка в конечном плотном изделии.

Целью данной работы является математическое моделирование процесса искрового плазменного спекания керамоматричного композиционного материала, армированного углеродными нанотрубками, для последующей оптимизации параметров спекания и получения композитов с нулевой пористостью и высокими прочностными характеристиками.

Экспериментальная часть

Задача эксперимента состояла в синтезе композиционного материала на основе $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ и углеродных нанотрубок (УНТ). Содержание углеродных нанотрубок составляло 0,5 и 1% об., были использованы жесткие и мягкие УНТ. В результате получен композит с равнокристаллитной структурой и равномерным распределением нанотрубок в матрице.

Процесс получения состоял из следующих стадий:

– с помощью метода обратного гетерофазного осаждения и термообработки приготовление композита $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$, который имеет тройную эвтектику в соотношении 52,3% – 39,44% – 8,25%;

– диспергирование УНТ проводилось ультразвуковым воздействием в водном растворе поливинилового спирта (1%);

- гомогенизация суспензии $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ -УНТ с использованием планетарной мельницы;
- сушка композитного порошка;
- искровое плазменное спекание при остаточном давлении 20 кН и различных температурных режимах и с различной выдержкой (таблица 1).

Таблица 1. Режимы спекания образцов

Вид и содержание УНТ, %	Температура спекания, °С	Время выдержки, мин	Время нагрева, мин
0,5% жесткие	1650	5	3
1% жесткие	1600	10	3
1% мягкие	1600	7	3

Исходные УНТ получены газофазным синтезом с использованием железо-кобальтового катализатора при температуре синтеза 775°С. В работе использовались следующие виды трубок:

- УНТ-Ж – углеродные нанотрубки, модифицированные путем обработки в смеси серной и азотной (1:1) кислот (термообработка при 110°С в течение 6 часов) – «жесткое» окисление;
- УНТ-М – углеродные нанотрубки, модифицированные путем обработки в смеси серной и азотной (8:5) кислот (термообработка при 60°С в течение 2 часов) – «мягкое» окисление.

Согласно литературным данным [1] при обработке в мягких условиях происходит незначительная функциолизация поверхности УНТ гидроксильными группами. Окисление в жестких условиях приводит к значительной степени функциолизации поверхности, присутствуют не только гидроксильные, а также карбоксильные и кетонные группы. Внедрение функциональных групп происходит не только на внешней поверхности УНТ, но и на внутренней, то есть, на стенках пор.

После спекания образцов были измерены следующие свойства: средняя плотность, водопоглощение и открытая пористость (таблица 2).

Таблица 2. Свойства полученных образцов

Вид и содержание УНТ, %	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Плотность, г/см ³
0,5% жесткие	0	0	4,6
1% жесткие	0	0	4,78
1% мягкие	0	0	4,69

Полученные свойства позволяют сказать о том, что был получен беспористый композит, который не поглощает воду.

Математическое моделирование процесса искрового плазменного спекания

Установление факта зависимости физико-механических свойств композитов от пористости материала позволяет использовать эту

характеристику в качестве основы построения математической модели. При составлении математического описания изменения пористости порошкового тела при искровом плазменном спекании физико-химическая сущность протекающих процессов учитывалась за счет включения в модель следующих параметров: темп нагрева, максимальная температура нагрева, время выдержки при максимальной температуре, содержание УНТ в композите, текущее состояние порошковой прессовки (текущая температура, текущий размер пор).

Для описания процесса уменьшения пористости в процессе спекания введем функцию распределения пор по размерам $f(t, l)$, где t – время [с], l – диаметр поры [см].

Эта функция отражает состояние порошковой прессовки в момент времени t . Основное уравнение, описывающее процесс уменьшения размера пор [2], имеет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial f \eta(t, l)}{\partial l} = 0, \quad (1)$$

$$t \in [0; T],$$

$$l \in [0; L],$$

где η – скорость зарастания поры, см/с.

Для первой стадии спекания (стадии нагрева) движущую силу процесса уменьшения пор составляет текущий диаметр поры (l), скорость нагрева ($\Delta T/\Delta t$), текущая температура (T), объемная доля УНТ (V_{CNT}). Для второй стадии – разность температуры спекания T_{max} и температуры изменения скорости усадки $T_{\Delta l}$. Введены следующие соотношения:

$$\eta_1 = k_1 \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)^{m_1}, \quad (2)$$

$$\eta_2 = k_2 (T_{max} - T_{\Delta l})^{m_2}, \quad (3)$$

$$\begin{cases} k_1 = a_1 + b_1 \sqrt{l^3} + c_1 T \\ a_1 = a_{10} + b_{10} V_{CNT} + c_{10} V_{CNT}^2 \end{cases}, \quad (4)$$

$$\begin{cases} k_2 = a_2 + b_2 \sqrt{l^3} \\ a_2 = a_{20} + b_{20} V_{CNT} + c_{20} V_{CNT}^2 \end{cases}, \quad (5)$$

где η_1 и η_2 – скорости уменьшения размера поры на 1-й и 2-й стадиях спекания, см/с;

k_1 и k_2 – феноменологические коэффициенты, учитывающие зависимость скорости уменьшения поры от количества УНТ V_{CNT} (параметры a_1 и a_2), текущего размера поры l и текущей температуры в камере печи T ;

m_1 и m_2 – константы, характеризующие степень отклонения системы от равновесия для 1-й и 2-й стадий спекания, соответственно.

Для решения уравнения (1) использовалась абсолютно устойчивая схема разностной аппроксимации – «Z-схема» (схема имеет второй порядок аппроксимации по времени t и координате) [3].

Разностная схема имеет вид:

$$\frac{f_j^{n+1} - f_j^n}{\Delta t} - \frac{1}{2} \left(\frac{f_{j+1}^{n+1} \eta_{j+1}^{n+1} - f_j^{n+1} \eta_j^{n+1}}{\Delta l} + \frac{f_j^n \eta_j^n - f_{j-1}^n \eta_{j-1}^n}{\Delta l} \right) = 0, \quad (6)$$

где Δt – шаг по времени;

Δl – шаг по координате (размеру поры);

n – номер расчётной точки на оси времени;

j – номер расчётной точки на оси координаты.

Разностная схема (6) является неявной и в силу ее абсолютной устойчивости на ее решении не сказывается величина отношения $\Delta t/\Delta l$.

Считаем, что поры в исходной прессовке порошка композита равномерно распределены по всему объему, а их распределение по размерам подчиняется закону нормального распределения. Зададим начальное условие для уравнения (6) согласно данному допущению:

$$f(t=0, l) = f^0(l) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(l-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (7)$$

где σ – среднеквадратичное отклонение распределения;

μ – средний диаметр пор, см.

Правое граничное условие соответствует отсутствию пор максимального диаметра L_{\max} :

$$f(t, l = L_{\max}) = 0. \quad (8)$$

Расчетное значение пористости вычислялось согласно формулам:

$$V_{\text{пор}} = \int_0^{L_{\max}} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{l}{2}\right)^3 f(l) dl, \quad (9)$$

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пор}} + V_{\text{ТВ}}} 100\%, \quad (10)$$

где $V_{\text{пор}}$ – суммарный объём пор в образце, см³;

$V_{\text{ТВ}}$ – объём твёрдого материала образца без учёта пор, см³;

ε – пористость образца, %.

Заключение

Полученная математическая модель может быть в дальнейшем использована для проведения численных экспериментов по искровому плазменному спеканию для определения изменения функции распределения пор по размерам, изменения среднего диаметра поры и общей пористости порошковой прессовки в каждый момент времени.

Список литературы

1. Полякова Ю.А., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н. Функционализация углеродных нанотрубок для создания дисперсной системы ZrO₂-УНТ // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30, № 1. С. 87-89.
2. Fedosova N.A., Koltsova E.M., Zharikov E.V., Mitrichev I.I., Shaneva A.S. Spark plasma sintering simulation of alumina composite modified with carbon nanotubes // Chemical Engineering Transactions. 2016. V. 52. P. 979-984.
3. Федосова Н.А. Разработка и математическое моделирование процесса получения керамоматричного композита, армированного углеродными нанотрубками: дис. ... канд. тех. наук. М., 2016. 270 с.

УДК 004.428.4; 544.08

Зайцев Е.В.

ОБРАБОТКА ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ И СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА, СОЗДАННОГО В СРЕДЕ WOLFRAM MATHEMATICA

Зайцев Евгений Владимирович, аспирант факультета информационных технологий и управления; e-mail: gliese3@gmail.com;

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

Формы инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния часто имеют вид, затрудненный для непосредственной визуальной и количественной интерпретации: характеристические пики, находящиеся рядом, могут сливаться, образуя один или несколько уширенных асимметричных пиков, которые необходимо разделить; спектры могут содержать высокочастотные шумы, которые необходимо удалить; для правильной количественной интерпретации спектров (интегральная площадь пиков, полуширина на половине амплитуды и др.) необходимо вычитать из них базовую линию. Всё это удобным образом позволяет делать программа, работа которой описывается в данной работе.

Ключевые слова: ИК спектроскопия, КР спектроскопия, обработка спектров, Wolfram Mathematica.

SIGNAL PROCESSING OF INFRARED AND RAMAN SPECTRA USING WOLFRAM MATHEMATICA SOFTWARE

Zaytsev E.V.

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

Raw real forms of IR or Raman spectra are often difficult for immediate visual and quantitative interpretation: the characteristic adjacent peaks could merge, forming one or several broadened asymmetric peaks, which should be separated; spectra may contain high-frequency noise that should be removed; for a correct quantitative interpretation of the spectra (the integral area of the peaks, half-width at half-amplitude, etc.), it is necessary to subtract the baseline from them. All these possibilities are included in software described in this work.

Keywords: IR spectroscopy, Raman spectroscopy, signal processing of spectra, Wolfram Mathematica.

Введение

Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением в спектроскопических измерениях (в частности, в ИК и КР спектроскопии) часто носит сложный комплексный характер, который осложняет разделение пиков, отвечающих за тот или иной характеристичный энергетический переход. Это вызвано как фундаментальными свойствами материи (особенности энергетических переходов в молекулах, тепловое движение молекул и др.), так и конструктивными особенностями приборов и условий снятия спектров (шумы, выбросы и т.д.). Благодаря этому для правильной качественной и количественной интерпретации спектров необходима их постобработка. Для постобработки спектров была написана программа в среде *Wolfram Mathematica*.

Описание работы программы

Основные возможности программы включают в себя: импорт спектров (поддерживаются форматы XLS, XLSX, CSV, TSV, DAT и др.), выбор интересующего диапазона спектров (фильтрация по диапазону), частотная фильтрация спектров, построение и вычет базовой линии, аппроксимация спектров с помощью гауссиан или лоренциан и получение их спектров. Все эти возможности дополняются построением множества цветных информативных графиков. Далее кратко будет рассмотрена работа программы по перечисленным выше пунктам.

Импорт спектров. Программа написана в среде *Wolfram Mathematica* (язык *Wolfram Language*), однако таким образом, чтобы ей можно было пользоваться, не владея навыками программирования в данной среде. Необходимо уметь только менять значения тех или иных параметров (как в любом языке программирования) и понять главный принцип вычислений в программе: вычисления ведутся с помощью интерпретатора (ядро) в отдельных блоках программы – ячейках. Чтобы вычислить выражения в ячейке необходимо перевести в неё курсор или выделить её и нажать комбинацию клавиш *Shift-Enter*. Соответственно, чтобы импортировать спектр достаточно вставить путь в функцию импорта и вычислить ячейку (рис.1).

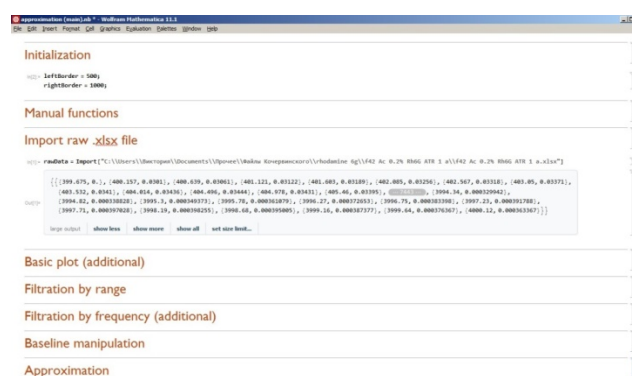


Рис.1. Общий вид программы

Фильтрация спектров. Если импортируемые спектры содержат ярко выраженный высокочастотный шум, то его можно попытаться удалить с помощью функции фильтрации спектров. В функцию заложены стандартные алгоритмы фильтрации: скользящее среднее и фильтры низких частот с различными окнами. Изменение формы спектров при изменении параметров методов можно интерактивно наблюдать в реальном времени.

Построение базовой линии. Для правильной количественной интерпретации спектров необходимо из них вычесть “фон” – базовую линию. Для её построения в программе используется алгоритм SNIP (*Statistics-sensitive Nonlinear Iterative Peak clipping*) [1]. На рисунке 2 представлен пример его работы.

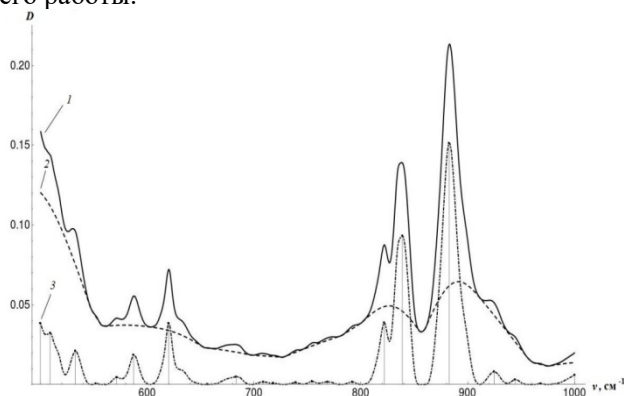


Рис.2. Примеры графиков исходного ИК спектра (1), базовой линии (2) и спектра за вычетом базовой линии (3); D – оптическая плотность, ν – волновое число

Аппроксимация спектров. В настоящий момент для аппроксимации спектров можно на выбор использовать базисный набор гауссиан в форме

$$a \exp\left(-\frac{(x-b)^2}{c}\right)$$

или лоренциан в форме

$$\frac{a}{(x-b)^2 + c},$$

где a , b , c – параметры оптимизации.

Начальная размерность базиса, а также начальные значения параметров пиков для аппроксимации определяются автоматически по числу найденных пиков. В дальнейшем при необходимости его можно вручную расширить. После того как окончательно сформирован базисный набор функций для аппроксимации, решается задача оптимизации методом Левенберга-Марквардта или аналогичным (присутствует возможность выбора). Если результаты аппроксимации получаются удовлетворительными, то можно сохранить полученный набор гауссиан или лоренциан в удобном для чтения формате (DOC, DOCX, PDF, JPEG), а также получить графики их спектров по амплитуде. Далее по известным формулам легко определяются параметры пиков (интегральная площадь и полуширина на половине амплитуды),

которые коррелируют с химическими параметрами системы (свойства растворителя, концентрация и др.). Результаты примера аппроксимации приведены на рисунке 3.

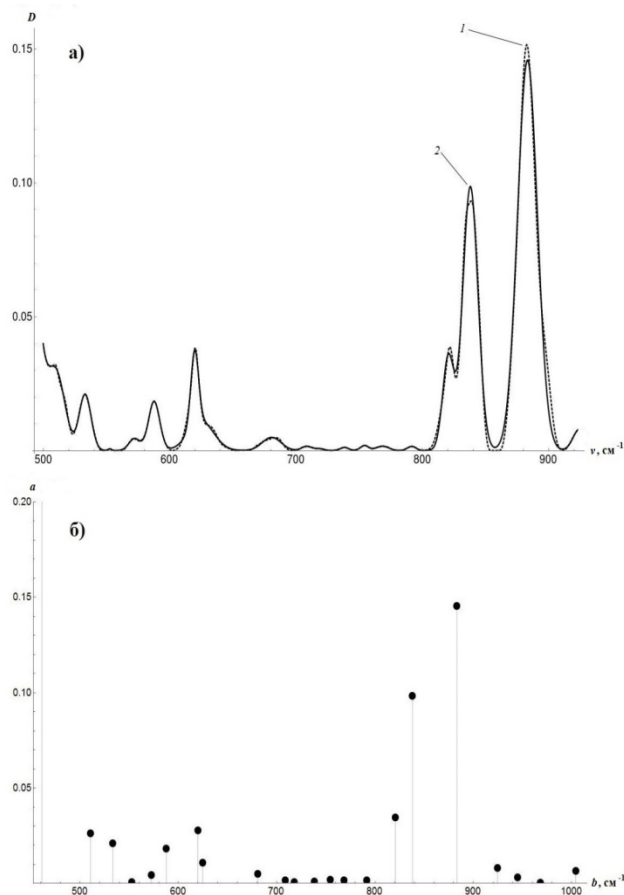


Рис.3. Аппроксимация спектров: а – исходный ИК спектр (1) и результаты его аппроксимации суммой гауссиан (2); б – амплитудный спектр полученной суммы гауссиан; a – амплитуда гауссианы; b – параметр сдвига

Выводы

Программа использовалась для обработки ИК и КР спектров, однако нет существенных препятствий для её использования для обработки любых других спектров, пики которых нужно разделить. Основная проблема заключена в этом случае в построении базовой линии, которая правильно бы отражала реальный “фон” – физико-химические особенности получения спектров. Недостатком программы является невозможность её использования без платной среды *Wolfram Mathematica* (или *Wolfram Cloud*).

Автор благодарит Градову М.А. (ИХФ им. Н.Н. Семенова) за предоставленную консультацию, касающуюся особенностей получения и интерпретации ИК спектров.

Список литературы

1. Morháč M., Matoušek V. Peak clipping algorithms for background estimation in spectroscopic data // *Appl. Spectrosc.* 2008. V. 62. № 1. P. 91-106.

УДК 621:382

Пылаев А.Д., Гуськова Л.С., Макаров В.В.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРЯМОЗОННЫХ СВЕТОДИОДОВ

Пылаев Артём Дмитриевич, студент 2 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления, e-mail: tracer-95@mail.ru;

Гуськова Лариса Сергеевна, студентка 2 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;

Макаров Владимир Валентинович, д.т.н., профессор, профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов;

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

Светодиоды находят широкое применение в различных областях науки и техники. При их использовании в осветительных или сигнальных приборах часто встаёт задача определения того, какой цвет увидит наблюдатель. Данная работа показывает, как этого можно достичь, и для примера взяты некоторые распространённые составы светодиодов. Результаты представлены в виде координат цвета в различных колориметрических системах.

Ключевые слова: прямозонные светодиоды, колориметрические характеристики, координаты цвета.

SPECTRAL-LUMINESCENT AND COLORIMETRIC PROPERTIES OF DIRECT-ZONE LIGHT-EMITTING DIODES

Pylaev A.D., Guskova L.S., Makarov V.V.

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

Light-emitting diodes are widely used in science and technology. There is often a problem of determination what color will see the spectator during use it in lighting and signaling devices. This work shows how it can be done, for example, some widely used light-emitting diodes were taken. The results are given as coordinates of color in different colorimetric systems.

Keywords: light-emitting diodes, colorimetric characteristics, color coordinates.

Постановка задачи исследований

Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики и цвет прямозонных полупроводников с шириной запрещенной зоны, соответствующей видимому диапазону электромагнитного спектра, обусловленной возможностью их применения для электролюминесцентных источников света. Определены координаты цвета и цветности объектов исследования в различных, в том числе, равноконтрастных колориметрических системах CIE.

Прямозонные полупроводники с шириной запрещенной зоны в диапазоне 1.8-3.1 эВ, имеющие оптические свойства (яркость, цветовая температура, световая отдача и т.д.), удовлетворяющие предъявленным требованиям, могут рассматриваться в качестве кандидатов в производстве электролюминесцентных источников света [1,2].

В работе определены координаты цвета и цветности упомянутых прямозонных полупроводников в различных колориметрических системах, в наибольшей степени приспособленных для оценки колориметрических характеристик люминофоров.

В качестве исходной информации использованы опубликованные в литературе спектральные характеристики упомянутых полупроводников [1-3].

При выборе подходящих колориметрических систем и расчете координат цвета и цветности авторы руководствовались рекомендациями, опубликованными в соответствующей литературе [4]. При этом предпочтение отдавалось равноконтрастным (квазиметрическим) системам, рекомендованным CIE для оценивания люминесцирующих материалов [4-6].

Отметим, что в литературе по люминесценции кристаллофосфоров, производству и применению электролюминесцентных источников света и смежным проблемам цветовые характеристики исследуемых материалов оцениваются преимущественно по доминирующей длине волны спектров их излучения, чем в частности обусловлена необходимость определения их цвета более адекватными методами.

Поэтому наряду с традиционно применяемой спецификацией цвета в виде триады «цветовой тон, чистота цвета, яркость» рассчитаны также координаты цвета и цветности в колориметрических системах XYZ (CIE), UVW (CIE), Lab (CIE).

Описание колориметрических систем

Ниже приведены формулы для расчета координат цвета и цветности [4-6] в различных колориметрических системах, использованных в работе.

1. Система XYZ CIE 1931.

Координаты цвета X, Y, Z :

$$X = \int_{400}^{700} I_{\lambda} \bar{x}_{\lambda} d\lambda, \quad (1)$$

$$Y = \int_{400}^{700} I_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} d\lambda, \quad (2)$$

$$Z = \int_{400}^{700} I_{\lambda} \bar{z}_{\lambda} d\lambda. \quad (3)$$

где I_{λ} – распределение относительной интенсивности (энергии) излучения полупроводника (люминофора);

$\bar{x}_{\lambda}, \bar{y}_{\lambda}, \bar{z}_{\lambda}$ – спектральная чувствительность глаза к стандартным цветам XYZ (стандартные величины);

λ – длина волны, нм [7].

Координаты цветности x, y :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad (4)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}. \quad (5)$$

2. Система UVW CIE 1964.

Координаты цветности u, v :

$$u = \frac{4X}{X + 15Y + 3Z}, \quad (6)$$

$$v = \frac{6Y}{X + 15Y + 3Z}. \quad (7)$$

Координаты цвета U, V, W :

$$W = 25\sqrt[3]{Y} - 17, \quad (8)$$

$$U = 13W(u - u_0), \quad (9)$$

$$V = 13W(v - v_0), \quad (10)$$

где u_0 и v_0 – координаты стандартного источника света.

3. Система Lab CIE 1978.

Координаты цвета:

$$L = 116(\sqrt[3]{Y/Y_0}), \text{ при } Y/Y_0 > 0.008856, \quad (11)$$

$$L = 903.3(\sqrt[3]{Y/Y_0}), \text{ при } Y/Y_0 \leq 0.008856, \quad (12)$$

$$a = 500[f(X/X_0) - f(Y/Y_0)], \quad (13)$$

$$b = 200[f(Y/Y_0) - f(Z/Z_0)], \quad (14)$$

где вид функции f зависит от диапазона $X/X_0, Y/Y_0, Z/Z_0$;

X_0, Y_0, Z_0 – координаты цвета источника излучения.

Результаты расчётов

В таблице 1 приведены рассчитанные значения координат цвета и цветности некоторых полупроводников.

Графически данные цвета представлены на диаграмме цветности (рис.1).

Таблица 1. Координаты цвета и цветности различных полупроводников

Люминофор	x	y	U	V	W	L	a	b	Наблюдаемый цвет
GaP:N	0.41	0.59	-25	78	80	80	-45	139	Зелёный
GaP:ZnO	0.69	0.31	255	32	61	62	106	124	Красный
GaAs _{1-m} P _m , $m = 0.4$	0.72	0.28	287	27	59	60	120	125	Красный
GaAs _{1-m} P _m , $m = 0.59$	0.61	0.39	152	49	68	68	59	130	Оранжево-красный
GaAs _{1-m} P _m :N, $m = 0.4$	0.72	0.28	291	27	59	59	122	125	Красный
GaAs _{1-m} P _m :N, $m = 0.59$	0.69	0.31	246	34	62	62	103	124	Красный

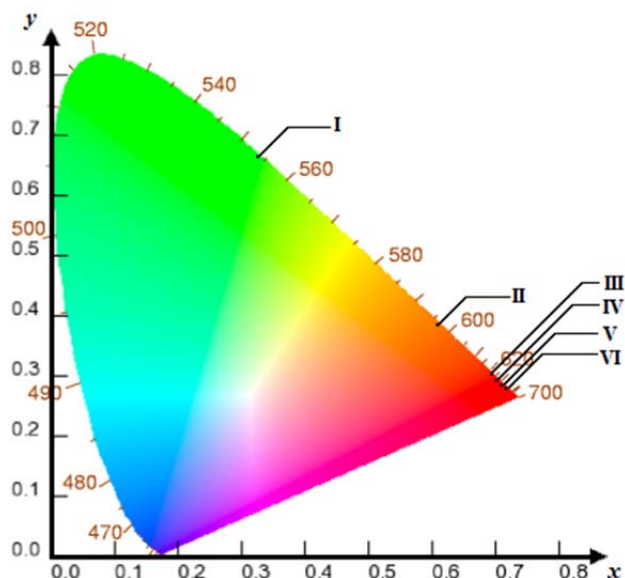


Рис.1. Диаграмма цветности xy с отмеченными на ней координатами цветности различных полупроводников; по периметру диаграммы указана длина волны света в нанометрах. Составы: I. GaP:N; II. GaAs_{1-m}P_m, $m = 0.59$; III. GaAs_{1-m}P_m:N, $m = 0.59$; IV. GaP:ZnO; V. GaAs_{1-m}P_m, $m = 0.4$; VI. GaAs_{1-m}P_m:N, $m = 0.4$

Отметим, что в выражении для координат цвета содержится относительная интенсивность (энергия) излучения люминофора, а не распределение энергии стандартных источников света. В качестве стандартного источника при исследовании спектрально-люминесцентных и колористических характеристик люминофоров рекомендован источник D_{65} с цветовой температурой 6500 К, как имеющий значительную составляющую энергии в

UV-диапазоне спектра электромагнитного излучения.

Выводы по работе

В данной работе были определены спектральные и люминесцентные свойства узкозонных полупроводников. Предполагается их использование как источников света. Были рассчитаны трёхстимульные величины и координаты цветности данных полупроводников.

Работа представляет собой результат анализа спектрально-люминесцентных свойств прямозонных полупроводников и выполнена при углубленном изучении учебной дисциплины «Материаловедение наноматериалов и наносистем» (раздел «свойства метаматериалов»).

Список литературы

1. Берг А., Дин П. Светодиоды. М.: Мир, 1979. 686 с.
2. Верещагин И.К., Ковалев Б.А., Косяченко Л.А., Кокин С.М. Электролюминесцентные источники света. М.: Энергоатомиздат, 1990. 168 с.
3. Верещагин И.К. Электролюминесценция кристаллов. М.: Наука, 1974. 280 с.
4. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике. М.: Мир. 1978. 592 с.
5. MacLaren K. The colour Science of Dyes and Pigments. Bristol and Boston: Adam Hilger htd., 1985. 209 p.
6. Международный светотехнический словарь. М.: Русский язык, 1979. 278 с.
7. Юстова Е.Н. Таблица основных спектральных и колориметрических величин. М.: Стандартиздат, 1967. 35 с.

УДК 66.011+544.77.052.2

Мелконян А.А., Куркина Е.С.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АГРЕГАЦИИ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ СЛУЧАЙНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ**Мелконян Ануш Андраниковна**, студентка 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления, e-mail: glofomasstik468@mail.ru;**Куркина Елена Сергеевна**, д.ф.-м.н., профессор кафедры информационных компьютерных технологий; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Рассматривается газ, состоящий из одинаковых частиц, взаимодействие которых описывается парным потенциалом Леннарда-Джонса. Считается, что частицы могут образовывать кластеры с разной конфигурацией. Устойчивые структуры кластеров отвечают локальным минимумам потенциала Леннарда-Джонса. Предполагается, что кластер, состоящий из $N+1$ частицы, образуется путем случайного присоединения частицы, которая подходит достаточно близко к кластеру. В работе разработаны алгоритмы нахождения координат начального положения частицы, попавшей в зону притяжения кластера, и вычисления конфигурации кластера, получившегося после распределения. В работе также вычисляется, в какой пропорции находятся в смеси кластеры с разными конфигурациями и какая структура наиболее вероятная.

Ключевые слова: моделирование, потенциал Леннарда-Джонса, агрегация, метод Монте-Карло, кластеры.

MODELING AGGREGATION PROCESSES OF LENNARD-JONES PARTICLES VIA STOCHASTIC NETWORK

Melkonyan A.A., Kurkina E.S.

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

In the paper it is considered a gas that consists of identical particles, the interaction between these is described by Lennard-Jones pair potential. It is believed that the particles are able to form clusters with different configurations. Stable cluster structures correspond to the local minima of Lennard-Jones potential. It is considered that a cluster that includes $N+1$ particles is formed by accidentally attaching particle that comes close enough to the cluster. In this paper are developed both algorithms for identification the coordinates of the initial position of a particle placed in the cluster attraction zone, and calculations of the cluster configuration obtained after distribution. This paper also calculates the proportion of clusters with different configurations in the mixture. Moreover, it is observed which structure is the most probable.

Keywords: modeling, Lennard-Jones potential, aggregation, Monte Carlo method, cluster.

Процессы агрегации частиц идут в различных средах и условиях. Получившиеся в результате агрегации кластеры состоят из разного числа частиц и имеют различную структуру. Структура кластера определяет его физико-химические свойства и возможность применения в тех или иных химических технологиях. Кластеры используются в форме пучков для получения новых материалов в области нанотехнологий и для изучения скоплений в космосе [1]. Получение кластеров путем агрегации Гинзбург отнес к одной из семи важнейших проблем.

Рассматривается газ, состоящий из одинаковых частиц, в котором идут процессы агрегации и образуются кластеры с разной структурой и числом частиц. Взаимодействие между частицами и кластерами описывается парным потенциалом Леннарда-Джонса:

$$E(r_1, \dots, r_N) = 4 \sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^i (r_{ij}^{-12} - r_{ij}^{-6}), \quad (1)$$

где $r_{ij} = |r_i - r_j|$ – расстояние между частицами, $r_i = (x_i, y_i, z_i)$ – координаты конкретной частицы.

Задача состоит в том, чтобы рассчитать возможные конфигурации кластеров и найти их долю в смеси.

В нашей модели предполагается, что образование кластеров происходит путем случайного последовательного присоединения частиц по одной. Считается, что, когда частица достаточно близко подходит к кластеру и попадает в его зону притяжения, образуется новый кластер с числом частиц на единицу больше. Конфигурация нового кластера отвечает локальному минимуму потенциала Леннарда-Джонса, ближайшему к направлению присоединения частицы [2]. Таким образом, проблема нахождения структуры кластера, образованного $N+1$ частицей, состоит из двух задач. В первой задаче находятся случайные направления и координаты частиц, попавших в зону притяжения кластера, состоящего из N частиц. Во второй задаче вычисляются ближайшие локальные минимумы потенциала Леннарда-Джонса с характерными значениями энергии и находятся им соответствующие конфигурации частиц. Затем вычисляется доля получившихся кластеров с той или иной энергией.

Пусть имеется кластер заданной конфигурации, состоящий из N частиц, к которому подлетают частицы с разных сторон. В нашей модели считается, что частица попадает в зону притяжения кластера, если потенциальная энергия взаимодействия кластера E_0 с этой частицей равна небольшому отрицательному числу, например, $E_0 = -0.1$. Вокруг кластера строилась эквипотенциальная поверхность, соответствующая E_0 . На этой поверхности случайным образом (с использованием генератора случайных чисел) вычислялись координаты порядка 1500 точек. Координаты частиц кластера и координаты присоединяющейся частицы, находящейся на эквипотенциальной поверхности, являются начальным приближением для конфигурации кластера, состоящего из $N+1$ частицы. На рис.1 изображены точки на эквипотенциальной поверхности для кластера, состоящего из 5 частиц (бипирамида).

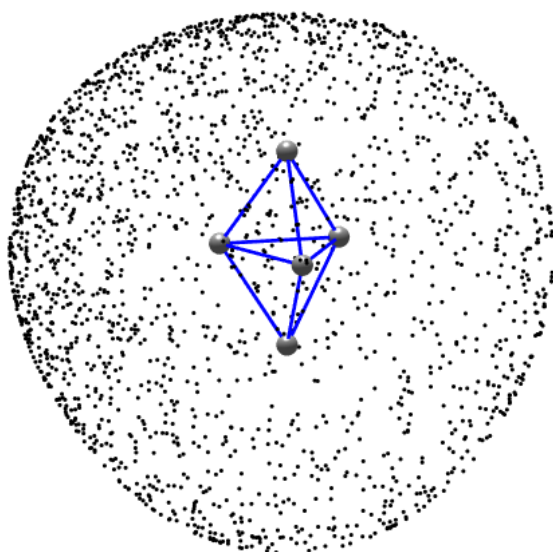


Рис.1. Точки, образующие эквипотенциальную поверхность со значением энергии $E_0 = -0.1$

Вычисление локальных минимумов функции Леннарда-Джонса, описывающей конфигурации кластеров, состоящих из многих частиц, является сложной задачей. Известно, что кластеры из $N = 2, 3, 4$ и 5 частиц имеют единственную конфигурацию, отвечающую единственному минимуму потенциала взаимодействия. Для кластера, состоящего из 6 частиц, возможны две конфигурации, для 7 частиц – 4 конфигурации, для 8 – 16 конфигураций. Далее число минимумов функции $E_{ij}^N(r_1, \dots, r_N)$, а, следовательно, и число конфигураций растет экспоненциально с увеличением N . Так, для $N = 13$ существует 1510 минимумов, а для $N = 14$ – более четырех тысяч. Интерес представляют наиболее глубокие минимумы с широкой областью

притяжения, в которые попадают практически все подлетающие частицы.

Для нахождения глубокого локального минимума используется квазиньютоновский метод Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS метод). В данном методе определяется направление поиска:

$$\bar{p}_k = -B_k^{-1} \cdot \nabla f_k, \quad (2)$$

где B_k – оценка гессиана модельной функции; ∇f_k – градиент функции f в точке x_k .

Рассматривается квадратичная модель целевой функции:

$$m_{k+1}(p) = f_{k+1} + \nabla f_{k+1} p_k + 0.5 p' B_{k+1} p, \quad (3)$$

где $B_k [n \times n]$ – симметричная положительно определенная матрица, обновляемая на каждой итерации.

Далее вдоль рассчитанного направления происходит уменьшение целевой функции до достижения минимума. Данный алгоритм обеспечивает быструю сходимость.

В программном пакете *Matlab* был разработан программный модуль, реализующий данный алгоритм. Программа позволяет находить локальные минимумы кластеров, начальная конфигурация которых может быть задана пользователем. Результаты вычислений представляются в числовом и графическом виде (3D изображения рассматриваемых кластеров). С помощью данного модуля производится серия расчетов с разными начальными конфигурациями. В контексте работы находились локальные минимумы для кластеров, состоящих из 2-8 частиц. Для данных кластеров нарисованы их конфигурации до и после присоединения и посчитано в процентном соотношении количество атомов, попадающих в тот или иной минимум.

Найдены конфигурации кластеров, состоящих из 6, 7 и 8 частиц. Для кластеров из шести атомов найдены 2 локальных минимума. Соответствующие им устойчивые конфигурации показаны на рис.2: М6(1) с энергией $E = -12.712062$ и М6(2) с энергией $E = -12.30292$.

Для кластеров из семи атомов найдены четыре локальных минимума и соответствующие им значения энергий: М7(1) – пентагональная бипирамида, $E = -16.505$; М7(2) – октаэдр с дополнительной вершиной (рис.3), $E = -15.935$; М7(3) – трехвершинный тетраэдр, $E = -15.593$; М7(4) – двухвершинная тригональная бипирамида, $E = -15.533$.

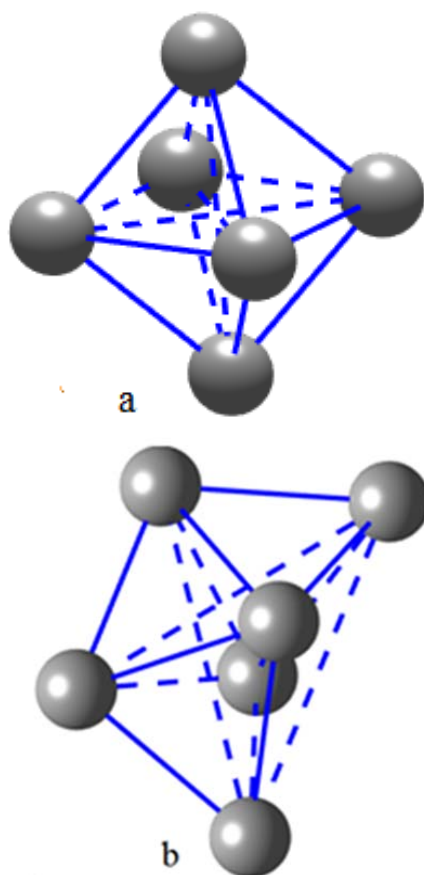


Рис.2. Устойчивые конфигурации для кластера из 6 частиц: а – М6(1) с локальным минимумом $E = -12.712062$, б – М6(2) с локальным минимумом $E = -12.30292$

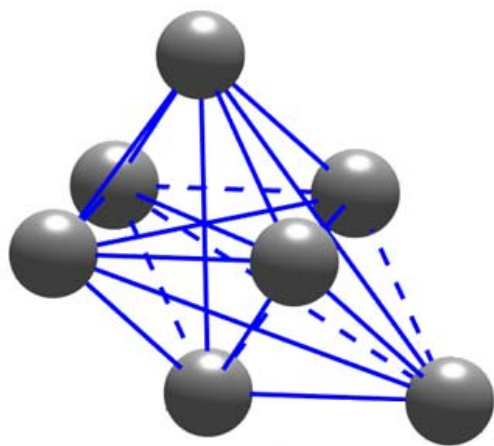


Рис.3. Наиболее вероятная конфигурация для кластера из 7 частиц М7(2) с локальным минимумом $E = -15.935$, образованная путем присоединения частицы к шестиатомной конфигурации М6(1)

Для кластеров из 8 атомов найдено восемь устойчивых конфигураций. На рис.4 представлена структура кластера из 8 частиц, образованная путем присоединения частицы к семиатомному кластеру М7(2). Значение энергии локального минимума данного кластера $E = -19.189$.

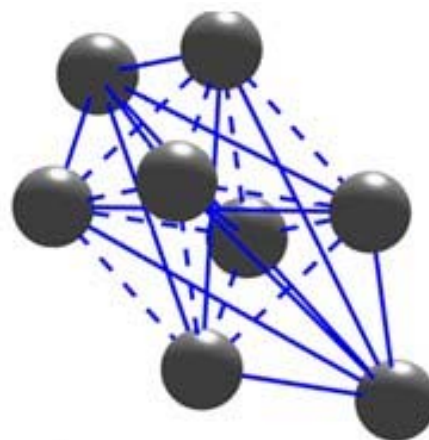


Рис.4. Конфигурация восьмиатомного кластера, образованная путем присоединения частицы к семиатомному кластеру М7(2), с энергией локального минимума $E = -19.189$

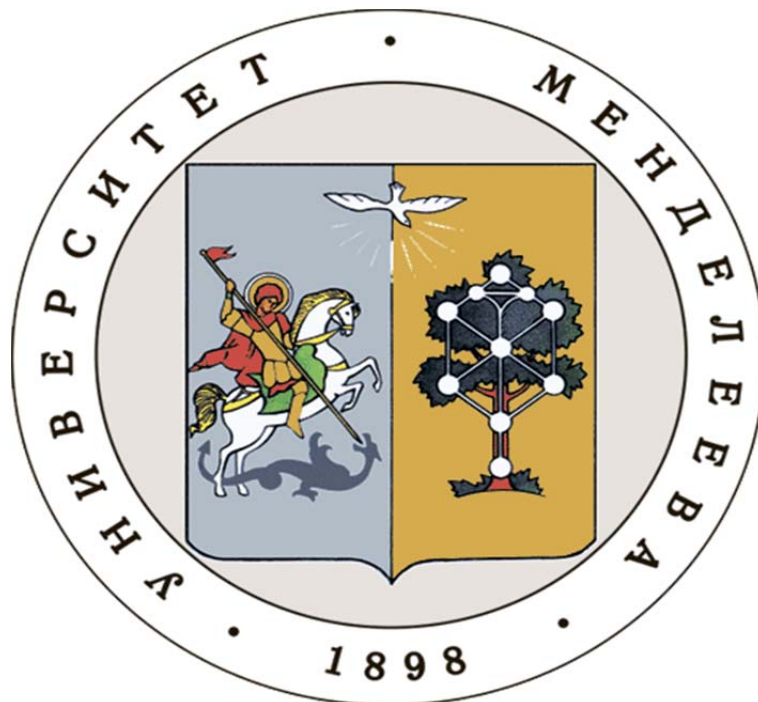
Рассчитаны вероятность появления различных конфигураций и процентное содержание в смеси каждого типа структур. Например, для семиатомного кластера процентное содержание представлено так:

$$M7(1) : M7(2) : M7(3) : M7(4) = 12\% : 50\% : 10\% : 28\%.$$

Список литературы

1. Смирнов Б.М. Кластеры и фазовые переходы // Успехи физических наук. 2007. Т. 177, № 4. С. 369-373.
2. Forman Y., Cameron M. Modeling Aggregation Processes of Lennard-Jones particles Via Stochastic Networks // J. Stat. Phys. 2017. V. 168, № 1. P. 1-26.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



**Федерального государственного
учреждения культуры "Политехнический
музей"**



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXI

№ 8 (189) 2017

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