

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXII

№ 11

Москва
2018

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 XXXII,
У78 № 11 (207). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 103 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XIV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2018», XXXII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018», 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, 2018

Содержание

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, КИБЕРНЕТИКА И МАТЕМАТИКА

Перепёлкина Е.С., Скичко А.С.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОДАВЛЕНИЯ РОСТА
ГРАМПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ БАКТЕРИЙ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА 6**

Брыков Б.А., Лопатин А.Г., Вент Д.П.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ
МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 9**

Александров А.К., Дударов С.П.

**ОДНОМЕРНАЯ АЛЬТЕРНАТИВА МНОГОМЕРНОЙ НЕЙРОННОЙ СЕТИ
РАДИАЛЬНО-БАЗИСНЫХ ФУНКЦИЙ 13**

Пугачёва Д.А., Глебов М.Б.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОДЫ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ..... 16

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

**АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ CALS-СИСТЕМЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МЕНЕДЖМЕНТА
КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ ДОРОЖНОЙ ХИМИИ 18**

Казаков А.А., Трохин В.Е., Бессарабов А.М.

**ГИБКИЕ МОДУЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДСТВА В ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКИХ
РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ 21**

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

**АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ CALS-СИСТЕМЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МЕНЕДЖМЕНТА
КАЧЕСТВА В ПРОМЫШЛЕННОМ КОМПЛЕКСЕ АО «ЭКОС-1» 24**

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

**ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
НАНОТРУБОК ИЗ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С УЧЕТОМ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 27**

Камышанская Ю.Г., Михайлова П.Г.

**РАЗРАБОТКА СТРУКТУРЫ БАЗЫ ДАННЫХ ПО ИНВЕНТАРИЗАЦИИ ОБЪЕКТОВ И
ОЦЕНКЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УЩЕРБА В РЕЗУЛЬТАТЕ НЕГАТИВНОГО
ВОЗДЕЙСТВИЯ ОТХОДОВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ 30**

Подобедова А.Я., Митричев И.И.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ
БЕНЗАЛЬДЕГИДА 33**

Чернова Л.Е., Куркина Е.С., Терехова Ю.В.

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА УГЛЕКИСЛОТНОЙ
КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА КАРБИДЕ МОЛИБДЕНА 36**

Прыгунова М.С., Филиппова Е.Б.

АВТОМАТИЗАЦИЯ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ФИЗИЧЕСКОГО ИЗНОСА ЗДАНИЙ..... 39

Абрамов А.А., Федотова О.В., Цыганков П.Ю., Тыртышников А.Ю., Меньшутина Н.В.

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОДЛОЖКИ НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЯ
ДЛЯ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ 43**

Крохина М.Д., Дикая Н.Н., Филиппова Е.Б.

**РАЗРАБОТКА ИНФОРМАЦИОННО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ РЕСУРСОВ ПО ОБЩЕЙ И
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В МОДУЛЬНОЙ ОБЪЕКТНО-ОРИЕНТИРОВАННОЙ
СРЕДЕ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ «MOODLE» 46**

Санаева Г.Н., Пророков А.Е., Кириллов И.Е., Богатилов В.Н.

**ПОСТРОЕНИЕ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
ПИРОЛИЗА НА ОСНОВЕ КУСОЧНО-ЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ..... 50**

Попов В.И., Панченко М.В., Мамонова Н.В., Кольцова Э.М.

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКИ
И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМОМАТРИЧНОГО И
ОКСИДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, АРМИРОВАННОГО
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ 53**

Панченко М.В., Кольцова Э.М.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИСКРЕТНЫХ БРИЗЕРОВ В ГРАФЕНЕ..... 56

Водопьянова Е.А., Семенов Г.Н.

**БАЗА ДАННЫХ ПО КОМПОЗИЦИОННЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЯМ
С РАЗЛИЧНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ..... 59**

Аркадьева И.Н., Фокина Е.А., Василенко В.А., Кольцова Э.М.

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ НА САЖЕ,
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЗОЛОТОМ, В СЛАБОКИСЛОЙ СРЕДЕ 62**

Захарова А.Ю., Савицкая Т.В.

**РАЗРАБОТКА РАСЧЕТНЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ
МОДЕЛЕЙ РЕЗЕРВИРОВАНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ..... 66**

Мальгинова Т.В., Куркина Е.С., Терехова Ю.В.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА УГЛЕКИСЛОТНОЙ
КОНВЕРСИИ ПРОПАНА НА МОЛИБДЕН-КАРБИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В
ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ..... 69**

Пысин М.Д., Кольцова Э.М., Терехова Ю.В.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ ЧАСТИЦ В НАНОПОРЕ МЕМБРАНЫ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ 72**

Четкин М.Д., Зайцев Е.В., Куркина Е.С.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ
ОСТРОВОВ ГРАФЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ(111)..... 75**

Бабкин М.А., Терехова Ю.В., Попова Н.А., Кольцова Э.М.

**РАЗРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ДРОБЛЕНИЯ В
ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ 78**

Рахимова Э.В., Канин Н.И., Скичко А.С.

**АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА ГРИБОВ
РОДА *ASPERGILLUS*..... 81**

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

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР НАНОПОРИСТЫХ ТЕЛ В ЧЕТЫРЕХМЕРНОМ
ЕВКЛИДОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ..... 84**

Батыргазиева Д.Р., Гусева Е.В., Кареткин Б.А., Меньшутин Н.В.

**ИНФОРМАЦИОННАЯ БАЗА ДАННЫХ ДЛЯ СОПРОВОЖДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И
РАЗРАБОТОК В ОБЛАСТИ БИОТЕХНОЛОГИИ И КАЧЕСТВА ПИЩИ:
ПРЕБИОТИКИ, ПРОБИОТИКИ И СИНБИОТИКИ..... 87**

Худеев И.И., Лебедев А.Е., Смирнова О.А., Меньшутин Н.В.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ..... 90

Остальцова Д.С., Кольцова Э.М.

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАВИСИМОСТИ ЕМКОСТИ КАТОДА
ЛИТИЕВО-КИСЛОРОДНОГО АККУМУЛЯТОРА ОТ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ В
РАЗНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ..... 94**

Кислинская А.Ю., Бакова А.В., Цыганков П.Ю., Меньшутин Н.В.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ АЭРОГЕЛЕЙ С
ВНЕДРЁННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ 97**

Макарова И.С., Цой Е.С., Белоус Д.Д., Гордиенко М.Г.

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ CO₂ КРЕМНИЙ-РЕЗОРЦИНОЛ-
ФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ АЭРОГЕЛЯМИ 99**

УДК 004.942:57.042.2

Перепёлкина Е.С., Скичко А.С.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОДАВЛЕНИЯ РОСТА ГРАМПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ БАКТЕРИЙ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

Перепёлкина Екатерина Сергеевна, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;

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

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

Работа посвящена описанию математической модели подавления роста грамположительных бактерий наночастицами золота, построенной на основе уравнения Ферхюльста с изменяющимися во времени параметрами роста и гибели клеток. Определены константы модели. Получены зависимости удельных скоростей изменения параметров роста и гибели клеток от концентрации наночастиц золота в среде.

Ключевые слова: наночастицы золота, грамположительные бактерии, математическая модель, уравнение Ферхюльста.

MATHEMATICAL MODELING OF GRAM POSITIVE BACTERIA GROWTH INHIBITION BY GOLD NANOPARTICLES

Perepelkina E.S., Skichko A.S.

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

This work deals with mathematical modeling of Gram positive bacteria growth inhibition by gold nanoparticles. The model is based on the Verhulst equation with the time-varying parameters of the growth rate and the dying rate of cells. The model constants were determined. The regression equations describing the dependences of the specific rates of change of cell growth and cell dying parameters on the concentration of gold nanoparticles in the medium were obtained.

Keywords: gold nanoparticles, Gram positive bacteria, mathematical model, Verhulst equation.

В настоящее время большое внимание уделяется проблеме поиска препаратов, обладающих антибактериальными свойствами, то есть способностью подавлять рост и вызывать гибель различных микроорганизмов, в первую очередь тех, размножение которых опасно для человека. С течением времени бактерии приспосабливаются к любым лекарствам в силу различных мутаций. Поэтому разработка новых антибактериальных средств против грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов – всегда актуальная проблема. Относительно новым направлением в этой области является использование антибактериальных свойств наночастиц, которые могут быть достаточно сильными ингибирующими агентами, поскольку их размеры сопоставимы с размерами большинства микроорганизмов и они имеют высокое отношение поверхности к объёму.

Грамотрицательные бактерии обладают тонкой клеточной оболочкой, которая более восприимчива к антибактериальному действию. Напротив, грамположительные бактерии обладают густой сеткой, подобной пептидогликановому слою клеточной стенки, которая проявляет большую сопротивляемость по отношению к лекарствам. По этой причине подавлять рост грамположительных бактерий сложнее. Поэтому использование наночастиц в качестве ингибирующих агентов, в

первую очередь, направлено на подавление роста именно грамположительных бактерий, причём именно таких, которые способны вызывать различные заболевания.

Настоящее исследование посвящено изучению антибактериальных свойств наночастиц золота (AuNPs). Наночастицы золота, прикрепляясь к стенке клетки, изменяют проницаемость бактериальной клеточной мембраны и вызывают разрушение связей; впоследствии они попадают внутрь клетки, подавляют активность ферментов дыхательной цепи, препятствуют репликации ДНК и в конечном итоге приводят к гибели клеток. Особую значимость имеют функционализированные наночастицы золота, на поверхности которых адсорбирован белок *S. platensis*. Такие наночастицы обладают более ярко выраженной антибактериальной активностью и могут быть использованы в качестве антибактериальных агентов против грамположительных бактерий при лечении заболеваний, вызванных ими [1,2].

Синтез AuNPs и их антибактериальные свойства по отношению к грамположительным бактериям подробно описаны в работе [1]. В качестве объекта исследования авторами работы [1] были выбраны два вида грамположительных бактерий: *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк), являющийся причиной огромного количества различных заболеваний, и *Bacillus subtilis* (сенная

палочка), являющийся безопасным микроорганизмом, используемым в промышленности и фармацевтике, однако способным в ряде случаев вызывать аллергические реакции. Также бактерии *Bacillus subtilis* интересны тем, что часто выступают в качестве полезной сопутствующей микрофлоры в организме человека, исследование подавления роста которой имеет значение в контексте изучения побочных действий использования наночастиц; также сенная палочка – достаточно яркий пример для анализа антибактериальных свойств AuNPs.

Авторами работы [1] было экспериментально установлено, что при увеличении концентрации наночастиц в среде скорость роста культуры в первые 2–3 часа существенно снижается, а в последующие часы увеличивается гибель клеток. Целью же настоящего исследования является поиск математических зависимостей, описывающих влияние концентрации AuNPs на кривую роста бактерий и позволяющих спрогнозировать процесс подавления роста в зависимости от заданных условий.

Поскольку в экспериментальных работах был сделан акцент на зависимость роста бактерий именно от концентрации AuNPs в качестве ингибитора, а другие факторы, влияющие на рост клеток, не рассматривались, имеет смысл предположить, что среда содержала в достаточном количестве все субстраты, необходимые для роста рассматриваемых культур в естественных условиях. Таким образом, инструментом для управления ростом клеток в разрабатываемой математической модели будет являться только концентрация ингибитора, которую в ходе процесса условно можно считать постоянной, поскольку наночастицы, прикрепившиеся к клеткам, после их разрушения возвращаются обратно в среду с сохранением своих антибактериальных свойств. Это означает, что для моделирования кривой роста можно использовать только уравнение, в котором изменение биомассы определяется её текущим количеством, а также некоторыми параметрами, значения которых будут зависеть от концентрации AuNPs. Простейшим примером такого уравнения является уравнение Ферхюльста:

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

где x – биомасса, клеток/мл;

t – время, ч;

r – удельная скорость роста бактерий, 1/ч;

k – коэффициент гибели клеток, клеток/мл.

Уравнение Ферхюльста (1) при постоянных значениях r и k может описать либо рост клеток (при $x < k$), либо их гибель (при $x > k$). Однако в данном случае требуется совместить рост и гибель клеток в рамках одной расчётной кривой. Поэтому величины r и k не могут быть постоянными; они должны меняться с течением времени, отражая постепенное воздействие AuNPs на ростовые свойства культуры.

Наиболее простым вариантом описать изменения r и k является использование уравнений типа:

$$\frac{dr}{dt} = -r^{m_r} \cdot \Delta r(c_{gn}), \quad (2)$$

$$\frac{dk}{dt} = -k^{m_k} \cdot \Delta k(c_{gn}), \quad (3)$$

где $\Delta r(c_{gn})$, $\Delta k(c_{gn})$ соответствуют удельным скоростям изменения r и k и, следовательно, зависят от концентрации c_{gn} наночастиц золота в среде, т.е. являются константами только для конкретной кривой роста; m_r , m_k – константы, отражающие механизм процесса, и поэтому от концентрации AuNPs они зависеть не должны.

Знак «минус» в правых частях уравнений (2) и (3) говорит о том, что с течением времени значения r и k должны уменьшаться. Уменьшение r соответствует тому, что бактерии под воздействием AuNPs начинают медленнее расти, а уменьшение k , способствующее увеличению модуля второго слагаемого в правой части уравнения (1), соответствует более быстрой гибели клеток.

Уравнения (2) и (3) требуют для решения задания начальных условий, соответствующих моменту инокулирования бактерий в среду с наночастицами:

$$r(t=0) = r_0, \quad k(t=0) = k_0, \quad (4)$$

где r_0 и k_0 – константы роста и отмирания «чистой» культуры на данной среде, но в отсутствие наночастиц золота. Эти величины характеризуют собственные свойства клеток и не должны зависеть от концентрации AuNPs. Однако поскольку в экспериментах не было проведено соответствующего исследования, в рамках данной модели величины r_0 и k_0 являются неизвестными константами.

Для расчёта дифференциальных уравнений (1)–(3) использовался явный метод Эйлера с шагом по времени $\Delta t = 0.001$, выбранным с помощью предварительного тестирования уравнений модели с целью минимизации расчётной ошибки. Начальное условие для уравнения (1) задавалось по экспериментальным данным из [1]. Поиск констант проводился путём минимизации критерия рассогласования:

$$R = \sum_i R_i(r_0, k_0, \Delta r_i, \Delta k_i) = \sum_i \sum_j \left| x_{i,j}^{\text{экс}} - x_{i,j}^{\text{расч}} \right| \rightarrow \min, \quad (5)$$

где индекс i соответствует номеру экспериментальной кривой роста при определённой концентрации AuNPs в среде, а индекс j – номеру экспериментальной точки на i -й кривой роста.

Столь сложное выражение для критерия рассогласования (5) обусловлено тем, что оптимальные значения констант Δr_i и Δk_i должны минимизировать критерий рассогласования только

для i -й кривой роста R_i , в то время как оптимальные значения констант r_0 и k_0 должны быть общими для всех экспериментальных кривых. Для упрощения оптимизационной задачи на первом этапе исследования значения констант m_r и m_k были взяты равными 1 и в выражении (5) не учитывались.

Для поиска констант математической модели был разработан расчётный модуль в EXCEL и использовался метод поочерёдного изменения переменных. Однако в силу необходимости анализа большого количества расчётных данных получить удовлетворительные результаты оказалось проблематично. Поэтому был разработан дополнительный программный модуль в среде Microsoft Visual Studio на языке C#, целью которого был поиск экстремума критерия (5) в многомерном пространстве искомых констант при заданных интервалах изменения каждой из них. Оптимизационный алгоритм строился на основе метода сканирования. Блок визуализации результатов расчётов в программе не разрабатывался; для графического отображения результатов использовался разработанный ранее расчётный модуль в EXCEL, в который задавались найденные с помощью программы константы. Результаты моделирования воздействия AuNPs на рост сенной палочки представлены на рисунке 1.

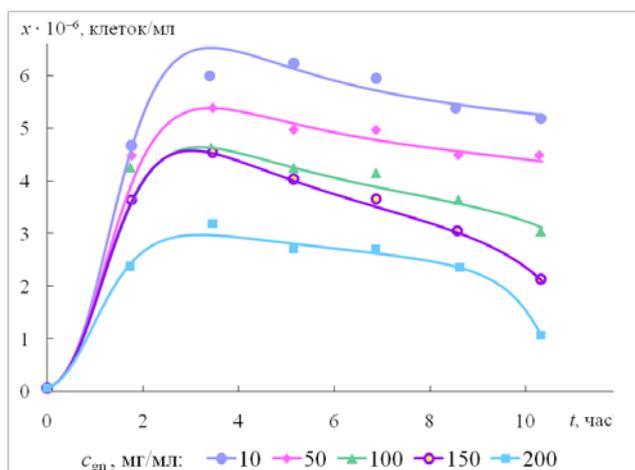


Рис. 1. Влияние концентрации наночастиц золота c_{gn} на рост и отмирание *B. Subtilis*: сравнение результатов расчётов (показаны сплошными линиями) с экспериментальными данными из [1] (показаны маркерами)

Оптимальные значения констант модели (1)–(4), соответствующие кривым на рисунке 1, следующие:

$r_0 = 5.4$ 1/ч; $k_0 = 0.33$ клеток/мл; $m_r = 1$; $m_k = 0.87$; зависимости Δr и Δk от концентрации наночастиц золота c_{gn} представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость значений параметров уравнений (2) и (3) от концентрации AuNPs

c_{gn} , МГ/МЛ	Δr	Δk
10	1.00	0.37
50	1.07	0.41
100	1.11	0.47
150	1.10	0.50
200	1.30	0.56

Анализируя данные таблицы 1, можно видеть, что при увеличении концентрации наночастиц золота в среде значения Δr и Δk также возрастают. Это означает, что при более высоких концентрациях AuNPs значения r и k должны убывать быстрее, что соответствует более эффективному подавлению роста бактериальной культуры.

Для того чтобы разработанная математическая модель могла быть использована для прогнозирования протекания исследуемого процесса при любой концентрации AuNPs, требуется аппроксимировать данные из таблицы 1 уравнениями регрессии. Наличие 5 экспериментальных кривых говорит о том, что в данном случае для уравнений регрессии оптимально подойдут полиномы 4-й степени, которые были подобраны с помощью встроенных функций EXCEL:

$$\Delta r = 2.885 c^4 - 4.441 c^3 + 1.752 c^2 + 0.112 c + 0.990, \quad (6)$$

$$\Delta k = 1.168 c^4 - 2.280 c^3 + 1.355 c^2 - 0.052 c + 0.369, \quad (7)$$

где $c = c_{gn} / 200$ – обезразмеренная концентрация наночастиц золота.

Список литературы

1. Blue green alga mediated synthesis of gold nanoparticles and its antibacterial efficacy against Gram positive organisms / Uma Suganya K.S. [et al.]. Materials Science and Engineering C. 2015. V. 47. P. 351-356.
2. «Зелёные» нанотехнологии: синтез металлических наночастиц с использованием растений / Макаров В.В. [и др.]. Acta Naturae. 2014. Т. 6, № 1 (20). С. 37-47.

УДК 66.02:519.771.3

Брыков Б.А., Лопатин А.Г., Вент Д.П.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОТЫДЕЛЕНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

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

Лопатин Александр Геннадиевич, к.т.н., доцент, доцент кафедры автоматизации производственных процессов;

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

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

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

Статья посвящена изучению процессов тепловыделения при синтезе полимеров на примере радикальной полимеризации метилметакрилата в суспензии. Используя полученное ранее математическое описание типового промышленного реактора суспензионной полимеризации в виде системы уравнений теплового баланса, была получена его передаточная функция и аналитические выражения для всех коэффициентов усиления и постоянных времени, входящих в ее состав. В статье описан процесс создания программного комплекса в Simulink, который позволит получать кривые изменения температуры процесса полимеризации в зависимости от степени конверсии мономера для различных исходных данных.

Ключевые слова: математическое моделирование, радикальная полимеризация в суспензии, реактор синтеза полимеров, тепловыделение, гель-эффект, MATLAB Simulink.

MODELING OF HEAT RELEASE PROCESSES IN SYNTHESIS OF POLYMERS BY THE RADICAL POLYMERIZATION METHOD

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

Novomoskovsk Institute of MUCTR, Novomoskovsk, Russia

The article is devoted to the study of heat release processes in the synthesis of polymers on the example of radical polymerization of methyl methacrylate in suspension. Using the previously obtained mathematical description of a typical industrial slurry polymerization reactor in the form of a system of heat balance equations, there were obtained its transfer function and analytical expressions for all the gains and time constants included in its composition. The article describes the process of creating a software package in Simulink, which will allow obtaining curves of temperature changes in the polymerization process depending on the degree of monomer conversion for various initial data.

Key words: mathematical modeling, radical polymerization in suspension, polymer synthesis reactor, heat release, gel effect, MATLAB Simulink.

Одним из типовых процессов в химической промышленности является процесс радикальной полимеризации в суспензии (РПС). Процессы этого типа обычно проводят в эмалированных реакторах периодического действия с рабочим объемом от 2 до 25 м³ [1], у которых имеется рубашка для нагревания и/или охлаждения реакционной массы и лопастная мешалка, способная поддерживать постоянную скорость вращения.

Известно [2-6], что процессы РПС являются весьма нелинейными, т.е. подвержены большому числу внутренних возмущений, обусловленных особенностями кинетики этих процессов. Например, для систем, в которых полимер может полностью раствориться в собственном мономере, характерно наличие эффекта автоускорения процесса полимеризации (эффект Тромсдорфа или т.н. гель-эффект), проявляющийся при определенной степени конверсии мономера и приводящий к неконтролируемому выделению большого количества тепла процесса. Так, при РПС винилацетата гель-эффект выражен довольно слабо и проявляется при степени конверсии мономера около 80%, при РПС стирола – при степени

конверсии около 60%, а при РПС метилметакрилата гель-эффект является наиболее ярко выраженным и проявляется, начиная со степени конверсии мономера 30%.

В этой связи разработка математической модели промышленного реактора синтеза полимеров, адекватно описывающей процессы тепловыделения, протекающие в нем, и последующая разработка на основе этой модели программного комплекса для имитационного моделирования изменения температуры в ходе процесса полимеризации являются весьма актуальными задачами. Как сказано выше, сильнее всего гель-эффект проявляется в процессе синтеза полиметилметакрилата, таким образом, разумно создать модель для синтеза именно этого полимера.

В работе [7] была получена математическая модель реактора синтеза полиметилметакрилата в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений теплового баланса, записанных для потоков хладагента, стенки корпуса и реакционной массы. На основе этой модели в работе [8] были получены передаточная функция реактора по каналу управления "расход хладагента – температура

реакционной массы" и аналитические выражения для всех коэффициентов усиления и постоянных времени.

Исходными данными для разрабатываемого программного комплекса являются:

- температурный режим протекания процесса синтеза полимера $T_{\text{процесса}}$, °С;
- расход хладагента, подаваемого в рубашку для охлаждения реакционной массы $G_{\text{х}}$, кг/с;
- начальная температура хладагента (температура на входе в рубашку) $T_{\text{х0}}$, К;
- объем внутренней поверхности реактора синтеза полимеров V , м³;
- соотношение загружаемого в реактор мономера и воды $M:V$.

В работе для имитационного моделирования принято семейство типовых промышленных реакторов синтеза полимеров с рабочим объемом 2–25 м³, структурная схема которых приведена в работах [7,8]. У рассматриваемого типа реакторов есть 12 физических параметров, которые условно можно разбить на 2 группы:

1) параметры, не зависящие от заданного рабочего объема реактора V ; к ним относятся: толщина слоя эмали δ_1 , стенки корпуса δ_2 и рубашки δ_3 , диаметр вала мешалки $d_{\text{в}}$ и трубопровода для подачи хладагента $d_{\text{тр}}$; значения этих параметров приведены в [8].

2) параметры, зависящие от заданного рабочего объема реактора V ; к ним относятся: высота корпуса

реактора H , внутренний (D) и внешний (D_1) диаметр реактора, диаметр мешалки $d_{\text{м}}$, высота цилиндрической (H_1) и полусферической (H_2) части реактора и ширина рубашки H_3 .

Чтобы избавиться от необходимости каждый раз вводить параметры второй группы при имитационном моделировании реактора другого объема, была реализована модель нечеткого вывода Takagi-Sugeno (TS), согласно которой определяется высота корпуса H , внутренний и внешний диаметр реактора D и D_1 и диаметр мешалки $d_{\text{м}}$. Параметры H_1 , H_2 и H_3 определяются, исходя из выражений:

$$H_1 = H - H_2 - H_3 - \delta_1 - \delta_2 - \delta_3,$$

$$H_2 = D/2,$$

$$H_3 = (D_1 - D - 2(\delta_1 + \delta_2))/2.$$

Все приведенные выше расчетные формулы были реализованы в Simulink.

Нечеткая TS модель имеет 1 входную переменную – объем внутренней поверхности реактора синтеза полимеров V и 4 выходные переменные: H , D , D_1 , $d_{\text{м}}$. Внутренняя структура этой модели и распределение функций принадлежности для входной переменной V показаны на рис. 1. Значения выходных переменных в нечеткой модели для каждого из возможных объемов реактора V взяты из [1].

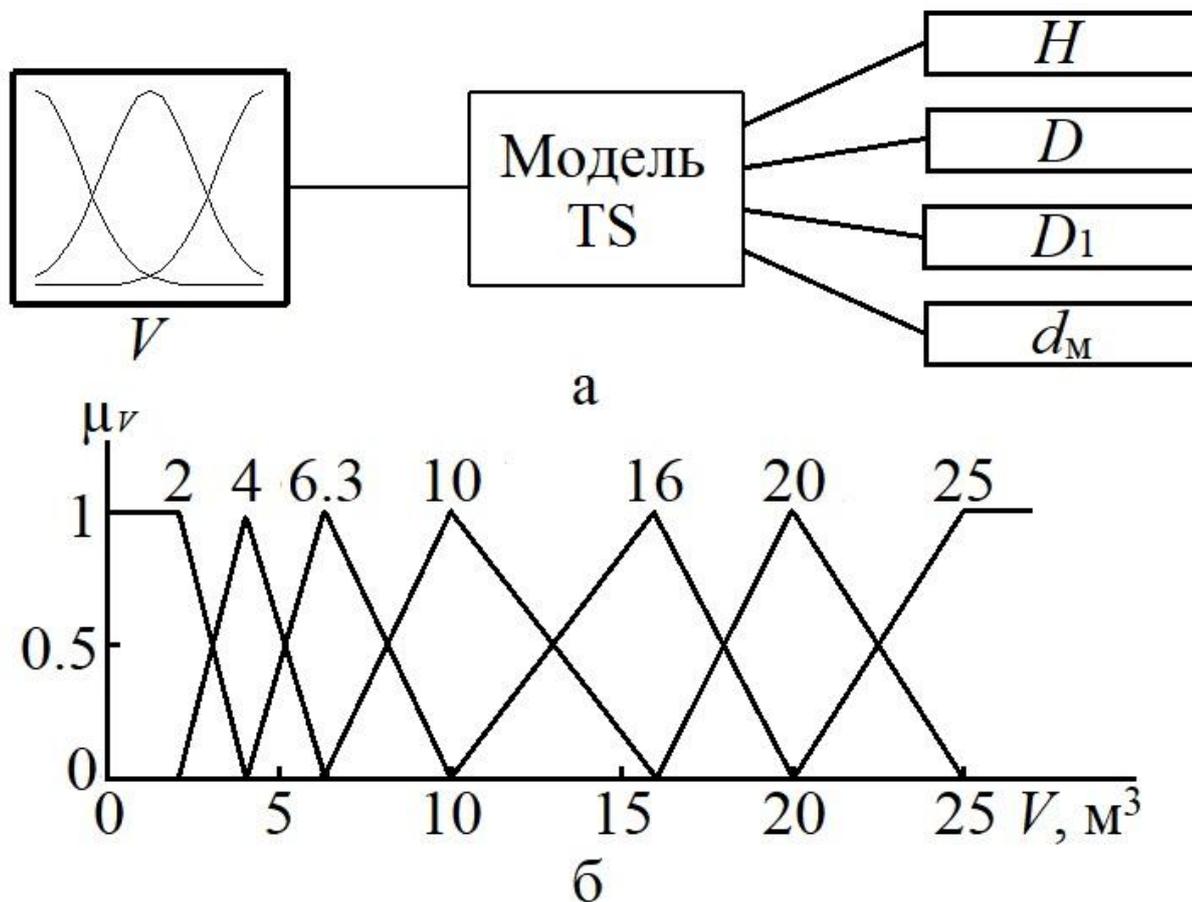


Рис.1. Нечеткая модель Takagi-Sugeno для расчета физических параметров реакторов: а – структура модели, б – распределение функций принадлежности для входной переменной V

База знаний нечеткой TS модели представляет собой 7 лингвистических правил вида:

$$\text{ЕСЛИ } V = x \text{ м}^3, \text{ ТО } H = H_x \text{ м}, D = D_x \text{ м}, D_1 = D_{1x} \text{ м}, \\ d_m = d_{mx} \text{ м},$$

где x – заданный объем реактора V (2, 4, 6.3, 10, 16, 20 и 25 м³).

Если при моделировании выбрать объем реактора, не описанный правилами (например, 12.5 м³), то нечеткая модель пересчитает для этого объема все выходные переменные. Тем самым, можно задать любой интересующий нас при имитационном моделировании объем реактора V в диапазоне 2–25 м³.

Помимо расчета физических параметров реакторов, в Simulink были также реализованы все аналитические зависимости величин, которые, в свою очередь, входят в состав выражений

постоянных времени и коэффициентов усиления передаточной функции реактора.

При реализации этих величин в качестве допущений было принято пренебречь изменением плотности, теплоемкости и вязкости хладагента, изменением плотности и теплоемкости стенки корпуса реактора, а также изменением вязкости и теплопроводности реакционной массы. Изменения остальных параметров в зависимости от соотношения загружаемого мономера и воды, расхода хладагента, а также от степени конверсии мономера и температурного режима протекания процесса учитываются при имитационном моделировании.

Общий вид реализованного в Simulink программного комплекса приведен на рис. 2.

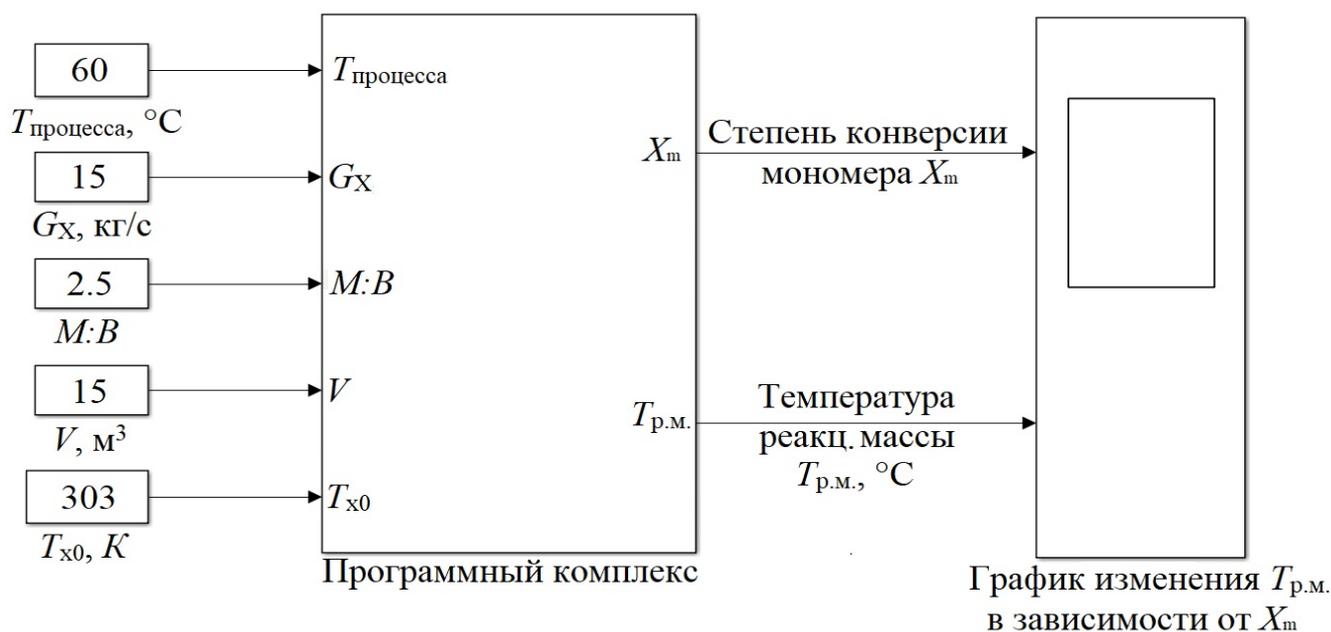


Рис.2. Программный комплекс для расчета температуры реакционной массы в ходе процесса полимеризации

Структурно он состоит из следующих блоков:

- блок расчета реактора (его физических параметров и других величин, необходимых для расчета передаточной функции реактора);
- блок кинетической модели процесса радикальной полимеризации;
- блок расчета постоянных времени и коэффициентов усиления передаточной функции реактора;
- блок непосредственного расчета передаточной функции реактора.

Блочная структура позволяет заменять некоторые блоки при необходимости (например, можно заменить блоки расчета реактора и кинетической модели полимеризации метилметакрилата на аналогичные блоки для стирола или винилацетата), что весьма удобно.

Ниже приведены полученные в результате проведения имитационного моделирования кривые изменения температуры реакционной массы $T_{p.m.}$ в зависимости от степени конверсии мономера X_m для промышленных реакторов со следующими

исходными данными: объем реактора $V = 5, 15$ и 25 м^3 , соотношение $M:B = 1:2.5$, температурный режим протекания процесса $T_{\text{процесса}} = 60^\circ\text{C}$ (рис. 3,а), 70°C (рис. 3,б) и 80°C (рис. 3,в), начальная температура хладагента $T_{X0} = 303 \text{ K}$, расход хладагента $G_X = 15 \text{ кг/с}$.

Анализируя полученные кривые, можно заметить, что для реактора объемом 5 м^3 эффект тепловыделения в пиковый момент гель-эффекта ($X_m = 0.3\text{--}0.8$) довольно слаб, в то время как для реактора объемом 15 м^3 при тех же исходных данных эффект тепловыделения крайне сильно выражен. Это объясняется тем, что для реактора объемом 5 м^3 заданное значение расхода хладагента G_X позволяет снизить нежелательный всплеск температуры, а для реакторов больших объемов такого значения расхода хладагента уже не хватает. Действительно, чем больше размер реактора, тем больше объем рубашки, следовательно, требуется подавать больше хладагента для стабилизации температуры реакционной массы.

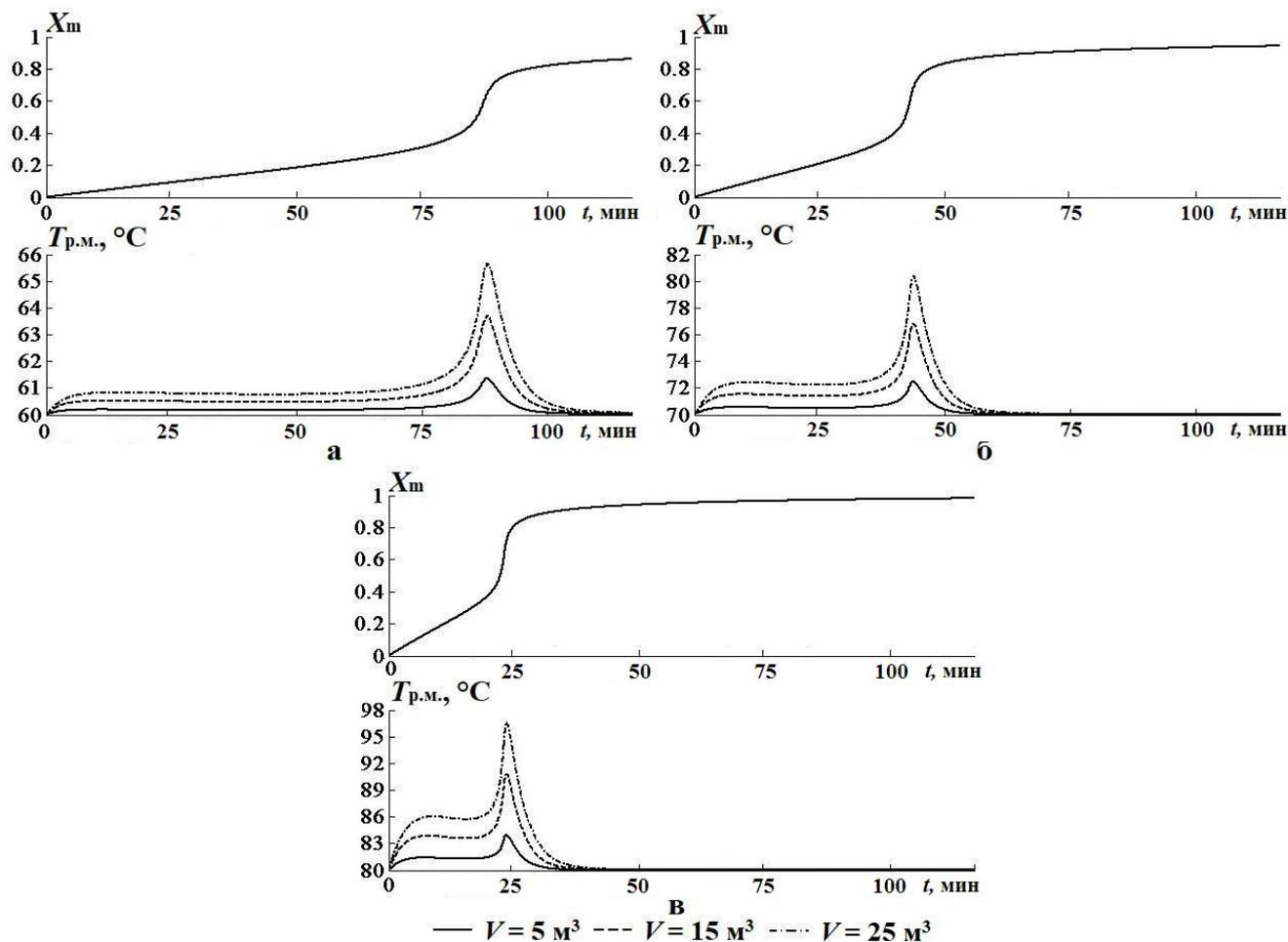


Рис.3. Кривые изменения температуры реакционной массы $T_{p.m.}$ в зависимости от степени конверсии мономера X_m для реакторов с рабочим объемом $V = 5, 15$ и 25 м^3 при различных температурных режимах протекания процесса:
 а – $T_{process} = 60^\circ\text{C}$; б – $T_{process} = 70^\circ\text{C}$; в – $T_{process} = 80^\circ\text{C}$

Таким образом, задавая необходимый для конкретной ситуации набор исходных данных, мы получаем возможность увидеть изменение температуры реакционной массы $T_{p.m.}$ в зависимости от степени конверсии мономера X_m . Эти данные будут очень полезны при анализе влияния всевозможных параметров на ход процесса синтеза полимеров, а также для проверки работоспособности разрабатываемых систем управления.

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

Список литературы

1. Гончаренко В.И. Эмалированное оборудование. Каталог. М.: Цинтихимнефтемаш, 1991. 133 с.
2. Савельянов В.П. Общая химическая технология полимеров : учеб. пособие для вузов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 336 с.
3. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: «Химия», 1978. 317 с.

4. 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.

5. Experimental and theoretical study of the self-initiation reaction of methyl acrylate in free-radical polymerization / Hossein R. [et al.]. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2017. V. 57, № 2. P. 532-539.

6. Nurelegne T., Gunter W. Free radical suspension polymerization kinetics of styrene up to high conversion // Macromol. Chem. Phys. 1994. № 195. P. 3067-3085.

7. Брыков Б.А., Лопатин А.Г., Вент Д.П. Исследование нестационарности параметров промышленного реактора-полимеризатора на основе кинетической модели процесса радикальной полимеризации метилметакрилата // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, № 8 (189). С. 10-12.

8. Вент Д.П., Лопатин А.Г., Брыков Б.А. Исследование математической модели промышленного реактора-полимеризатора // Вестник Международной Академии Системных Исследований. Информатика, Экология, Экономика. 2018. Т. 20, часть I. С. 3-17.

УДК 004.8

Александров А.К., Дударов С.П.

ОДНОМЕРНАЯ АЛЬТЕРНАТИВА МНОГОМЕРНОЙ НЕЙРОННОЙ СЕТИ РАДИАЛЬНО-БАЗИСНЫХ ФУНКЦИЙ

Александров Артём Константинович, студент 3 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

Предложена альтернативная архитектура искусственной нейронной сети радиально-базисных функций. Для решения задачи многомерного интерполирования данных в скрытом слое сети используются одномерные функции Гаусса, Лапласа, Коши, Вигнера и кусочно-линейная функция. Проведен анализ влияния выбора радиально-базисной функции на ошибку интерполирования с помощью классической и альтернативной архитектур. Показано, что альтернативная сеть радиально-базисных функций не только требует меньших вычислительных затрат, но и позволяет получить меньшую ошибку интерполирования для любых радиально базисных функций.

Ключевые слова: искусственная нейронная сеть, радиально-базисная функция, радиальный элемент, РБФ-сеть, интерполирование, архитектура нейронной сети.

ONE-DIMENSIONAL ALTERNATIVE FOR MULTIDIMENSIONAL NEURAL NETWORK OF RADIAL BASIS FUNCTIONS

Alexandrov A.K., Dudarov S.P.

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

An alternative architecture of artificial neural network of radial basis functions has been proposed. To solve the problem of multidimensional data interpolation in a hidden network layer, one-dimensional Gauss, Laplace, Cauchy, Wigner functions and piecewise linear function are used. The analysis of influence of radial basis function's choice on the interpolation error using classical and alternative architectures has been carried out. It is shown that the alternative neural network of radial basis functions not only requires less computational resources, but also allows to obtain a smaller interpolation error for any of radial basis functions.

Keywords: artificial neural network, radial basis function, radial element, RBF neural network, interpolation, architecture of neural network.

Искусственные нейронные сети на основе радиально-базисных функций (РБФ-сети) применяются для решения обширного спектра задач, таких как задачи аппроксимации, классификации, кластеризации данных различной размерности. Использование данного класса нейронных сетей в различных областях практической деятельности подтвердило их высокую эффективность [1].

Ключевое свойство радиально-базисных функций заключается в монотонном и симметричном убывании их откликов относительно заданного центра – оси симметрии. В классической структуре РБФ-сети лишь два слоя нейронов. Первый, скрытый слой, содержит множество радиальных элементов, обрабатывающих входной вектор, а именно, оценивающих степень близости входных сигналов соответствующим координатам центра. Второй слой, выходной, рассчитывает линейные комбинации выходов первого слоя. Сети на основе радиально-базисных функций обладают простой структурой, имеют низкую ошибку расчетов при правильной настройке и характеризуются высокой скоростью обучения [2].

В данной работе рассматриваются две архитектуры РБФ-сетей: классическая и

альтернативная, призванная уменьшить объем вычислений. В первом случае использовалась сеть, содержащая скрытый слой из m многомерных радиально-базисных функций (h_1, h_2, \dots, h_m), и один выходной нейрон (y) (рис. 1).

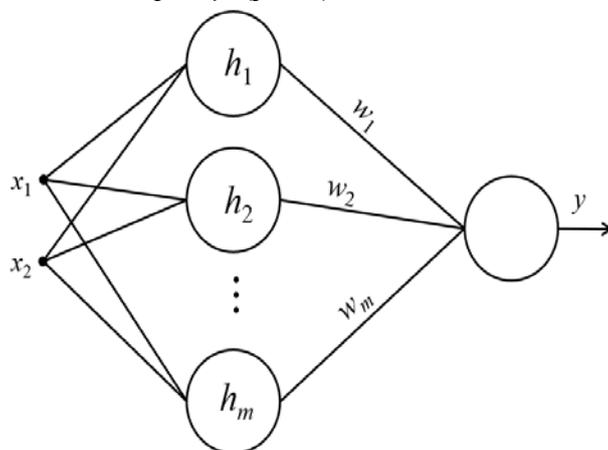


Рис. 1. Структура классической РБФ-сети

Выходы скрытого слоя рассчитываются с использованием одной из радиально-базисных функций. В качестве таковых независимо друг от

друга рассматривались многомерные функции:

– Гаусса

$$h(\mathbf{x}) = \exp(-\alpha \|\mathbf{x} - \mathbf{c}\|^2);$$

– Лапласа

$$h(\mathbf{x}) = \exp(-\alpha \|\mathbf{x} - \mathbf{c}\|);$$

– Коши

$$h(\mathbf{x}) = \frac{1}{1 + \alpha \|\mathbf{x} - \mathbf{c}\|};$$

– кусочно-линейная

$$h(\mathbf{x}) = \max\{0, 1 - \alpha \|\mathbf{x} - \mathbf{c}\|\};$$

– кусочно-нелинейная Вигнера

$$h(\mathbf{x}) = \begin{cases} \frac{1}{r} \sqrt{\frac{1}{n} (nr^2 - \|\mathbf{x} - \mathbf{c}\|^2)}, & \|\mathbf{x} - \mathbf{c}\|^2 < nr^2, \\ 0, & \|\mathbf{x} - \mathbf{c}\|^2 \geq nr^2; \end{cases}$$

где $\|\mathbf{x} - \mathbf{c}\|$ – евклидова норма разности входного вектора \mathbf{x} и центра радиального элемента \mathbf{c} ;

α – параметр насыщения;

$n = 2$ – размерность решаемой задачи;

r – радиус функции Вигнера.

Весовые коэффициенты линейного слоя (w_1, w_2, \dots, w_m) рассчитываются как результат минимизации квадрата рассогласования рассчитанных по РБФ-сети выходов и выходов обучающих примеров при соответствующих значениях входных переменных. Подробнее алгоритм обучения приведен в [3].

Структура классической РБФ-сети внешне простая, и это ее достоинство. Однако учитывая многомерность вектора входных переменных, следует констатировать, что вычисления в скрытом слое достаточно ресурсоемкие. С учетом сказанного в данной работе предложена альтернативная архитектура РБФ-сети, использующая одномерные радиально-базисные функции.

В новой архитектуре (рис. 2) сигнал каждой независимой переменной подается в скрытый слой в отдельную, соответствующую ему группу одномерных радиальных элементов. В общем случае количество радиально-базисных функций в каждой группе может быть разным ($m \neq q$). Во втором слое, содержащем k нейронов, выходы радиальных элементов по одному из каждой группы суммируются во всех возможных комбинациях, а суммы возводятся в квадрат. Весовые коэффициенты нейронов выходного слоя рассчитываются аналогично классическим РБФ-сетям.

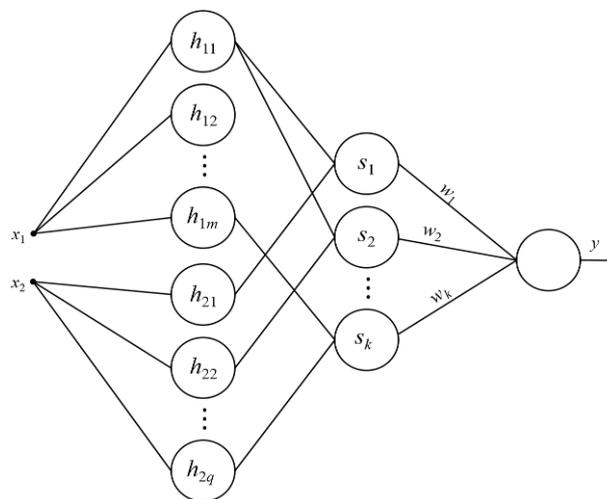


Рис. 2. Структура альтернативной РБФ-сети

Как видим из рисунка 2, структура получается более громоздкой в сравнении с классическим вариантом, но это компенсируется меньшими вычислительными затратами (более простыми вычислениями одномерных функций в меньшем объеме).

В качестве тестовой решалась задача интерполирования двумерных данных, полученных в 16 узловых точках (4 координаты по каждой переменной) по функции вида:

$$y = 3x_1^3 + 7x_1^2 + 5x_1 - 300\sin(x_2).$$

Входные и выходные переменные подвергались нормализации в пределах $[-1, 1]$. Размер нормализованной обучающей выборки составил 36 примеров (таблица 1). Пары независимых переменных y 16 из них были выбраны совпадающими с узлами интерполирования. В классическом варианте эти пары образовали 16 двумерных радиально-базисных функций в скрытом слое сети. В альтернативном варианте в первом скрытом слое оказались 2 группы одномерных радиальных элементов. 4 из них соответствовали первой входной переменной и 4 – второй. В обоих вариантах координаты центров функций выбирались одинаковыми в целях обеспечения корректности выводов, основанных на результатах сравнения двух архитектур. Второй скрытый слой альтернативной сети содержал 16 элементов последовательного суммирования сигналов и их возведения в квадрат.

При рассмотрении обеих архитектур для каждого вида радиально-базисных функций подбирались собственные оптимальные параметры α и r , обеспечивавшие наименьшую среднеквадратичную ошибку по всем примерам выборки.

В таблице 2 показаны среднеквадратичные ошибки (δ_{cp}) и максимальные ошибки (δ_{max}) обеих архитектур, выраженные в процентах, полученные при использовании различных радиально-базисных функций.

Таблица 1. Нормализованная выборка тестовой функции

Отклик функции		x_2					
		-1,0	-0,6	-0,2	0,2	0,6	1,0
x_1	-1,0	-1,00	-0,52	-0,21	-0,95	-0,64	-0,16
	-0,6	-0,72	-0,24	0,06	-0,67	-0,36	0,12
	-0,2	-0,67	-0,19	0,11	-0,62	-0,32	0,16
	0,2	-0,65	-0,17	0,13	-0,60	-0,29	0,19
	0,6	-0,44	0,04	0,34	-0,39	-0,08	0,39
1,0	0,16	0,64	0,95	0,21	0,52	1,00	

Таблица 2. Данные сравнительного анализа архитектур нейронных РБФ-сетей

Архитектура	Функция Гаусса		Функция Лапласа		Функция Коши		Кусочно-линейная функция		Функция Вигнера	
	$\delta_{ср}$, %	δ_{max} , %	$\delta_{ср}$, %	δ_{max} , %	$\delta_{ср}$, %	δ_{max} , %	$\delta_{ср}$, %	δ_{max} , %	$\delta_{ср}$, %	δ_{max} , %
Классическая	9,28	52,76	10,43	34,94	9,97	42,50	9,52	48,89	6,69	25,69
Альтернативная	4,94	12,22	6,86	26,92	5,05	12,41	6,11	19,07	5,83	14,06

Согласно полученным данным можно сделать следующие выводы:

– в классической архитектуре РБФ-сети кусочно-нелинейная функция Вигнера имеет преимущество перед остальными радиально-базисными функциями как по среднему, так и по максимальному уровню ошибки;

– при использовании альтернативной архитектуры РБФ-сети функция Гаусса и функция Коши наиболее предпочтительны по сравнению с другими функциями;

– альтернативная архитектура не только требует меньшего объема вычислений, но и во всех случаях дает меньший уровень ошибки, чем классическая архитектура РБФ-сети.

Таким образом, предложенная одномерная альтернатива классическим РБФ-сетям с уверенностью может быть рекомендована в качестве математического инструмента решения задач аппроксимации, классификации, кластеризации данных.

Список литературы

1. Дударов С.П., Васильев М.В., Калайчев Г.В. Классификация данных нейронными сетями на основе радиально-базисных функций // Информационные технологии в моделировании и управлении: подходы, методы, решения: Сборник научных статей I Всероссийской научной конференции: 12-14 декабря 2017 г. В двух частях, Часть 1: Материалы секций I, II. – Тольятти: Тольяттинский государственный университет, 2017. С. 86-92.
2. 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 // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, № 8 (189). С. 57-59.
3. 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 663.6:539.2

Пугачёва Д.А., Глебов М.Б.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОДЫ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Пугачёва Дарья Андреевна, студент 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;

Глебов Михаил Борисович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой кибернетики химико-технологических процессов, e-mail: glebov@muctr.ru;

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

Вода – одно из наиболее изученных соединений на Земле. Тем не менее, далеко не все свойства ее объяснены. Например, образование ассоциатов за счет водородных связей, меняющих ее свойства, или свойства воды в сверхкритическом состоянии. Для глубокого исследования таких состояний воды необходим переход на молекулярный уровень. Целью работы являлось исследование физических и структурных свойств воды в температурном диапазоне 300–370 К. Для этой цели использовался метод молекулярной динамики – один из доминирующих на сегодняшний день методов компьютерного моделирования молекулярных систем. Представлены и обсуждены полученные температурные зависимости плотности, коэффициентов самодиффузии и потенциальной энергии воды. Рассчитанные значения сравниваются с экспериментальными.

Ключевые слова: вода, метод молекулярной динамики, самодиффузия, плотность, потенциальная энергия, программный пакет Gromacs.

THE STUDY OF WATER PROPERTIES BY MOLECULAR DYNAMICS METHOD

Pugacheva D.A., Glebov M.B.

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

Water is one of the most studied compounds on earth. However, not all properties will be explained. For example, the formation of associations due to hydrogen bonds that change its properties, or properties of water in the supercritical state. For in-depth study of such water conditions requires a transition to the molecular level. The aim of the work was to study the physical and structural properties of water in the temperature range 300–370 K. For this purpose, the method of molecular dynamics was used – one of the dominant methods of computer modeling of molecular systems. The obtained temperature dependences of density, self-diffusion coefficients and potential water energy are presented and discussed. The calculated values are compared with experimental values.

Key words: water, molecular dynamics method, self-diffusion, density, potential energy, Gromacs software package.

Постановка задачи

В работе исследовались плотность воды и коэффициент самодиффузии в диапазоне температур 300–370 К при постоянном давлении 1 бар методом молекулярной динамики. Расчеты проводились с использованием программного пакета Gromacs. Межмолекулярные взаимодействия описываются потенциалом Леннард-Джонса. Так как в молекулах воды орбиты валентных электронов смещены относительно центра химических связей из-за разной электроотрицательности химических элементов, электроны имеют разную вероятность нахождения около валентно связанных атомов. В классической молекулярной динамике это учитывается с помощью частичных зарядов на атомах. В работе для этого используется модель молекулы воды TIP4P с частичными зарядами атомов кислорода и водорода [1]. Модель воды TIP4P содержала 216 молекул в начальной ячейке размером 1,85*1,85*1,85 нм. Поле сил представлялось с помощью подпрограммы OPLS AA (Optimized Potentials for Liquid Simulations – All Atom), входящей в пакет Gromacs.

Поскольку вода в модели TIP4P отрелаксирована при 298 К, то для изучения систем в температурном диапазоне 300–370 К проводилось моделирование с шагом по времени 0,0002 пс, с числом шагов – 150000. Таким образом, время моделирования составляло 30 пс.

Радиус обрезания при оценке потенциальной энергии взаимодействия был выбран равным 0,9 нм.

Расчеты проводились при температурах 300, 320, 340, 350, 360, 370 К.

Результаты расчётов

На рисунках 1–3 показан пример изменения потенциальной энергии E , плотности воды ρ и среднеквадратичного сдвига фронта диффузии MSD во времени, а также полученные средние значения этих величин для температуры воды 320 К.

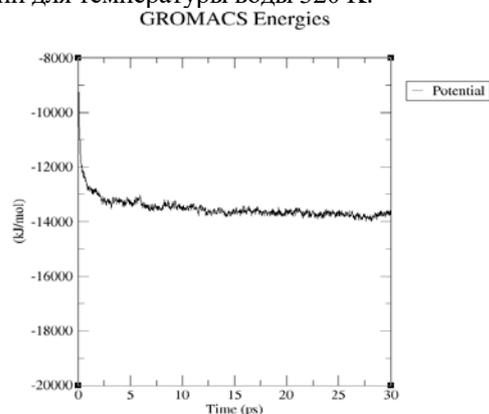


Рис. 1. Расчёт зависимости потенциальной энергии воды E от времени при 320 К (среднее значение потенциальной энергии воды $E_{av} = -13,85$ МДж/моль) в программном пакете Gromacs

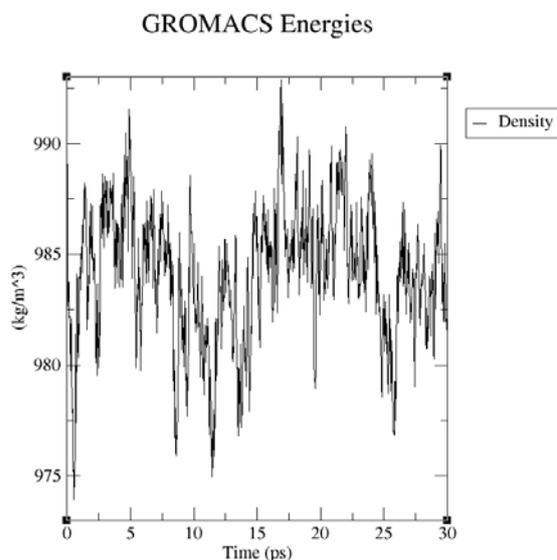


Рис. 2. Расчёт зависимости плотности воды ρ от времени при 320 К (средняя плотность воды $\rho_{av} = 984.09 \text{ кг/м}^3$) в программном пакете Gromacs

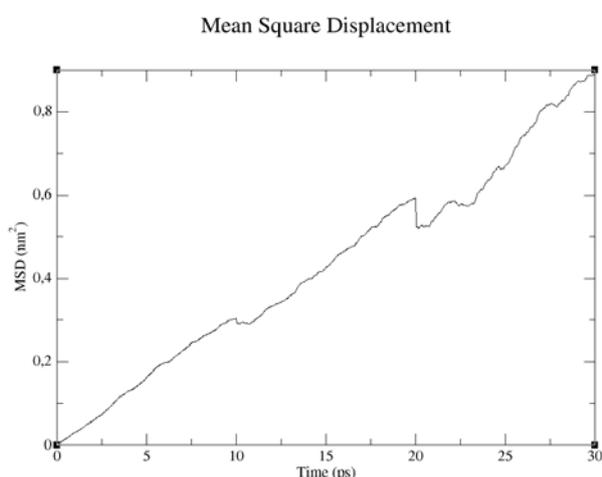


Рис. 3. Расчёт зависимости среднеквадратичного сдвига фронта диффузии MSD от времени при 320 К (средний коэффициент самодиффузии $D = 4,32 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$) в программном пакете Gromacs

В работе проводилось сравнение рассчитанных по методу молекулярной динамики значений коэффициентов самодиффузии D и плотности воды ρ с имеющимися экспериментальными данными. Результаты показаны в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Сравнение рассчитанных значений коэффициентов самодиффузии D с экспериментом

$T, \text{ К}$	$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$D_m \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{сек}$	$D_s \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{сек}$	$\sigma, \%$
300	27	3,54	3,70	4,32
320	47	4,32	4,42	2,26
340	67	6,35	6,36	0,16
350	77	7,56	7,25	4,28
360	87	7,91	8,20	3,54
370	97	8,61	9,35	7,91

Примечания: T – температура, D_m – коэффициент самодиффузии воды, рассчитанный по модели; D_s – экспериментальное значение коэффициента самодиффузии воды; σ – погрешность расчёта по модели.

Таблица 2. Сравнение рассчитанных значений плотности воды ρ с экспериментом

$T, \text{ К}$	$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$\rho_m, \text{ кг/м}^3$	$\rho_s, \text{ кг/м}^3$	$\sigma, \%$
300	27	992,36	996,60	0,43
320	47	984,09	989,50	0,55
340	67	969,65	979,50	1,01
350	77	955,22	973,60	1,89
360	87	953,92	967,10	1,36
370	97	944,00	960,50	1,72

Примечания: ρ_m – плотность воды, рассчитанная по модели; ρ_s – экспериментальное значение плотности воды.

Как видно из представленных в таблицах 1 и 2 зависимостей, погрешность прогнозирования температурной зависимости коэффициента самодиффузии воды D методом молекулярной динамики не превышает 8%, а погрешность прогнозирования плотности воды ρ – 2%, что с учетом слабой вычислительной мощности персонального компьютера (всего 216 молекул воды, размещенных в ячейке) вполне удовлетворительно для технических расчетов.

Все экспериментальные данные по коэффициенту самодиффузии взяты из [2], а все справочные данные по плотностям взяты из [3].

Выводы

1. Методом молекулярной динамики проведено моделирование температурной зависимости коэффициента самодиффузии, потенциальной энергии и плотности воды.

2. Сравнение рассчитанных величин с экспериментальными данными показало удовлетворительную точность прогнозирования.

3. При изменении температуры воды от 300 К до 370 К средняя потенциальная энергия системы E изменяется в 1,75 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке исследований Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (проект № 14.583.21.0064, Уникальный идентификатор проекта RFMEFI58317X0064).

Список литературы

1. Комолкин А.В., Шеляпина М.Г. Метод молекулярной динамики: Учеб.-метод. пособие. СПб.: Изд-во ХХХ, 2007. 59 с.

2. Булдашев И.В., Мирзоев А.А. Определение коэффициента самодиффузии воды в пакете GROMACS // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика. 2011. № 10. С. 56-60.

3. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи): Учебное пособие для ВУЗов. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009. 544 с.

УДК 004.9: 625.75: 625.768.6

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

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ CALS-СИСТЕМЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МЕНЕДЖМЕНТА КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ ДОРОЖНОЙ ХИМИИ

Приоров Георгий Германович, аспирант;

Глушко Андрей Николаевич, к.т.н., первый заместитель директора;

Бессарабов Аркадий Маркович, д.т.н., профессор, заведующий Учебно-научным центром «CALS-химия», e-mail: bessarabov@irea.org.ru;

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» - ИРЕА, Москва, Россия

107076, Москва, ул. Богородский Вал, д.3

На основе информационного CALS-стандарта ISO-10303 STEP были разработаны системы компьютерного менеджмента качества противогололедных материалов и пропиточных составов для дорожных покрытий. С помощью систем проведены исследования наиболее перспективных противогололедных материалов и дорожных пропиток по важнейшим показателям качества.

Ключевые слова: компьютерный менеджмент качества, CALS-технологии, противогололедные материалы, дорожные пропитки.

AUTOMATED CALS-SYSTEMS OF COMPUTER MANAGEMENT OF QUALITY OF MATERIALS OF ROAD CHEMISTRY

Priorov G.G., Glushko A.N., Bessarabov A.M.

NRC «Kurchatov Institute» – IREA, Moscow, Russia

Based on the information CALS-standard ISO-10303 STEP, computer-aided management systems for the quality of anti-icing materials and impregnating compounds for road pavements were developed. With the help of the systems the most promising anti-icing materials and road impregnations has been investigated for the most important quality indicators.

Keywords: computer quality management, CALS-technologies, anti-icing materials, road impregnations.

Решение проблем безопасности движения по автомобильным дорогам связано с двумя комплексами задач: борьба с зимней скользкостью с применением противогололедных материалов (ПГМ) и поддержание дорожных покрытий в оптимальном состоянии с помощью специализированных пропиток, предотвращающих старение и износ дорожного полотна. Для практической реализации этих задач необходимо разработать соответствующие проблемно-ориентированные системы компьютерного менеджмента качества, позволяющие на высоком уровне проводить аналитические исследования в области создания и использования продуктов дорожной химии [1].

Для автоматизации процедуры аналитического мониторинга химических ПГМ в НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА» и АО НЦ «Малотоннажная химия» разрабатываются системы компьютерного менеджмента качества (КМК-системы). Разработка проводится на базе наиболее современной информационной системы компьютерной поддержки CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) [2]. Ввод, редактирование и анализ информации по различным показателям качества проводился в комплексе PDM STEP Suite Enterprise Edition (PSS-EE), на который нами была приобретена лицензия (APL-3451631-01).

Каждый из занесенных в КМК-систему химических ПГМ, оценивается по ряду показателей, объединенных в четыре подкатегории:

органолептические (внешний вид, цвет, запах), физико-химические (массовая доля растворимых солей, зерновой состав, температура начала кристаллизации, влажность, массовая доля нерастворимых в воде веществ, водородный показатель, плотность, динамическая вязкость), технологические (плавящая способность, гигроскопичность, слеживаемость) и экологические [3] (коррозионная активность на металл, показатель агрессивного воздействия на цементобетон, удельная эффективная активность естественных радионуклидов, допустимое содержание химических веществ, не относящихся к действующему веществу ПГМ – водорастворимая форма фтора, содержание цинка, свинца, никеля, меди, ртути, молибдена, кобальта, кадмия, хрома, селена, мышьяка). Нормы по этим показателям устанавливаются, исходя из особенностей применения ПГМ для обработки дорожных покрытий и ПДК.

В базы данных созданного нами CALS-проекта КМК-системы (рис. 1) занесены индикаторы качества противогололедных материалов, применяемых на автодорогах г. Москвы в соответствии с положениями Регламента и Технологических карт комплексного содержания объектов дорожного хозяйства г. Москвы в зимний период, а также Технологии зимней уборки проезжей части магистралей, улиц, проездов и площадей (объектов дорожного хозяйства г. Москвы) с применением противогололедных материалов, утвержденных Департаментом ЖКХ и благоустройства г. Москвы.

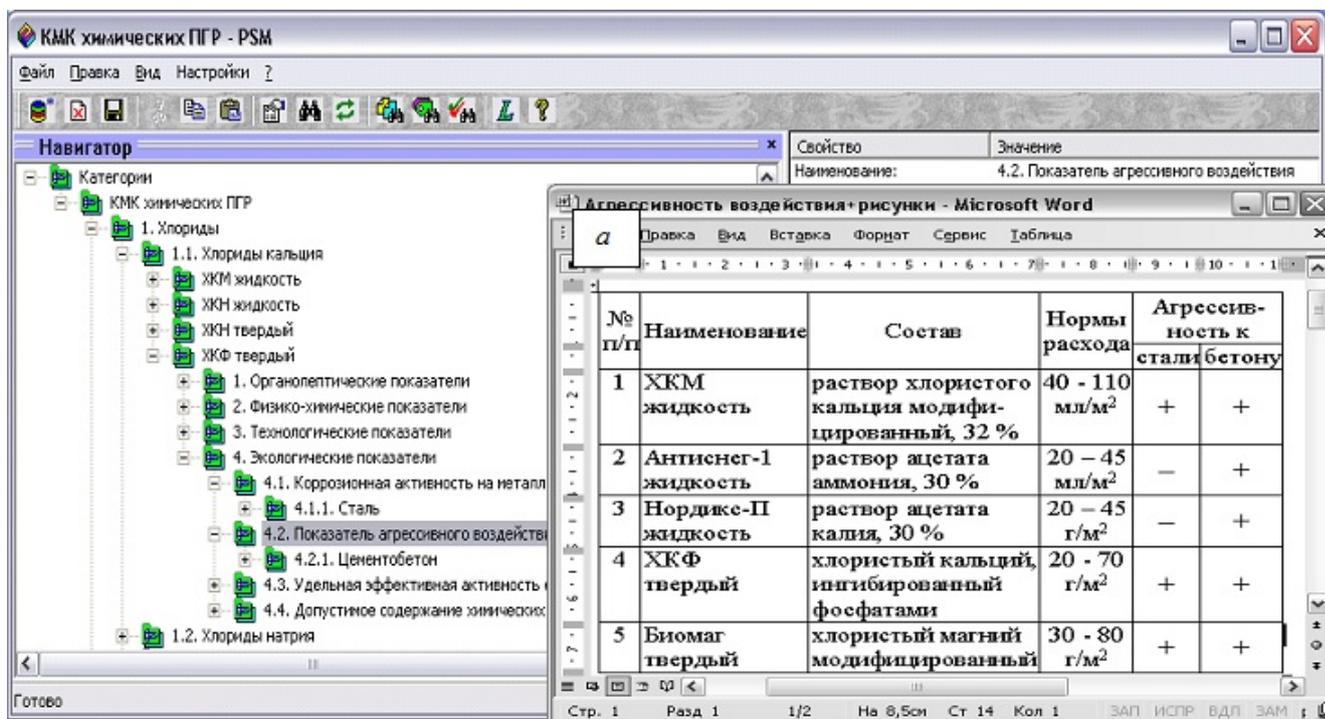


Рис. 1. Элемент КМК-системы ПГМ. Экологические показатели: агрессивность ПГМ к стали и бетону; а – таблица показателей

Рассматриваемый для объектов дорожного хозяйства г. Москвы ассортимент введен в КМК-систему и включает в себя противогололедные материалы марок (композиций основных действующих веществ на основе хлоридов и ацетатов): «ХКНж», «ХКНтв» (хлориды кальция и натрия в растворе и в твердой форме), «МРтв», «МРКтв» (хлориды кальция, натрия, калия и формиат натрия в разных пропорциях), «КР2тв», «КР3тв» (хлорид натрия и формиат натрия в разных пропорциях в смеси с карбонатом кальция (фрикционной частью-мраморной крошкой)), «ХКМж» (раствор хлористого кальция модифицированный), «Антиснег-1» (раствор ацетата аммония), «Нордикс-П» (раствор ацетата калия), «ХКФтв» (хлористый кальций, ингибированный фосфатами) и «Биомаг» (хлористый магний модифицированный). Из ассортимента выделены ПГМ с характерными отличиями. Показано, что материалы на основе хлористого кальция («Биомаг твердый») агрессивно воздействует на сталь и бетон (рис. 1,а) [3].

С использованием информационного CALS-стандарта ISO-10303 STEP была разработана система компьютерного менеджмента качества пропиточных составов для дорожных покрытий (рис. 2). На верхнем уровне разработанной системы пропиточные составы классифицированы по назначению. Было выделено две основные категории: восстанавливающие (омолаживающие) составы (категория № 1) и составы для защиты асфальтобетонных покрытий (категория № 2).

В обеих рассмотренных группах пропиточные составы объединены по виду основы: различают восстанавливающие составы на основе нефтяного битума (подкатегория № 1.1), глины (подкатегория

№ 1.2) и промышленных нефтяных масел (подкатегория № 1.3). Материалы из второй группы пропиток (категория № 2), как правило, не влияют на структуру асфальта, только создавая поверх него защитный слой, в том числе для декоративных целей. Проанализировав составы защитных пропиток, нами было выявлено, что большинство таких композиций составлено на основе полимерных материалов. Существуют также защитные составы на основе щелочей (StreetBond150), рафинированных смол (Star Aviator), на каменноугольной основе (Star Micropave Supreme), содержащие битум (Star Micropave Aviator, Star Micropave ProBlend).

Технологически производство восстанавливающих пропиток на основе битума может быть организовано тремя различными способами: разогревом битума до необходимых (технологических) температур, разжижением битума легкими (как правило, органическими) растворителями или эмульгированием битума. Данные способы отражены в подкатегориях второго уровня подкатегории № 1.1 «Пропиточные составы на основе битума». Наибольший интерес представляют дорожные пропитки, полученные эмульгированием битума: прямые и обратные эмульсии (подкатегории №№ 1.1.1.1 и 1.1.1.2, соответственно). По виду используемого эмульгатора битумные эмульсии подразделяют на анионные и катионные. Приведенный на рисунке 2,а пропиточный состав АРТ-78 предназначен для сохранения, восстановления и модификации жизненно важных свойств асфальта. АРТ-78 повторно связывает и стабилизирует покрытие, уплотняя и восстанавливая связующие компоненты асфальтобетона, улучшая при этом внешний вид асфальта.

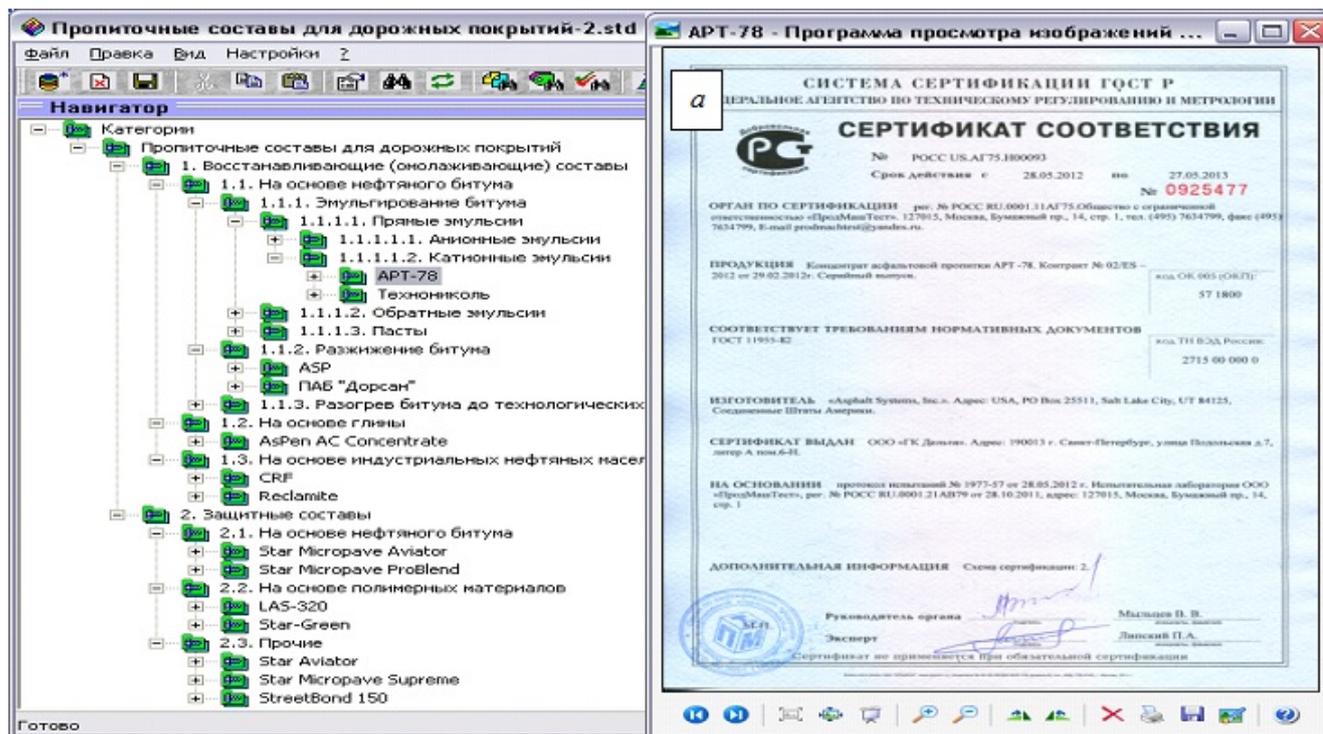


Рис. 2. Элемент CALS-проекта «Пропиточные составы». Восстанавливающие составы – Нефтяной битум – Эмульгирование битума – Прямые эмульсии – Катионные эмульсии – «АРТ-78»; а – сертификат соответствия «АРТ-78»

На основании проведенного анализа для каждой пропитки нами разработаны несколько групп показателей качества (рис. 2): органолептические (подкатегория № 1), физико-химические (подкатегория № 2), физико-механические (подкатегория № 3), технологические (подкатегория № 4), экологические (подкатегория № 5) и эксплуатационные (подкатегория № 6). В каждой группе выделено несколько основных индикаторов качества, определяемых в соответствии с ГОСТ или другими нормативными документами для каждой пропитки. Так, например, в подкатегории № 1 «Органолептические показатели» объединены такие индикаторы качества, как внешний вид, цвет и запах (подкатегории №№ 1.1, 1.2 и 1.3, соответственно). Проанализировав собранную документацию на различные пропитки, а также ГОСТ 18659-81 и ГОСТ Р 52128-2003 («Эмульсии битумные дорожные. Технические условия»), в подкатегорию № 2 «Физико-химические показатели» нами было выделено 5 позиций: условная вязкость, содержание вяжущего с эмульгатором, массовая доля нелетучих веществ, температура хрупкости и температура вспышки. Для каждого показателя в систему занесены данные о методе определения и используемом приборе.

В подкатегории № 3 «Физико-механические показатели» представлены наиболее важные контролируемые индикаторы качества дорожных пропиток: температура размягчения по кольцу и шару, растяжимость, однородность, температура хрупкости и температура вспышки. В подкатегории № 4 «Технологические показатели» представлены основные индикаторы качества, характеризующие взаимодействие пропитки с дорожным покрытием:

время высыхания пленки на поверхности, летучесть, коэффициент эффективности, сцепление с минеральными материалами и глубина проникания иглы.

На основании проведенных работ по анализу эффективности ПГМ и дорожных пропиток разработаны новые материалы дорожной химии, защищенные патентами. Для Департамента ЖКХ и благоустройства г. Москвы с помощью разработанных КМК-систем проведены теоретические и экспериментальные исследования по договорам на НИР и Государственным контрактам.

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., Приоров Г.Г., Бессарабов А.М. Компьютерный менеджмент качества транспортной инфраструктуры // Стратегическое планирование и развитие предприятий: Материалы Девятнадцатого всероссийского симпозиума. М.: ЦЭМИ РАН, 2018. С. 538-541.
2. 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.
3. CALS-based computer-aided support in the chemical industry / Bessarabov A. [et al.]. Chemical Engineering Transactions. 2016. V. 52. P. 97-102.

УДК 004.9: 005.966.32: 661.11: 661.487.2: 661.715.1

Кзаков А.А., Трохин В.Е., Бессарабов А.М.

ГИБКИЕ МОДУЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДСТВА В ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Кзаков Александр Александрович, научный сотрудник;

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

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

АО Научный центр «Малотоннажная химия», Москва, Россия

107564, Москва, ул. Краснобогатырская, д. 42

Разработаны CALS-проекты гибких модульных установок для получения ассортимента органических и неорганических высокочистых материалов (алифатические углеводороды и неорганические кислоты). Созданы типовые структуры справочников и словарей по элементам оборудования, свойствам продуктов, конструкционным материалам и др.

Ключевые слова: CALS-технологии, аппаратурные модули, гибкие производства, химические реактивы, особо чистые вещества.

FLEXIBLE MODULAR PRODUCTIONS IN THE TECHNOLOGY OF CHEMICAL REACTIVES AND HIGH PURE SUBSTANCES

Kazakov A.A., Trokhin V.E., Bessarabov A.M.

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

CALS-projects developed flexible modular systems for the range of organic and inorganic high purity materials (aliphatic hydrocarbons, and inorganic acids). Created typical structure of directories and dictionaries on the elements of equipment, properties, products, construction materials and others.

Keywords: CALS-technologies, instrumental modules, flexible production, chemical reagents, high pure substances.

Для предметной области «химические реактивы и особо чистые вещества» проведен системный анализ на четырех иерархических уровнях гибкости [1] (номенклатурный, производственно-технологический, организационно-технологический, организационно-производственный), на примере разработки гибких многоассортиментных производств алифатических углеводородов реактивной квалификации [2] и неорганических кислот особой чистоты [3].

Для получения количественной оценки целесообразности синтеза многоассортиментного производства проводится анализ с целью выделения групп процессов, для которых это целесообразно. Первым этапом анализа является декомпозиция выпускаемого ассортимента на основе иерархического подхода по трем основным признакам: по технологическому сходству, химическому сходству и по классам целевых продуктов. Вторым этапом анализа является агрегирование процессов по технологическому сходству. При этом объединяются различные циклы производства: подготовки сырья, получения продуктов (целевых веществ) и фасовки. Каждый цикл организуется в виде отдельных совмещенных схем, где продукты производятся с учетом их физико-химических признаков, выделенных выше. Система гибких взаимосвязей между совмещенными узлами позволяет организовать производство в виде гибкой схемы.

На основе предложенной методологии [1] нами разработаны структуры двух многоассортиментных производств: алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивной квалификации; неорганических кислот особой чистоты. Научные исследования и автоматизированное проектирование проводятся на основе наиболее перспективной системы компьютерной поддержки – CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная, информационная поддержка жизненного цикла продукта) [4].

Технологическое производство алифатических углеводородов строится по обычной схеме: от сырья (растворители технических марок) к продуктам более высоких квалификаций («чистый», «чистый для анализа», «химически чистый»). Для получения химических веществ реактивной квалификации необходимо специализированное оборудование, позволяющее добиваться требуемого качества с помощью специальных перемешивающих устройств, конструкционных материалов, совмещения стадий и др. Особенно перспективно в этом направлении применение аппаратурных модулей глубокой очистки.

Конструктивно технологическая схема строится из последовательности стандартизованных аппаратурных модулей, на каждом из которых реализуется процесс очистки от определенной группы примесей и выделение основного продукта. Выбор модулей, последовательность их использования, организация и формирование

технологических потоков определяются достижением необходимого уровня качества и выбором сырья.

Созданная нами технология получения ассортимента алифатических углеводородов и петролейных эфиров базируется на 5 типовых аппаратурных модулях: адсорбции, химической очистки, предварительной ректификации, точной ректификации и финишной ректификации. Модули предварительной, точной и финишной ректификации являются выпускающими, т.е. с них производится вывод соответствующей готовой продукции. Модули адсорбционной и химической очистки не являются выпускающими. Между ними и модулями ректификации существуют технологические потоки (т.н. внутренние), с которых отбор продукции не производится.

В типовой модульной технологической схеме (рис. 1), на примере переработки н-гептана и изооктана, показаны связи между отдельными технологическими модулями, пересечения и объединения технологических потоков (основных, побочных и возвратных). Основным технологическим потоком является последовательный процесс очистки технологического сырья (н-гептана «технического»; изооктана «технического») до химического реактива

низких квалификаций (н-гептан «чистый», изооктан «чистый»), более высоких (н-гептан «эталонный» по ГОСТ 25828-83, изооктан «эталонный» по ГОСТ 12433-83), до реактивов специальной очистки (н-гептан «химически чистый» для УФ-спектроскопии; изооктан «химически чистый» для УФ-спектроскопии). Побочными потоками являются технологические процессы получения петролейных эфиров (марок 70-100, 90-110 и др.), которые получаются путем переработки и переквалификации отходов основного технологического потока.

Разработка гибкой модульной технологии неорганических кислот особой чистоты (рис. 2) осуществлялась путем такого сочетания отдельных технологических процессов, которое дает возможность использования максимального разнообразия исходного сырья. В качестве примера такого синтеза нами ранее проводилась разработка технологий высокочистых азотной и хлорной кислот на одной технологической линии, и галогеноводородных кислот (плавиковой и соляной) – на другой [3]. При этом во втором случае имеет место возможность использования практически всех возможных видов исходного сырья (газ, концентрированные и разбавленные кислоты), представленного на рынке химических продуктов.

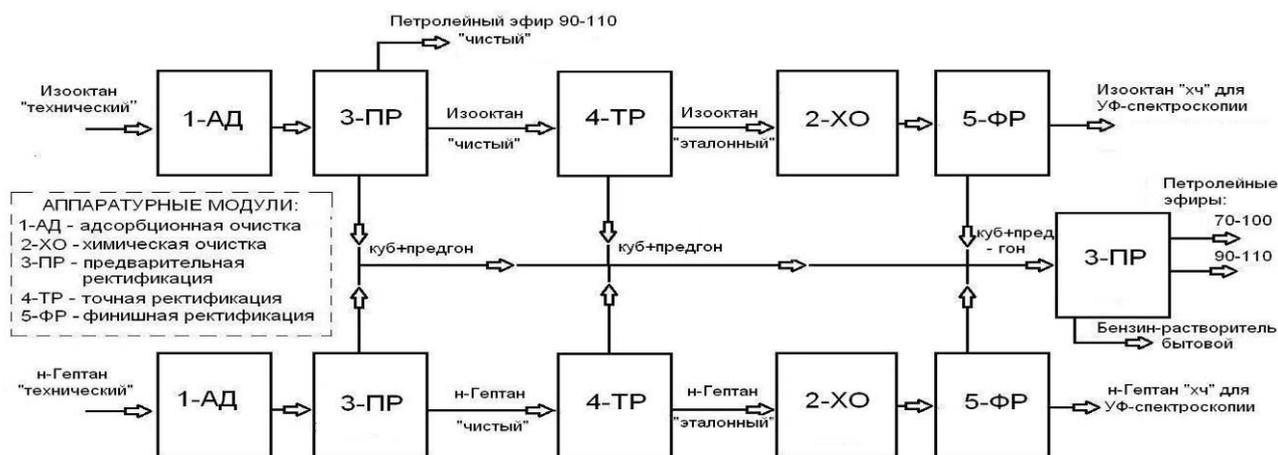


Рис. 1. Гибкая модульная технология алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивной квалификации

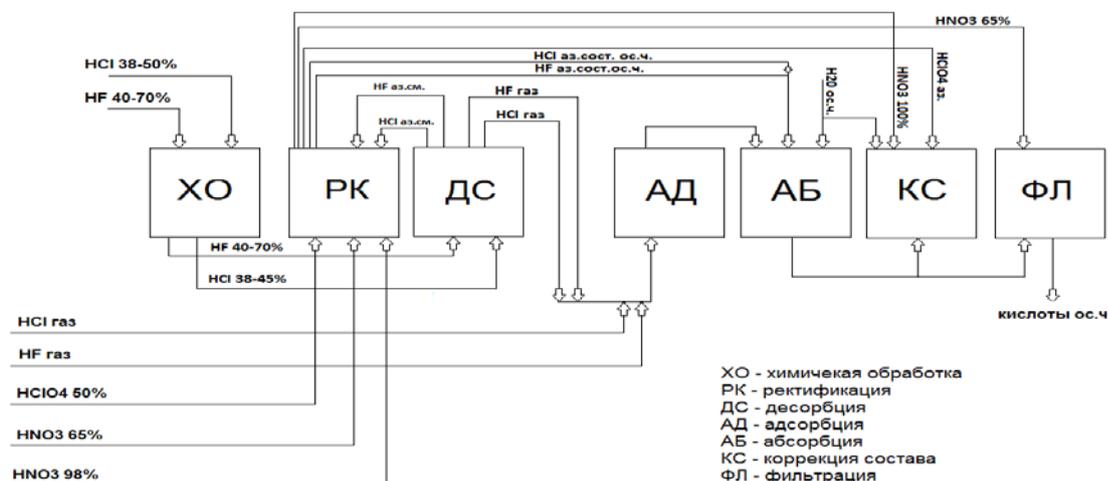


Рис. 2. Модульная блок-схема гибкой технологии получения ассортимента неорганических кислот особой чистоты

На основе литературных и экспериментальных данных, а также экспертных оценок нами были выбраны семь основных стадий (модулей), необходимых для разрабатываемого гибкого производства неорганических кислот особой чистоты: химическая обработка (очистка), ректификационная очистка, десорбция, адсорбционная очистка, абсорбция, коррекция состава и фильтрация. Каждая из этих стадий выбирается для решения комплекса соответствующих задач.

Стадия химической обработки (ХО) предназначена для предварительной очистки кислоты (фтористоводородной 40-70 масс.% или соляной 38-45 масс.%) от микропримесей некоторых металлов, хлоридов (для HF) и некоторых органических соединений. В основе процесса лежит перевод (в процессе окисления) легколетучих соединений в нелетучие. В качестве окислителей используются избытки перманганата калия (для HCl и HF) и нитрата серебра (для HF). Эффективность химической обработки заключается в снижении концентрации ионов мышьяка (As^{3+} с 10^{-3} мас. % до 10^{-5} и с 10^{-2} мас. % до 10^{-4} для фтористоводородной и соляной кислот, соответственно). Содержание хлорид ионов (Cl) в фтористоводородной кислоте уменьшается на два порядка: с 10^{-2} до 10^{-4} масс.%.

Стадия ректификации (РК) используется для глубокой очистки предварительно подготовленных на предыдущих стадиях производств растворов неорганических кислот. Эффективность использования этой стадии определяется полученными нами экспериментальными данными по коэффициентам разделения примеси между жидкостью и паром. Из этих данных видно, что в лимитирующем процессе ректификации плавиковой кислоты наиболее трудноотделяемыми микропримесями являются примеси калия и хлорид-ионы, а также бор, магний и натрий. В соляной кислоте наиболее легко отделяются марганец и кобальт, трудно – калий, кальций, натрий, алюминий. Для азотной и хлорной кислот наименьший коэффициент разделения – у натрия, бора и хлорид-ионов.

Стадия адсорбции (АД) применяется нами в получении высокочистых плавиковой и соляной кислот для поглощения микропримесей (т.е. их извлечение из очищаемого вещества адсорбентом) из газовой фазы. Она предназначена для очистки от микропримесей – в основном от хлористого метила и хлоридов железа (II, III). Очистка газовой фазы осуществляется в случае использования для получения высокочистых соляной и плавиковой кислот из газа (HF или HCl в схеме без деления потоков) или исходных кислот (40%-ая HCl или 70%-ая HF в схеме с делением потоков).

Стадия абсорбции (АБ) в схеме получения высокочистых кислот не относится к тем, на которых производится очистка продукта. Она предназначена для получения товарного продукта заданной концентрации, путем объединения жидкого и газового потоков, каждый из которых предварительно очищен.

Данная стадия может быть использована для получения высокочистой соляной кислоты путем поглощения газообразного хлористого водорода соляной кислотой азеотропного состава в случае использования в качестве сырья жидкой соляной кислоты или высокочистой водой при использовании в качестве сырья газообразного хлористого водорода. Также абсорбция используется для получения высокочистой плавиковой кислоты путем поглощения паров фтористого водорода высокочистой водой.

Стадия десорбции (ДС) необходима при использовании в качестве сырья жидких кислот (38-40% соляная, 40-70% плавиковая), так как необходимо произвести деление потоков. Это связано с тем, что использование концентрированных кислот для ректификации, при которой происходит отделение микропримесей катионов, практически неосуществимо. Такое деление потоков производят на стадии десорбции. В результате этого получают два потока: поток сверхазеотропного газа (HCl и HF) и соответствующую кислоту азеотропного состава. После стадии адсорбции кислоты направляют на стадию коррекции состава (КС) и/или в модуль фильтрации (ФЛ), где происходит отделение взвешенных частиц до требуемого уровня (если они лимитируются в целевом продукте). Для корректировки концентрации очищаемых кислот предусмотрен дополнительный подвод высокочистой воды.

Разработанные технологии реализованы и успешно используются на базе производства АО «ЭКОС-1». Полученные результаты вошли в конкурсные проекты Минобрнауки (№ 02.513.12.3072, № 02.513.123073) и Минпромторга (№ 16.1СА.12.8003).

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

- Ryabenko E.A., Malyshev R.M., Bessarabov A.M. Flexible multiproduct chemical-engineering systems for the production of reagent chemicals and reagent-grade substances // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 1996. V. 30, № 1. P. 93-96.
- 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.
- Development of equipment modules for flexible technology of high-purity inorganic acids / Kazakov A.A. [et al.]. Chemical and Petroleum Engineering. 2015. V. 51, № 9-10. P. 597-603.
- Bessarabov A., Kvasyuk A. Cybernetic researches in technology of chemical reagents and high-purity substances // Clean Technologies and Environmental Policy. 2015. V. 17, № 5. P. 1365-1371.

УДК 004.9: 543.61: 661.11: 681.518

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

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ CALS-СИСТЕМЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МЕНЕДЖМЕНТА КАЧЕСТВА В ПРОМЫШЛЕННОМ КОМПЛЕКСЕ АО «ЭККОС-1»

Трынкина Любовь Владимировна, метролог;

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

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

АО 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 широких классов органических растворителей и неорганических кислот, выпускаемых на промышленном комплексе АО «ЭККОС-1».

Ключевые слова: CALS-технологии, автоматизированные системы, компьютерный менеджмент качества, особо чистые вещества.

AUTOMATED CALS-SYSTEMS OF COMPUTER QUALITY MANAGEMENT IN INDUSTRIAL COMPLEX JSC "ECOS-1"

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

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

On the basis of information CALS-technologies, a computer quality management system of chemical reagents and highly purified substances has been developed. Automation of analytical researches is considered on the example of wide classes of organic solvents and inorganic acids produced at the industrial complex of JSC ECOS-1.

Keywords: CALS-technologies, automated systems, computer quality management, high pure substances.

В последнее время промышленное производство химических реактивов и особо чистых веществ характеризуется существенным ростом требований потребителей продукции к такому понятию как качество. В то же время существенно увеличилось число параметров, определяющих качество продукта. Одновременно возросли требования к методам аналитического контроля особо чистых веществ. Решение этих проблем аналитического мониторинга возможно только на основе современной автоматизированной системы компьютерного менеджмента качества (КМК-системы) [1].

КМК-система (так же как и LIMS – Laboratory Information Management System) является составной частью «АСУ Предприятия» и предназначена для автоматизации управления, обработки и хранения информации о работе аналитической лаборатории. Она позволяет улучшить аналитический контроль качества продукции; гарантирует оперативное предоставление корректной лабораторной информации и интегрированных данных в диспетчерские системы и системы планирования ресурсов предприятия; повышает эффективность использования ресурсов лаборатории (персонала, приборов и реагентов); сокращает время выполнения аналитических исследований, автоматизируя расчет методик измерения, формирование отчетности и составление документов о качестве. Наиболее перспективной автоматизированной системой компьютерной поддержки аналитического мониторинга является CALS-технология (Continuous

Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта). По данным западных аналитиков применение CALS-технологий позволяет экономить десятки миллиардов долларов в год и сократить сроки проведения всех работ на 15–20% [2].

Автоматизация аналитического мониторинга проводилась на примере двух классов веществ: органических растворителей и неорганических кислот реактивной квалификации и особой чистоты. Основным производителем этих продуктов является АО «ЭККОС-1», которое выпускает более четырехсот химических продуктов: органические растворители, кислоты, химические реактивы всех квалификаций, реагенты для промышленной водоподготовки и др. Основой АО «ЭККОС-1» является производственный комплекс в городе Старая Купавна (Московская область). На заводе организован непрерывный лабораторный контроль от поставки сырья до отгрузки готовой продукции.

Аналитический отдел Научного центра «Малотоннажная химия» совместно с аналитической службой АО «ЭККОС-1» осуществляет: разработку общих подходов к анализу реактивов и высокочистых веществ, выявление методов анализа основных групп примесей, разработку оптимальных алгоритмов анализа реактивов и высокочистых веществ, сырья и полупродуктов. Аналитические лаборатории производственного комплекса соответствуют требованиям технической компетенции МИ 2427-2016. Система менеджмента

качества АО «ЭКОС-1» соответствует требованиям ГОСТ ISO 9001-2011 (ISO 9001:2008).

Одним из основных видов выпускаемой АО «ЭКОС-1» продукции являются органические растворители. Учитывая значимость высокочистых органических растворителей для науки и промышленности, нами была разработана отдельная автоматизированная система компьютерного менеджмента качества, охватывающая весь широкий ассортимент, выпускаемый АО «ЭКОС-1» [3]. Данная КМК-система используется для управления промышленным производством как полноправный элемент АСУ ТП (автоматизированная система управления технологическими процессами).

Нами предложены два функциональных блока для управления промышленным производством органических растворителей по проведенным лабораторным исследованиям: управление по результатам анализа сырья согласно «Паспорта поставщика» и действующей нормативной документации, принятой в АО «ЭКОС-1»; управление по результатам анализа полупродуктов в процессе производства органических растворителей особой чистоты.

По первому варианту управления «по результатам анализа сырья» нами предложены и используются в КМК-системе на АО «ЭКОС-1» три условных перехода процедуры принятия решения:

1. Если в результате лабораторного анализа поступившего сырья (например, технической квалификации) полученные показатели качества будут не соответствовать «Паспорту поставщика», то согласно «Договору» данное сырье возвращается поставщику. Хотя нередко этот вариант решения принимается по какому-то лимитирующему показателю. Одним из наиболее часто применяемых показателей качества является «внешний вид». Например, если в «Паспорте поставщика» указан показатель «бесцветная, прозрачная жидкость», а фактически мы имеем мутную и опалесцентную жидкость, то сырье сразу же возвращается поставщику.

2. Если в результате анализа сырья показатели качества будут существенно выше характеристик «Паспорта поставщика» и нормативной документации АО «ЭКОС-1», то данное сырье поступает на склад для получения в дальнейшем продуктов более высокой квалификации.

3. Если в результате лабораторного анализа поступившего сырья полученные показатели качества соответствуют паспорту поставщика и нормативной документации АО «ЭКОС-1», то возникает ситуация, при которой изменение некоторых показателей качества сырья может существенно повлиять на режимные характеристики технологических процессов (например, ректификации).

По второму варианту управления «по результатам анализа полупродуктов» нами предложен и используется в КМК-системе на АО «ЭКОС-1» еще один условный переход процедуры принятия решения. Так как многие производства

органических растворителей включают в себя несколько стадий глубокой очистки, то в технологические регламенты нами заложен лабораторный анализ показателей качества после каждой стадии с последующим управляющим решением: анализируемое вещество соответствует показателям качества целевого продукта, расфасовывается в потребительскую тару и направляются на склад готовой продукции; анализируемое вещество не соответствует показателям качества и направляется на доочистку; анализируемое вещество по показателям качества хуже исходного сырья и направляется на вспомогательные операции или на утилизацию.

В качестве примера рассмотрено (в АО «ЭКОС-1») объединенное производство двух классов органических растворителей: алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивной квалификации. В разработанную гибкую технологию (разработчики к.т.н. Трохин В.Е., н.с. Казаков А.А. и др.) входят три выпускающих модуля очистки: предварительная ректификация, точная ректификация и финишная ректификация [4].

После проведения предварительной ректификации производится аналитический мониторинг проб предгона и основных товарных фракций, по результатам которого принимается управляющее решение о квалификации указанных продуктов. Фракции с содержанием целевого углеводорода (пентана, гексана, гептана, нонана, изооктана, декана) не менее 95% масс. направляются на установку точной ректификации, а предгон и остальные фракции по показателям качества – на соответствующие петролейные эфиры. Если они проходят квалификацию как товарный продукт, то расфасовываются в потребительскую тару и направляются на склад.

После проведения процесса точной ректификации производится анализ проб предгона и основных товарных фракций, по результатам которого принимается решение о квалификации указанных продуктов. Фракции с содержанием целевого углеводорода (пентана, гексана, гептана, нонана, изооктана, декана) не менее 95% масс. направляются на установку точной ректификации, а предгон и остальные фракции по показателям качества – на соответствующие петролейные эфиры. Если они проходят квалификацию как товарный продукт, то расфасовываются и направляются на склад готовой продукции. Все эти управляющие воздействия принимаются на основе информации, обработанной в системе компьютерного менеджмента качества.

На верхнем уровне КМК-системы рассматриваются анализируемые органические растворители, которые группируются по следующим 16 классам: кетоны, алифатические углеводороды, ароматические углеводороды, петролейные эфиры, простые эфиры, сложные эфиры, ароматические спирты, многоатомные спирты, хлорорганические растворители, ароматические хлорированные углеводороды, амиды, нитрилы, циклоалканы,

алициклические амины, бифункциональные растворители. Кроме того, на этом уровне некоторые классы растворителей могут включать в себя соответствующие подклассы. Например, бифункциональные растворители группируются по следующим 5 подклассам: эфир/спирт, амин/спирт, кетон/спирт, гетероцикл/амин, гетероцикл/амид. На следующем подуровне находятся соответствующие

анализируемые органические растворители. В приведенном CALS-проекте (рис. 1) на 1-м уровне КМК-системы (анализируемые вещества) на примере амин/спирта рассматриваются два выпускаемых нами растворителя: моноэтаноламин и этаноламин. Также в проекте приведена таблица основных физико-химических характеристик моноэтаноламина (рис. 1,а).

The screenshot shows the 'CALS-проект - PSM' software interface. On the left, a 'Навигатор' (Navigator) pane displays a hierarchical tree of categories under '1. Органические растворители особой чистоты'. The selected category is '1. Моноэтаноламин'. On the right, a 'Документ 1 - Microsoft Word' window displays a table titled 'МОНОЭТАНОЛАМИН' with the following data:

МОНОЭТАНОЛАМИН	
Химическая формула	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
Класс соединения	Аминоспирт
Внешний вид	Густая маслянистая жидкость, допускается желтоватый оттенок
Характеристики	Смешивается с водой во всех отношениях, обладает сильными щелочными свойствами.
Молярная масса	61,08 г/моль
Плотность	1,012 г/см ³
Показатель преломления	1,4541
Температура плавления	10,3 °C
Температура кипения	170 °C
Температура вспышки	93 °C
Температура самовоспл.	450 °C
ПДК, мг/м ³	1
Растворимость, г в 100 г гептана (25 °C)	0,6
Рег. номер CAS	141-43-5

Рис. 1. CALS-проект КМК-системы органических растворителей. Подкатегория «Анализируемые вещества»; а – основные физико-химические характеристики моноэтаноламина

В проведенной нами работе разработан типовой автоматизированный CALS-проект на технические условия для предметной области «химические реактивы и особо чистые вещества». Разработан программный комплекс и заполнена автоматизированная база данных по современным методам анализа и аналитическому оборудованию, используемых в технологии получения химических реактивов и особо чистых веществ. На базе информационных CALS-технологий разработаны 3 программных комплекса компьютерного менеджмента качества для автоматизированного аналитического мониторинга органических растворителей, неорганических кислот и ассортимента ЧХУ реактивной квалификации и особой чистоты.

По результатам аналитического мониторинга осуществляется на АО «ЭККОС-1» производство широкого ассортимента органических растворителей и неорганических кислот реактивной квалификации и особой чистоты. С помощью созданных КМК-систем разработано более 100 методик и технических условий на органические растворители и неорганические кислоты реактивной квалификации и особой чистоты для нужд АО

«ЭККОС-1» и Научного центра «Малотоннажная химия». Программные модули автоматизированных CALS-систем вошли в отчетную документацию по Государственным контрактам Минобрнауки России и Минпромторга России.

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

Список литературы

1. Bessarabov A.M., Zhdanovich O.A. Analytical Quality Control Information System for Chemical Reagents and High-Purity Materials // Inorganic Materials. 2005. V. 41, № 11. P. 1236-1242.
2. CALS-based computer-aided support in the chemical industry / Bessarabov A. [et al.]. Chemical Engineering Transactions. 2016. V. 52. P. 97-102.
3. Компьютерный менеджмент качества органических растворителей особой чистоты / Трынкина Л.В. [и др.]. Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. № 4. С. 46-54.
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.

УДК 004.942:544.18

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

ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НАНОТРУБОК ИЗ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С УЧЕТОМ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**Краснов Дмитрий Олегович**, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: drygodo@gmail.com;**Дьячков Павел Николаевич**, д.х.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва;**Кольцова Элеонора Моисеевна**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой информационных компьютерных технологий РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, Москва;Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН;
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31

В разрабатываемый авторами программный комплекс добавлена возможность осуществлять вычисления электронного строения нанотрубок с учетом спин-орбитального взаимодействия. Было изучено влияние спин-орбитального взаимодействия, а также растяжения и сжатия на электронные уровни палладиевых нанотрубок. Рассчитаны спин-зависимые зонные структуры и плотности электронных состояний.

Ключевые слова: моделирование, палладиевые нанотрубки, квантовая химия, спин-орбитальное взаимодействие.

PROGRAM COMPLEX FOR MODELING OF ELECTRONIC PROPERTIES OF NOBLE-METAL NANOTUBES WITH ACCOUNT OF SPIN-ORBIT INTERACTION

Krasnov D.O.*, Dyachkov P.N., Koltsova E.M.*

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

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

The software package developed by the authors adds the ability to perform calculations of the electronic structure of nanotubes with allowance for spin-orbit interaction. The effect of the spin-orbit interaction, as well as stretching and compression on the electronic levels of palladium nanotubes, was studied. Spin-dependent band structures and electron-state densities are calculated.

Keywords: modeling, palladium nanotubes, quantum chemistry, spin-orbit interaction.

После обнаружения углеродных нанотрубок в 1991 году [1] получила широкое развитие область исследований одномерных нанопроводов и нанотрубок из благородных металлов. Благодаря уникальным физическим и электронным свойствам они представляют собой важный класс материалов нанoeлектроники с огромным потенциалом применения в наноразмерных устройствах. Высокое отношение площади поверхности к массе и полезное внутреннее пространство нанотрубчатых материалов отвечает практическим требованиям высокой каталитической эффективности и универсальности металлических нанотрубок [2]. В частности, палладий является ценным высокоактивным катализатором в топливных элементах [3], органическом синтезе и автомобильных выхлопных конвертерах и чрезвычайно чувствительным материалом для обнаружения газообразного водорода.

Электронные свойства нанотрубок, такие как проводимость, наличие запрещенной зоны и другие, определяются её геометрией: диаметром и хиральностью. Идеальная палладиевая нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр плоскость, выложенную правильными треугольниками.

Структура такой нанотрубки задается набором целых чисел (n_1, n_2) – индексами хиральности, которые однозначным образом определяют геометрию нанотрубки. Все одностенные нанотрубки обладают винтовой осью симметрии. Нанотрубки (n_1, n_2) с $n_1 \neq n_2$ и $n_2 \neq 0$ являются хиральными, они обладают очень большими трансляционными ячейками. Трубки (n, n) и $(n, 0)$ – нехиральные, они обладают симметрией относительно инверсии и сравнительно небольшими трансляционными ячейками, включающими n и $2n$ атомов. Нанотрубки (n_1, n_2) могут также обладать вращательной осью симметрии порядка n , где n – наибольший общий делитель чисел n_1 и n_2 . Все эти свойства симметрии трубок учтены при построении метода расчета, благодаря чему элементарные ячейки сводятся к одному атому.

Целью данной работы была разработка программного комплекса для расчета электронного строения нанотрубок из благородных металлов с учетом спин-орбитального взаимодействия и применение его для изучения распределения плотности состояний электронов. Все расчеты проведены методом линеаризованных присоединенных цилиндрических волн, основанном

на одноэлектронной модели, благодаря чему нахождение электронного строения сводится к решению одноэлектронного уравнения Шрёдингера. При этом нанотрубка рассматривается как цилиндрическая потенциальная яма, заполненная сферическими центрами рассеяния электронов (атомными потенциалами). Для учета спин-орбитального взаимодействия используется гамильтониан вида [4]:

$$H = -\Delta + V + 1/c^2 \cdot \sigma \cdot [(\Delta V) \cdot p]. \quad (1)$$

Первые два члена в (1) включают операторы кинетической и потенциальной энергии и соответствуют оператору нерелятивистского гамильтониана. Последний член – оператор спин-орбитального взаимодействия, под влиянием

которого возможно расщепление и смещение вырожденных уровней, приводящие к изменению зонной структуры.

Дополнительный программный модуль, учитывающий спин-орбитальное взаимодействие, был написан в среде программирования Qt Creator на языке C++. Два примера результатов расчета спин-зависимой зонной структуры и плотностей электронных состояний палладиевых нанотрубок (5,3) и (8,7) представлены на рисунках 1 и 2. Слева приведены дисперсионные кривые, а справа – плотности состояний. Пунктирные и сплошные линии соответствуют поляризации α и β спинов вдоль оси нанотрубки в направлениях Z и $-Z$.

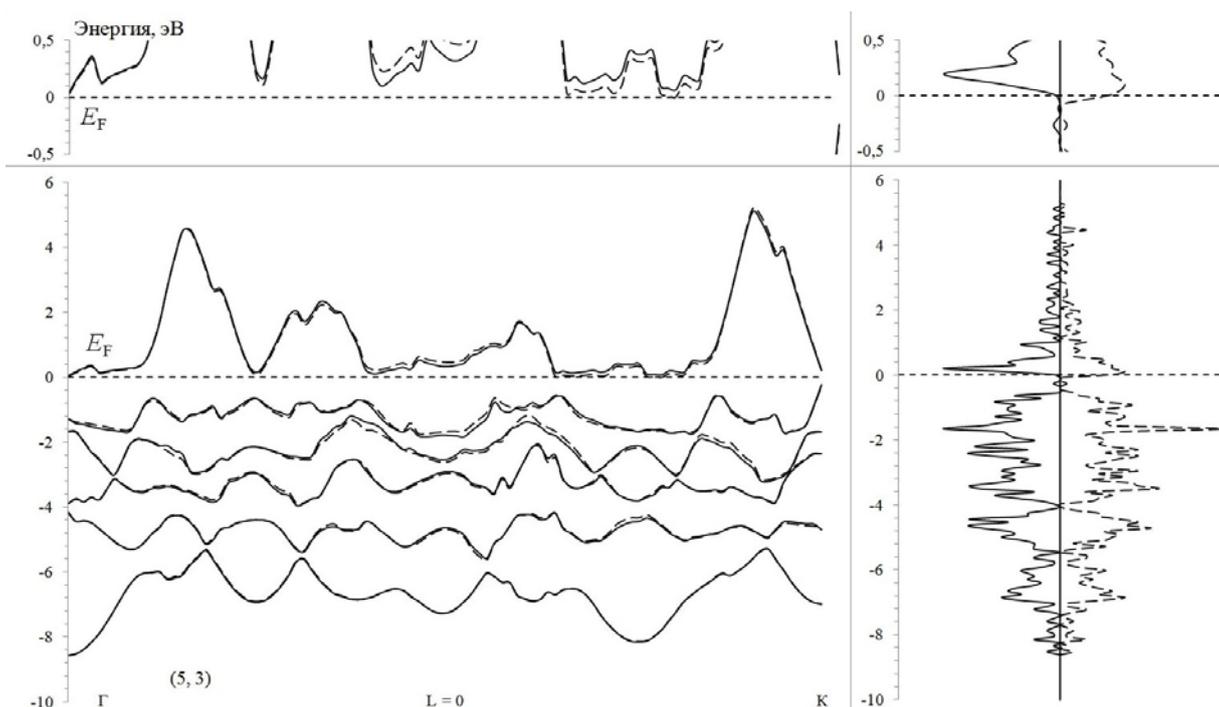


Рис. 1. Зонная структура и плотности электронных состояний палладиевой нанотрубки (5,3)

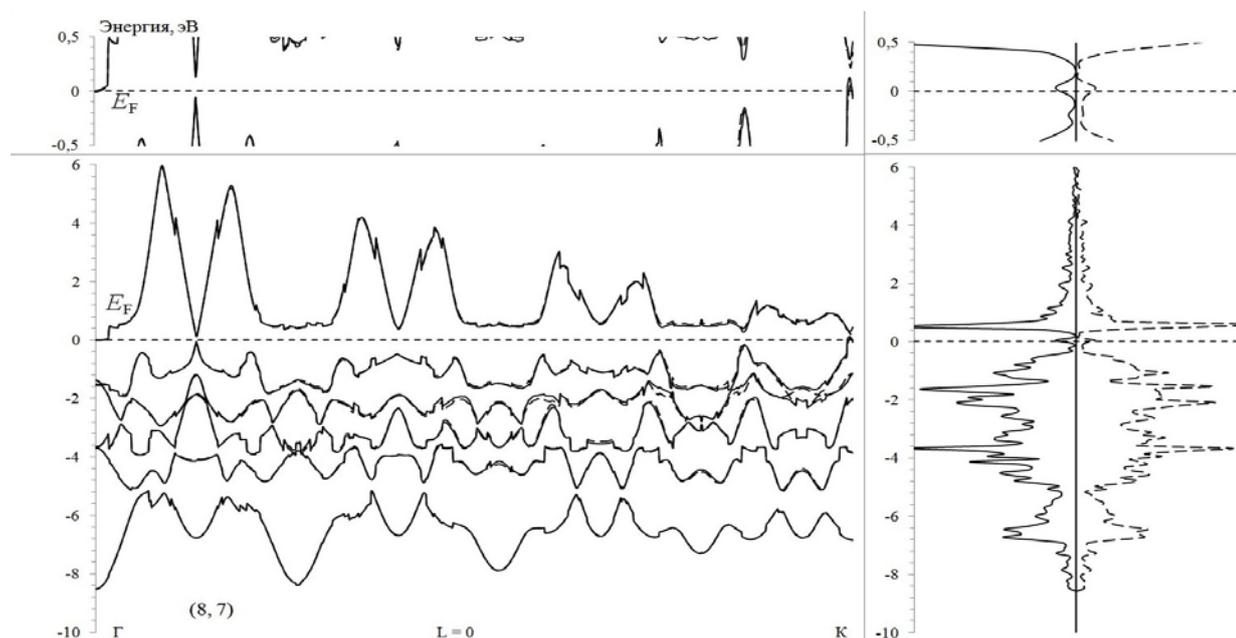


Рис. 2. Зонная структура и плотности электронных состояний палладиевой нанотрубки (8,7)

У палладия 10 валентных электронов, поэтому полная зонная структура выглядит очень просто – в ней имеется десять заполненных дисперсионных кривых в валентной зоне. Уровень Ферми дисперсионные кривые не пересекают, поэтому образуется запрещенная зона шириной 0,2 эВ. Это говорит о том, что нанотрубка (5,3) проявляет полупроводниковые свойства, а (8,7) металлические. Можно заметить, что спин-орбитальное взаимодействие проявляется в виде расщепления нерелятивистских дисперсионных кривых. На уровне Ферми оно примерно равно 0,15 эВ, а по мере перехода к внутренним состояниям валентной зоны убывает.

Мы также изучили влияние сжатия и растяжения на электронные свойства палладиевых нанотрубок. Так как нанотрубка (5,3) в нормальном состоянии проявляет полупроводниковые свойства, исследована зависимость ширины запрещенной зоны (рис. 3), а для нанотрубки (8,7) зависимость спиновой плотности на уровне Ферми от длины связи Pd-Pd (рис. 4). Можно видеть, что путем механического воздействия на нанотрубки можно управлять электронным и спиновым транспортом в палладиевых нанотрубках.

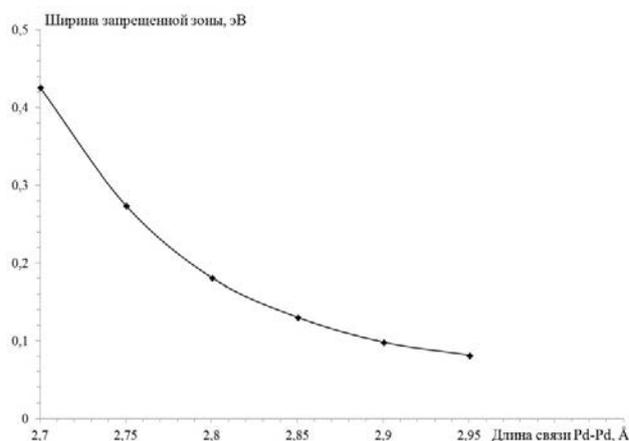


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны палладиевой нанотрубки (5,3) на уровне Ферми от длины связи Pd-Pd

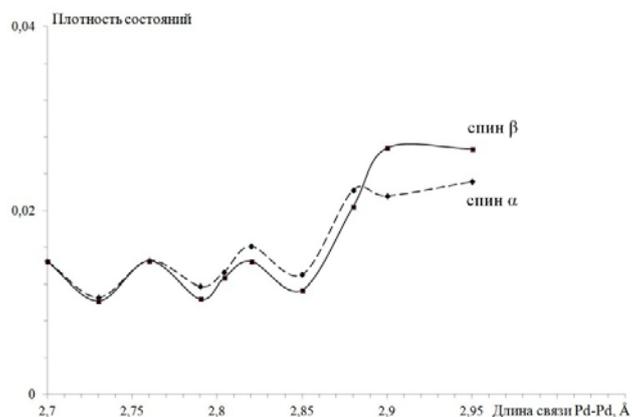


Рис. 4. Зависимость спиновой плотности электронных состояний палладиевой нанотрубки (8,7) на уровне Ферми от длины связи Pd-Pd

Учет спин-орбитального взаимодействия в программном комплексе позволил установить, что спин-орбитальное взаимодействие проявляется в виде расщепления нерелятивистских дисперсионных кривых. Число каналов проводимости возрастает с увеличением радиуса нанотрубки. Палладиевые нанотрубки обладают как полупроводниковыми свойствами, так и металлическими.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 16-53-76012.

Список литературы

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. V. 354. P. 56-58.
2. Liu L., Yoo S.-H., Park S. Synthesis of Vertically Aligned Hollow Platinum Nanotubes with Single Crystalline Nanoflakes // Chem. Mater. 2010. V. 22. P. 2681-2684.
3. Mazumder V., Sun S. Oleylamine-Mediated Synthesis of Pd Nanoparticles for Catalytic Formic Acid Oxidation // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 4588-4589.
4. D'yachkov P., Makaev D. Ab initio spin-dependent band structures of carbon nanotubes // Int. J. Quantum Chem. 2016. V. 116. P. 316-324.

УДК 004.652+504.5

Камышанская Ю.Г., Михайлова П.Г.

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

Камышанская Юлия Геннадиевна, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: loljuly@mail.ru;

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

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

Представлена логическая модель базы данных по инвентаризации объектов и оценке экологического ущерба в результате негативного воздействия отходов на окружающую среду. Приведены ее функциональные возможности.

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

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

Kamyshanskaya J.G., Mikhaylova P.G.

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

In this work the logical model of the database on inventory of objects and assessment of environmental damage as a result of the negative impact of waste on the environment is made. Functional capabilities of the model are presented.

Keywords: accumulated waste, assessment of environmental damage, damage from past economic activities, environmental damage, waste, waste management.

На территории Российской Федерации ежегодно образуется более 5 млрд тонн отходов производства и потребления, в том числе около 100 млн тонн I–IV класса опасности для окружающей среды. Порядка 1,7–4,8 млрд тонн размещаются ежегодно на объектах, принадлежащих предприятиям, в местах хранения и захоронения [1].

К настоящему времени выделены наиболее крупные объекты накопленного экологического ущерба, занимающие значительные площади [2]:

- территории, загрязненные в результате прошлой хозяйственной деятельности добывающей, горно-обогатительной, обрабатывающей, в том числе химической промышленности, и по разработке, производству и уничтожению химического оружия;
- полигоны твердых бытовых отходов.

Опасные химические вещества попадают в поверхностные и подземные воды, атмосферный воздух. Вследствие загрязнения среды обитания повышается заболеваемость и смертность населения.

Вышесказанное определяет необходимость принятия срочных мер по ликвидации накопленного экологического ущерба. Его оценка регламентируется обширным перечнем нормативно-

методических документов и может проводиться для определения наиболее крупных объектов, требующих первоочередных мер реагирования.

Для расчета ущербов требуется определять различные коэффициенты, нормативы и таксы в зависимости от определенных характеристик объекта накопленного ущерба. Для систематизации, хранения информации о таких объектах и выбора данных, необходимых для расчетов, разработана логическая модель базы данных (БД) по инвентаризации объектов и оценке экологического ущерба в результате негативного воздействия отходов на окружающую среду (рис. 1).

Структура базы данных разрабатывалась на основе нормативно-правовых и нормативно-методических документов [3-9], основными из которых являются следующие:

- Временная методика определения предотвращенного экологического ущерба [7];
- Порядок определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами [8];
- Методика исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды [9].

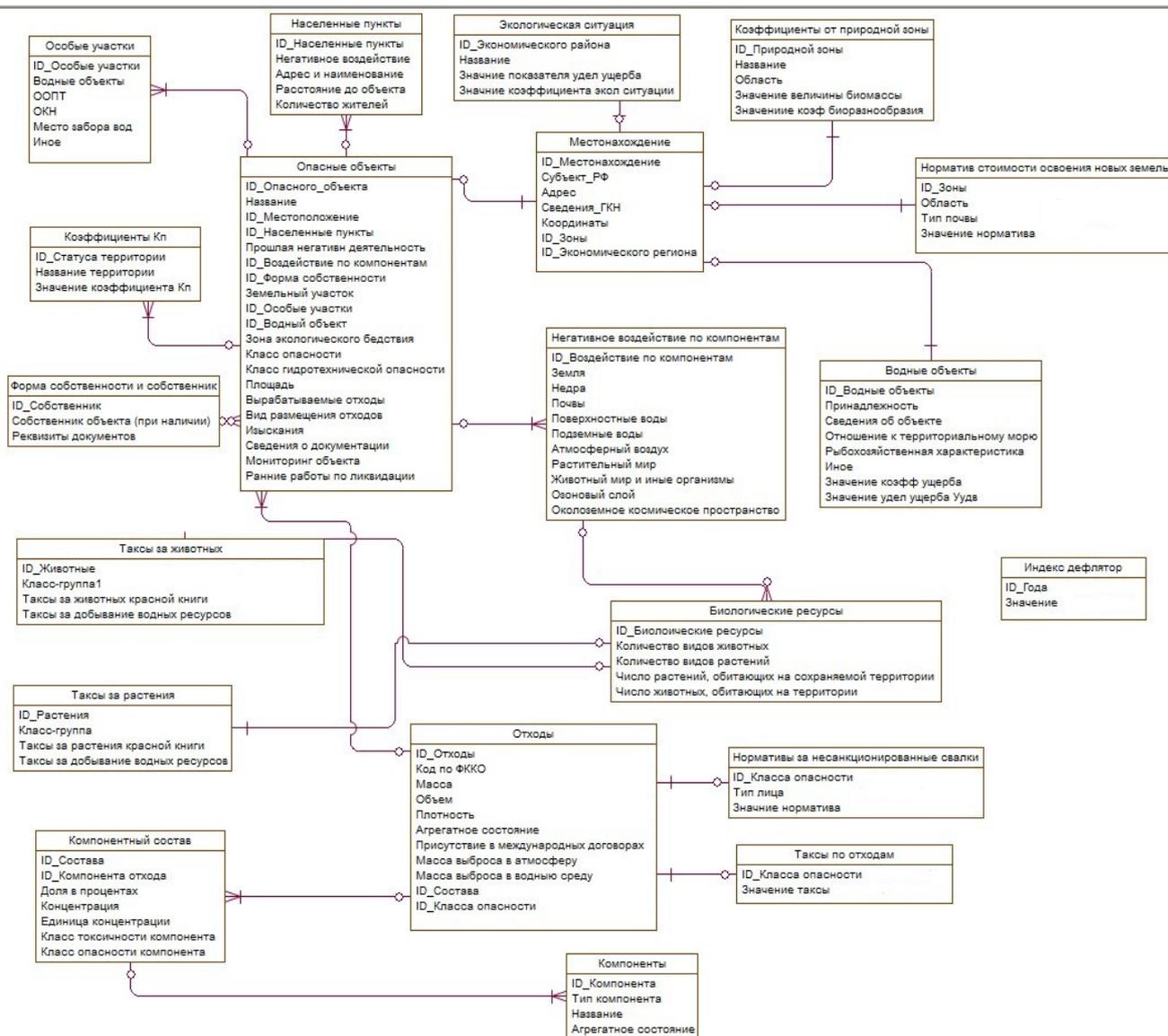


Рис. 1. Логическая модель базы данных

База данных выполняет ряд следующих функций.

1. Просмотр информации:

- об объектах накопленного вреда, занесенных в государственный реестр, историю их негативной деятельности и проведенных работ по ликвидации ущерба, местонахождении объекта, принадлежности к субъекту РФ, физический адрес, сведения ГКН (государственного кадастра недвижимости), координаты, классы опасности и гидротехнической опасности объектов, площадь, вид размещения отходов, изысканиях, сведений о документации (а также документов собственника при наличии такового) и мониторинге объекта;
- об отходах, накапливаемых на объектах, их массах (объемах), плотностях, агрегатных состояниях, концентрациях, классах токсичности/опасности компонентов, присутствия в международных договорах (в которых принимает участие РФ), массах выброса в атмосферу и водную среду;
- о водных объектах, их принадлежности, об отношении к территориальному морю, рыбохозяйственной характеристике, значениях

коэффициента ущерба и удельного ущерба и иных дополнительных сведений;

- о наличии зоны экологического бедствия или его угрозы;
- об экологической ситуации в зависимости от района;
- о близлежащих населенных пунктах, оказываемом на них негативном воздействии, адресах, расстояниях от объекта и количестве жителей;
- о близлежащих участках особого сохранения;
- о биологических ресурсах на сохраняемой территории, количестве видов растений и животных, а также общем их количестве на территории.

2. Вывод значений:

- нормативов платы за захламенение земель несанкционированными свалками отходов в зависимости от вида и класса опасности отхода;
- нормативов стоимости освоения новых земель;
- такс для исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту окружающей среды и коэффициентов относительной эколого-экономической опасности загрязняющего вещества

по воздуху и воде, определяемых в зависимости от компонентов, которые входят в состав отходов;

– регионального коэффициента биоразнообразия (коэффициента биомассы беспозвоночных животных), норматива стоимости освоения новых земель, коэффициентов экологической ситуации и экономической значимости территории, показателя удельного ущерба по водным ресурсам, определяемым в зависимости от места расположения опасного объекта;

– такс за незаконный вылов или добычу водных биологических ресурсов, за незаконное добывание или уничтожение животных, занесенных в Красную книгу РФ, за незаконное добывание или уничтожение наземных млекопитающих, птиц, рептилий, амфибий и наземных беспозвоночных животных, обитающих на загрязненной территории;

– коэффициента для особо охраняемых территорий, в зависимости от статуса территории, на которой находится объект накопленного ущерба;

– индексов-дефляторов, необходимых для пересчета значений экологических ущербов в ценах определенного года.

Логическая модель (структура) БД по оценке экологического ущерба, выполненная в виде ER-диаграммы (*Entity – Relationship*, «сущность – связь»), представлена на рисунке 1 и включает 20 таблиц. Физическая модель базы данных реализована в полном соответствии с логической.

Для создания модели было использовано программное обеспечение *Sybase PowerDesigner* [10] (пробная версия на 30 дней). Это приложение позволяет разрабатывать логические и физические модели, а также генерировать код для реализации базы данных.

Информация из разрабатываемой БД может применяться для инвентаризации объектов накопленного экологического ущерба, укрупненной эколого-экономической оценки вреда, наносимого в результате негативного воздействия отходов на окружающую среду, и ранжирования объектов с целью определения приоритетных, требующих принятия первоочередных мер для минимизации вреда. Кроме того, данные могут использоваться широким кругом специалистов для расчета ущерба, предотвращаемого в результате осуществления государственного экологического контроля, реализации экологических программ и природоохранных мероприятий, выполнения мероприятий в соответствии с международными конвенциями в области охраны окружающей природной среды, осуществления государственной экологической экспертизы, лицензирования природоохранной деятельности, мероприятий по сохранению заповедных природоохранных комплексов и других видов деятельности.

Список литературы

1. Окружающая среда: Федеральная служба государственной статистики [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.gks.ru/wps/wcm/connect/rosstat_main/rosstat/ru/statistics/environment/# (дата обращения: 04.05.2018).
2. Федеральная целевая программа «Ликвидация накопленного экологического ущерба» на 2014-2025 годы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mnr.gov.ru> (дата обращения: 04.05.2018).
3. Федеральный закон РФ от 10.01.2002 N 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_34823/ (дата обращения: 04.05.2018).
4. Федеральный закон РФ от 31.12.2017 N 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_19109/ (дата обращения: 04.05.2018).
5. ГОСТ Р 53692-2009. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Этапы технологического цикла отходов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200081740> (дата обращения: 04.05.2018).
6. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/5200233> (дата обращения: 04.05.2018).
7. Временная методика определения предотвращенного экологического ущерба, г. Москва, 1999 г. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.waste.ru/uploads/library/usherb.pdf> (дата обращения: 04.05.2018).
8. Порядок определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами (утв. Роскомземом 10 ноября 1993 г. и Минприроды РФ 18 ноября 1993 г.) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/9033369> (дата обращения: 04.05.2018).
9. Методика исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды (утв. Приказом Минприроды России от 8 июля 2010 года N 238) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/902227668> (дата обращения: 04.05.2018).
10. Sybase CIS // PowerDesigner [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.sybase.ru/products/powerdesigner> (дата обращения: 04.05.2018).

УДК 004.94+544.431.2

Подобедова А.Я., Митричев И.И.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗАЛЬДЕГИДА

Подобедова Анна Ярославовна, студент 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;

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

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

Осуществлено исследование кинетического механизма реакций гидрирования с переносом водорода. На основе имеющихся моделей периодического реактора идеального смешения и проточного реактора и составленных кинетических моделей для реакции гидрирования бензальдегида разработаны программные модули для нахождения конверсии реагентов. Построены зависимости степени превращения бензальдегида от времени. Проведена оценка разброса результатов с помощью коэффициента детерминации и определен механизм, наилучшим образом описывающий экспериментальные данные.

Ключевые слова: перенос водорода, реакция гидрирования, кинетический механизм, бензальдегид.

DETERMINATION OF THE KINETIC MECHANISM OF BENZALDEHYDE HYDROGENATION

Podobedova A.Ya., Mitrichev I.I.

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

The investigation of the kinetic mechanisms of hydrogenation reactions using a hydrogen transfer approach was carried out. Based on the existing models of the ideal mixing batch reactor and the flow reactor and the kinetic models for the hydrogenation reaction of benzaldehyde, software modules have been developed to find the reactant conversion. Dependences of the conversion of benzaldehyde on time are constructed. The scatter of the results is estimated with the aid of the determination coefficient and a mechanism that best describes the experimental data is determined.

Keywords: hydrogen transfer, hydrogenation reaction, kinetic mechanism, benzaldehyde.

Одним из наиболее важных классов каталитических реакций в химическом синтезе является механизм с переносом водорода. Изучение реакций гидрирования ароматических соединений является ценным для понимания механизма переноса водорода, так как данные реакции используются для получения сложных ароматических спиртов, которые применяются в парфюмерии, фармацевтической и химической промышленности. Определение кинетического механизма реакции гидрирования бензальдегида при использовании иммобилизованного иридийсодержащего катализатора [1] стало целью данной работы.

Существуют различные механизмы для реакций с переносом водорода: механизм Меервейна-Понндорфа-Верле, механизм с переносом водорода через внутреннюю координационную сферу, механизм ассиметричного гидрирования по Нойори (с переносом водорода через внешнюю координационную сферу).

Механизм Меервейна-Понндорфа-Верле (MPV) – это механизм восстановления кетонов и альдегидов в соответствующие спирты, обычно реакция протекает в изопропанол. Реакцию также можно проводить в противоположном направлении, используя ацетон в качестве акцептора водорода –

окисление Оппенауэра. Предполагается, что механизм протекает через шестичленное переходное состояние без участия промежуточных соединений с гидридом металла [2].

В течение длительного времени основным механизмом считается механизм с переносом водорода через внутреннюю координационную сферу. При данном механизме один ион водорода переносится от вещества-донора к веществу-акцептору через промежуточное образование гидрида металла, а протон – через лигандный обмен с присоединением к катализатору молекулы донора и отщеплением продукта-спирта [3].

Механизм с переносом водорода через внешнюю координационную сферу через N-атом был обнаружен для катализатора BINAP/диамин-Ru (см. обсуждение в работе [3]).

Исследование реакции гидрирования ароматических соединений с переносом водорода проводилось нами на примере базовой реакции гидрирования бензальдегида (схема 1). Реакция может проводиться с использованием металлоорганического катализатора $[Cr^*IrCl_2]_2$ [1], включающего атомы металла – иридия и присоединенный через углеродную цепочку к подложке лиганд Cr^* . В качестве молекулы-донора водорода используют изопропанол.

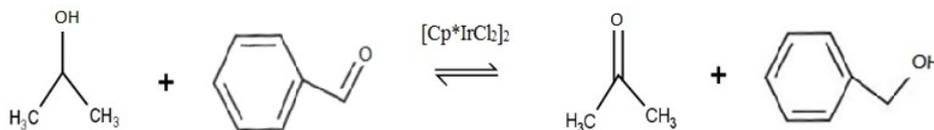


Схема 1. Реакция гидрирования бензальдегида

Данную реакцию, как и многие реакции органического синтеза, проводят в периодическом реакторе идеального смешения с мешалкой. Большой интерес также вызывает возможность проведения реакции в непрерывном реакторе идеального вытеснения. Математическая модель периодического реактора имеет вид:

$$\varepsilon \frac{dy_k}{dt} = \Gamma_{tot} \frac{F}{V} R_k, \quad (1)$$

$$\varepsilon \frac{dy_s}{dt} = R_s, \quad (2)$$

где ε – пористость слоя катализатора;

y_k – молярная концентрация для жидкостей, кмоль/м³;

R_k – скорость образования вещества;

k – индекс для жидкой фазы;

y_s – покрытие поверхности веществом (безразмерная величина);

R_s – скорость расходования вещества;

s – индекс для фазы поверхности;

Γ_{tot} – количество активных центров на единицу площади поверхности, кмоль/м²;

F/V – отношение поверхности катализатора к объему реактора, м²/м³.

Математическая модель проточного реактора может быть записана, как:

$$\varepsilon \frac{dy_k}{dt} + v_{sup} \frac{dy_k}{dx} = \Gamma_{tot} \frac{F}{V} R_k, \quad (3)$$

$$\varepsilon \frac{dy_s}{dt} = R_s, \quad (4)$$

где x – осевая координата по реактору;

v_{sup} – скорость газа, приведенная на сечение реактора, м/с.

С целью определения механизма, по которому может протекать реакция гидрирования бензальдегида с переносом водорода, мы разработали кинетические модели химических превращений.

Первая кинетическая модель составлена по механизму MPV. Вторая кинетическая модель отражает механизм с переносом водорода через внутреннюю координационную сферу иридия и отщеплением водорода у изопропанола от углерода в β -положении. Третья кинетическая модель получена с помощью предположения о механизме протекания реакции путем переноса водорода через внешнюю координационную сферу иридия (ион кислорода в изопропоксид анионе). Четвертая кинетическая модель отличается от второй тем, что водород отщепляется не от β -углерода, а из метильной группы второй молекулы изопропанола, координированной к изопропоксид аниону.

Для моделирования процесса гидрирования были разработаны программные модули системы математических вычислений GNU Octave с использованием математических моделей реакторов (1)-(4). С помощью программного обеспечения для оценки параметров в микрокинетических моделях реакций каталитических процессов mech_optimiz [4] мы подбирали кинетические параметры всех четырех моделей. Для этого решалась задача минимизации целевой функции [4]:

$$\Phi_{conv} = \frac{\sum_{i=1}^{N_i} \sum_{u=1}^{N_u} (Y_{iu,exp} - Y_{iu,sim})^2}{N_i N_u}, \quad (5)$$

где N_i – число экспериментальных опытов;

N_u – число реагентов, для которых есть данные экспериментов по конверсии;

$Y_{iu,exp}$ – значение конверсии u -го вещества в i -м опыте из эксперимента;

$Y_{iu,sim}$ – значение конверсии u -го вещества в i -м опыте, рассчитанное по модели.

В качестве метода минимизации использовался генетический алгоритм бинарного кодирования.

Подбираемые кинетические параметры – это предэкспоненциальный множитель и энергия активации в модифицированном уравнении Аррениуса:

$$k = AT^\beta e^{-E/RT}, \quad (6)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, с⁻¹;

β – показатель степени при температуре;

E – энергия активации стадии реакции, Дж/моль;

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

T – температура, К.

Показатель степени при температуре для реакций адсорбции (координирования) веществ выбирался равным 0,5, а для прочих реакций полагался равным нулю [4].

Данные о конверсии, полученные в результате десяти подборов параметров для каждой модели, были сопоставлены с данными, полученными экспериментальным путем в работе [1], и мы отобрали наилучшие результаты. Для оценки качества подбора был использован коэффициент детерминации R^2 .

Для первой кинетической модели коэффициент детерминации для периодического реактора составил 0,969 (рис. 1,а, кривая 1), для проточного реактора он равен 0,782 (рис. 1,б, кривая 1).

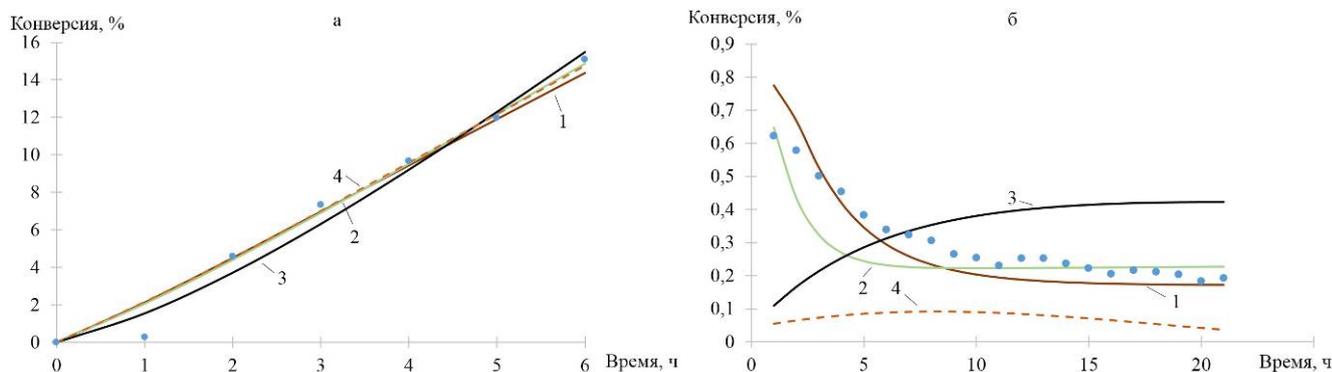


Рис. 1. Конверсия бензальдегида для периодического реактора (а) и для проточного реактора (б); номер кривой соответствует номеру модели, точками показаны экспериментальные данные [1]

Для модели, отражающей механизм с координированием через внутреннюю координационную сферу иридия, коэффициент детерминации для периодического реактора равен 0,975 (рис. 1,а, кривая 2), для непрерывного реактора 0,576 (рис. 1,б, кривая 2).

Для кинетической модели, основанной на механизме с координированием через внешнюю координационную сферу, коэффициент детерминации для периодического реактора составил 0,937 (рис. 1,а, кривая 3), для проточного реактора $R^2 < 0$ (рис. 1,б, кривая 3). Отрицательное значение коэффициента детерминации показывает, что модель не может объяснить экспериментальные данные, полученные в непрерывном реакторе.

Для четвертой кинетической модели коэффициент детерминации для периодического реактора равен 0,970 (рис. 1,а, кривая 4), и вновь отрицателен для непрерывного реактора (рис. 1,б, кривая 4).

В работе [2] говорится, что наиболее частым механизмом гидрирования переноса является механизм переноса через внутреннюю координационную сферу, а в статье [5] для металлокомплексного катализатора, включающего иридий, механизм MPV назывался наиболее вероятным. Полученные нами данные согласуются с результатами указанных работ.

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что реакция идет по механизму с переносом водорода через внутреннюю координационную сферу или по механизму Меервейна-Понндорфа-Верле, причем механизм MPV – наиболее вероятен. Механизм с переносом водорода через внешнюю координационную сферу не может объяснить данные, полученные в непрерывном реакторе в эксперименте. Также

можно полагать, что применение критерия термодинамической непротиворечивости [4] в дальнейшем позволит однозначно идентифицировать наилучшую модель.

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

Список литературы

1. Activation and deactivation of a robust immobilized Cp* Ir-transfer hydrogenation catalyst: a multielement in situ x-ray absorption spectroscopy study / Sherborne G.J. [et al.]. *Journal of the American Chemical Society*. 2015. V. 137, № 12. P. 4151-4157.
2. Mechanistic aspects of transition metal-catalyzed hydrogen transfer reactions / Samec J.S.M. [et al.]. *Chemical Society Reviews*. 2006. V. 35. P. 237-248.
3. The kinetics and mechanism of the organo-iridium-catalysed enantioselective reduction of imines / Stirling M.J. [et al.]. *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2016. V. 14. P. 3614-3622.
4. mech_optimiz – software that assists in construction of microkinetic mechanisms of heterogeneous catalytic reactions [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://imitrichev.compresearch.ru/mech_optimiz/main.html (дата обращения 03.05.2018).
5. Handgraaf J.W., Reek J.N.H., Meijer E.J. Iridium (I) versus ruthenium (II). A computational study of the transition metal catalyzed transfer hydrogenation of ketones // *Organometallics*. 2003. V. 22, № 15. P. 3150-3157.

УДК 004.942.42:66.074.32:66.074.33

Чернова Л.Е., Куркина Е.С., Терехова Ю.В.

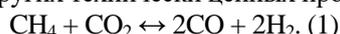
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА КАРБИДЕ МОЛИБДЕНА**Чернова Любовь Евгеньевна**, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: flower26-04@mail.ru;**Куркина Елена Сергеевна**, д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры информационных компьютерных технологий;**Терехова Юлия Владимировна**, ассистент кафедры информационных компьютерных технологий;Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9*Рассмотрен процесс углекислотной конверсии метана на карбиде молибдена. Проведено компьютерное моделирование на основе экспериментальных данных процесса. Сформирован механизм процесса на карбиде молибдена и получены параметры процесса углекислотной конверсии метана. Сделаны выводы о влиянии расхода исходной смеси на результаты проведения процесса.***Ключевые слова:** углекислотная конверсия метана, механизм протекания процесса, карбид молибдена.**COMPUTER MODELING OF THE MECHANISM OF DRY REFORMING OF METHANE ON MOLYBDENUM CARBIDE**

Chernova L.E., Kurkina E.S., Terekhova J.V.

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

*The process of dry reforming of methane on molybdenum carbide is considered. Computer simulation based on the experimental data is carried out. The kinetic mechanism is formulated for molybdenum carbide and the parameters of the process of dry reforming of methane are obtained. Conclusions about the influence of the initial mixture flow rate on the results are made.***Keywords:** dry reforming of methane, process mechanism, molybdenum carbide.

Углекислотная конверсия метана в синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$) – одна из важнейших химических реакций, пригодная для промышленного получения водорода и дающая начало синтезу углеводородов (жидкое топливо) и других технически ценных продуктов [1]:



Углекислотная конверсия попутных нефтяных газов – актуальный процесс в настоящее время. Именно углекислотная конверсия, в отличие от паровой, позволяет повысить степень конверсии метана и двуокиси углерода. Поскольку мировые выбросы диоксида углерода велики, а степень его промышленного использования низкая, увеличение числа процессов, использующих диоксид углерода, представляется перспективным направлением газохимии. Образование кокса в термодинамически благоприятных для этого условиях является главной причиной, препятствующей масштабной реализации углекислотной конверсии метана в промышленности. Поэтому в настоящее время интенсивно ведется поиск новых более эффективных катализаторов. В большинстве случаев эффективными катализаторами углекислотной конверсии метана являются карбиды. В настоящей работе исследуется процесс углекислотной конверсии метана на карбиде молибдена, который предотвращает зауглероживание и повышает степени конверсии и селективности.

В работе предложена математическая модель углекислотной конверсии метана. Модель разработана на основе лабораторных исследований, которые проводились в РХТУ им. Д.И. Менделеева на кафедре

химической технологии углеродных материалов. В экспериментах использовался трубчатый реактор цилиндрической формы, в который на подложку насыпался порошок из измельченного катализатора. Схема лабораторного реактора представлена на рисунке 1. Длина реактора составляет 130 мм, диаметр – 12 мм, масса катализатора в реакторе – 0,452 г.

**Рис. 1. Схема лабораторного реактора**

На вход в реактор подавалась смесь газов CH_4 и CO_2 в пропорции 1:1 при атмосферном давлении. Газы, проходя сквозь поры катализатора, осаждались на нем и вступали в реакции. На выходе анализировались выходящие газы и рассчитывались степени конверсии и селективности. Температура в ходе экспериментов поддерживалась постоянной 900°C и измерялась с помощью термопары, находящейся внутри реактора. В экспериментах изменялась скорость подачи смеси, брались расходы: 51,69 мл/мин; 73,86 мл/мин; 108,21 мл/мин; 157,7 мл/мин и 200 мл/мин.

Наиболее адекватной моделью для такого реактора является представление его в виде цепочки реакторов идеального смешения. При этом он разбивается вертикальными сечениями, перпендикулярными оси цилиндра, на N ячеек идеального смешения. Газы, выходящие из $(j-1)$ -й

ячейки, считаются входящими в j -ю ячейку. С помощью критерия Боденштейна было найдено, что число ячеек должно составлять несколько десятков ($N \sim 70$). Каждая ячейка характеризуется своим набором концентраций веществ в газовой фазе и на поверхности.

Главной задачей моделирования являлось определение кинетической схемы процесса и нахождение констант скоростей элементарных реакций, задаваемых формулой Аррениуса:

$$k = AT^{\beta} e^{-E/RT}, \quad (2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ;

β – степень при температуре;

E – энергия активации, кДж/моль ;

R – универсальная газовая постоянная, $\text{кДж/(моль} \cdot \text{К)}$;

T – температура, К .

Кинетическая схема была сформирована на основе экспериментальных данных и анализа большого числа статей, в которых рассматривались реакции с двуокисью углерода и метана на карбиде молибдена в качестве катализатора [2]. Были выбраны предварительные значения параметров схемы. Эти параметры были уточнены на основе критерия согласования с экспериментальными данными. При этом использовался программный модуль для поиска кинетических констант с помощью стохастического генетического алгоритма, созданный И. Митричевым [3]. Кинетический механизм и параметры представлены в таблице 1.

Таблица 1. Кинетический механизм углекислотной конверсии метана и кинетические параметры элементарных стадий

Реакция	$A, \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$
$\text{CO}_2 + 2* = [\text{CO}] + [\text{O}]$	$0,96^a$	117,51
$[\text{CO}] + [\text{O}] = \text{CO}_2 + 2*$	$4,69 \cdot 10^{11}$	60,73
$[\text{CO}] = \text{CO} + *$	$7,04 \cdot 10^{12}$	101,98
$\text{CO} + * = [\text{CO}]$	$0,49^a$	7,84
$\text{CH}_4 + * = [\text{CH}_4]$	$0,63^a$	161,32
$[\text{CH}_4] = \text{CH}_4 + *$	$9,94 \cdot 10^{12}$	196,92
$[\text{CH}_4] + * = [\text{CH}_3] + [\text{H}]$	$7,49 \cdot 10^{12}$	281,32
$[\text{CH}_3] + [\text{H}] = [\text{CH}_4] + *$	$7,84 \cdot 10^{11}$	93,55
$[\text{CH}_3] + * = [\text{CH}_2] + [\text{H}]$	$9,79 \cdot 10^{12}$	277,58
$[\text{CH}_2] + [\text{H}] = [\text{CH}_3] + *$	$8,07 \cdot 10^{12}$	48,42
$[\text{CH}_2] + * = [\text{CH}] + [\text{H}]$	$1,67 \cdot 10^{12}$	178,10
$[\text{CH}] + [\text{H}] = [\text{CH}_2] + *$	$4,23 \cdot 10^{12}$	34,58
$[\text{CH}] + * = [\text{C}] + [\text{H}]$	$9,27 \cdot 10^{12}$	101,54
$[\text{C}] + [\text{H}] = [\text{CH}] + *$	$6,64 \cdot 10^{12}$	130,92
$2[\text{H}] = \text{H}_2 + 2*$	$9,97 \cdot 10^{12}$	239,49
$\text{H}_2 + 2* = 2[\text{H}]$	$0,72^a$	199,34
$[\text{H}] + [\text{O}] = [\text{OH}] + *$	$7,86 \cdot 10^{12}$	169,38
$[\text{OH}] + * = [\text{H}] + [\text{O}]$	$1 \cdot 10^{05}$	242,86
$[\text{H}] + [\text{OH}] = \text{H}_2\text{O} + 2*$	$5,76 \cdot 10^{12}$	140,81
$\text{H}_2\text{O} + 2* = [\text{H}] + [\text{OH}]$	$0,89^a$	294,07
$[\text{C}] + [\text{O}] = [\text{CO}] + *$	$9,43 \cdot 10^{11}$	217,07
$[\text{CO}] + * = [\text{C}] + [\text{O}]$	$7,3 \cdot 10^{12}$	115,75

Примечания: ^a – коэффициент вероятности адсорбции, от нуля до единицы; * – свободный адсорбционный центр; вещество в квадратных скобках (например, $[\text{CO}]$) означает вещество на поверхности катализатора; вещество без скобок (например, CO_2) означает вещество, находящееся в газовой фазе.

Математическая модель, описывающая рассматриваемый процесс в трубчатом реакторе, представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) большой размерности.

Система ОДУ, описывающая изменение концентраций веществ в газовой фазе и на поверхности в j -й ячейке реактора, имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dy_{j,i}^s}{dt} = \sum_l v_l, & i = 1, \dots, M; \\ \frac{dy_{j,k}^g}{dt} = \frac{-(y_{j,k}^g - y_{j-1,k}^g)}{\tau} + f_{s-g} \sum_k v_k, & (3) \\ k = 1, \dots, L; & j = 1, \dots, N; \\ \tau = \frac{F}{V_p}; \end{cases}$$

где v_i, v_k – скорости реакций (элементарных стадий) с учетом стехиометрических коэффициентов на поверхности катализатора и в газовой фазе, соответственно, $\text{моль}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$;

$y_{j,i}^s, y_{j,k}^g$ – мольная доля вещества на поверхности катализатора и в газовой фазе, соответственно;

M, L – число реакций на поверхности катализатора и в газовой фазе, соответственно;

f_{s-g} – коэффициент пересчета с поверхности катализатора в газовую фазу, $\text{м}^2/\text{м}^3$;

t – время, с ;

τ – время пребывания смеси в j -й ячейке реактора, с ;

N – число ячеек;

F – скорость потока, $\text{м}^3/\text{с}$;

V_p – объем ячейки, м^3 .

Начальные концентрации веществ в газовой фазе задавались равными нулю, кроме исходных реагентов.

Для расчета системы ОДУ был создан программный модуль в среде MATLAB. Параметры реактора и условия проведения вычислительных экспериментов соответствовали реальным экспериментам.

Моделирование позволило детально изучить кинетический механизм рассматриваемого процесса, посмотреть, как изменяются концентрации веществ внутри реактора в газовой фазе и на поверхности. Концентрации со временем выходят на стационар, и именно тогда по выходам рассчитываются величины конверсии X и селективности (рис. 2).

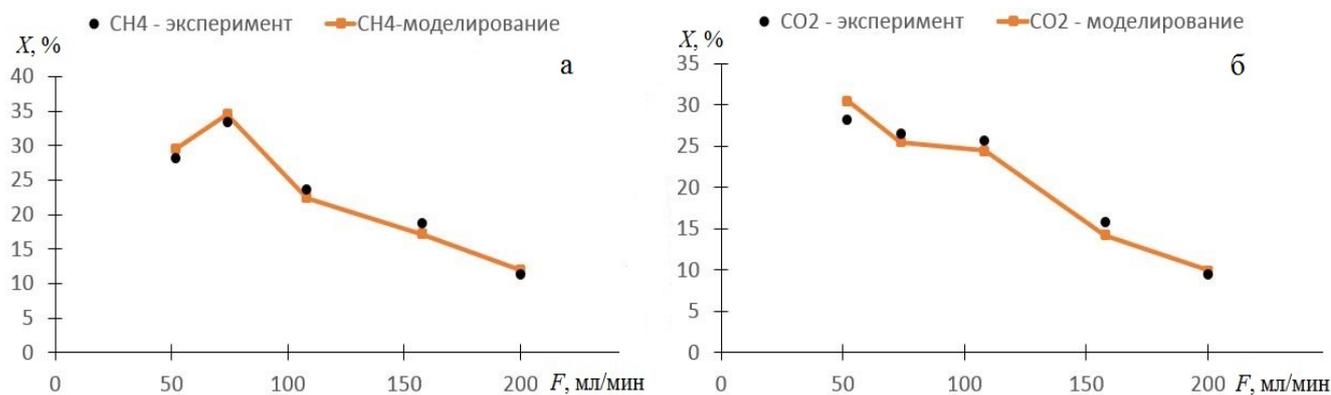


Рис. 2. Зависимость конверсии метана (а) и двуокиси углерода (б) от расхода исходной смеси

По результатам эксперимента и моделирования можно сделать вывод, что для данного реактора при температуре 900°C наибольшее значение конверсии метана – 33,4%, а для двуокиси углерода – 28,2%. С увеличением расхода конверсия CO₂ падает, а конверсия метана проходит через максимум. Как мы предполагаем, это связано с различным соотношением продуктов реакции H₂, H₂O (таблица 1).

Итак, в данной работе был предложен детальный кинетический механизм процесса углекислотной конверсии метана на карбиде молибдена. Были подобраны параметры кинетической модели. Сформированный механизм и полученные кинетические параметры адекватно описывают эксперимент при различных значениях расхода подаваемой в реактор смеси, и их можно использовать для нахождения оптимальных условий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской

Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.583.21.0064, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI58317X0064.

Список литературы

1. Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Российский химический журнал. 2000. Т. 44, № 1. С. 19-33.
2. Activation mechanisms of H₂, O₂, H₂O, CO₂, CO, CH₄ and C₂H_x on metallic Mo₂C (001) as well as Mo/C terminated Mo₂C (101) from density functional theory computations / Shi Y. [et al.]. Applied Catalysis A: General. 2016. V. 524. P. 223-236.
3. Митричев И.И. Моделирование и оптимизация каталитических процессов окисления СО с использованием детальных кинетических механизмов реакций : дис. ... канд. техн. наук. М., 2017. 258 с.

УДК 332.812.12

Прыгунова М.С., Филиппова Е.Б.

АВТОМАТИЗАЦИЯ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ФИЗИЧЕСКОГО ИЗНОСА ЗДАНИЙ

Прыгунова Маргарита Сергеевна, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: margaritka_11@inbox.ru;

Филиппова Елена Борисовна, к.т.н., доцент, доцент кафедры информационных компьютерных технологий; Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Автоматизация методов расчета физического износа зданий представляет интерес для риэлторов и управляющих компаний. Расчет данной величины является достаточно непростой задачей и требует большого количества времени. Чтобы упростить данный процесс, был создан программный модуль, при котором пользователю остается лишь вводить данные для расчета. Модуль рассчитывает величину физического износа здания в соответствии с шестью известными методами.

Ключевые слова: *физический износ здания, методы расчета физического износа, программный модуль, автоматический расчет.*

AUTOMATION OF METHODS FOR THE CALCULATION OF PHYSICAL WEAR OF THE BUILDINGS

Prygunova M.S., Philippova E.B.

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

Automation of methods for calculating physical depreciation of buildings is of interest to realtors and management companies. Calculating this value is quite a challenge and requires a lot of time. To simplify this process, a software module was created, in which the user has only to enter data for calculation. The module calculates the physical wear of the building in accordance with six known methods.

Keywords: *physical building wear, methods of calculating physical wear and tear, software module, automatic calculation.*

Введение

Физический износ здания – это утрата первоначальных эксплуатационно-технических качеств, которыми обладали конструктивные элементы, инженерное оборудование и здание в целом на момент сдачи объекта в эксплуатацию по завершении строительства или после последнего капитального ремонта.

С целью автоматизации трудоемких расчетов создан программный модуль, который рассчитывает физический износ по 6 методам. Его разработка актуальна, так как по рекомендациям Министерства строительства РФ все управляющие компании должны иметь свой Интернет-сайт с информацией о каждом доме и указанием его физического износа. А также каждая управляющая компания должна представлять информацию о «своих» домах на сайтах «Реформа ЖКХ» [1] и «ГИС ЖКХ» [2]. Расчет физического износа вручную довольно непрост и занимает много времени, поэтому автоматизированный расчет является эффективным инструментом в работе сотрудников управляющих компаний.

Программный модуль выполнен в Visual Basic for Applications (VBA), который является упрощенной реализацией языка программирования Visual Basic. VBA встроен в линейку продуктов Microsoft Office. Использован конкретно Microsoft Office Excel, предусматривающий считывание

заранее созданных таблиц с листов Excel, а также вывод расчетов на них.

Пользователю на выбор предоставляется 6 методов расчета физического износа, для каждого из которых указаны его достоинства и недостатки. Объем данной статьи не позволяет подробно рассмотреть все представленные методы в программе, поэтому рассмотрены только 4 из них. Остальные представлены в программе аналогичным образом.

Метод расчета физического износа согласно ВСН 53-86(р)

Согласно методике, указанной в «Правилах оценки физического износа жилых зданий» [3], сначала определяется износ каждого конструктивного элемента и инженерной системы в отдельности:

$$\Phi_k = \sum_{i=1}^{i=n} \Phi_i \frac{P_i}{P_k}, \quad (1)$$

где Φ_k – физический износ конструкции, элемента или системы, %;

Φ_i – физический износ участка конструкции, элемента или системы, %;

P_i – размеры (площадь или длина) поврежденного участка, м² или м;

P_k – размеры всей конструкции, м² или м;

n – число поврежденных участков.

Далее вычисляется физический износ всего здания:

$$\Phi_3 = \sum_{i=1}^{i=n} \Phi_{ki} \cdot l_i, \quad (2)$$

где Φ_3 – физический износ здания, %;
 Φ_{ki} – физический износ отдельной конструкции, элемента или системы, %;
 l_i – коэффициент, соответствующий доле восстановительной стоимости отдельной

конструкции, элемента или системы в общей восстановительной стоимости здания;
 n – число отдельных конструкций, элементов или систем в здании.

Принципиальная блок-схема данного метода расчета представлена на рисунке 1. Последовательность прохождения по дереву элементов на всех блок-схемах – сверху вниз.

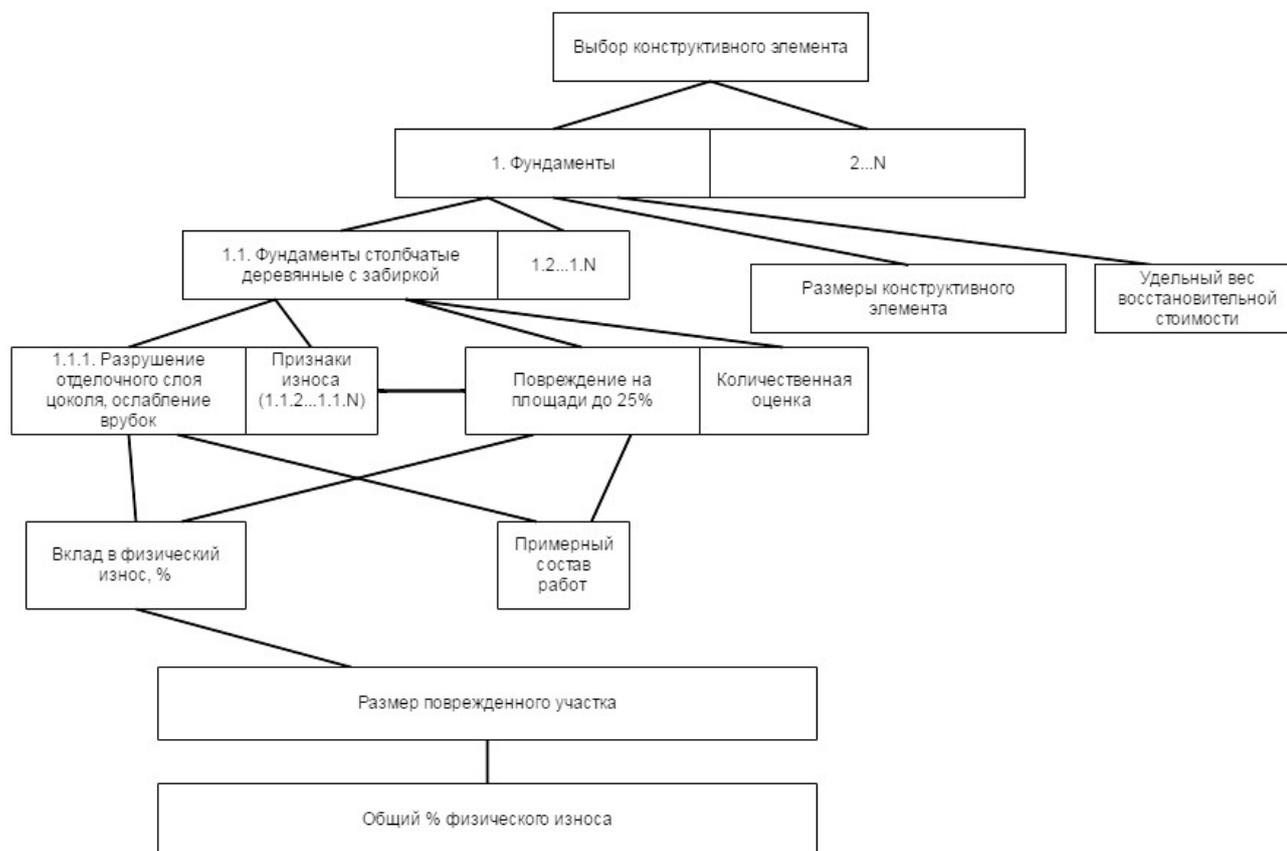


Рис. 1. Принципиальная блок-схема метода расчета физического износа по ВСН 53-86 (р)

Нормативный документ ВСН 53-86(р) на 90% состоит из таблиц, которые заранее представлены на листе Excel, с них и идет считывание в форму VBA. Пользователь выбирает конструктивный элемент (фундаменты, стены, перегородки и т.д.), а затем материал, из которого он выполнен. Далее предоставляется выбор признаков износа и/или количественной оценки износа, регламентированные нормативными документами, которые устанавливаются техником-смотрителем при осмотре оцениваемого здания. В результате программный модуль автоматически выдает пользователю значение физического износа поврежденного участка конструктивного элемента и примерный состав работ для его устранения. Далее, чтобы рассчитать физический износ всего конструктивного элемента необходимо указать размер его поврежденного участка и общий размер конструктивного элемента. При указании верных характеристик поврежденного участка конструктивного элемента пользователь должен нажать кнопку «Запомнить», исполнение которой выведет все заполненные данные на лист Excel. Если были заполнены данные всех поврежденных участков рассматриваемого конструктивного

элемента, то необходимо указать коэффициент, соответствующий доле восстановительной стоимости отдельной конструкции, а далее нажать кнопку «Закончить с данным конструктивным элементом». При этом программа рассчитает физический износ указанного конструктивного элемента и выведет расчеты на лист Excel.

Так, заполнив данные обо всех поврежденных конструктивных элементах, можно определить общий физический износ здания, нажав на кнопку «Рассчитать». Программа выведет результат расчета как на лист Excel, так и на пользовательскую форму.

В случае необходимости коррекции данные последнего запомненного программой поврежденного участка конструктивного элемента можно удалить, либо очистить весь лист Excel.

Метод определения износа по объему ремонтных работ

Физический износ рассчитывается по следующей формуле:

$$\Phi = \frac{C_{рем}}{C_{стр}} \cdot 100, \quad (3)$$

где $C_{рем}$ – стоимость ремонта, определяемая сметой;

$C_{стр}$ – полная восстановительная стоимость ремонтируемых элементов здания, определяемая сметой или по сборнику УПВС № 28 [4].

Принципиальная блок-схема метода определения физического износа по объему ремонтных работ представлена на рисунке 2.

Метод определения износа по объему ремонтных работ является самым простым методом. Пользователь вводит две величины: стоимость ремонта здания, определяемую сметой, и полную восстановительную стоимость ремонтируемых элементов здания, определяемую по смете или по сборнику УПВС № 28 [4]. Программный модуль выводит рассчитанное значение на пользовательскую форму после нажатия кнопки «Расчет».

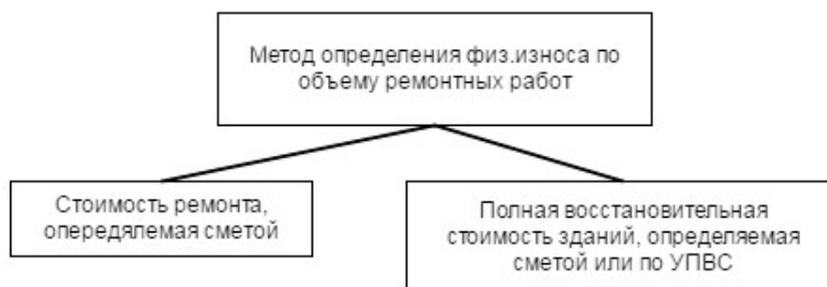


Рис. 2. Принципиальная блок-схема метода определения износа по объему ремонтных работ



Рис. 3. Принципиальная блок-схема нормативного расчетного метода

В данном методе пользователю нужно указать группу капитальности оцениваемого здания и величину фактического возраста здания с момента его строительства и ввода в эксплуатацию, или время, прошедшее с момента проведения последнего капитального ремонта. В данном методе может быть рассчитан физический износ зданий 1-4 группы капитальности, при указании другого значения износ рассчитан не будет. Расчетная величина выводится на пользовательскую форму после нажатия кнопки «Расчет физического износа».

Метод рентабельности проведения ремонта

Посредством данного метода можно рассчитать не только физический износ, но и узнать рентабельность проведения капитального ремонта. При расчете физического износа используются те же данные, что и при грубом расчете нового строительства такого же здания.

Нормативный расчетный метод

Физический износ рассчитывается по следующей формуле:

$$\Phi = \frac{100 \cdot k_i \cdot 5 \cdot (1,036^{\frac{t_1}{5}} - 1,036^{\frac{t_2}{5}})}{\ln 1,036}, \quad (4)$$

где t – фактический возраст здания с момента его строительства и ввода в эксплуатацию, или время, прошедшее с момента проведения последнего капитального ремонта, г;

k_i – коэффициент, учитывающий стоимость ремонта с учетом долговечности (группа капитальности здания) и приведения затрат на ремонт или строительство и восстановительной стоимости здания в единый масштаб цен.

Блок-схема нормативного расчетного метода представлена на рисунке 3.

Расчет физического износа здания проводится по следующей формуле:

$$\Phi = \frac{K_{рем.мер.}}{B \cdot K_0} \cdot 100, \quad (5)$$

где $K_{рем.мер.}$ – годовые расходы на содержание здания или затраты на ремонтные мероприятия конструктивного элемента или здания в целом, руб;

B – коэффициент приведения затрат на ремонтные мероприятия конструктивного элемента или здания в целом;

K_0 – восстановительная стоимость инженерного оборудования, конструктивного элемента или здания в целом, руб.

Затраты при проведении ремонтных работ выражаются следующей формулой:

$$K_{рем.мер.} = (M + 3П \cdot 1,15 + ЭМилМ \cdot 1,25) + НР + СП \cdot 1,15 - 1,3 \cdot K_{пл.сметр.}, \quad (6)$$

где M – стоимость материалов, изделий, руб;
 $ЗП$ – заработная плата основных работников,
 привлеченных к строительству, руб;
 $ЭМиМ$ – стоимость эксплуатации механизмов и
 машин, а также заработная плата машинистов,
 управляющих техникой, руб;
 $НР$ – накладные расходы, руб;
 $СП$ – сметная прибыль, руб;
 $K_{\text{лим.затр.}}$ – стоимость лимитированных затрат, руб.

Затраты при строительстве такого же здания
 рассчитываются по формуле ниже:

$$K_{\text{нов.стр.}} = (M + ЗП + ЭМиМ) + НР + СП - K_{\text{лим.затр.}} \cdot (7)$$

Блок-схема данного метода представлена на
 рисунке 4.

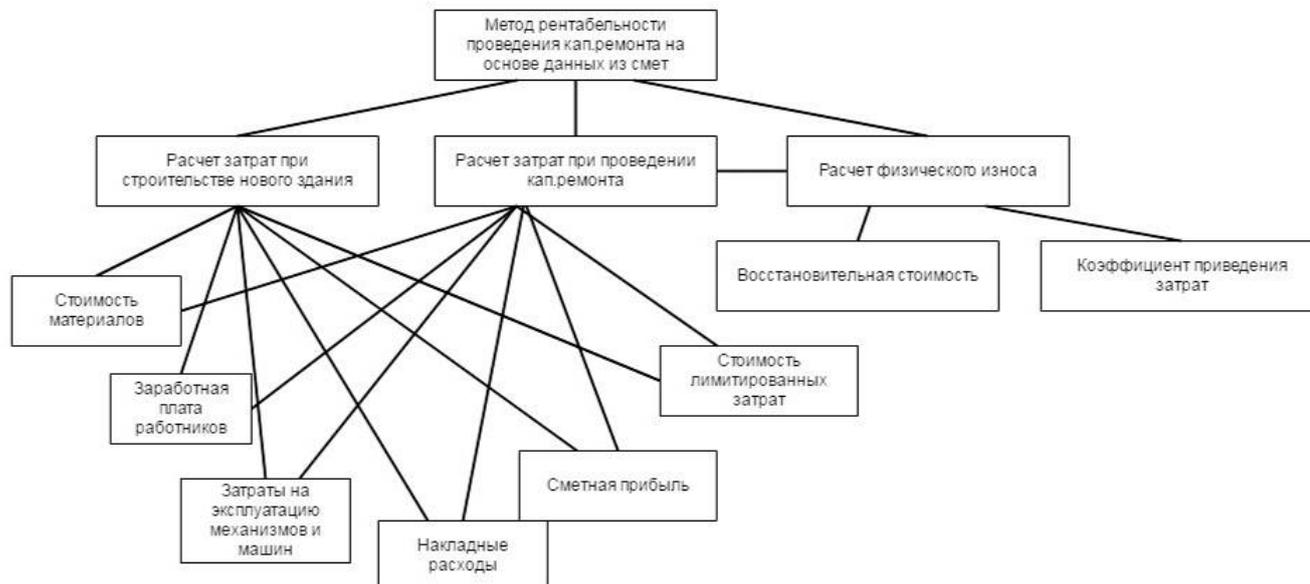


Рис. 4. Принципиальная блок-схема метода рентабельности проведения ремонта

В программном модуле пользователю необходимо ввести все вышперечисленные величины в указанные поля. Искомые величины рассчитаются при нажатии на соответствующие кнопки: «Расчет затрат при строительстве», «Расчет затрат при проведении ремонта» и «Расчет физического износа». Также программа автоматически выведет в определенное поле ответ на вопрос: «Рентабельно ли проводить ремонт данного здания?».

Таким образом, для обеспечения выполнения расчетов параметров физического износа зданий в соответствии с рекомендациями Министерства строительства РФ разработан программный модуль, автоматизирующий их выполнение. Работа программного модуля оптимизирована, что слабо нагружает процессор вычислительной машины и дает возможность сократить время машинного расчета. Имеется возможность дальнейшего развития и усовершенствования программного модуля. Информация об изменениях может

приходить на вычислительные машины пользователей в виде Интернет-рассылки, а установка измененной программы может осуществляться с помощью автоматических обновлений через Интернет-сеть.

Список литературы

1. Реформы ЖКХ. URL: <https://www.reformagkh.ru/> (дата обращения 31.03.2018).
2. ГИС ЖКХ. URL: <https://dom.gosuslugi.ru/> (дата обращения 31.03.2018).
3. ВСН 53-86(р) «Правила оценки физического износа жилых зданий» Введ. 01.07.1989 г. / Микомхоз РСФСР. М., 1987.
4. Сборник № 28 укрупненных показателей восстановительной стоимости жилых, общественных зданий и сооружений коммунально-бытового назначения для переоценки основных фондов. М.: Издательство литературы по строительству, 1999. 120 с.

УДК 66.086.4

Абрамов А.А., Федотова О.В., Цыганков П.Ю., Тыртышников А.Ю., Меньшутина Н.В.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОДЛОЖКИ НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЯ ДЛЯ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Абрамов Андрей Александрович, студент 2 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;

Федотова Ольга Вячеславовна, студент 2 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления, e-mail: ichwillmeer@mail.ru;

Цыганков Павел Юрьевич, аспирант факультета информационных технологий и управления, ведущий инженер международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий;

Тыртышников Андрей Юрьевич, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;

Меньшутина Наталья Васильевна, д.т.н., профессор, руководитель международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий, профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов;

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

Разработаны методы получения подложек на основе неорганических аэрогелей для роста углеродных наноматериалов. Изучено влияние катализаторов и параметров процесса на выход конечного продукта – углеродных наноматериалов. Рассмотрены различные методы внедрения частиц металлов в структуру аэрогеля. Обсуждены преимущества и недостатки каждого из методов. Разработана модель для предсказания структуры полученных подложек с целью их дальнейшего изучения.

Ключевые слова: CVD, углеродные наноматериалы, УНТ, подложка, аэрогель.

THE TECHNOLOGY DEVELOPMENT OF SYNTHESIS OF THE AEROGEL-BASED MATRIX FOR CARBON NANOMATERIAL GROWTH

Abramov A.A., Fedotova O.V., Tsygancov P.Y., Tyrtysnikov A.Y., Menshutina N.V.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Methods for obtaining substrates based on inorganic aerogels for the growth of carbon nanomaterials have been developed. The effect of catalysts and process parameters on the properties of carbon nanomaterials was studied. Various methods of introducing metal particles into the aerogel structure have been considered. The advantages and disadvantages of each method were discussed. A model for predicting the structure of the obtained substrates was developed for further study.

Keywords: chemical vapour deposition, CNT, carbon nanomaterial, supporter, aerogel.

Аэрогель – класс нанопористых материалов, получаемых при помощи золь-гель технологии с последующей сушкой в сверхкритических условиях. Наиболее изученным является аэрогель на основе диоксида кремния, который характеризуется рядом свойств: высокой площадью удельной поверхности (600–1000 м²/г), высокой пористостью (85%–99.87%), низкой плотностью (до 0.003 г/см³) [1,2]. За счет этих свойств данный тип аэрогеля находит широкое применение в качестве носителей катализаторов, теплоизоляции и акустической изоляции. Однако в зависимости от типа аэрогель может обладать следующими недостатками: низкая прочность, низкая сорбционная емкость, отсутствие селективности при сорбции. Для устранения данных недостатков можно применять различные добавки, которые позволят улучшить свойства исходного композита. Таким образом, перспективными являются нанокпозиционные материалы на основе аэрогелей.

Одним из наиболее ярких примеров таких композитов являются аэрогели с внедренными углеродными нанотрубками. Углеродные нанотрубки (УНТ) – это аллотропная модификация углерода, которая представляет собой протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров; УНТ состоят из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей (графенов). Из-за высокой прочности, данный материал может быть использован в качестве армирующей добавки. На данный момент существуют такие методы получения УНТ, как метод лазерной абляции [3], разрядно-дуговой метод [4], метод химического осаждения из паровой фазы (CVD). Наибольший интерес вызывает CVD-метод, так как из всех вышеперечисленных методов только его можно масштабировать до промышленного уровня. CVD-метод заключается в пропускании углеродсодержащего газа над катализатором при

температурах 500–1000°C с последующим его разложением до углерода и образованием углеродных наноструктур. Процесс образования углеродных наноструктур является сложным, полностью его механизм до сих пор не ясен [5,6].

Авторы работы [7] говорят о том, что значительное влияние на выход и качество продукта при использовании метода химического осаждения паров оказывают следующие параметры проведения процесса: температура разложения газа, катализатор, состав углеродсодержащей газовой смеси, время пропускания газа (скорость газового потока) и состав подложки. В качестве катализаторов роста углеродных нанотрубок наиболее часто применяются металлы подгруппы железа (железо, никель, кобальт). Используются также такие металлы, как вольфрам, молибден, магний. Необходимыми условиями при выборе материала подложки являются его термическая и химическая стабильность при проведении процесса CVD. Таким образом, аэрогели на основе диоксида кремния благодаря своим характеристикам подходят для применения в качестве подложки.

В данной работе исследовались следующие методы получения подложки на основе аэрогеля с внедренными частицами катализатора. Одним из наиболее простых методов является метод вымачивания геля в спиртовых растворах солей различной концентрации. Схематичное представление данного метода приведено на рисунке 1. К минусам данного метода можно отнести то, что частицы катализатора внутри структуры подложки могут иметь большие размеры, что негативно сказывается на конечном продукте, так как согласно [8] при превышении максимально допустимого диаметра частиц металла на его поверхности начинается рост не углеродных нанотрубок, а различных углеродных структур, в том числе фуллеренов.

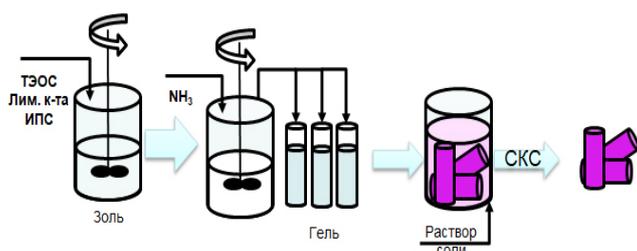


Рис. 1. Вымачивание монолитов в растворе солей; ТЭОС – тетраэтоксисилан, ИПС – изопропиловый спирт, СКС – сверхкритическая сушка

Второй способ – внедрение катализатора на стадии гелирования. В ходе данного метода гелирующий агент, которым, как правило, является раствор аммиака, готовится в водном растворе необходимой соли. Данный метод позволяет получить однородное распределение частиц катализатора внутри структуры. Третий метод – сверхкритическая адсорбция, которая также может применяться для внедрения частиц катализатора в структуру аэрогеля. Данный способ включает в себя

растворение металлоорганического соединения в сверхкритическом флюиде и дальнейшую пропитку им получаемой подложки [8].

Ещё один метод – распыление высококонцентрированного раствора соли на поверхность гидрофобного аэрогеля. Данный метод позволяет получить равномерное распределение частиц катализатора по поверхности подложки, а также обеспечивает отсутствие попадания частиц внутрь структуры. Использование распыления позволяет контролировать размер частиц металла, наносимого на поверхность структуры, за счет изменения размера сопла форсунки, что, в свою очередь, позволяет получить равномерный рост УНТ по поверхности подложки, а также избавиться от побочных продуктов. Схема процесса приведена на рисунке 2.

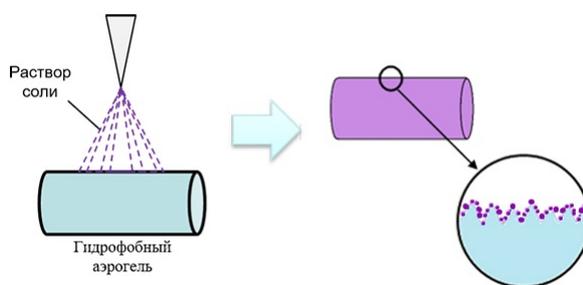


Рис. 2. Распыление раствора соли на поверхность гидрофобного аэрогеля

Полученные четырьмя способами образцы аналитически исследуются. Определяется плотность распределения частиц металлов на поверхности подложки и их размер. Как было сказано ранее, размер частиц металлов-катализаторов влияет на структуру выращиваемых углеродных наноматериалов.

Для моделирования внутренней структуры аэрогелей на основе SiO₂ был выбран метод генерации MultiRLA [9]. Данный метод прост в реализации, не требователен к ресурсам и хорошо описывает внутреннюю структуру данного типа аэрогелей. Основная идея данного метода заключается в следующем: частицы поочередно появляются в случайно выбранной точке на поле и, имитируя броуновское движение, сталкиваются и агрегируют с заданной вероятностью с центрами кластеризации (или с уже образовавшимся кластером) до образования структуры заданной пористости. Также был разработан алгоритм для размещения центров роста на сгенерированных виртуальных структурах. Результат работы программы представлен на рисунке 3.

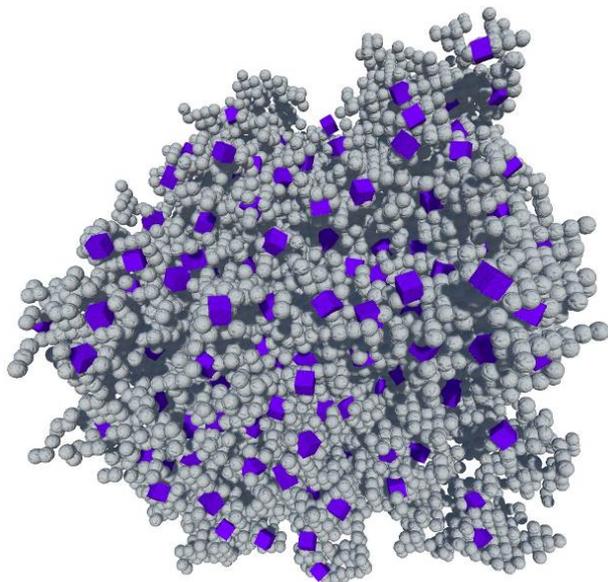


Рис. 3. Структура кремниевого аэрогеля с внедрёнными центрами роста, полученная с помощью разработанного программного модуля

Пористость сгенерированного материала – 91%. Внедрённые центры роста представлены в виде кубов фиолетового цвета.

Применение методов моделирования для разработки технологии получения подложки на основе аэрогеля, позволит получить визуальное представление о конечной структуре материала, а также разработанные структуры с распределёнными частицами металлов будут использованы для предсказания роста углеродных наноматериалов.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева за предоставленное оборудование, с помощью которого были выполнены исследования.

Список литературы

1. Silica aerogel: synthesis and applications / Gurav J.L. [et al.]. Journal of Nanomaterials. 2010. P. 23.
2. Leventis N., Sotiriou-Leventis C., Zhang G., Rawashdeh A.M. Nanoengineering strong silica aerogels // Nano letters. 2002. V. 2, № 9. P. 957-960.
3. Vander Wal R.L., Berger G.M., Ticich T.M. Carbon nanotube synthesis in a flame using laser ablation for in situ catalyst generation // Applied Physics A. 2003. V. 77, № 7. P. 885-889.
4. New synthesis of high-quality double-walled carbon nanotubes by high-temperature pulsed arc discharge / Sugai T. [et al.]. Nano letters. 2003. V. 3, № 6. P. 769-773.
5. Kumar M., Ando Y. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production // Journal of nanoscience and nanotechnology. 2010. V. 10, № 6. P. 3739-3758.
6. Extended alcohol catalytic chemical vapor deposition for efficient growth of single-walled carbon nanotubes thinner than (6, 5) / Hou B. [et al.]. Carbon. 2017. V. 119. P. 502-510.
7. Optimization of the catalytic chemical vapor deposition synthesis of multiwall carbon nanotubes on FeCo(Ni)/SiO₂ aerogel catalysts by statistical design of experiments / Vanyorek L. [et al.]. J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115, № 13. P. 5894-5902.
8. Gohier A., Ewels C.P., Minea T.M., Djouadi M.A. Carbon nanotube growth mechanism switches from tip-to base-growth with decreasing catalyst particle size // Carbon. 2008. V. 46, № 10. P. 1331-1338.
9. Lebedev I., Tyrtysnikov A., Ivanov S., Menshutina N. Comparison of MultiDLA and MultiRLA silica based aerogel structure modelling // Proceedings of the 27th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 27, Barcelona. 2017. № A. P. 271-276.

УДК 004.946:546

Крохина М.Д., Дикая Н.Н., Филиппова Е.Б.

РАЗРАБОТКА ИНФОРМАЦИОННО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ РЕСУРСОВ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В МОДУЛЬНОЙ ОБЪЕКТНО-ОРИЕНТИРОВАННОЙ СРЕДЕ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ «MOODLE»

Крохина Марина Димовна, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: marina.krokhina@gmail.com;

Дикая Надежда Николаевна, к.х.н., руководитель службы по профориентационной работе Центра довузовской подготовки;

Филиппова Елена Борисовна, к.т.н., доцент, доцент кафедры информационных компьютерных технологий; Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Разработаны информационно-образовательные ресурсы по теме «Щелочные и щелочноземельные металлы» в модульной объектно-ориентированной среде дистанционного обучения «MOODLE» для создаваемого виртуального лабораторного 3D-практикума по общей и неорганической химии. Они включают теоретический материал для детального изучения темы, описание каждой лабораторной работы, содержащее информацию о необходимом оборудовании и реагентах, а также о ходе проведения работы, и соответствующие контрольно-тестовые задания. Предложен способ создания тестов по написанию уравнений химических реакций.

Ключевые слова: контрольно-тестовые задания, виртуальная лаборатория, виртуальный практикум.

DEVELOPMENT OF INFORMATION AND EDUCATIONAL RESOURCES ON GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY FOR THE MODULAR OBJECT-ORIENTED ENVIRONMENT OF REMOTE LEARNING MOODLE

Krokhina M.D., Dikaya N.N., Philippova E.B.

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

Information and educational resources on "Alkaline and alkaline earth metals" in the modular object-oriented environment of distance learning "MOODLE" for the virtual laboratory 3D-workshop on General and inorganic chemistry were developed. They include theoretical material for a detailed study of the topic, a description of each laboratory work, containing information about the necessary equipment and reagents, as well as the progress of the work, and the corresponding control and test tasks. A method for creating tests for writing equations of chemical reactions is proposed.

Keywords: control and test tasks, virtual laboratory, virtual practical work.

Информационные технологии в наши дни стремительно набирают вес в образовательной сфере. Использование информационных технологий в образовании нацелено на решение таких важных задач, как повышение эффективности обучения, повышение гибкости образовательного процесса, повышение качества преподавания, доступность образовательных ресурсов, получение образования лицами с ограниченными возможностями, обеспечение возможности самостоятельного обучения и т.д.

В связи с тем, что влияние информационных технологий на образовательный процесс имеет весомые преимущества, постоянно увеличивается количество учебных заведений, которые с высокой активностью включают их в свою методическую систему. Ещё одной весомой причиной использования информационных технологий в образовании является то, что с введением новых государственных образовательных стандартов значительная часть работы по освоению учебного материала переносится на самостоятельные, внеаудиторные занятия студентов. Принимая во внимание, что дистанционное обучение не требует дополнительных затрат на лабораторное оборудование и реагенты, можно сделать вывод о высокой эффективности использования

информационных технологий в образовательном процессе химико-технологического направления.

В Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева на протяжении нескольких лет ведется работа по внедрению информационных технологий в образовательный процесс. На кафедре информационных компьютерных технологий с 2010 года разрабатывается мультимедийный образовательный комплекс по общей и неорганической химии – виртуальный лабораторный 2D-практикум [1]. В его основе практикум профессоров РХТУ имени Д.И. Менделеева [2].

С помощью него студенты имеют возможность самостоятельно освоить представленный теоретический материал, подготовиться к практическим занятиям, ознакомиться с используемым в работах лабораторным оборудованием, инструментами и реагентами, методами работы, а также расширить и углубить свои знания. Одним из важных преимуществ данного виртуального лабораторного практикума является то, что он может служить отличной заменой реальных практических занятий для людей с ограниченными возможностями для полного эффективного освоения ими образовательной программы.

В общем случае разработанный на данный момент виртуальный лабораторный практикум содержит 142 лабораторные работы и служит дополнением к традиционному образовательному процессу и позволяет поднять его качество и эффективность.

С целью дальнейшего развития этого направления, придания большей реалистичности и интерактивности процессу дистанционного обучения на кафедре информационных компьютерных технологий начата разработка виртуального лабораторного 3D-практикума по общей и неорганической химии, который в перспективе должен занять место существующего в данный момент 2D-практикума. Новый виртуальный практикум является детальной проработкой предыдущей версии, в связи с чем в нем не только редактируются недочеты и неточности, проводится дополнение работ, а также происходит концептуальное изменение самой структуры практикума. Так, если раньше после выполнения лабораторной работы обучающийся должен был ответить на 2-3 вопроса в лабораторном журнале, в новом практикуме предусматривается выполнение контрольно-тестового задания по каждой теме из 10-12 вопросов, созданных в модульной объектно-ориентированной среде дистанционного обучения «MOODLE». Подобная структура виртуального лабораторного практикума позволяет отделить выполнение практической части от контрольно-тестовых заданий, тем самым в еще большей степени приблизить его к реальным лабораторным условиям.

В качестве платформы для создания и выполнения контрольно-тестовых заданий, а также предоставления теоретического материала была выбрана среда дистанционного обучения «MOODLE», поскольку она обладает широким функционалом для создания, редактирования и выполнения различного рода контрольных и тестовых заданий, что дает возможность сделать их более разнообразными и

интересными, позволяющими не только проверить знания обучающихся по соответствующим темам, но и способствующими более глубокому пониманию физико-химической сути изучаемых явлений. Более того, данная система на протяжении долгого времени эффективно используется в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева. На ее основе создан Учебный портал Университета.

На данный момент разработаны информационно-образовательные ресурсы по теме «Щелочные и щелочноземельные металлы», которые включают тщательно отобранный теоретический материал для детального изучения темы, описание каждой лабораторной работы, содержащее в себе информацию о необходимом оборудовании и реагентах, а также о ходе проведения работы и соответствующие контрольно-тестовые задания для проверки знаний, полученных в результате теоретической подготовки и практического выполнения лабораторных работ. Тема содержит 11 лабораторных работ.

На рисунке 1 представлен общий вид интернет-страницы Учебного портала с размещенными материалами в среде дистанционного обучения «MOODLE».

Для того чтобы обучающийся мог в корректной форме выполнять лабораторные работы, для каждой из них предоставляется ее описание: перечисление используемого оборудования и полное описание хода работы с выделением аспектов, на которые необходимо обратить внимание при практическом ее выполнении.

На рисунке 2 показан вид интернет-страницы Учебного портала с описанием лабораторной работы № 1.1 «Взаимодействие щелочных металлов с водой». Описания для других лабораторных работ создаются по аналогии.

Тема 1. Щелочные и щелочноземельные металлы

-  [Теоретический материал по теме №1](#)
Изучение свойств щелочных металлов и их соединений
 Работа №1.1. Взаимодействие щелочных металлов с водой
-  [Лабораторная работа №1.1. Взаимодействие щелочных металлов с водой](#)
-  [Контрольно-тестовое задание по лабораторной работе №1.1. Взаимодействие щелочных металлов с водой](#)
- Работа №1.2. Взаимодействие щелочных металлов с кислородом воздуха**
-  [Лабораторная работа №1.2. Взаимодействие щелочных металлов с кислородом воздуха](#)
-  [Контрольно-тестовое задание по лабораторной работе №1.2. Взаимодействие щелочных металлов с кислородом воздуха](#)

Рис. 1. Общий вид интернет-страницы Учебного портала с размещенными материалами в системе «MOODLE»

Лабораторная работа №1.1. Взаимодействие щелочных металлов с водой

Описание

Необходимое оборудование

- кусочки металлов (Li, Na, K) в керосине;
- раствор фенолфталеина;
- чашки Петри с водой;
- пинцет;
- скальпель для резки металлов;
- фильтровальная бумага.

Ход работы

1. С помощью пипетки в каждую из чашек Петри добавить 2-3 капли фенолфталеина.
2. Пинцетом перенести кусочек лития на фильтровальную бумагу для подсушивания.
3. Скальпелем отрезать образец металла и перенести его в чашку Петри с помощью пинцета.
4. Проследить за ходом реакции.
5. Выполнить аналогичные действия с натрием и калием.

Рис. 2. Вид интернет-страницы Учебного портала с описанием лабораторной работы

После выполнения практической части лабораторной работы обучающийся должен проверить и тем самым закрепить полученные знания с помощью контрольно-тестовых заданий: написать уравнения реакций и уравнять их, отметить особенности изучаемых процессов и реакций, сделать выводы по проделанной работе и т.д.

Каждое контрольно-тестовое задание содержит по 10-12 тестовых вопросов различного типа: множественный выбор, верно/неверно, числовой ответ, выбор пропущенных слов, перетаскивание в

текст, перетащить на изображение и т.д. Использование широкого разнообразия типов вопросов помогает как сделать их более понятными для понимания и решения, так и создать всевозможные виды вопросов для разносторонней проверки полученных знаний обучающимися.

На рисунке 3 представлены вопросы, созданные с помощью таких типов, как выбор пропущенных слов, множественный выбор с несколькими вариантами и одним вариантом ответа.

В отличие от других щелочных металлов, соли которых Выберите... растворимы в воде, некоторые соли лития Выберите... растворимы или

Выберите... растворимы..

Проверить

Выберите...

не
плохо
мало
хорошо

К хорошо растворимым солям лития относятся:

Выберите один или несколько ответов:

а. нитрат лития

б. хлорид лития

в. фосфат лития

г. карбонат лития

Проверить

Чем объяснить понижение растворимости карбоната лития с повышением температуры?

Выберите один ответ:

а. нет взаимодействия растворителя с растворенным веществом

б. растворение карбоната лития не сопровождается изменением внутренней энергии системы и приводит к смещению равновесия влево

в. растворение - процесс эндотермический и приводит к смещению равновесия влево

г. растворение - процесс экзотермический и приводит к смещению равновесия влево

Проверить

Рис. 3. Пример контрольно-тестового задания по лабораторной работе

Особую трудность при разработке вопросов контрольно-тестовых заданий вызвали вопросы на написание уравнений химических реакций. Обучающийся должен дописать в уравнении продукты реакции и уравнять его. Эта задача решена следующим образом. На выбор обучающемуся предоставляются формулы химических элементов и соединений, среди которых есть как верные, так и

неверные варианты, а также различные коэффициенты. Это задание выполняется перетаскиванием в текст уравнения реакции нужных фрагментов (химических формул и коэффициентов), расположенных под ним.

Вид задания до и после его выполнения показан на рисунках 4 и 5.

Допишите продукты реакций и уравняйте их. Стехиометрический коэффициент 1 также должен быть проставлен:

Li + H₂O -> + +

Na + H₂O -> + +

K + H₂O -> + +

OH Li Na K H₂ пусто (OH)₂ H Na₂

Рис. 4. Пример задания на составление уравнения химической реакции (вид до выполнения задания)

Допишите продукты реакций и уравняйте их. Стехиометрический коэффициент 1 также должен быть проставлен:

2 ✓ Li + 2 ✓ H₂O -> 2 ✓ Li ✓ OH ✓ + 1 ✓ H₂ ✓ пусто ✓ + 0 ✓ пусто ✓ пусто ✓

2 ✓ Na + 2 ✓ H₂O -> 2 ✓ Na ✓ OH ✓ + 1 ✓ H₂ ✓ пусто ✓ + 0 ✓ пусто ✓ пусто ✓

2 ✓ K + 2 ✓ H₂O -> 2 ✓ K ✓ OH ✓ + 1 ✓ H₂ ✓ пусто ✓ + 0 ✓ пусто ✓ пусто ✓

OH Li Na K H₂ пусто (OH)₂ H Na₂

Ваш ответ верный.

Вы правильно выбрали 33.

Верно

Оценка за этот ответ: 1,0/1,0.

Рис. 5. Пример задания на составление уравнения химической реакции (вид после выполнения задания и проверки)

Таким образом, разработаны информационно-образовательные ресурсы по общей и неорганической химии. Они включают материалы по теме «Щелочные и щелочноземельные металлы». В теме содержатся 11 лабораторных работ, которые разбиты на 3 раздела. Тема содержит необходимый теоретический материал, описание лабораторных работ и контрольно-тестовые задания по каждой работе. Предложен способ создания тестов по написанию уравнений химических реакций в среде дистанционного обучения «MOODLE».

Список литературы

1. Разработка виртуального лабораторного практикума по неорганической химии «Химические свойства элементов групп IA, IIA, IIIA, IVA и их соединений» / Сиплатова Е.А. [и др.]. Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28, № 1 (150). С. 60-63.

2. Воробьев А.Ф., Дракин С.И., Лазарев В.М. Практикум по неорганической химии : учеб. пособие для вузов. М.: ТИД "Альянс", 2004. 248 с.

УДК 681.5

Санаева Г.Н., Пророков А.Е., Кириллов И.Е., Богатииков В.Н.

ПОСТРОЕНИЕ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА НА ОСНОВЕ КУСОЧНО-ЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ**Санаева Галина Николаевна**, старший преподаватель кафедры вычислительной техники и информационных технологий, e-mail: gsanaeva@nirhtu.ru;**Пророков Анатолий Евгеньевич**, к.т.н., доцент, заведующий кафедрой вычислительной техники и информационных технологий;Новомосковский институт РХТУ имени Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия
301665, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8**Кириллов Иван Евгеньевич**, к.т.н., доцент кафедры физики, биологии и инженерных технологий, Апатитский филиал Мурманского Арктического Государственного Университета, Апатиты, Россия;**Богатииков Валерий Николаевич**, д.т.н., профессор, профессор кафедры информационных систем, Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

В работе представлены варианты систем управления процессом получения ацетилена окислительным пиролизом природного газа с использованием кусочно-линейной модели с учётом центра безопасности. В результате имитационного моделирования установлено, что наилучшее качество регулирования процессом обеспечивается двухуровневой системой управления с MPC-регулятором.

Ключевые слова: ацетилен, окислительный пиролиз, моделирование, центр безопасности, система управления.

CONSTRUCTION OF A CONTROL SYSTEM FOR THE PROCESS OF OXIDATIVE PYROLYSIS BASED ON A PIECEWISE LINEAR MODEL

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

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

* Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

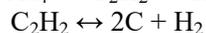
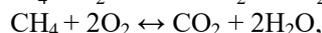
** Tver State Technical University, Tver, Russia

The paper presents variants of control systems for the process of acetylene production by oxidative pyrolysis of natural gas using a piecewise linear model with consideration of the safety center. As a result of simulation, it was established that the best quality control of the process is provided by a two-level control system with an MPC-regulator.

Keywords: acetylene, oxidizing pyrolysis, modeling, safety center, control system.

Для производства ацетилена окислительным пиролизом природного газа предварительно подогретые в подогревателе природный газ и кислород поступают в реактор окислительного пиролиза, состоящий из смесителя, горелочного блока, реакционной зоны и зоны «закалки». В зоне смешения происходит физическое перемешивание струй предварительно подогретых природного газа и кислорода с целью получения метано-кислородной смеси. В зоне реакции происходит разложение (окислительный пиролиз) метана при его горении с получением большого количества побочных продуктов. Высокая температура в реакторе (1400-1500°C), необходимая для разложения метана с образованием ацетилена, достигается в результате сжигания части природного газа.

В реакционной зоне согласно химизму процесса:



получение ацетилена происходит следующим образом: часть поступающего метана сгорает с выделением тепла, поднимая температуру в реакторе, (окисление метана), а другая часть разлагается на

ацетилен (7-8% об.) и водород (разложение метана) [1]. При этом образуется большое количество побочных продуктов реакций, например, углекислый газ, угарный газ, пирогенетическая влага. Реакция получения ацетилена при высоких температурах обратима. Чтобы избежать обратной реакции, в нижней части реактора понижают температуру до 60-80°C введением холодной воды («закалка» газа пиролиза).

На процесс окислительного пиролиза накладываются ограничения, обусловленные обеспечением технологической безопасности [1,2]:

– максимально допустимая температура распределительной решетки реактора окислительного пиролиза для предупреждения преждевременного воспламенения смеси или проскока пламени из реакционной камеры в смеситель:

$$T_{\text{реш}} \leq T_{\text{реш}}^{\text{max}}, (T_{\text{реш}}^{\text{max}} = 710^\circ\text{C});$$

– концентрации кислорода и метана на выходе из реактора:

$$C_{\text{O}_2} \leq C_{\text{O}_2}^{\text{max}}, (C_{\text{O}_2}^{\text{max}} = 0,8\% \text{ (об.)});$$

$$C_{\text{CH}_4} \leq C_{\text{CH}_4}^{\text{max}}, (C_{\text{O}_2}^{\text{max}} = 9\% \text{ (об.)});$$

– минимальный расход воды на «закалку» продуктов реакции:

$$G_B \leq G_B^{\min}, (G_B^{\min} = 10 \text{ м}^3/\text{с}).$$

Для каждого из этапов окислительного пиролиза (подогрев, перемешивание, окислительный пиролиз, «закалка» газа пиролиза) составлено математическое описание, включающее в себя уравнения материальных и тепловых балансов [2]. В результате имитационного моделирования средствами системы Simulink пакета Matlab установлено, что на количество ацетилена в газе пиролиза влияют температура предварительного подогрева исходных компонентов для реакции и соотношение их расходов.

На основании полученной математической модели с использованием метода разделения состояний для определения области безопасности процесса окислительного пиролиза и организации контроля его состояния с использованием методов кусочно-линейной аппроксимации получена система линейных ограничений. При этом функционирование процесса окислительного пиролиза рассматривается в виде последовательности смены его состояний на некотором интервале времени. Состояние системы в каждый момент времени t из этого интервала определяется набором параметров процесса. Область номинальных режимов (область работоспособного состояния) процесса определяется совокупностями технологических, конструктивных параметров и параметров управления. На технологический процесс накладываются ограничения его рабочего функционирования, выход за которые означает переход процесса во внештатную ситуацию. Таким образом, эти ограничения определяют на множестве всех состояний процесса n -мерную область, в которой процесс не выходит во внештатные ситуации – область всех работоспособных состояний процесса [3-5]. При этом для определения параметров, соответствующих точке наиболее безопасного состояния процесса (центра безопасности), решается задача нелинейного программирования для определения координат точки, максимально удаленной от границ области безопасности, определяемых ограничениями кусочно-линейной модели [3]. Полученная 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, подаваемого в реактор окислительного пиролиза, производится перерасчет расхода кислорода на реакцию и природного газа на горелку подогревателя, а также расхода воды на «закалку» газа пиролиза с целью поддержания параметров выходного потока в требуемом диапазоне.

Из анализа полученных данных следует, что для системы управления (СУ) рассматриваемым процессом наиболее важными параметрами являются расход природного газа на горелку подогревателя, расходы и температуры метана и

кислорода на входе в реактор, расход воды на «закалку» газа пиролиза. При этом установлено, что параметры выходного технологического потока можно только контролировать, а управление ими осуществляется только за счет изменения значений входных технологических параметров. Основной задачей СУ в данном случае является обеспечение требуемого состава газа пиролиза на выходе из реактора при условии обеспечения технологической безопасности процесса.

Для реализации целей управления в качестве объекта управления принята последовательность двух соединенных аппаратов: подогревателя исходных компонентов и реактора окислительного пиролиза.

Для определения оптимального способа управления процессом окислительного пиролиза синтезированы следующие варианты схем СУ:

- локальное регулирование технологических параметров, обеспечивающих оптимальную физико-химическую обстановку в реакторе;
- регулирование технологических параметров с учетом характеристик получаемого газа пиролиза;
- двухуровневое регулирование с расчетом заданий для локальных контуров с использованием MPC-регулятора.

Для синтезированных схем проведено имитационное моделирование с целью исследования динамических характеристик качества регулирования, обеспечиваемого каждой из схем.

Система, обеспечивающая наилучшие показатели качества управления, является двухуровневой СУ процессом (рис.1), на первом уровне которой осуществляется регулирование подачи природного газа и кислорода на входе в подогреватель (П) регуляторами P1 и P2 и их температур регуляторами P3 и P4 на выходе из подогревателя изменением расхода природного газа на горелку подогревателя, а также расхода воды на «закалку» газа пиролиза регулятором P5 в зависимости от содержания в нём ацетилена на выходе из реактора (Р). На втором уровне осуществляется расчет заданий для регуляторов первого уровня с целью поддержания процесса окислительного пиролиза в области стабильной работы, т.е. обеспечение нахождения его значимых параметров в центре области, обеспечивающей максимальный выход результирующего продукта (ацетилена) при соблюдении требований технологической безопасности. *Управляющими параметрами СУ* являются расходы природного газа и кислорода (G_{CH_4} и G_{O_2}), расход воды на «закалку» газа пиролиза (G_B). В качестве *возмущающих параметров* выделяются концентрации C_2H_2 , O_2 и CH_4 на выходе из реактора ($\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_2}$, C_{O_2} , C_{CH_4}), температура газа пиролиза на выходе из реактора ($T_{\text{тп}}$).

Значения величин расходов исходных компонентов перед реактором и воды на «закалку» газа пиролиза, которые являются заданиями для регуляторов соответствующих потоков, являются результатом решения задачи нелинейного

программирования. Задания на локальные системы управления определяются на основе отклонения текущих значений параметров процесса (переменных состояния) от желаемых значений. Оценка отклонения вычисляется как степень нечёткого равенства между желаемыми значениями параметров и текущими значениями параметров (в работе эта оценка названа индексом технологической безопасности) [6].

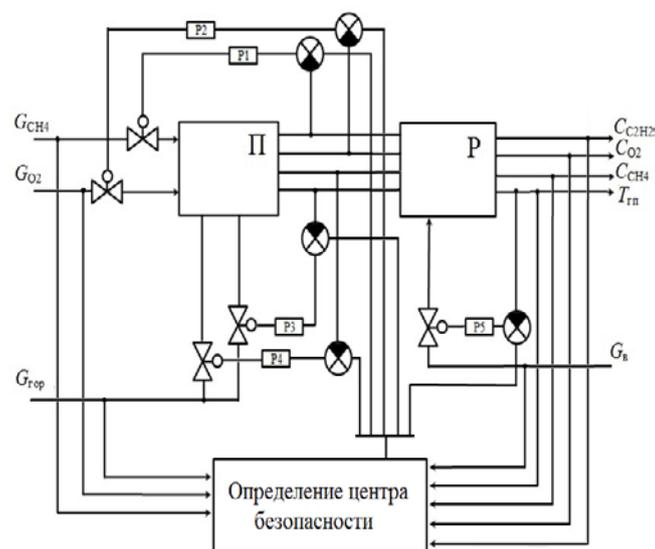


Рис. 1. Система управления процессом окислительного пиролиза природного газа

Для определения индекса безопасности химико-технологического процесса (ХТП) в качестве типовой нечеткой ситуации необходимо определить нечеткую ситуацию, которая характеризует центр безопасности; обозначим эту ситуацию \tilde{s}_0 . Для определения индекса безопасности для текущего состояния процесса необходимо сравнить на нечеткое равенство входную нечеткую ситуацию \tilde{s}^* с нечеткой ситуацией, которая характеризует центр безопасности \tilde{s}_0 . При этом степень нечеткого равенства: $\text{In}(\tilde{s}^*)_{\tilde{s}_0} = \nu(\tilde{s}^*, \tilde{s}_0) \& (\tilde{s}_0, \tilde{s}^*)$ и покажет величину, определенную как индекс безопасности ХТП [7].

Степень включения ситуации \tilde{s}_i в ситуацию \tilde{s}_j , обозначается $\nu(\tilde{s}_i, \tilde{s}_j)$, и определяется выражением:

$$\nu(\tilde{s}_i, \tilde{s}_j) = \bigwedge_{y_p \in Y} \nu(\mu_{s_i}(y_p), \mu_{s_j}(y_p)).$$

Величина $\nu(\mu_{s_i}(y_p), \mu_{s_j}(y_p))$ является степенью включения нечеткого множества $\mu_{s_i}(y_p)$ в нечеткое множество $\mu_{s_j}(y_p)$ и определяется согласно методике, изложенной в [5-7].

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

Список литературы

1. Антонов В.Н., Лapidус А.С. Производство ацетилена. М.: Химия, 1970. 416 с.
2. Санаева Г.Н., Пророков А.Е., Богатиков В.Н. Исследование динамических свойств процесса окислительного пиролиза // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2017. Т. 21, № 7. С. 67-77.
3. Санаева Г.Н., Пророков А.Е., Богатиков В.Н. Разработка модели процесса производства ацетилена с использованием методов кусочно-линейной аппроксимации // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2017. Т. 1, № 12. С. 24-35.
4. Санаева Г.Н., Пророков А.Е., Богатиков В.Н. Синтез структуры системы управления технологической безопасностью производства ацетилена на основе вычисления центра безопасности // Современные сложные системы управления: НТCS'2017: мат-лы XII междунар. науч.-практ. конф. (Липецк, 2017). Липецк: Изд-во Липецкого государственного технического университета, 2017. Т. 2. С. 169-173.
5. Мелихов А.Н., Бернштейн Л.С., Коровин С.Я. Ситуационные советующие системы с нечеткой логикой М.: Наука, 1990. 272 с.
6. Палюх Б.В., Богатиков В.Н., Олейник А.Г., Алексеев В.А., Пророков А.Е. Новые технологии диагностики состояний и управления безопасностью промышленных процессов. Тверь: Тверской государственный технический университет, 2012. 60 с.
7. Методические рекомендации по оценке ущерба от аварий на опасных производственных объектах (РД 03-496-02). Серия 03. Выпуск 19. 3-е изд., испр. и доп. М.: Закрытое акционерное общество «Научно-технический центр исследований проблем промышленной безопасности», 2010. 40 с.

УДК 004.94:666.798

Попов В.И., Панченко М.В., Мамонова Н.В., Кольцова Э.М.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКИ И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМОМАТРИЧНОГО И ОКСИДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Попов Всеволод Игоревич, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: phagonix@mail.ru;

Панченко Мария Владимировна, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;

Мамонова Наталья Владимировна, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;

Кольцова Элеонора Моисеевна, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой информационных компьютерных технологий;

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

В настоящей работе рассматривается компьютерное моделирование процессов распылительной сушки и последующего спекания керамических композитов. В процессе сбора экспериментальных данных для уточнения параметров математической модели были рассмотрены композиты $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-UHT$ и Al_2O_3-UHT , подобраны оптимальные для данных композитов и использованных устройств режимы их обработки и диспергирования. В результате работы был проведен анализ протекающих явлений и создана математическая модель процесса, реализованная в компьютерной программе.

Ключевые слова: распылительная сушка, искровое плазменное спекание, моделирование.

COMPUTER SIMULATION OF THE PROCESS OF SPRAY-DRYING AND SPARK PLASMA SINTERING OF CERAMOMATRIX AND OXIDE COMPOSITES REINFORCED BY CARBON NANOTUBES

Popov V.I., Panchenko M.V., Mamonova N.V., Koltsova E.M.

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

Current work contains a result of computer modeling of spray-drying and spark plasma sintering processes for ceramic composites. In the process of gathering experimental data for fine-tuning of mathematical model parameters, $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CNT$ and Al_2O_3-CNT composites were used and optimal conditions for processing and dispersing them were determined. Result of this work consists of analysis of the involved phenomena and creation of a mathematical model of the process realized in a computer program.

Keywords: spray-drying, spark plasma sintering, computer simulation, modeling.

Целью данной работы является моделирование процессов распылительной сушки и искрового плазменного спекания (ИПС) керамоматричного и оксидного композиционного материала, армированного углеродными нанотрубками (УНТ), для последующей оптимизации параметров процессов и получения композитов с нулевой пористостью и высокими прочностными характеристиками.

В данной работе рассматривались композиты $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-UHT$ и Al_2O_3-UHT .

Процесс экспериментального получения композитов состоял из следующих стадий:

– приготовление композита $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ эвтектического состава и оксида Al_2O_3 с помощью метода обратного гетерофазного соосаждения и термообработки;

– получение однородной суспензии УНТ и матрицы;

– получение гомогенной суспензии композит-УНТ (распылительная сушка);

– ИПС при различных температурных режимах и с различной выдержкой.

Добавление УНТ в состав композитных материалов приводит к улучшению ряда характеристик композита. Так, например, УНТ, благодаря высокому модулю упругости при растяжении (~1 ТПа), добавляет жесткость композиту [1]. Также добавление УНТ в композит позволяет повысить удельные значения прочности и жесткости и расширить диапазон рабочих температур.

Тем не менее, процесс добавления УНТ сопряжен с рядом проблем, одной из которых является неоднородное распределение трубок в композите из-за склонности УНТ образовывать сrostки и агрегировать в водных средах [2]. Чтобы устранить эту проблему, было принято решение подвергнуть трубки и порошки диспергированию ультразвуком. Экспериментально было подобрано поверхностно-активное вещество из следующих вариантов: ДМФА (диметилформамид), ПВС

(поливиниловый спирт) и Triton X-100 (октилфенол этоксилат). Оптимальные параметры для процесса диспергирования, такие как массовое содержание ПАВ в водном растворе, частота и продолжительность импульсов и длительность обработки, также определялись экспериментальным путем. При этом концентрация ПАВ в водном растворе варьировалась от 0,1% до 5%, а длительность обработки от 15 до 60 минут. В результате серии экспериментов в качестве оптимального для данного процесса ПАВ был выбран ПВС.

Главной задачей при получении композиционных материалов, армированных УНТ, является получение однородного распределения нанотрубок в матрице. Требуется, чтобы нанотрубки были как разделены друг от друга, так и наиболее однородно распределены по всему объему композита. При выполнении этих условий каждая углеродная нанотрубка будет подвергаться нагрузке индивидуально, нагрузка будет сосредоточена в

граничной области между нанотрубкой и матрицей [3].

После процесса диспергирования полученные суспензии сливались и подвергались сушке для формирования композитного порошка с частицами сферической формы.

Для однородного распределения компонентов композитного порошка использовался метод сушки распылением. Композитный шликер впоследствии сушится с помощью горячего газового распыления в специальной камере.

Для создания в последующем модели процесса распылительной сушки порошок был разделен на несколько частей, в дальнейшем эксперименте варьирующихся по объемному содержанию твердой фазы в суспензии. Это позволило провести эксперимент при разных параметрах процесса и получить дополнительный массив экспериментальных данных для моделирования. Моделирование процесса проводилось с помощью программного пакета Fluent и моделей Эйлера и Эйлера-Лагранжа (рис. 1).

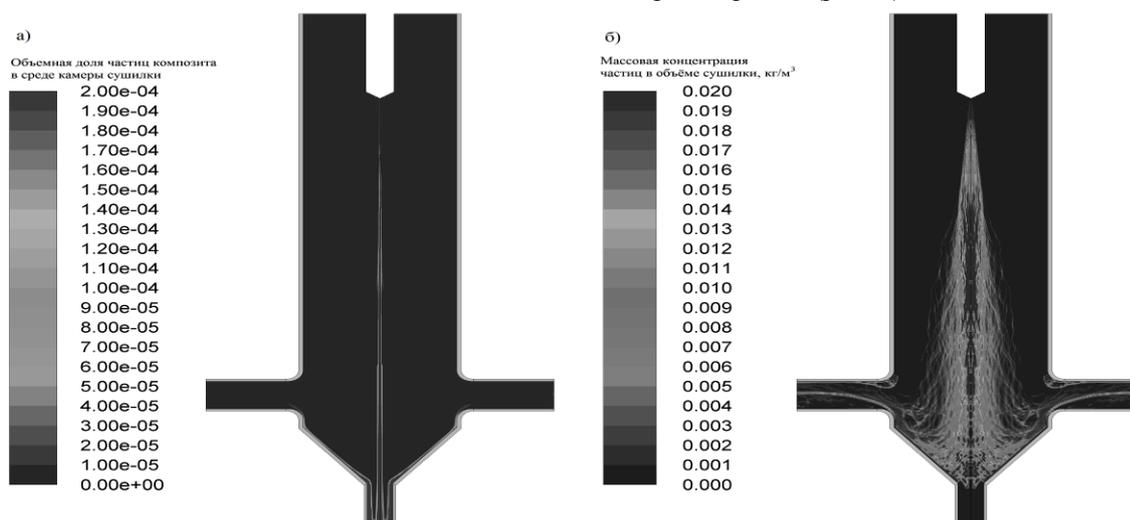


Рис. 1. Результат моделирования с помощью программного пакета Fluent процесса распыления частиц композита в камере распылительной сушки при использовании для обеих сред метода Эйлера (а) и метода Эйлера-Лагранжа (б)

В результате сравнения моделей с реальным объектом моделирование на основе метода Эйлера-Лагранжа было выбрано как более точно соответствующее экспериментальным данным. При этой модели жидкая фаза рассматривается как сплошная среда и моделируется с использованием уравнений Навье-Стокса. В векторном виде для жидкости они записываются следующим образом:

$$\frac{d\mathcal{V}}{dt} = -(\mathcal{V} \cdot \nabla)\mathcal{V} + \nu \Delta \mathcal{V} - \frac{1}{\rho} \Delta p + \mathbf{f}, \quad (1)$$

где \mathcal{V} – векторное поле скоростей, м/с;

∇ – оператор Гамильтона;

Δ – оператор Лапласа;

t – время, с;

ν – коэффициент кинематической вязкости, м²/с;

ρ – плотность, кг/м³;

p – давление, Па;

\mathbf{f} – векторное поле массовых сил, Н.

Дисперсная фаза в модели Эйлера-Лагранжа решается путем расчета траекторий большого

количества частиц, пузырьков или капель в движении несущего потока. Дисперсная фаза может обмениваться импульсом, массой и энергией с жидкой фазой.

Основополагающее допущение, сделанное в этой модели, заключается в том, что диспергированная вторая фаза занимает небольшую объемную долю, хотя допустима высокая массовая нагрузка ($m_{\text{частицы}} \geq m_{\text{жидкости}}$). Траектории частиц или капель вычисляются индивидуально через определенные интервалы во время расчета жидкой фазы.

Полученная модель позволяет определить оптимальные параметры процесса распылительной сушки.

Следующий этап получения композита – искровое плазменное спекание. Малое время процесса ИПС позволяет сократить рекристаллизацию зерна матрицы и при использовании оптимального режима спекания получить композиты с малой пористостью [4].

Искровое плазменное спекание композитных порошков производили на установке HP D 25 (FCT Systeme GmbH, Германия). Давление, рабочая атмосфера, скорость нагрева, температура обжига и время выдержки устанавливались с помощью программы. Максимальная температура спекания изменялась в диапазоне от 1550°C до 1650°C. Время изотермической выдержки при максимальной температуре составило 3 мин для всех образцов, давление – 20 кН.

Для основы математической модели использовалась зависимость физико-механических свойств композитов от пористости материала. Модель выражает изменение во времени функции распределения пор порошковой прессовки по размерам. При составлении математического описания изменения пористости порошков при ИПС

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.

Полученная математическая модель использовалась для проведения численных экспериментов по ИПС для определения изменения функции распределения пор по размерам, изменения среднего диаметра поры и общей пористости порошковой прессовки в каждый момент времени. На рисунке 2 представлены результаты при наиболее оптимальном режиме спекания для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-УНТ}$ (1% об.): нагрев до 1650°C за 3 мин; время выдержки – 3 мин.

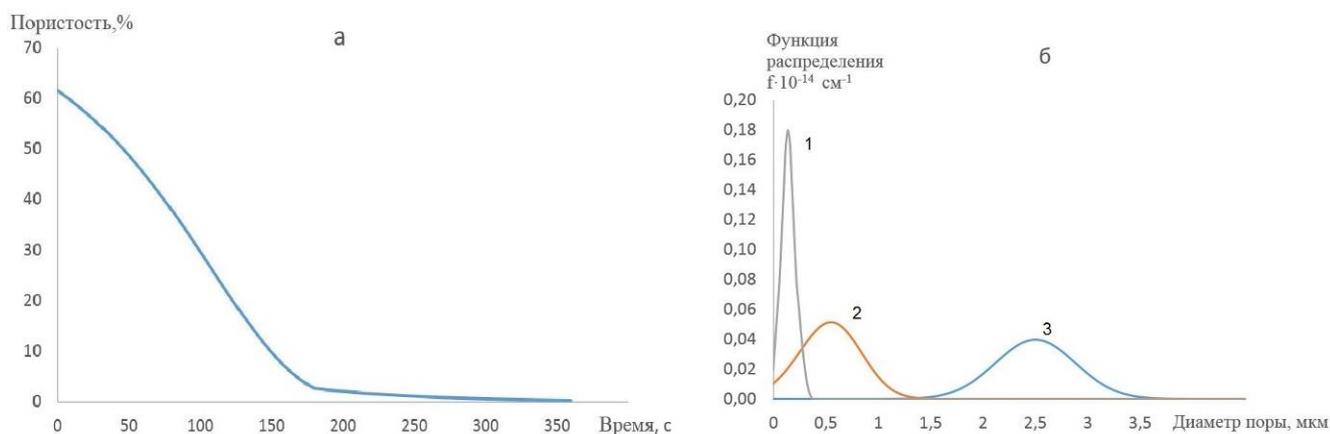


Рис. 2. Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-УНТ}$ (1% об.) в процессе ИПС (а) и характер изменения вида функции распределения пор по размерам (б): 1 – до спекания, 2 – после стадии нагрева, 3 – после стадии выдержки

Проведенное моделирование затрагивает два этапа процесса получения композиционного материала, армированного углеродными нанотрубками: распылительную сушку и последующее спекание керамических композитов. При моделировании процесса сушки установлено, что метод Эйлера-Лагранжа позволяет получить результаты, которые более точно соответствуют экспериментальным данным. Были получены результаты, близкие к экспериментальным данным. Проведено математическое моделирование процесса искрового плазменного спекания, и для композитного порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-УНТ}$ определен оптимальный режим спекания композита.

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

Список литературы

1. Протасов Д.Н., Герасимов Р.И., Макаров Н.А. Керамоматричные композиты на основе оксида алюминия // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30, № 7 (176). С. 91-92.
2. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites / Sandler J.K.W. [et al.]. Polymer. 2003. V. 44, № 19. P. 5893-5899.
3. Harris P.J.F. Carbon nanotube composites // International Materials Reviews. 2003. V. 49, № 1. P. 31-43.
4. Федосова Н.А., Кольцова Э.М., Попова Н.А., Жариков Е.В. Керамоматричные композиты, модифицированные углеродными нанотрубками: искровое плазменное спекание, моделирование, оптимизация // Новые огнеупоры. 2015. № 12. С. 13-17.

УДК 004.94:539.2

Панченко М.В., Кольцова Э.М.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИСКРЕТНЫХ БРИЗЕРОВ В ГРАФЕНЕ**Панченко Мария Владимировна**, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;**Кольцова Элеонора Моисеевна**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой информационных компьютерных технологий, e-mail: kolts@muctr.ru;Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В настоящей работе представлено компьютерное моделирование дискретных бризеров в графене. Актуальность моделирования заключается в сложности экспериментального изучения бризеров в кристаллах из-за микроскопических размеров таких колебательных мод. В отличие от работ по исследованию дискретных бризеров в графене, написанных ранее, в данной работе рассматривались такие начальные условия смещения атомов, при которых были получены бризеры как жесткого, так и мягкого типа нелинейности. Моделирование проводилось методом молекулярной динамики с эмпирическим потенциалом AIREBO.

Ключевые слова: дискретные бризеры, графен, метод молекулярной динамики, кристаллическая решетка, колебательные моды.

COMPUTER SIMULATION OF DISCRETE BREATHERS IN GRAPHENE

Panchenko M.V., Koltsova E.M.

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

The current work contains the results of computer simulation of discrete breathers in graphene. The actuality of the simulation lies in the complexity of the experimental study of breathers in crystals because of the microscopic dimensions of such vibrational modes. The difference from the work on the study of discrete breathers in graphene written earlier is in the fact that in this paper we considered such initial conditions for the displacement of atoms, at which the breathers of both the hard and the soft type of nonlinearity were obtained. The simulation was carried out using the molecular dynamics method with the empirical AIREBO potential.

Keywords: discrete breathers, graphene, molecular dynamics method, crystal lattice, vibrational modes.

Дискретные бризеры (ДБ) – discrete breathers или intrinsic localized modes – это локализованные в пространстве и периодичные во времени колебания большой амплитуды в нелинейных однородных (без примесей) гамильтоновых решетках.

Причина, по которой существуют ДБ, заключается в том, что частота таких колебаний лежит вне спектра малоамплитудных бегущих волн, благодаря чему ДБ не излучают энергию. Выход частоты ДБ за спектр линейных колебаний происходит вследствие зависимости частоты нелинейных колебаний от амплитуды.

Зависимость частоты дискретного бризера от амплитуды определяет его тип. Так, при росте частоты с увеличением амплитуды ДБ относят к жесткому типу нелинейности; в ином случае говорят, что ДБ демонстрирует мягкий тип нелинейности. Очевидно, что мягкий тип нелинейности может возникнуть только в тех решетках, в которых имеется щель в спектре малоамплитудных колебаний. ДБ, частота которых лежит в запрещенной зоне (т.е., в щели) спектра малоамплитудных колебаний, называются щелевыми.

В реальных физических системах невозможно существование одночастотных ДБ, абсолютно не излучающих энергию и имеющих бесконечное время жизни. Поэтому вводится понятие квазибризера, обозначающее долгоживущий (со

значением периодов колебаний, равным 1000) ДБ. В этой работе исследуется именно квазибризер.

На рисунке 1,а представлена плотность фонных состояний недеформированного графена [1], на котором заштрихованная область соответствует плотности фонных состояний, не включающих моды, атомы которых смещаются только по z-направлению. Щель в спектре малоамплитудных колебаний недеформированного графена не наблюдается.

Отсутствие такой щели делает невозможным возбуждение щелевого ДБ и, соответственно, ДБ мягкого типа нелинейности. Другими словами, рассмотрев график плотности фонных состояний (рис. 1,а), можно утверждать, что в недеформированном графене возможно возбуждение только ДБ жесткого типа нелинейности (частота растет с увеличением амплитуды), частота которого лежит выше максимальной частоты малоамплитудных колебаний.

После работ [2,3], посвященных изучению влияния деформации в графене на его фонный спектр, в которых авторы подвергли графен растяжению и изучали его фонный спектр, был сделан вывод, что при одноосном растяжении в направлении «зигзаг» или «кресло» в спектре малоамплитудных колебаний деформированного графена (рис. 1,б) возникает щель. Возникновение щели в фонном спектре графена определяет возможность существования щелевых ДБ. Поэтому в

этой работе рассматривается одноосно деформированный графен.

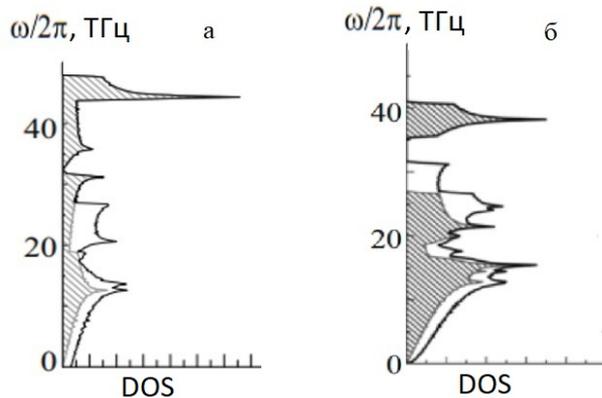


Рис. 1. Плотность фононных состояний (DOS – Density of States) недеформированного графена (а) и деформированного графена, подвергнутого одноосному растяжению в направлении «зигзаг» (б); заштрихованная область не включает в себя частоты фононов, колеблющихся вне плоскости листа графена

Моделирование ДБ в графене проводилось с помощью метода классической молекулярной динамики, заключающегося в численном интегрировании уравнений движения:

$$\ddot{x}_j = -\frac{\partial H}{\partial x_j}, \quad (1)$$

$$\dot{x}_j = -\frac{\partial H}{\partial p_j}, \quad (2)$$

где p – импульс, кг·м/с;
 x – координата, м;

H – гамильтониан, представляющий собой сумму кинетической и потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия (потенциала), Дж.

Для описания межмолекулярного взаимодействия был выбран потенциал AIREBO [4], специально созданный для моделирования углеводородных систем и состоящий из трех частей:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i} \sum_{l \neq i, j, k} E_{kijl}^{TORSION} \right], \quad (3)$$

где E – общая энергия, Дж;
 E^{REBO} – потенциал REBO, отвечающий за описание близкодействующих (расстояние между атомами меньше 2 Å) связей С-С, С-Н и Н-Н, Дж;
 E^{LJ} – потенциал типа Леннарда-Джонса, отвечающий за описание далекодействующих связей, Дж;
 $E^{TORSION}$ – потенциал типа TORSION, описывающий крутильный потенциал вокруг связей, Дж.

Начальные условия, определяющие группы атомов, на которых будет возбужден ДБ, представлены на рисунке 2.

Модель (рис. 2,а), состоящая из двух молекул, колеблющихся в противофазе в направлении оси y , способствует возбуждению ДБ мягкого типа нелинейности (частота колебаний уменьшается с увеличением амплитуды). Две модели (рис. 2,б,в) представляют собой 2 группы атомов, движущихся в противоположных направлениях вдоль оси z (перпендикулярно листу графена).

На рисунке 3 показаны незатухающие колебания двух атомов, представляющие ДБ мягкого типа (модель соответствует рис. 2,а) вдоль оси y . Также указана амплитуда (A) колебаний. Атомы, представляющие ДБ жесткого типа нелинейности с начальными условиями (рис. 2,б,в) двух разных групп, тоже движутся аналогичным образом в противофазе, но колебания совершаются уже относительно оси z .

Как уже упоминалось выше, в реальных системах невозможно получение бесконечно живущих ДБ. Так и полученный дискретный бризер мягкого типа имеет большое (более 500 колебаний), но все же конечное время жизни. ДБ, демонстрирующий жесткий тип нелинейности (модель рис. 2,б), имеет время жизни, превышающее 1000 колебаний.

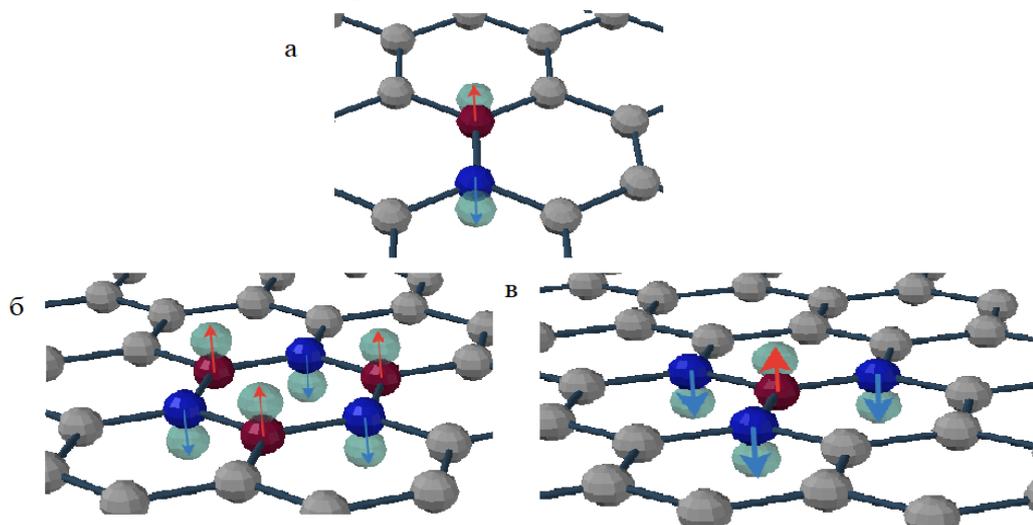


Рис. 2. Модели групп атомов, определяющих ДБ; красным и синим цветами выделены разные группы атомов, движущихся в противоположных направлениях: а – колебания совершаются в плоскости листа графена в направлении «кресло»; б, в – колебания совершаются перпендикулярно плоскости листа графена

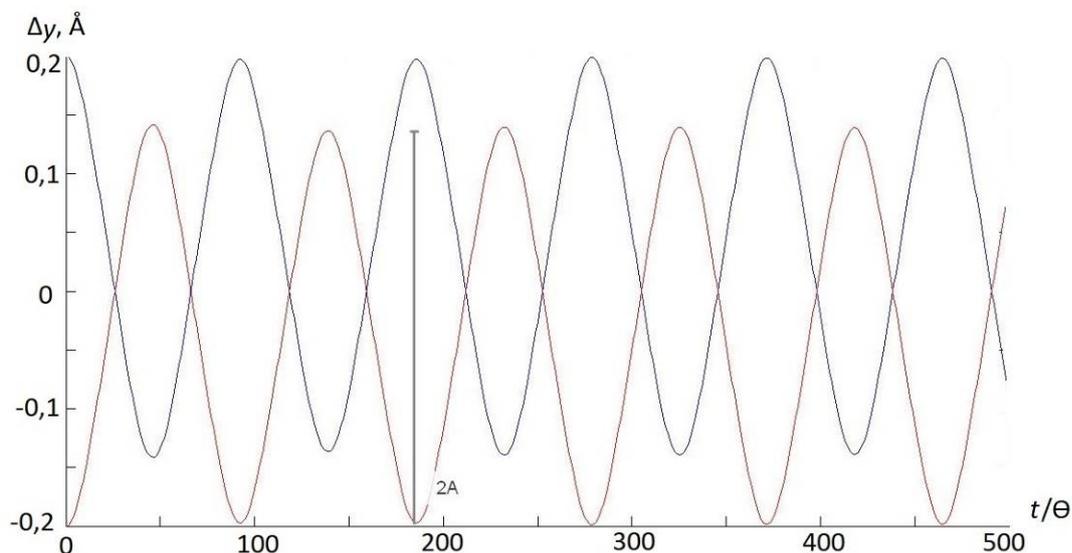


Рис. 3. y -компонента перемещения двух атомов, представляющих ДБ модели (рис. 2,а), как функция безразмерного времени t/Θ ($\Theta = 0,0002$ пс)

Таким образом, методом молекулярной динамики были смоделированы дискретные бризеры в одноосно деформированном в направлении «зигзаг» графене с тремя разными начальными условиями и демонстрирующие мягкий и жёсткий типы нелинейности.

Список литературы

1. Хадеева Л.З., Дмитриев С.В., Кившарь Ю.С. Дискретные бризеры в деформированном графене // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94, № 7. С. 580-584.
2. Моделирование деформации и разрушения графена: размерный эффект, влияние дефектов и

модификации поверхности / Яновский Ю.Г. [и др.]. Физическая мезомеханика. 2010. Т. 13, № 5. С. 139-147.

3. Киселев С.П., Жиров Е.В. Численное моделирование деформирования и разрушения графена при одноосном растяжении методом молекулярной динамики // Физическая мезомеханика. 2012. Т. 15, № 2. С. 69-76.

4. Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A. Reactive potential for hydrocarbon with intermolecular interactions // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 6472-6486.

УДК 004.65:621.357.7

Водопьянова Е.А., Семенов Г.Н.

БАЗА ДАННЫХ ПО КОМПОЗИЦИОННЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЯМ С РАЗЛИЧНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ

Водопьянова Елена Александровна, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: aleksandrovna.lena@mail.ru;

Семенов Геннадий Николаевич, к.т.н, доцент, доцент кафедры информационных компьютерных технологий; Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Разработана база данных статей по композиционным электрохимическим покрытиям с металлической матрицей. Рассматривается влияние состава раствора электролита на свойства композиционных электрохимических покрытий. Проведено исследование влияния на свойства покрытия параметров дисперсной фазы и условий протекания электроосаждения.

Ключевые слова: база данных, композиционные покрытия, металлическая матрица, дисперсная фаза, свойства покрытий.

DATABASE OF COMPOSITE ELECTROCHEMICAL COATINGS WITH VARIOUS METALLIC MATRIX

Vodopyanova E.A, Semenov G.N.

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

A database of articles on composite electrochemical coatings with a metal matrix has been developed. The influence of the electrolyte solution composition on the properties of composite electrochemical coatings is considered. The influence of the parameters of the dispersed phase and the conditions of the course of electrodeposition on the properties of the coating was studied.

Keywords: database, composite coatings, metal matrix, disperse phase, properties of coatings.

Использование композиционных электрохимических покрытий (КЭП) актуально. Комбинированные покрытия позволяют улучшать поверхностные свойства изделий путем совмещения свойств гальванопокрытий со свойствами других материалов. В технике используют износостойкие и твердые композиционные покрытия (никель–алмаз, никель–карборунд, никель–корунд), самосмазывающиеся покрытия с пониженным коэффициентом трения (никель–сульфид молибдена, медь–графит), термостойкие покрытия (никель–карбид кремния или вольфрама), антикоррозионные покрытия и другие [1]. Никель является хорошим конструкционным материалом, и поэтому на его основе износостойкие и самосмазывающиеся покрытия представляют определенный практический интерес. С никелем легко сосаждаются дисперсные частицы различной природы. Износостойкость композиционного покрытия никель–фторопласт в 3-4 раза превышает износостойкость чистого никеля (1,8-2,4 мкм/ч), осажденного из хлоридного электролита, и в 1,5-2 раза – хрома (1,1-1,3 мкм/ч), осажденного из электролита состава: хромовый ангидрид 250 г/л, серная кислота 2,3 г/л при температуре 60°C и катодной плотности тока 60 А/дм² [2].

Цель данной работы спроектировать базу данных (БД) по КЭП с различной металлической матрицей в клиент-серверной системе управления базами данных (СУБД) для анализа данных и выявления скрытых закономерностей свойств покрытий от параметров дисперсной фазы, состава раствора электролитов и условий электроосаждения.

Для разработки структуры базы данных использовалась технология хранилищ данных, позволяющая достаточно просто строить аналитические запросы, где таблицы размерностей представляют (рис. 1): свойства покрытий (таблица Svoistvo_KEP), параметры электролита (таблица SostavRastvora), параметры дисперсной фазы (таблица DF), параметры проведения процесса (таблица UsloviePoluch), параметры публикации (таблица Public). База данных была создана в клиент-серверной СУБД MySQL, инфологическая модель которой представлена на рисунке 1.

В базу данных были введены данные из литературных источников по покрытиям с металлической матрицей на основе металлов: хрома, меди, олова, никеля, цинка, титана, алюминия и других.

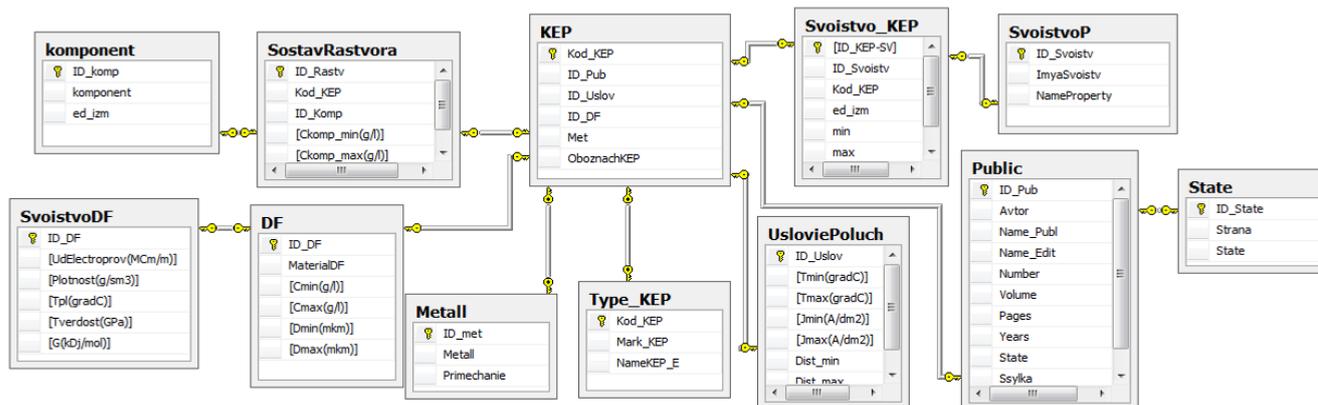


Рис. 1. Инфологическая модель базы данных

Структура БД позволяет рассматривать влияние состава раствора электролита на свойства композиционных электрохимических покрытий. Созданное представление БД, отображающее влияние концентрации электролита на некоторые свойства покрытий, представлено на рисунке 2, где *komponent* – компонент раствора электролита (в каждом растворе 2 компонента), *Skomp_min* – минимальная концентрация компонента в растворе,

Skomp_max – максимальная концентрация компонента в растворе, *NameProperty* – название свойства, *Ed_ism* – единица измерения свойства, *Min* – минимальное значение свойства, *Max* – максимальное значение свойства. Для каждого раствора приводятся значения свойств покрытия. Например, значение микротвердости для раствора H₂SO₄ с CrO₃ намного больше, чем значение микротвердости для раствора H₂SO₄ с CuSO₄.

komponent	Ckomp_min	Ckomp_max	NameProperty	Ed_ism	Min	max
CuSO4	80	80	mikrotverdost	kg/mm2	76	153.57
H2SO4	100	100	mikrotverdost	kg/mm2	76	153.57
CuSO4	80	80	elastichnost	%	1.5	20
H2SO4	100	100	elastichnost	%	1.5	20
CuSO4	80	80	iznosostoičnost	%	7.08	65.8
H2SO4	100	100	iznosostoičnost	%	7.08	65.8
CuSO4	80	80	kolichestvo por na 1sm2	NULL	3	30
H2SO4	100	100	kolichestvo por na 1sm2	NULL	3	30
CuSO4	80	80	udelnoe soprotivlenie	mm2/m	20030	39320
H2SO4	100	100	udelnoe soprotivlenie	mm2/m	20030	39320
SnSO4	40	40	koefficient rastekaniya pripoya	NULL	1.8	2.5
H2SO4	60	60	koefficient rastekaniya pripoya	NULL	1.8	2.5
SnSO4	40	40	udelnoe soprotivlenie	mm2/m	0.166	0.304
H2SO4	60	60	udelnoe soprotivlenie	mm2/m	0.166	0.304
SnSO4	40	40	poristost	sm2	0	45
H2SO4	60	60	poristost	sm2	0	45
H2SO4	0.5	2.4	tolshina	mkm	25	50
CrO3	240	240	tolshina	mkm	25	50
CrO3	150	400	mikrotverdost	kg/mm2	130	760

Рис. 2. Представление по свойствам покрытий в зависимости от состава раствора

Для исследования влияния на свойства покрытия параметров дисперсной фазы и условий протекания процесса электроосаждения был разработан ряд запросов к БД в виде представления. Данные по свойствам КЭП и дисперсным фазам: о материале, минимальной и максимальной концентрациях и условиях электроосаждения (минимальной и максимальной температурах, плотности тока и способе перемешивания раствора электролита) представлены на рисунке 3, где *Tmin* – минимальное значение температуры, *Tmax* – максимальное значение температуры, *Jmin* (А/дм²) – минимальное значение плотности тока, *Jmax* (А/дм²) – максимальное значение плотности тока,

МатериалДФ – материал дисперсной фазы, *Сmin* (г/л) – минимальная концентрация частиц дисперсной фазы, *Сmax* (г/л) – максимальная концентрация частиц дисперсной фазы, *Dmin* (мкм) – минимальный диаметр частиц дисперсной фазы, *Dmax* (мкм) – максимальный диаметр частиц дисперсной фазы, *ID_Свойств* – наименование свойства покрытия, *Ed_изм* – единица измерения свойства, *Min* – минимальное значение свойства покрытия, *Макс* – максимальное значение свойства покрытия, *Mark_КЭП* – краткое обозначение покрытия, *NameKEP_E* – полное обозначение покрытия.

Tmin	Tmax	Jmin(A/д)	Jmax(A/д)	Матери	Cmin	Cма	Dmin(м)	Dmax(м)	ID_Свойст	Ед_изм	Мир	Макс	Mark_K	NameKEP_E
50	50	30	30	50 α-Al ₂ O ₃	40	80	0,03	0,03	микротвердость	Гпа	5,7	6,9	CrVI-cAl	ХромVI-Al ₂ O ₃
20	22	0,5	1,5	C(алмаз)	2	50	0,004	0,006	микротвердость	кг/мм2	710	2100	CrVI-Сал	ХромVI-Алмаз
45	56	30	120	C(алмаз)	0	30	0,002	0,02	микротвердость	кг/мм2	553	1780	CrVI-Сал	ХромVI-Алмаз
45	56	30	120	C(алмаз)	0	30	0,002	0,02	микротвердость	кг/мм2	689	1426	CrVI-Сал	ХромVI-Алмаз
30	60	20	60	C(графит)	20	120	0,024	0,024	микротвердость	кг/мм2	130	760	CrVI-Сгр	ХромVI-Углерод(графит)
20	22	0,5	1,2	C(алмаз)	0	5	0,002	0,2	микротвердость	кг/мм2	76	153,57	Cu-алмаз	медь-алмаз
20	22	0,5	1,5	C(алмаз)	2	50	0,004	0,006	износостойкость	мм	2	8,9	CrVI-Сал	ХромVI-Алмаз
20	22	0,5	1,2	C(алмаз)	0	5	0,002	0,2	износостойкость	%	7,08	65,8	Cu-алмаз	медь-алмаз
20	22	35	35	C(графит)	15	15	0,2	0,2	толщина	мкм	10	10	CrVI-Сгр	ХромVI-Углерод(графит)
50	50	30	50	α-Al ₂ O ₃	40	80	0,03	0,03	толщина	мкм	9,3	27,8	CrVI-cAl	ХромVI-Al ₂ O ₃
50	60	40	40	C(алмаз)		0		0	толщина	мкм	25	50	CrVI-Сал	ХромVI-Алмаз
45	56	30	120	C(алмаз)	0	10	0,002	0,25	жаростойкость	кг/мм2	733	1183	CrVI-Сал	ХромVI-Алмаз
20	22	35	35	C(графит)	15	15	0,2	0,2	электропроводнос	См/м	#####	1E+07	CrVI-Сгр	ХромVI-Углерод(графит)
20	22	0,5	1,5	C(алмаз)	2	50	0,004	0,006	коэффициент трени	-II-	0,09	0,24	CrVI-Сал	ХромVI-Алмаз
20	22	0,5	1,5	C(алмаз)	2	50	0,004	0,006	температура в зоне	градС	155	180	CrVI-Сал	ХромVI-Алмаз
20	22	35	35	C(графит)	15	15	0,2	0,2	коррозионная стой	градС	1200	1200	CrVI-Сгр	ХромVI-Углерод(графит)
50	50	30	50	α-Al ₂ O ₃	40	80	0,03	0,03	шероховатость		8,6	10,6	CrVI-cAl	ХромVI-Al ₂ O ₃
50	50	30	50	α-Al ₂ O ₃	40	80	0,03	0,03	сила растяжения	Н	#####	1767,47	CrVI-cAl	ХромVI-Al ₂ O ₃
20	22	0,5	1,2	C(алмаз)	0	5	0,002	0,2	эластичность	%	1,5	20	Cu-алмаз	медь-алмаз
20	22	0,5	1,2	C(алмаз)	0	5	0,002	0,2	кол-во пор на 1см2	-II-	3	30	Cu-алмаз	медь-алмаз
20	22	0,5	1,2	C(алмаз)	0	5	0,002	0,2	удельное сопротив	мм2/м	20030	39320	Cu-алмаз	медь-алмаз
20	22	0,5	1,5	C(алмаз)	0	40	0,002	0,2	удельное сопротив	мм2/м	0,166	0,304	Sn-алмаз	олово-алмаз
20	22	0,5	1,5	C(алмаз)	0	40	0,002	0,2	коэффициент расте	-II-	1,8	2,5	Sn-алмаз	олово-алмаз
20	22	0,5	1,5	C(алмаз)	0	40	0,002	0,2	пористость	см-2	0	45	Sn-алмаз	олово-алмаз

Рис. 3. Свойства покрытия в зависимости от параметров дисперсной фазы и условий электроосаждения

Анализируя представления базы данных, можно делать выводы о преимуществах и недостатках тех или иных покрытий и подбирать необходимые покрытия по свойствам. Например, при увеличении диаметра частиц дисперсной фазы значения микротвердости увеличиваются для покрытий с хромом при различных условиях электроосаждения и различном материале дисперсной фазы – хром–углерод(графит), хром–алмаз, хром–Al₂O₃. Наибольшее значение микротвердости наблюдается для покрытия хром–алмаз. При увеличении температуры значения микротвердости уменьшаются для покрытий с хромом. При увеличении диаметра частиц дисперсной фазы значения толщины покрытия с хромом уменьшаются. При малой концентрации частиц дисперсной фазы значение толщины покрытия с хромом больше, чем при большей концентрации частиц дисперсной фазы. Покрытия с хромом имеют более высокие значения микротвердости, чем покрытия с медью. Покрытия с медью имеют более высокие значения износостойкости, чем покрытия с хромом.

Значение удельного сопротивления покрытия с медью гораздо выше, чем значение удельного сопротивления покрытия с оловом при одинаковых частицах дисперсной фазы, но взятых в разных концентрациях (для медного покрытия концентрация частиц дисперсной фазы в растворе в 8 раз меньше, чем для оловянного покрытия). А условия электроосаждения при этом одинаковы, за исключением плотности тока (для покрытия с медью ее значение на 0,3 меньше, чем для покрытия с оловом).

База данных позволяет сохранить для разных КЭП разное число свойств. Например, покрытия, где в качестве металла рассматривается олово, а в качестве частиц дисперсной фазы – частицы алмаза, имеют следующие свойства: удельное сопротивление, коэффициент растяжения,

пористость. Покрытия с хромом обладают самым широким спектром свойств: микротвердость, износостойкость, толщина, жаростойкость, электропроводность, коэффициент трения, температура в зоне трения, коррозионная стойкость, шероховатость, сила растяжения. В результатах запросов к базе данных пользователю будет выдаваться необходимое число свойств для каждого покрытия (рис. 3).

Итак, изучение свойств композиционных электрохимических покрытий с различной металлической матрицей важно, поскольку такие покрытия представляют промышленную значимость. Использование клиент-серверной БД по композиционным электрохимическим покрытиям позволяет находить скрытые закономерности по данным публикаций, такие как зависимости свойств покрытий от типа, параметров дисперсной фазы и процесса электроосаждения и другие. База данных статей по композиционным электрохимическим покрытиям с металлической матрицей поможет подбирать покрытия в соответствии с заданными критериями, а также узнавать свойства для покрытий различного состава при различных параметрах процесса их получения и режимах.

Список литературы

1. Справочник химика 21: Композиционные покрытия [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://chem21.info/info/66654/> (дата обращения: 10.05.2018).
2. Получение и свойства композиционного покрытия на основе никеля [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=35395> (дата обращения: 10.05.2018).

УДК 519.688:66.081.3

Аркадьева И.Н., Фокина Е.А., Василенко В.А., Кольцова Э.М.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ НА САЖЕ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЗОЛОТОМ, В СЛАБОКИСЛОЙ СРЕДЕ

Аркадьева Ирина Николаевна, аспирант факультета информационных технологий и управления;

Фокина Евгения Алексеевна, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;

Василенко Виолетта Анатольевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры информационных компьютерных технологий, e-mail: vavasilenko@muctr.ru;

Кольцова Элеонора Моисеевна, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой информационных компьютерных технологий;

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

Разработана математическая модель электроокисления глюкозы на саже, модифицированной золотом, в слабокислой среде. Модель включает в себя уравнения изменения концентрации компонентов-участников реакции во времени и по толщине активного слоя, а также учитывает его неоднородную пористую структуру и изменение числа активных центров золотого катализатора в ходе реакции. Разработаны алгоритм решения уравнений математической модели и программный модуль на его основе. Определены значения кинетических констант скоростей реакций. Адекватность разработанной модели была проверена для различных концентраций глюкозы в растворе.

Ключевые слова: глюкоза, золото, сажка, электрокатализ, электроокисление, биотопливный элемент, математическое моделирование.

MATHEMATICAL MODEL OF GLUCOSE ELECTROOXIDATION BY GOLD-MODIFIED CARBON BLACK CATALYST IN SLIGHTLY ACID SOLUTION

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 glucose electrooxidation by gold-modified carbon black catalyst in slightly acid solution has been developed. The model includes equations of components changes as function of time and thickness of the active layer, and also takes into account its heterogeneous porous structure and the changes in the number of gold catalyst active sites during the reaction. The algorithm for solving the equations of the mathematical model and the software module based on it have been developed. As a result of calculations, the kinetic constants of the reaction rates have been determined. Adequacy of the developed mathematical model has been tested for solution with various glucose concentrations.

Keywords: glucose, gold, carbon black, electrocatalysis, electrooxidation, biofuel cell, mathematical modelling.

Исследование процессов, протекающих в биотопливных элементах (БТЭ), привлекает значительное внимание исследователей вследствие потенциального применения данных устройств в качестве источника энергии в биосенсорах, имплантируемых медицинских аппаратах, а также в других типах биосовместимых электрических устройств [1]. Как правило, в БТЭ в качестве топлива используют углеводное сырье (глюкозу, различные спирты и т.п.), а в качестве биокатализаторов – ферменты на одном или двух (полный БТЭ) электродах устройства. Наиболее перспективной является разработка безмембранных безмедиаторных конструкций БТЭ, в которых участники и продукты реакций не оказывают существенного влияния на характеристики всего устройства. Кроме ферментных катализаторов для окисления глюкозы применяют металлические катализаторы, наиболее часто – катализаторы на основе благородных металлов. Однако катализаторы на основе платины и палладия подвержены потере активности вследствие отравления. Золото, напротив, является привлекательным металлом для реакции

электроокисления глюкозы, поскольку высокоселективно в отношении окисления до глюконовой кислоты и нечувствительно к различного рода примесям, а также проявляет активность в широком диапазоне pH [2].

В [3] был обоснован выбор лакказы (медьсодержащего фермента, обеспечивающего восстановление кислорода до воды в условиях прямого биокатализа) в качестве катализатора для катода БТЭ, применение которого предопределяет требования к условиям функционирования анода: атмосфера кислорода, слабокислая среда и мягкие условия.

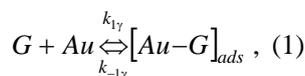
В данной работе представлена математическая модель электроокисления глюкозы в слабокислой среде.

Экспериментальные исследования процесса электроокисления глюкозы на электроде, изготовленном из углеродной бумаги Toray, с нанесенной суспензией сажки XC-72R, модифицированной золотом, проводили в ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН под руководством в.н.с., д.х.н.

Богдановской В.А. Результаты экспериментальных исследований опубликованы в [4].

При разработке математической модели предполагали, что расчетная область состоит из активного слоя катализатора анода ($0 < x < \delta$), которая, по аналогии с [5], представляет собой углеродный материал (УМ), который вследствие шероховатостей, пористости и других неоднородностей может быть описан с использованием математического аппарата, разработанного для фрактальных структур.

Предполагаем, что процесс электроокисления глюкозы протекает в две стадии: адсорбция молекул глюкозы G на активных центрах катализатора Au с образованием комплекса глюкозы на золоте $[Au-G]_{ads}$ и электроокисление данного комплекса с высвобождением протонов и электронов, которые расходуются в катодной реакции, а также глюконовой кислоты GK :



где $k_{1\gamma}$ – константа скорости прямой реакции образования адсорбированного комплекса, $м^3/(моль \cdot с^\gamma)$;

$k_{-1\gamma}$ – константа скорости обратной реакции распада адсорбированного комплекса, $1/с^\gamma$;

$k_{a\gamma}$ – константа скорости электрохимической реакции электроокисления адсорбированного комплекса, $1/с^\gamma$.

Подстрочный индекс γ в обозначении констант скоростей реакций (1) и (2) характеризует протекание процесса в слое пористого УМ, а значение γ соответствует «порозности» материала ($0 < \gamma < 1$) и определяет долю пор, открытых для протекания электролита; индекс «а» характеризует анодный процесс.

Скорости реакций (1) и (2) записываются в следующем виде:

$$W_1 = k_{1\gamma} \Theta C_G, \quad (3)$$

$$W_{-1} = k_{-1\gamma} (1 - \Theta) C_G, \quad (4)$$

$$W_a = k_{a\gamma} (1 - \Theta) C_G \exp\left[\frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT}\right], \quad (5)$$

где C_G – концентрация глюкозы, $моль/м^3$;

Θ – доля активных центров катализатора;

α – коэффициент переноса заряда;

n – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции;

F – постоянная Фарадея, Кл/моль;

η – перенапряжение, скачок потенциала между поверхностью УМ и раствором, В;

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

T – температура, К.

Перенапряжение на аноде определяли как разность потенциалов электрон-проводящей и ион-проводящей фаз:

$$\eta = \Phi_s - \Phi_l, \quad (6)$$

где Φ_s – потенциал электрон-проводящей фазы (УМ), В;

Φ_l – потенциалы ион-проводящей фазы (электролит), В.

Уравнения изменения концентрации компонентов в активном слое анода имеют вид:

$$\frac{\partial^\gamma C_G}{\partial t^\gamma} = D_{\gamma G} \frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} - W_1 + W_{-1}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial^\gamma C_{H^+}}{\partial t^\gamma} = z_{H^+} D_{\gamma H^+} \frac{F}{RT} \frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} + D_{\gamma H^+} \frac{\partial^2 C_{H^+}}{\partial x^2} + 2W_a, \quad (8)$$

$$\frac{d^\gamma \Theta}{dt^\gamma} = \frac{S_{ac} g_{Au} M_{Au}}{\rho_{Au}} (-W_1 + W_{-1} + W_a), \quad (9)$$

где x – координата по толщине активного слоя катализатора анода, м;

C_{H^+} – концентрация протонов, $моль/м^3$;

z_{H^+} – зарядовое число протона;

S_{ac} – активная поверхность катализатора, $м^2/кг_{Au}$;

g_{Au} – загрузка золота на аноде, $кг_{Au}/м^2$;

M_{Au} – молярная масса золота, $кг_{Au}/моль$;

ρ_{Au} – плотность золота, $кг_{Au}/м^3$;

$D_{\gamma i}$, $i \in \{H^+, G\}$ – коэффициент диффузии компонента в пористой среде, $м^2/с^\gamma$, определяется по соотношению:

$$D_{\gamma i} = D_i^\gamma S^{1-\gamma}, \quad (10)$$

где D_i – коэффициент диффузии компонента, $м^2/с$;

S – площадь сечения канала, доступного для протекания, $м^2$ (рассчитывали на основе данных по диаметру пор d_p , м).

Связь электрического потенциала с плотностью тока выражается уравнением Пуассона и для потенциалов твердой Φ_s (УМ) и жидкой Φ_l (электролит) фаз записывается аналогично [6] с применением корреляции Бруггеманна для разницы в проводимости ионной и электронной фаз:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[(1 - \gamma)^{1.5} \kappa_s \frac{\partial \Phi_s}{\partial x} \right] = -I, \quad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\gamma^{1.5} \kappa_l \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} \right] = I, \quad (12)$$

где κ_s – проводимость электрон-проводящей фазы, $А/(В \cdot м)$;

κ_l – проводимость ион-проводящей фазы, $А/(В \cdot м)$;

I – локальная плотность тока на единицу объема, $А/м^3$.

Локальная плотность тока связана со скоростью электрохимической реакции соотношением Фарадея. Значение плотности тока в ячейке i ($А/м^2$) получают пространственным интегрированием локальных плотностей тока по всей толщине активного слоя электрода.

Дифференциальные уравнения модели решали конечно-разностным методом. Уравнения (7)-(8) являются дифференциальными уравнениями параболического типа, их решали методом прогонки. Уравнение (9) – обыкновенное дифференциальное

уравнение (ОДУ) с дробной производной, аналогично ОДУ первого порядка решается неявным методом Эйлера. Уравнения (11)-(12) являются уравнениями эллиптического типа, их решали с использованием метода установления, добавив производную по времени. Программный модуль расчета уравнений математической модели реализован на языке программирования C++.

Константы реакций были найдены методом сканирования. Значения основных параметров, используемых при расчете, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения параметров, используемых при расчетах по модели электроокисления глюкозы

№	Наименование параметра	Обозначение, размерность	Значение
1	Константа скорости образования комплекса $[Au-G]_{ads}$	$k_{1\gamma}$, $M^3/(MOL \cdot c^\gamma)$	1000
2	Константа скорости распада комплекса $[Au-G]_{ads}$	$k_{-1\gamma}$, $1/c^\gamma$	500
3	Константа скорости реакции переноса электрона	k_{av} , $1/c^\gamma$	$2,2 \cdot 10^{-13}$
4	Проводимость жидкой фазы [6]	κ_l , $A/(B \cdot m)$	0,055
5	Проводимость твердой фазы [6]	κ_s , $A/(B \cdot m)$	0,046
6	Доля каналов, доступных для протекания	γ	0,75
7	Активная поверхность катализатора [7]	S_{ac} , M^2/KG_{Au}	$27,3 \cdot 10^3$
8	Коэффициент диффузии глюкозы в активном слое	$D_{\gamma G}$, M^2/c^γ	$5 \cdot 10^{-10}$
9	Коэффициент диффузии протонов в активном слое	$D_{\gamma H^+}$, M^2/c^γ	$1 \cdot 10^{-9}$

В результате расчета по математической модели получены данные по зависимости плотности тока от напряжения ячейки E . Адекватность модели была проверена для различных концентраций глюкозы в исходном растворе. На рисунке 1 приведены экспериментальные (в виде маркеров) и расчетные (в виде сплошных линий) поляризационные кривые.

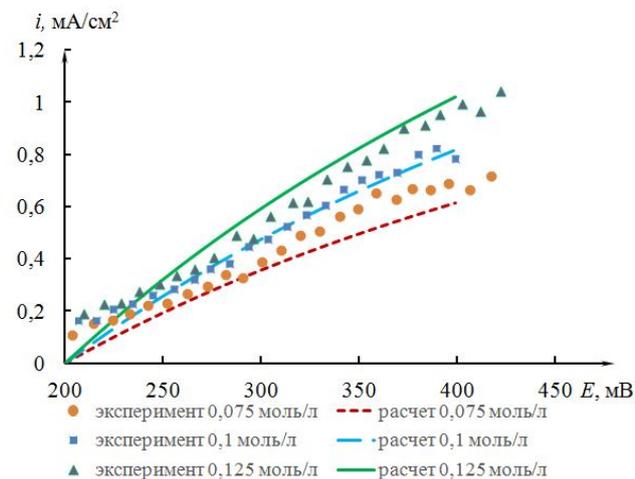


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные поляризационные кривые для различных концентраций глюкозы

Адекватность модели проверяли по значению фактора рассогласования между экспериментальными и расчетными данными:

$$\Phi = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (i_j^{эксн} - i_j^{расч})^2}, \quad (13)$$

где N – количество измерений.

Значение фактора рассогласования для концентрации глюкозы в исходном растворе, равной 0,075 моль/л, составило 0,034; для 0,1 моль/л – 0,031; для 0,125 моль/л – 0,035. Результаты расчета согласуются с экспериментальными данными, что говорит об адекватности модели.

В результате моделирования получены данные по распределению потенциалов электрон- и ион-проводящих фаз по толщине активного слоя катализатора. Также было рассчитано изменение во времени доли активных центров катализатора, доступных для адсорбции. Предполагалось, что в начальный момент времени доля активных центров равна 1. В течение первых 20 с их доля падает до 0,7, однако затем остается постоянной. Получены распределения концентраций компонентов по времени и по толщине активного слоя углеродного материала. На рисунке 2 представлены данные для концентраций глюкозы и протонов через 200 с после начала процесса электрокатализа.

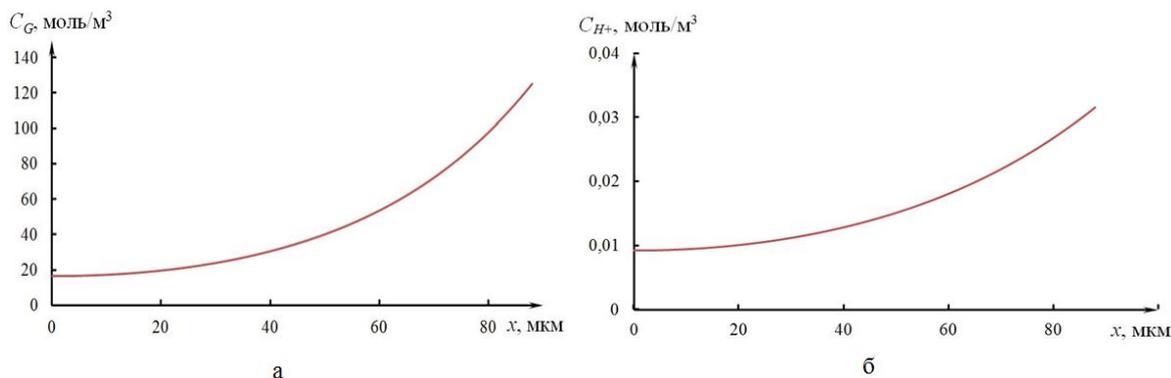


Рис. 2. Распределение концентрации глюкозы C_G (а) и протонов C_{H^+} (б) по толщине x активного слоя

С применением аппарата дробного интегро-дифференцирования разработана математическая модель электроокисления глюкозы на саже, модифицированной золотом, в слабокислой среде. С учетом неоднородной пористой структуры катализатора получены расчетные данные для изменения концентраций компонентов и числа активных центров золотого катализатора по толщине активного слоя и во времени. Получены поляризационные кривые, при этом расчетные данные соответствуют экспериментальным. Адекватность модели проверена для различных концентраций глюкозы в исходном растворе. Однако для дополнительной проверки адекватности разработанной модели необходимо провести расчеты процесса электроокисления глюкозы для различной загрузки катализатора на основе золота. Для установления воспроизводимости необходимо провести большее количество повторяющихся экспериментов, определить данные по активной поверхности катализатора, его структурные характеристики. Кроме того, необходимо реализовать поиск оптимальной загрузки катализатора.

В дальнейшем проведенные исследования и полученные результаты будут использованы при разработке безмембранного безмедиаторного биотопливного элемента, где в качестве топлива в БТЭ предполагается использовать глюкозу и кислород как наиболее доступные, широко распространенные и экологически чистые субстраты.

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. Rajendran L., Kirthiga M., Laborda E. Mathematical modeling of nonlinear reaction-diffusion processes in enzymatic biofuel cells // Current Opinion in Electrochemistry. 2017. V. 1. P. 121-132.
2. Gold catalyst recycling study in base-free glucose oxidation reaction / Megias-Sayago C. [et al.]. Catalysis Today. 2017. V. 301. P. 72-77.
3. Богдановская В.А., Аркадьева И.Н., Осина М.А. Биоэлектрокаталитическое восстановление кислорода лакказой, иммобилизованной на различных углеродных носителях // Электрохимия. 2017. Т. 53, № 12. С. 1352-1362.
4. Электроокисление глюкозы в слабокислом растворе на электроде с катализатором на основе сажи, модифицированной золотом: экспериментальные исследования и математическое моделирование / Аркадьева И.Н. [и др.]. ФИЗИКОХИМИЯ-2017: сборник тезисов докладов XII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (Москва, 5-7 декабря 2017 г.). М.: ИФХЭ РАН, 2017. С. 222-224.
5. Кольцова Э.М., Василенко В.А. Моделирование во фрактальных средах. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 185 p.
6. Mathematical modeling of a porous enzymatic electrode with direct electron transfer mechanism / Do T.Q.N. [et al.]. Electrochimica Acta. 2014. V. 137. P. 616-626.
7. Трипачев О.В., Тарасевич М.Р., Малеева Е.А. Электровосстановление кислорода в кислом электролите на системе наночастицы золота/углеродный носитель // Электрохимическая энергетика. 2011. Т. 11, № 1. С. 11-17.

УДК 338.45.66

Захарова А.Ю., Савицкая Т.В.

РАЗРАБОТКА РАСЧЕТНЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ РЕЗЕРВИРОВАНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Захарова Анастасия Юрьевна, аспирант 3 года обучения факультета информационных технологий и управления, e-mail: zakharova.a.y@mail.ru;

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

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

В настоящей работе с помощью программного комплекса MATLAB разработаны функции расчета основных показателей надежности химико-технологических систем с различными типами резервирования. Рассмотрены примеры использования данных функций в исследовательских целях. Проведена апробация расчетных функций в учебных целях на лабораторных работах.

Ключевые слова: надежность технических систем, стандартное программное обеспечение, нагруженный резерв, ненагруженный резерв, облегченный резерв, химико-технологическая система.

COMPUTATIONAL FUNCTIONS DEVELOPMENT FOR RESEARCH OF MATHEMATICAL MODELS OF CHEMICAL-TECHNOLOGICAL SYSTEMS REDUNDANCY

Zakharova A.Y. Savitskaya T.V.

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

In this paper, the calculation functions of the main reliability indicators of chemical-technological systems with various types of redundancy was developed using the MATLAB software package. Examples of the use of these functions for research purposes were considered. Approbation of computational functions for educational purposes on laboratory works was carried out.

Keywords: reliability of engineering systems, standard software, structural reliability, hot reserve, cold reserve, reduced reserve, chemical-engineering system.

На сегодняшний день потребность в рентабельных конкурентоспособных и безопасных промышленных предприятиях требует от проектировщика разработки высоконадежных систем. Существует три основных способа оптимизации надежности системы: повышение надежности компонентов, резервирование компонентов при параллельном соединении и совмещение этих способов. Данные способы направлены на максимизацию надежности системы при рассматриваемых ограничениях, таких как стоимость системы, массы и производительности. Обеспечение надежности путем повышения качества элементов и резервирования является одной из самых сложных задач оптимизации. Ее цель состоит в определении оптимального количества избыточных компонентов и их надежности при соблюдении ограничений [1].

Резервирование является одним из простых и достаточно эффективных методов повышения надежности химико-технологической системы. Однако при резервировании возникает задача не только обеспечить заданные показатели надежности, но добиться этого как можно более экономично, с наименьшими суммарными затратами на резервные элементы для системы в целом либо при заданных ресурсных ограничениях достичь максимально возможной надежности [2].

Существует три типа резервирования по состоянию резервных элементов до момента включения их в работу: нагруженное, ненагруженное и облегченное [3].

В данной работе в программном комплексе (ПК) MATLAB разработаны функции расчета надежности системы с резервированием для перечисленных выше трех типов.

В случае облегченного резерва программа рассчитывает восстанавливаемую и невосстанавливаемую систему.

Решение проводить разработку в ПК MATLAB было принято на основе сравнения удобства использования стандартного программного обеспечения с экономической и практической точки зрения для решения задач надежности [4].

Для вычисления вероятности безотказной работы (ВБР) системы с постоянно включенными резервными элементами применяется формула:

$$P_c = 1 - \prod_{i=1}^n (1 - P_i(t)), \quad (1)$$

где P_c – вероятность безотказной работы системы;

t – время работы системы, час;

n – количество работающих элементов;

$P_i(t)$ – вероятность безотказной работы i -го элемента, определяемая по формуле:

$$P_i(t) = e^{-\lambda_i(t)t}, \quad (2)$$

где $\lambda_i(t)$ – интенсивность отказа i -го элемента, 1/час.

Для вычисления вероятности безотказной работы в случае ненагруженного резерва используется формула:

$$P_c = e^{-\lambda_i t} \sum_{i=0}^{m-1} \frac{(\lambda_i t)^i}{i!}, \quad (3)$$

где m – число элементов, находящихся в резерве.

На рисунке 1 приведен пример сравнения вероятности безотказной работы системы, состоящей из одного основного и трех резервных элементов, для случаев, когда одновременно работают все резервные элементы (кривая 1) и когда три из четырех элементов не несут нагрузки (кривая 2). Интенсивности отказа всех элементов равны 0.006 1/час.

Из графика (рис. 1) видно, что система с ненагруженным резервом является более рентабельной для использования на производстве.

При помощи разработанных функций есть возможность рассчитать показатели надежности системы с ненагруженным резервом при известных периодах работы и времени переналадки каждого аппарата.

На рисунке 2 приведен пример вызова функции из командного окна ПК MATLAB. Исходные данные, время и интенсивности отказа элементов, задаются в виде векторов, периоды работы каждого элемента – в виде массива данных.

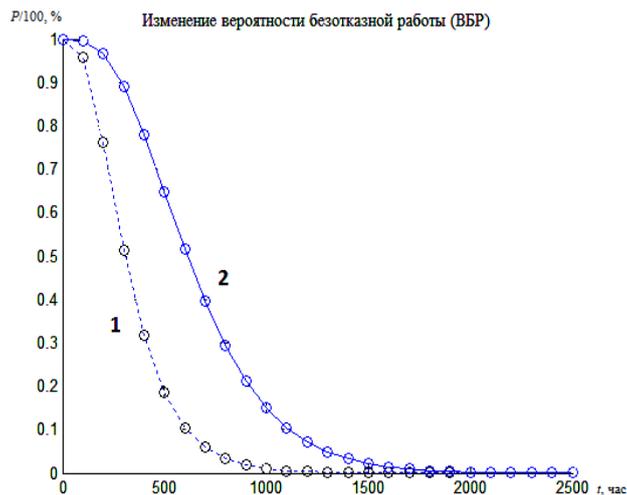


Рис. 1. Зависимость ВБР от времени для системы с нагруженным резервом (1) и с ненагруженным резервом (2)

На рисунке 3 приведен пример расчета вероятности безотказной работы системы, состоящей из четырех элементов, каждый из которых работал следующие промежутки времени:

- $0 \leq t < 180$ ч – первый элемент;
- $185 \leq t < 480$ ч – второй элемент;
- $490 \leq t < 850$ ч – третий элемент;
- $850 \leq t < 1200$ ч – четвертый элемент.

```
Command Window
>> VBR_B(0:10:1200, [0.006, 0.006, 0.006, 0.006], [0,180], [185,480], [490,850], [850,1200])
fx
```

Рис. 2. Пример задания исходных данных для расчета в ПК MATLAB зависимости ВБР от времени для системы с ненагруженным резервом и известными периодами работы и переналадки каждого элемента

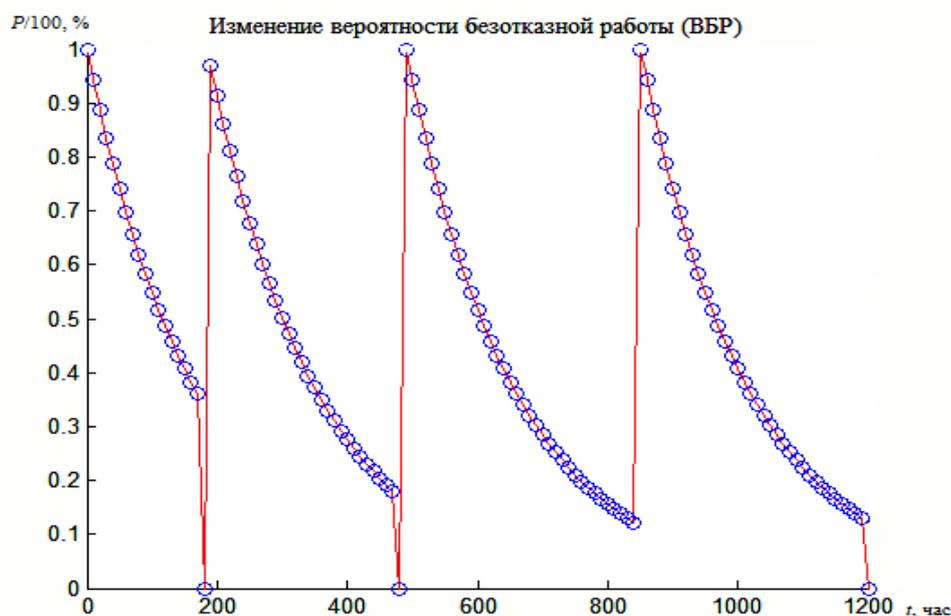


Рис. 3. Зависимость ВБР от времени для системы с ненагруженным резервом при известных временных интервалах работы каждого аппарата

Интенсивности отказа всех элементов в данном расчете (рис. 3) также равны 0.006 1/час.

Также можно вычислить показатели надежности для восстанавливаемых и невосстанавливаемых систем с облегченным резервом при известных интервалах работы и переналадки аппаратов. Облегченный резерв отличается от нагруженного тем, что его элементы нагружены не полностью. Ресурс надежности резервных элементов и в этом случае начинает расходоваться с момента включения системы, однако расходуется медленнее.

Надежность резервированных восстанавливаемых систем целесообразно оценивать функцией готовности K_G . На способ вычисления функции готовности влияет тип восстановления: ограниченное или неограниченное [5].

Данный подход к исследованию резервирования химико-технологических систем удобен возможностью варьирования любых входных параметров и сравнения заданных систем между собой в графическом виде.

Разработанные расчетные функции применяются в лабораторных работах на тему: «Расчет показателей надёжности систем с резервированием с использованием программного комплекса MatLab» по курсу «Основы надежности технических систем», созданному в рамках направления подготовки бакалавров 28.03.02 Наноинженерия, профиль «Наноинженерия для химии, фармацевтики и биотехнологии».

Основное назначение функций – использование в качестве компонентов программы оптимизации надежности химико-технологической системы, в частности, выбора приемлемого типа резервирования и количества резервных элементов.

Список литературы

1. Arezki Mellal M., Zio E. A penalty guided stochastic fractal search approach for system reliability optimization // Reliability Engineering & System Safety. 2016. V. 152. P. 213-227.
2. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика: учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 2003. 479 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. Захарова А.Ю., Никитин С.А., Савицкая Т.В. Исследование показателей структурной надежности химико-технологических систем с использованием стандартного программного обеспечения // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, № 8 (189). С. 31-33.
5. Швецова-Шиловская Т.Н., Кондратьев В.Б., Горский В.Г., Егоров А.Ф. Методическое и программное обеспечение для оценки надежности и безопасности функционирования химико-технологического оборудования. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. 372 с.

УДК 519.6:004.942+66.074.36

Мальгинова Т.В., Куркина Е.С., Терехова Ю.В.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ ПРОПАНА НА МОЛИБДЕН-КАРБИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ

Мальгинова Татьяна Владимировна, студент 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления, e-mail: cuasapt@gmail.com;

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

Терехова Юлия Владимировна, ассистент кафедры информационных компьютерных технологий; Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

На основе ряда экспериментальных исследований составлена математическая модель, описывающая процесс углекислотной конверсии пропана на молибден-карбидном катализаторе в трубчатом реакторе. По результатам расчетов подтверждена адекватность составленной модели и подобранной кинетической схемы, которая отражает свойства молибден-карбидного катализатора, положительно влияющие на производство синтез-газа.

Ключевые слова: углекислотная конверсия пропана, карбид молибдена, кинетическая схема, математическое моделирование.

MATHEMATICAL MODELING OF THE PROPANE DRY REFORMING PROCESS ON MOLYBDENUM-CARBIDE CATALYST IN A TUBULAR REACTOR

Malginova T.V., Kurkina E.S., Terekhova J.V.

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

Based on a number of experimental studies, a mathematical model describing the process of carbon dioxide conversion of propane on a molybdenum-carbide catalyst in a tubular reactor was compiled. Based on the results of calculations we confirmed the adequacy of the compiled model and the fitted kinetic scheme that reflects the properties of the molybdenum-carbide catalyst, which positively influence the production of synthesis gas.

Keywords: propane dry reforming, molybdenum carbide, kinetic scheme, mathematical modeling.

Введение

За последние годы в области химической технологии наблюдается растущий интерес к синтезу водорода, который является экологически чистой альтернативой традиционному топливу. Вместе с этим замечается непрерывное увеличение углекислого газа, провоцирующего возникновение парникового эффекта, что приводит к отрицательному воздействию на экологию.

В процессе добычи нефти происходит выделение смеси попутных газов, таких как метан, пропан, этан и других. Наибольший процент в данной смеси приходится на метан (~67%), на втором месте стоит пропан (~17%), и небольшой процент приходится на этан (~8%).

Из вышесказанного следует, что одновременная утилизация попутных нефтяных газов и углекислого газа, а также получение чистой энергии в виде водорода могут быть чрезвычайно привлекательными. На практике используется ряд различных методов получения водорода, например, паровая конверсия метана, однако данная процедура имеет некоторые недостатки по сравнению с теоретически обоснованными и маломасштабными способами, которые не уступают по эффективности уже применяемым. Одним из таких способов является углекислотная конверсия пропана.

На процесс углекислотной конверсии и технологию одновременной утилизации попутных нефтяных газов и углекислого газа оказывает большое влияние подбор катализатора. Во многих источниках отражен тот факт, что именно молибден-карбидный катализатор благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам не подвержен зауглероживанию, которое отрицательно влияет на эффективность процесса.

Экспериментальная часть

Эксперименты по углекислотной конверсии пропана проводились в трубчатом реакторе с неподвижным слоем молибден-карбидного катализатора, который измельчался до определенного размера частиц и насыпался на сетку. Конверсия проводилась при поддерживаемых в течение времени значениях температуры: 760°C и 800°C. На вход в реактор подавалась смесь газов C_3H_8 и CO_2 в пропорции 1:3 с разной скоростью подачи от 20 мл/мин до 50 мл/мин. Исследовалась смесь газов на выходе из реактора, и рассчитывались степени превращения пропана и углекислого газа, а также выход водорода, угарного газа и метана.

Кинетическая схема

На основании литературных данных о реакциях с C_3H_8 и CO_2 , происходящих на молибден-карбидных катализаторах [1-2], и результатах экспериментальных исследований была предложена

кинетическая схема углекислотной конверсии пропана (схема 1) и заданы предварительные значения параметров (предэкспоненциальные множители и энергии активации) элементарных стадий.

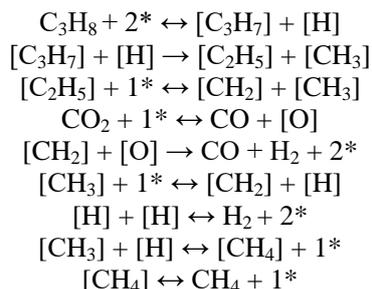


Схема 1. Кинетическая схема углекислотной конверсии пропана на молибден-карбидном катализаторе: 1* и 2* – одно и два свободных места на поверхности катализатора; квадратные скобки указывают, что вещество адсорбировано на поверхности катализатора

Константы скоростей стадий схемы 1 определялись по обобщенной формуле Аррениуса:

$$k = AT^\beta e^{-E/RT}, (1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ;

T – температура, K ;

β – показатель степени при температуре;

E – энергия активации, Дж/моль ;

R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж/(моль} \cdot \text{K)}$.

Модель реактора

Геометрическая модель трубчатого реактора, условно разбитого на N ячеек, представлена на рисунке 1.

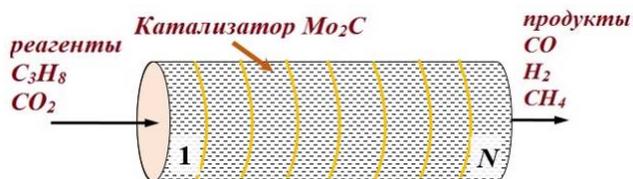


Рис. 1. Геометрическая модель трубчатого реактора с неподвижным слоем катализатора

Для моделирования процесса прохождения газов сквозь поры катализатора и взаимодействий на поверхности частиц реактор представляется как цепочка реакторов идеального смешения [3]. Газы, выходящие из предыдущей ячейки, являются входящими для следующей. Каждая ячейка описывается своим набором концентраций веществ в газовой фазе и на поверхности катализатора, которые изменяются со временем до достижения стационарных значений. Количество ячеек N оценивалось по формуле:

$$N = \frac{Bo_{a,m}L}{2d_p}, (2)$$

где $Bo_{a,m} = Pe_{a,m} d_p/L$ – осевое число Боденштейна;

L – длина реактора, м ;

d_p – средний диаметр частиц, м ;

$Pe_{a,m}$ – осевое число Пекле для реактора.

Система уравнений, описывающая процесс конверсии в j -й ячейке реактора, имеет вид:

$$\frac{dy_{j,l}^s}{dt} = \sum_l V_l, (3)$$

$$\frac{dy_{j,k}^g}{dt} = \frac{-(y_{j,k}^g - y_{j-1,k}^g)}{\tau} + f_{s-g} \sum_k V_k, (4)$$

где $j = 1, \dots, N$ – номер ячейки реактора;

l – индекс, указывающий, что вещество адсорбировано на поверхности катализатора;

k – индекс, указывающий на вещество в газовой фазе;

$y_{j,l}^s$ – концентрация вещества на поверхности катализатора, $\text{г вещества/г катализатора}$;

$y_{j,k}^g$ – парциальное давление вещества в газовой фазе, Па ;

V_l – скорости реакций на поверхности катализатора, $1/\text{с}$;

V_k – скорости реакций в газовой фазе, $1/\text{с}$;

t – время, с ;

τ – время пребывания газовой фазы в j -й ячейке реактора, с ;

f_{s-g} – коэффициент пересчета с поверхности катализатора в газовую фазу, Па ;

$$f_{s-g} = SmqRT/V, (5)$$

где S – удельная площадь поверхности катализатора, $\text{м}^2/\text{г}$;

m – масса катализатора, г ;

q – число активных центров катализатора на единицу поверхности, $\text{моль}/\text{м}^2$;

V – объем реактора, м^3 .

Начальные концентрации исходных реагентов задавались в соотношении 1:3 для пропана и углекислого газа, соответственно; начальные концентрации остальных веществ в газовой фазе задавались равными нулю.

Параметры кинетической схемы были уточнены для наилучшего описания экспериментальных данных. Подбор кинетических параметров осуществлялся с помощью критерия согласованности экспериментальных данных и результатов вычислений [3].

Результаты моделирования

Система уравнений (3)-(4), описывающая углекислотную конверсию пропана в соответствии с представленной кинетической схемой и уточненными параметрами, рассчитывалась в среде MATLAB. Были проведены расчеты для всех экспериментов и произведено сравнение конверсий и степеней превращения. Было показано, что расхождение между экспериментальными и расчетными данными в подавляющем большинстве случаев не превышает 5%, поэтому можно считать, что модель адекватно описывает экспериментальные данные. На рисунке 2 представлены результаты одного из расчетов. На рисунке 2,а показано изменение концентрации CO_2 во времени при прохождении газовой фазы через первую, десятую и двадцатую ячейки. На рисунке 2,б показано изменение концентрации основных продуктов реакции (CO , H_2 и CH_4) в тех же ячейках реактора. Выходы продуктов и степень превращения CO_2 и пропана имеют высокие установившиеся показатели в стационарном состоянии.

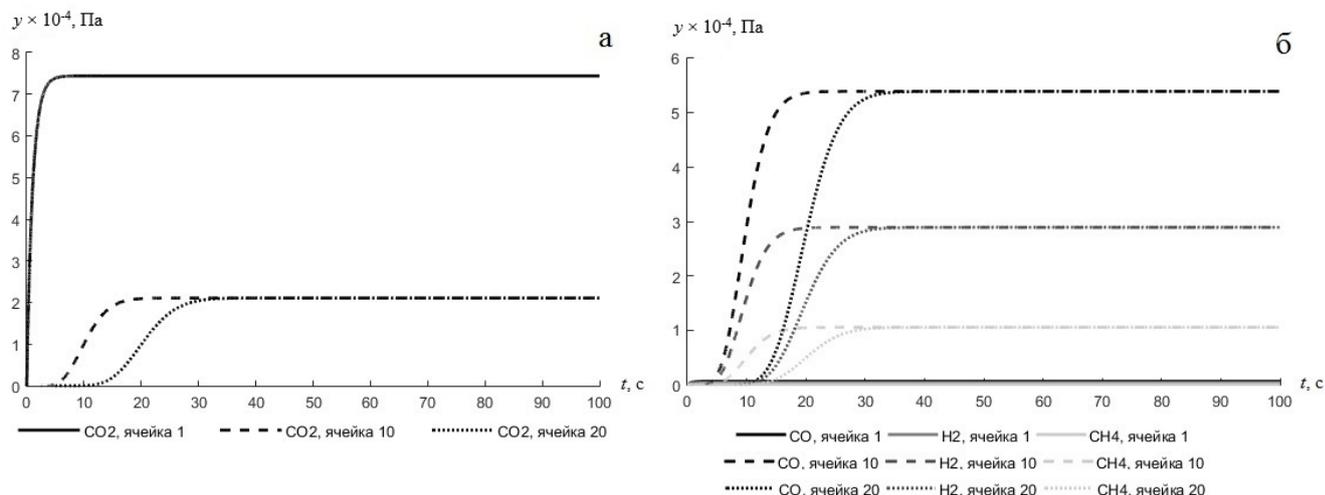


Рис. 2. Изменение парциального давления CO_2 (а) и продуктов CO , H_2 и CH_4 (б) в различных ячейках реактора

Заключение

В работе предложена кинетическая схема углекислотной конверсии пропана для получения водорода на карбидно-молибденовом катализаторе. Разработана математическая модель рассматриваемого процесса. Создан программный модуль в среде MATLAB, рассчитывающий конверсию исходных газов и выходы продуктов реакции. Уточнены константы скоростей реакций в кинетической схеме. Показано, что предложенная модель хорошо описывает экспериментальные данные и может быть использована для нахождения оптимальных условий проведения реакции. Показано, что степени превращения углекислого газа и пропана в синтез-газ могут достигать очень высоких показателей (CO_2 – более 70%, пропана – около 100%), а выход побочных продуктов незначителен.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской

Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.583.21.0064, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEF158317X0064.

Список литературы

1. Thermodynamic analysis of propane dry and steam reforming for synthesis gas or hydrogen production / Wang X. [et al.]. International Journal of Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 12800-12807.
2. Effect of Interactions between Ni and Mo on Catalytic Properties of a bimetallic Ni-Mo/ Al_2O_3 Propane Reforming Catalyst / Malaibari Z.O. [et al.]. Applied Catalysis A: General. 2015. V. 490. P. 80-92.
3. Митричев И.И. Моделирование и оптимизация каталитических процессов окисления CO с использованием детальных кинетических механизмов реакций : дис. ... канд. техн. наук. М., 2017. 258 с.

УДК 004.94:66.081.6

Пысин М.Д., Кольцова Э.М., Терехова Ю.В.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ ЧАСТИЦ В НАНОПОРЕ МЕМБРАНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Пысин Максим Дмитриевич, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;

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

Терехова Юлия Владимировна, ассистент кафедры информационных компьютерных технологий;

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Исследуется процесс столкновения частиц в нанопоре мембраны при помощи метода молекулярной динамики. Для определения более точного поведения частиц в нанопоре построены графики распределения частиц по радиусу и длине в различные моменты времени протекания процесса. Получено, что зоной активных столкновений частиц не только со стенкой, но и друг с другом является граница поры по радиусу.

Ключевые слова: молекулярная динамика, нанопора, моделирование, параллельное программирование, CUDA.

SIMULATION OF PARTICLE COLLISION IN MEMBRANE NANOPORE WITH THE USE OF HIGH-PERFORMANCE COMPUTATIONS

Pyisin M.D., Koltsova E.M., Terekhova J.V.

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

The process of collision of particles in a nanopore of a membrane is investigated using the molecular dynamics method. To determine the more accurate behavior of the particles in the nanopore, a distribution of particles along the radius and the length of the pore at different time moments is plotted. The zone of active collisions of particles not only with the wall, but also between each other, is the boundary of the pore along the radius.

Keywords: molecular dynamics, nanopore, modeling, parallel programming, CUDA.

Перспективным для изучения при помощи компьютерного моделирования является процесс мембранного катализа. Мембранный катализ – это процесс, при котором вещества в газовой или жидкой фазе пропускают через поры мембраны; катализатором в данном случае может служить как сама мембрана, так и вещество, нанесенное на внутреннюю поверхность [1]. Таким образом, вещество подводится с одной стороны мембраны, проходит через ее поры, взаимодействуя с катализатором, и выходит с другой стороны. Интенсивность реакции в большей степени зависит от интенсивности массопереноса вещества сквозь мембрану, чем от непосредственной кинетики реакции. Следовательно, именно массоперенос является лимитирующей стадией этого процесса [2].

Основной движущей силой массопереноса в порах мембраны является диффузия. При этом диффузия внутри поры может быть следующих видов:

– молекулярная диффузия – когда молекулы вещества внутри поры чаще сталкиваются друг с другом, чем со стенками поры, т.е. свободный пробег молекул значительно меньше радиуса поры;

– диффузия Кнудсена – когда молекулы вещества чаще сталкиваются со стенкой, чем друг с другом, т.е. свободный пробег молекул значительно больше радиуса поры.

Для моделирования подобных систем идеально подходят методы молекулярной динамики, в которых движение вещества рассматривается как движение отдельных частиц, его составляющих. Еще некоторое время назад молекулярная динамика редко использовалась для моделирования крупных систем, состоящих из тысяч молекул, так как расчет подобных количеств агентов внутри системы требовал множества вычислительных ресурсов [3]. Однако сейчас все чаще прибегают к этим методам из-за большого распространения и легкодоступности программно-аппаратного комплекса NVidia CUDA, который включает в себя графический ускоритель компании NVidia и специальный язык программирования для него CUDA C.

Даже с использованием этой технологии невозможно моделировать протекание процесса целиком во всей мембране, поэтому для уменьшения затрат вычислительных ресурсов моделирование проводится в одной нанопоре мембраны. Далее производится обобщение для всей мембраны, так как предполагается, что:

– вещество не может перетекать из одной поры в другую;

– изначальные расходы вещества равномерно распределяются на все поры мембраны.

Таким образом, можно утверждать, что получаемая картина характерна для всей мембраны.

При моделировании поведения частиц принимаются следующие условия:

– начальное количество частиц задается исходя из значений объема поры (параметрами объема являются длина поры L в мкм и радиус поры R в нм) и давления P , рассчитываемого как половина перепада давления;

– начальное распределение частиц является линейным, положения частиц задаются случайным образом, соблюдая линейность уменьшения их количества в условных зонах;

– начальная скорость частиц задается исходя из средней тепловой скорости движения молекул и максвелловского распределения; при этом начальные направления движения выбираются случайным образом;

– столкновение частиц между собой считается абсолютно упругим, обеспечивается действие закона сохранения импульса;

– столкновение частиц со стенками поры является диффузионным (направление движения частицы после удара выбирается случайным образом), обеспечивается действие закона сохранения импульса;

– в нанопоре всегда должно находиться определенное количество частиц, поэтому каждая вылетевшая с конца поры частица возвращается в начало; скорость, направление и положение по радиусу поры выбираются в соответствии с первыми пунктами.

Для изучения поведения частиц в моделируемой системе был проведен расчет со следующими данными: $R = 10$ нм; $L = 10$ мкм; $P = 1,01$ атм; $T = 1073^\circ\text{C}$. Время моделирования составляло 5 мкс. По результатам моделирования были построены гистограммы распределения частиц внутри поры по 10 радиусным зонам $r \pm 0,5$ нм с длинами 1 нм в начальный момент времени (рис. 1) и в течение 5 мкс с шагом 1 мкс (рис. 2).

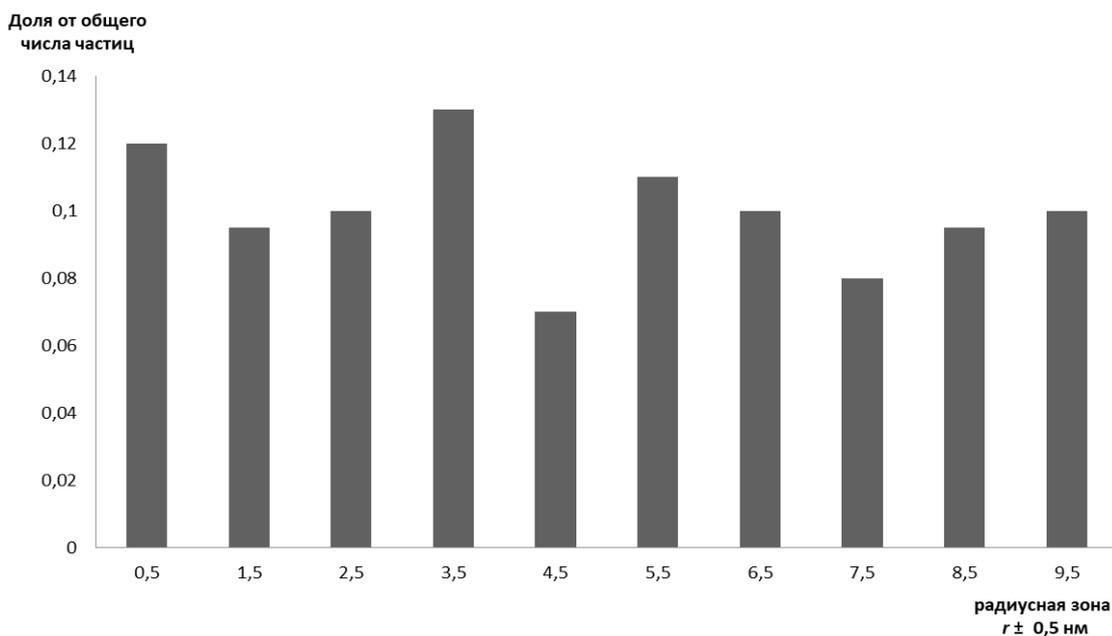


Рис. 1. Гистограмма распределения частиц по радиусу поры в начальный момент времени

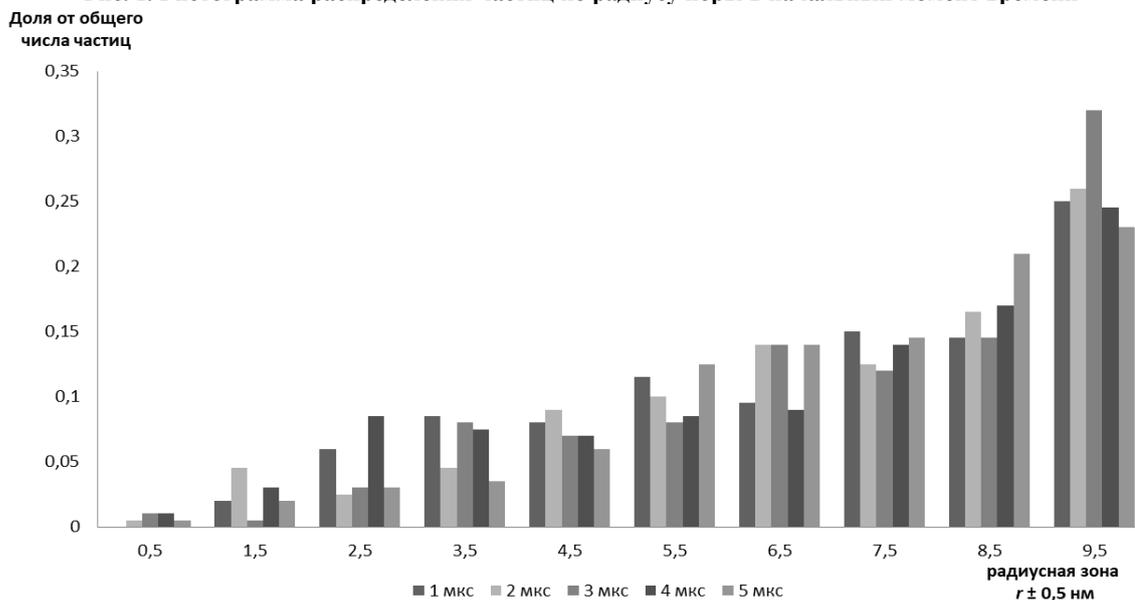


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц по радиусу поры в различные моменты времени

Как видно из приведенных гистограмм, в начальный момент времени распределение частиц по радиусным зонам является в достаточной степени равномерным с учетом случайного характера их появления. Однако в течение расчета распределение выстраивается по четкой закономерности, когда основная масса частиц находится у границы поры, в центре же частицы практически не задерживаются. Это говорит о том, что основным механизмом массопереноса внутри моделируемой поры является диффузия Кнудсена. Столкновения с другими

частицами происходят значительно реже столкновений со стенкой. При этом основная масса столкновений частиц друг с другом должна происходить у границы поры по радиусу. А значит, что именно там и будут происходить все самые активные столкновения, которые могут приводить к химическим реакциям.

Для более детального изучения состояния поры было построено распределение частиц по радиусным зонам и по длине поры одновременно в один момент времени (рис. 3).

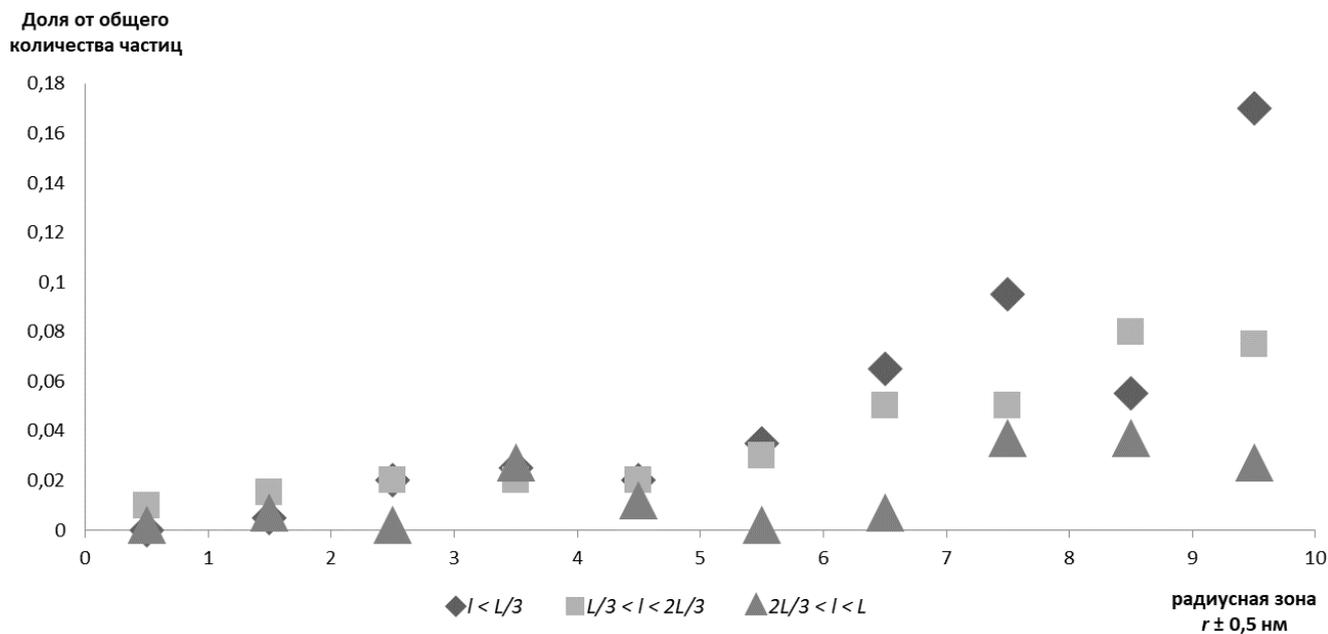


Рис. 3. Распределение частиц по радиусным зонам и длине поры

Как видно из представленного графика (рис. 3), картина, замеченная на рисунке 2, характерна в большей степени для первой трети поры (расстояние от начала поры $l < 1/3 L$). В середине поры все еще имеется отчетливый характер возрастания количества частиц к границе поры, но при этом данная тенденция ослабевает. К концу поры количество частиц практически выравнивается по всем радиусным зонам. Такое поведение связано с тем, что основная масса частиц находится в начале поры, в середине их становится уже меньше. К концу поры остаются единичные частицы, которые летят к выходу, практически не встречая препятствий на своем пути.

Таким образом, по результатам моделирования можно сделать следующие выводы:

- процесс массопереноса происходит в основном за счет диффузии Кнудсена;
- основной зоной возможных реакционных столкновений является зона, находящаяся вблизи границы поры по радиусу;

– основная масса столкновений происходит в первой трети поры по длине.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.583.21.0064, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEF158317X0064.

Список литературы

1. Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г. Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991. 344 с.
2. Чан Х.К. Метод молекулярной динамики для математического моделирования массопереноса и оптимизации процессов разделения смесей в нанопорах анодного оксида алюминия : дис. ... канд. техн. наук. М., 2013. 232 с.
3. Погосбекян М.Ю. Моделирование динамики молекулярных реакций на высокопроизводительных многопроцессорных кластерах : дисс. ... канд. ф.-м. наук. М., 2005. 122 с.

УДК 544.412.3:519.237.3

Четкин М.Д., Зайцев Е.В., Куркина Е.С.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ОСТРОВОВ ГРАФЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ(111)

Четкин Максим Дмитриевич, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: tchetkin@yandex.ru;

Зайцев Евгений Владимирович, аспирант факультета информационных технологий и управления;

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

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

Разработана математическая модель, описывающая формирование графена на поверхности никеля в процессе осаждения метана и водорода из газовой фазы. На основании литературных данных предложена кинетическая схема процесса, подобраны константы скоростей элементарных стадий. Модель учитывает адсорбцию метана и водорода из газовой фазы, процессы дегидрирования в адсорбционном слое и рост графенового острова вокруг зародыша в процессе агрегации атомов углерода. В основе модели лежит система обыкновенных дифференциальных уравнений. Показано, что модель адекватно описывает процесс формирования графена.

Ключевые слова: математическое моделирование; получение графена; метод CVD; поверхность никеля; кинетическая схема.

MATHEMATICAL MODELING OF THE PROCESS OF FORMATION OF GRAPHEN ISLANDS ON THE NICKEL SURFACE (111)

Chetkin M.D., Zaitsev E.V., Kurkina E.S.

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

A mathematical model has been developed that describes the formation of graphene on the surface of nickel during the deposition of methane and hydrogen from the gas phase. Based on the literature data, the kinetic scheme of the process is proposed, the rate constants for elementary reactions are chosen. The model considers the adsorption of methane and hydrogen from the gas phase, the dehydrogenation processes in the adsorption layer and the growth of the graphene island around the embryo during the aggregation of carbon atoms. The model is based on the ordinary differential equation system. It is shown that the model adequately describes the process of graphene formation.

Keywords: mathematical modeling; graphene obtaining; CVD method; nickel surface; kinetic scheme.

Введение

Двумерный материал графен, толщиной в один атом углерода, обладает уникальными свойствами и находит все больше и больше применений. Наиболее перспективным методом получения графена считается метод CVD (Chemical Vapor Deposition) – газофазного осаждения на подложку, покрытую переходным металлом (никелем, медью и др.), структура адсорбционных мест поверхности которого близка к структуре шестиугольных колец графена. В работе в качестве катализатора рассматривается поверхность Ni(111).

Этапы формирования графена на поверхности никеля

Механизм формирования графена на поверхности катализатора можно разбить на несколько основных этапов. Во-первых, это адсорбция метана и водорода на подложку и цепочки реакций на поверхности, в результате которых образуются адсорбированные атомы углерода. Наличие водорода в газовой фазе очень важно. Он ускоряет процессы дегидрирования метана и получения на поверхности углерода. Некоторые исследователи предполагают, что

адсорбированные атомы водорода влияют на структуру поверхности, диффундируя в приповерхностные слои и перестраивая поверхность, и изменяя скорости поверхностных реакций.

Во-вторых, это образование за счет латеральных взаимодействий кластеров углерода – цепочек и островков, состоявших из нескольких атомов. Из небольших кластеров наиболее устойчивыми считаются димеры C₂ и пятиатомные кластеры C₅. Кластеры, также как отдельные атомы углерода, быстро диффундируют по поверхности, скрепляются друг с другом, образуя ядра – зародыши будущих островков. Ядрами можно считать устойчивые кластеры размерами C₂₁ и C₂₄.

На третьем этапе происходит рост островков за счет процесса агрегации. Атомы углерода и кластеры, мигрируя по поверхности, подходят близко к островам и притягиваются к ним, увеличивая размер островков. Рост островков продолжается, пока они не покроют всю поверхность. Температура также играет большую роль. На никеле и меди графен обычно хорошо растет при температуре 900°C.

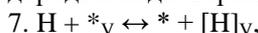
Кинетическая схема

Кинетическая схема осаждения графена на поверхность никеля была сформирована на основе анализа большого числа научных статей. Были выбраны кинетические параметры, которые затем были уточнены в процессе моделирования [1-3]. В газовой фазе имеются два вещества – метан и водород, которые с большой скоростью прокачиваются через реактор и адсорбируются на поверхность катализатора. На поверхности происходят процессы дегидрирования. В результате на поверхности образуется шесть типов атомарных структур: [H], [CH₄], [CH₃], [CH₂], [CH] и [C]. Была написана система ОДУ для изменения поверхностных концентраций этих веществ. Расчеты показали, что в этой модели образуется мало углерода, необходимо добавить реакции дегидрирования. Тогда было учтено, что водород легко проникает в подповерхностные слои никеля. Была введена новая частица [H]_v – атом водорода в подповерхностном слое, и в кинетическую схему были введены реакции с подповерхностным водородом. Расчеты новой модели с расширенной кинетической схемой (схема 1) дали хорошие результаты.

Реакции адсорбции на поверхности никеля:

1. CH₄ + * ↔ [CH₄],
2. H₂ + 2* ↔ 2[H],
3. [CH₄] + * ↔ [CH₃] + [H],
4. [CH₃] + * ↔ [CH₂] + [H],
5. [CH₂] + * ↔ [CH] + [H],
6. [CH] + * ↔ [C] + [H],

Диффузия водорода в подповерхностный слой:



Реакция с подповерхностным водородом:

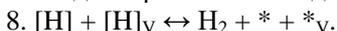


Схема 1. Кинетическая схема осаждения графена на поверхность никеля; * – свободное место для адсорбции на поверхности никеля (111); *_v – свободное место в подповерхностном слое

Модель роста графенового острова

При моделировании процесса формирования графена на металлической подложке мы будем считать, что:

1) образование зародышей будущих островков происходит очень быстро, что соответствует экспериментальным данным;

2) острова не смещаются по поверхности, что верно для островков, начиная с некоторого размера;

3) поскольку концентрация атомов углерода на поверхности много больше концентраций остальных кластеров, то будем пренебрегать наличием последних;

4) нуклеация островков происходит практически в одно и тоже время после начала процесса, и все острова растут примерно одинаково (снимки с поверхности, сделанные в разное время, позволяют использовать такое приближение).

Таким образом, модель формирования графена на поверхности в нашем приближении

рассматривается, как суммарный рост небольшого количества одинаковых островков.

Построим математическую модель роста отдельного острова. Пусть область, в которой растет один остров, представляет собой круг. Пусть зародыш острова находится в центре круга. Адсорбция молекул метана и водорода и реакции дегидрирования происходят на свободной поверхности вокруг острова. Быстрое движение адсорбированных атомов углерода по поверхности приводит к их приближению, а затем и к присоединению к острову за счет латеральных взаимодействий. По мере роста острова свободная поверхность сокращается. Рост острова прекращается, когда он займет всю область.

Система уравнений модели имеет вид:

$$\frac{dy_j}{dt} = \sum_i V_i + 2y_j y_c \frac{k_{ag}}{R_{max}} \frac{r}{(1-r^2)}, \quad j=1, \dots, 6, \quad (1)$$

$$\frac{dy_c}{dt} = \sum_k V_k - 2y_c \frac{k_{ag}}{R_{max}} \frac{r}{(1-r^2)} + 2y_c^2 \frac{k_{ag}}{R_{max}} \frac{r}{(1-r^2)}, \quad (2)$$

$$\frac{dr}{dt} = y_c \frac{k_{ag}}{R_{max}}, \quad (3)$$

$$y_c = n_c/n_g, \quad (4)$$

$$r = R/R_{max}, \quad (5)$$

y_j – поверхностная концентрация вещества j ;

y_c – поверхностная концентрация углерода, $0 \leq y_c < 1$;

t – время, с;

k_{ag} – коэффициент агрегации, 1/с;

R_{max} – радиус области, мм;

R – радиус острова, мм;

r – относительный радиус острова, $0 \leq r < 1$;

n_c – количество занятых атомами углерода адсорбционных мест на единице площади;

n_g – количество адсорбционных мест на единицу площади;

V_l, V_k – скорости реакций элементарных стадий на свободной поверхности, 1/с.

Обратим внимание, что в уравнения (1) и (2) входит член (последний в правой части), который описывает увеличение концентрации за счет уменьшения площади свободной поверхности в процессе роста острова. Уравнение для изменения концентрации углерода (2) еще содержит член (второй в правой части), описывающий уменьшение концентрации за счет процесса агрегации. Уравнение (3) описывает рост относительного радиуса острова.

Результаты расчета

Для расчета системы ОДУ в среде Matlab был создан программный модуль. Были проведены расчеты при разных значениях параметров. Было показано, что представленная модель хорошо описывает экспериментальные данные, адекватно реагирует на уменьшение температуры процесса, изменение концентраций газовых компонентов. Наиболее чувствительной модель оказалась к

изменению значения скорости адсорбции и десорбции CH_4 и H_2 , а также к скорости растворения водорода в подповерхностный слой. Реакции с подповерхностным водородом оказались очень важными, без них графен не формировался на поверхности. Существенную роль в модели играет процесс роста острова и скорость агрегации. Введение в модель уравнения для роста острова существенно понизило влияние других стадий.

На рисунке 1 изображен график роста относительного радиуса острова. Мы видим, что рост графена происходит очень быстро. При температуре 900°C практически за 1 минуту вся поверхность заполняется графеном. Как можно заметить, за 20 секунд происходит покрытие порядка 80% поверхности, что соответствует экспериментальным данным из [3].

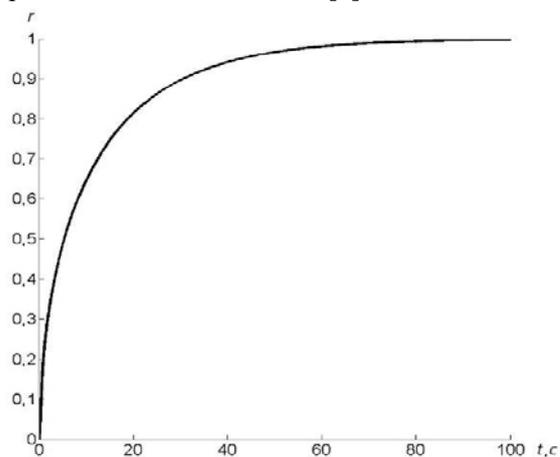


Рис. 1. Рост относительного радиуса острова

Выводы

В результате математического моделирования формирования графена на поверхности Ni(111) в процессе осаждения метана и водорода из газовой фазы установлено, что реакции с подповерхностным водородом очень важны. Без них графен не формируется на поверхности. Существенную роль в модели играет процесс роста острова и скорость агрегации. Показано, что скорость роста графена в полученной кинетической модели при 900°C соответствует экспериментальным данным.

Список литературы

1. A first-principles study on the role of hydrogen in early stage of graphene growth during the CH_4 dissociation on Cu(111) and Ni(111) surfaces / Li K. [et al.]. *J. Carbon*. 2014. V. 74. P. 255-265.
2. Muñoz R., Gómez-Aleixandre C. Review of CVD synthesis of grapheme // *Chem. Vap. Deposition*. 2013. V. 19. P. 297-322.
3. Mehdipour H., Ostrikov K. Kinetics of low-pressure, low-temperature graphene growth: Toward single-layer, single-crystalline structure // *ACS Nano*. 2012. V. 6, № 11. P. 10276-10286.

УДК 519.6:004.942

Бабкин М.А., Терехова Ю.В., Попова Н.А., Кольцова Э.М.

РАЗРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ДРОБЛЕНИЯ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ**Бабкин Михаил Андреевич**, студент 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления, e-mail: shar170@yandex.ru;**Терехова Юлия Владимировна**, ассистент кафедры информационных компьютерных технологий;**Попова Нелля Александровна**, старший преподаватель кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;**Кольцова Элеонора Моисеевна**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой информационных компьютерных технологий;Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Решение задач прогнозирования размера частиц в процессе дробления требует при расчёте удельную мощность на перемешивание. С опорой на ряд экспериментов было выведено рекуррентное соотношение для расчёта удельной мощности на перемешивание на основе принципа минимума производства энтропии для кинетической модели процесса дробления в планетарной мельнице.

Ключевые слова: планетарная мельница, дробление, моделирование, принцип минимума производства энтропии.

DEVELOPMENT OF THE KINETIC MODEL OF THE CRUSHING PROCESS IN A PLANETARY MILL

Babkin M.A., Terekhova Y.V., Popova N.A., Koltsova E.M.

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

The solution of the problems of predicting the particle size in the process of crushing requires the specific mixing power value during calculation. Based on a series of experiments, a recurrence relation was derived for calculating the specific mixing power, based on the principle of minimum entropy production for the kinetic model of the crushing process in a planetary mill.

Keywords: planetary mill, crushing, modeling, the principle of minimum entropy production.

В настоящее время всё быстрее развиваются различные технологии в медицине, космической и военной индустрии, и с каждым днём всё сильнее развивается наука. С этим развитием всё большее распространение получают керамические композитные материалы, для получения которых требуются мелкодисперсные порошки. Получение частиц заданного размера довольно сложно прогнозировать, а частые замеры для определения завершения процесса дробления – крайне затратные. Поэтому прогнозирование среднего размера частиц является актуальной темой. Полученные порошки в дальнейшем могут быть использованы для производства бронированного материала, а также для производства электротехнических компонентов, способных работать в экстремальных условиях, будь то высокое давление на дне океана или высокие температуры на околоземных орбитах.

Для создания математической модели под определённый тип измельчающего устройства были проведены эксперименты. Тонкое измельчение осуществлялось на планетарной мельнице, схема которой представлена на рисунке 1. Варьировали различные параметры дробления, такие как отношение массы мелющих шаров к массе порошка в пределах от 1:3 и до 1:5, соответственно. Также менялся размер мелющих шаров $d_{ш}$ от 2 мм до 5 мм. Были сделаны замеры распределения частиц и вычисления среднего размера частиц в различные моменты времени. По

результатам эксперимента, представленным на рисунке 2, было замечено, что при достаточно длительном дроблении изменение среднего размера частиц в гетерогенной системе прекращается.

Размер частиц при длительном измельчении в барабане стабилизируется за счёт того, что образующиеся и разрушающиеся частицы почти не влияют на изменение числа частиц данного размера. Это означает, что производство энтропии в системе минимально.

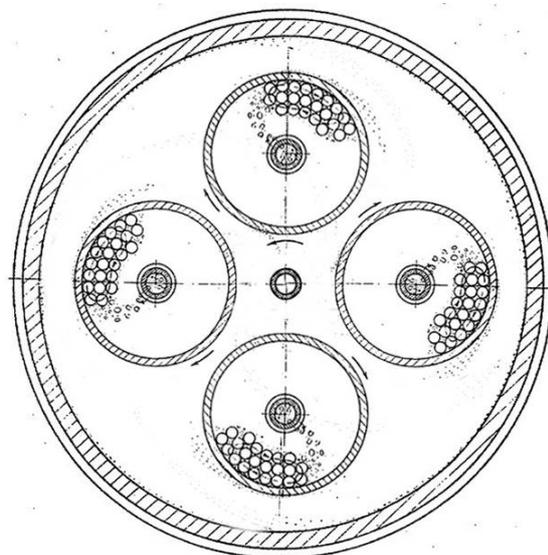


Рис. 1. Схема устройства планетарного диска с четырьмя барабанами, содержащими измельчаемый материал

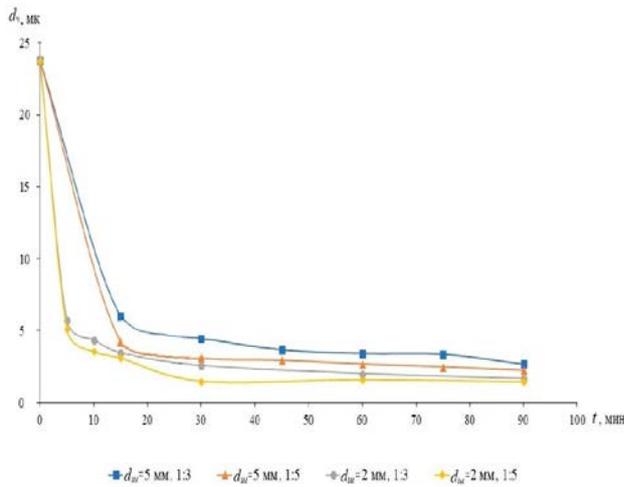


Рис. 2. Зависимость среднего размера частиц от времени (в легенде указаны диаметр мелющих шаров d_m и отношение массы мелющих шаров к массе порошка)

Принцип минимума производства энтропии описываемый в [1,2] звучит так: «состояние линейной системы, характеризующееся минимальным производством энтропии, стационарно и устойчиво». Используя вариационный принцип минимума производства энтропии, можно вывести уравнение, характеризующее размер частиц, устойчивый к дроблению.

Движущая сила дробления частицы представляется как:

$$X_{dp} = \frac{-\pi d_q^2 (2\Sigma_{r1} - \Sigma_{rr})}{2} + \frac{\pi \rho_2^0 d_q^3 (d\varepsilon)^{2/3}}{12}, \quad (1)$$

где X_{dp} – движущая сила дробления частицы;

d_q – диаметр частицы;

ρ_2^0 – истинная плотность частицы;

Σ_{r1} – поверхностная энергия частицы;

Σ_{rr} – поверхностная энергия при взаимодействии частиц при разрушении;

ε – удельная мощность на перемешивание.

Производство энтропии σ рассчитывается как произведение движущей силы на поток дробления:

$$\sigma = J_{dp} X_{dp}, \quad (2)$$

где J_{dp} – термодинамический поток дробления.

Из соотношения Онзагера следует, что поток равен произведению феноменологического коэффициента на движущую силу [1,3]. Минимум функции производства энтропии можно найти, взяв производную по размеру и приравняв её к нулю, тогда условие экстремума будет иметь вид:

$$J_{dp} \frac{dX_{dp}}{dd_q} = 0. \quad (3)$$

Далее в расчётах перейдём к критерию Вебера:

$$We_q = \frac{\rho_2^0 d_q^{5/3} \varepsilon^{2/3}}{2\Sigma_{r1} - \Sigma_{rr}}. \quad (4)$$

После дифференцирования уравнения производства энтропии и рассмотрения условий экстремума, были исключены варианты, не имеющие физического смысла. В итоге было получено выражение для нахождения диаметра частицы, устойчивого к дроблению:

$$d_q = \frac{[6(2\Sigma_{z1} - \Sigma_{zz})]^{3/5}}{(\rho_2^0)^{3/5} \varepsilon^{2/5}}. \quad (5)$$

Зная размер, устойчивый к дроблению, и сопутствующие параметры дробления, получили уравнение для расчёта мощности на перемешивание, которая зависит от размера мелющих тел и отношения массы измельчаемого материала к массе мелющих тел. Коэффициенты этого уравнения были получены на основании экспериментальных данных:

$$\varepsilon = a_0 + a_1 z_1 + a_2 z_2 + a_3 z_1 z_2, \quad (6)$$

где z_1 – отношение массы мелющих шаров к массе измельчаемого материала;

z_2 – безразмерный диаметр шаров, отнесённый к одному миллиметру;

a_0, a_1, a_2, a_3 – коэффициенты, характеризующие зависимости параметров дробления, полученные эмпирическим путём.

Полученная регрессионная зависимость описывает удельную мощность на перемешивание на интервале оптимальных рабочих размеров мелющих шаров, лежащих в пределах от 1 мм до 7 мм, а также при различных соотношениях массы шаров к массе дробящегося порошка от 1:1 до 1:7. На рисунке 3 показано влияние параметров z_1 и z_2 на устойчивый к дроблению средний размер частиц. Видно, что наиболее интенсивное дробление происходит в случае, когда количество шаров большое, это возможно реализовать либо увеличением массы, либо уменьшением размера мелющих шаров, а при сочетании обоих параметров можно добиться наиболее интенсивного дробления.

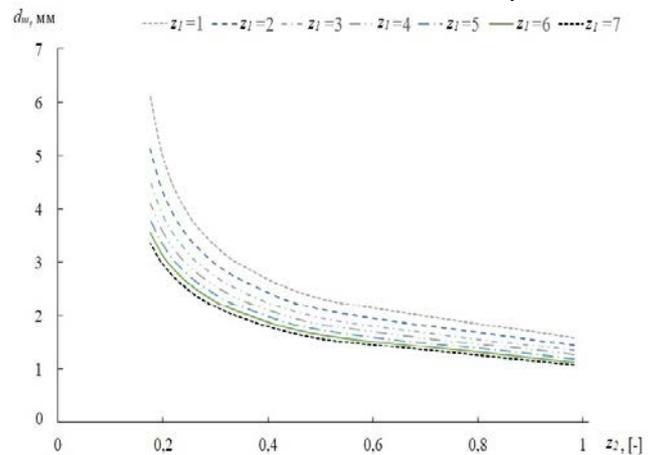


Рис. 3. Влияние параметров дробления на конечный устойчивый к дроблению диаметр частиц

Основа математической модели данного процесса – уравнение баланса числа частиц по размеру [3]. Оно содержит два слагаемых. Первое слагаемое характеризует уменьшение числа частиц определённого размера за счёт разрушения. Второе слагаемое описывает увеличение числа частиц данного размера за счёт разрушения более крупных частиц. Интегро-дифференциальное уравнение баланса числа частиц с учетом модели идеального смешения имеет вид:

$$\frac{d}{dt} f(l) = -f(l)A(l) + \int_l^{l_{max}} f(\gamma)A(\gamma)B(l, \gamma)d\gamma, \quad (7)$$

где f – функция плотности распределения числа частиц в единице объема;

l – размер частицы;

γ – размеры родительских частиц;

A – вероятность разрушения частицы определённого размера;

B – вероятность образования частицы размера l при разрушении частицы размера γ .

Выведенная выше регрессионная зависимость для расчёта мощности на перемешивание может быть использована в данной модели в расчётах. Для расчёта вероятности разрушения частицы

используется критерий Вебера (4), включающий в себя мощность на перемешивание, и феноменологический коэффициент.

Для решения уравнения (7) используется метод конечных разностей, дающий две подсистемы на половине шага по времени и на целом шаге по времени; итоговая блок-схема представлена на рисунке 4. С использованием данной модели были получены средние размеры частиц и величины среднеквадратичного отклонения, относительная ошибка в сравнении с данными эксперимента для которых не превышает 10%.

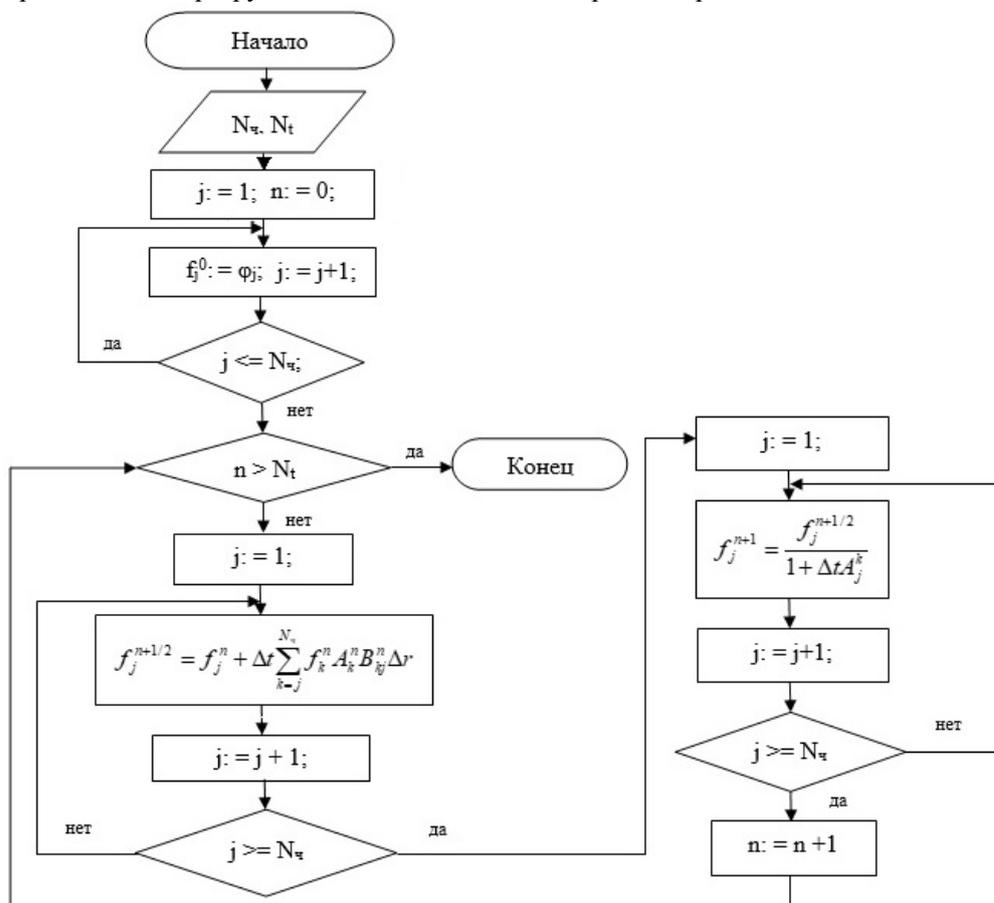


Рис. 4. Блок-схема алгоритма расчёта функции плотности распределения числа частиц

Итак, в работе была разработана модель для описания процесса дробления в планетарной мельнице. Анализируя результаты, полученные в ходе проверки достоверности выведенной регрессионной зависимости (6), можно сделать вывод, что она достоверно описывает характеристику процесса дробления при значениях параметров из эксперимента.

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

Список литературы

1. Пригожин И.Р. От существующего к возникающему. М.: КомКнига, 2006. 327 с.
2. Кольцова Э.М, Гордеев Л.С. Методы синергетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1999. 253 с.
3. Арутюнов С.Ю. Моделирование и оптимизация процесса измельчения зернистых материалов (на примере получения эффективных хроматографических сорбентов) : дис. ... канд. техн. наук. М., 1982. 188 с.

УДК 004.942:57.037

Рахимова Э.В., Канин Н.И., Скичко А.С.

АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА ГРИБОВ РОДА *ASPERGILLUS*

Рахимова Эльвира Винеровна, студентка 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;

Канин Никита Игоревич, студент 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;

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

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

*Проведён анализ кривых роста грибов рода *Aspergillus*. Разработана математическая модель, позволяющая описать все особенности исследуемого процесса. Определены константы модели. Проведено сравнение констант модели, полученных для разных видов грибов, и сопоставление их значений с особенностями кривых роста.*

Ключевые слова: *Aspergillus*, грибы, кривая роста, математическое моделирование.

ANALYSIS AND MATHEMATICAL MODELING OF THE GENUS *ASPERGILLUS* FUNGUS GROWTH PROCESS

Rakhimova E.V., Kanin N.I., Skichko A.S.

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

*The analysis of the growth curves of fungus of the genus *Aspergillus* was carried out. The mathematical model describing all specific features of the studied process was developed. The model constants were determined. The constant values determined for different fungal species was compared and juxtaposed with the specific features of the growth curves.*

Keywords: *Aspergillus*, fungus, growth curve, mathematical modeling.

Грибковые культуры рода *Aspergillus* способны очищать воду от ряда загрязнений, в том числе от ионов некоторых тяжёлых металлов и органических красителей [1]. В связи с этим изучение процесса их роста является актуальной задачей, как в отношении экспериментальных исследований, так и в плане математического моделирования.

Процесс роста грибов отличается от процесса роста бактерий. Литературные данные по исследованию кинетики роста грибковых культур говорят о том, что в начальный период происходит активный рост клеток, в последующем сменяющийся спорообразованием [2]; при этом рост биомассы замедляется без заметного изменения в скорости потребления лимитирующего субстрата. Поэтому кривая роста грибковой культуры может иметь переходную фазу между классической экспоненциальной фазой активного роста и фазой замедления роста, начинающейся при исчерпании субстрата.

Данную особенность можно наблюдать на кривых роста двух грибов рода *Aspergillus*, представленных в работе [1] (рис. 1). Грибы выращивали в периодических условиях при постоянной температуре; среда содержала глюкозу в качестве лимитирующего субстрата и микроэлементы, подобранные в необходимом для сбалансированного роста количестве. При этом для обеих культур наблюдался излом кривой роста в близкие моменты времени (19 ч и 25 ч) и при схожих значениях биомассы (~2,1 г/л). Экспериментальные точки, соответствующие моментам излома кривых роста, показаны на рисунке 1

кружками увеличенного размера. Видно, что до момента излома кривая роста каждой культуры соответствует классической экспоненциальной фазе, а после момента излома (в переходную фазу) закономерности роста культур несколько отличаются друг от друга. Соединение экспериментальных точек линиями не является результатом расчёта и приведено для демонстрации различия тенденций роста грибов в экспоненциальную и переходную фазы; отметим, что особенно указанное отличие заметно для *A. terreus*. Характерно, что кривые поглощения глюкозы для обеих культур очень схожи, и указанные изломы кривых роста и наличие переходной фазы на них не отражается.

Наличие доверительного интервала на экспериментальных кривых в работе [1] говорит о проведении повторных опытов, а величина доверительного интервала – о том, что точки излома на кривых роста являются скорее характерными особенностями изучаемого процесса, чем результатом неточности экспериментальных исследований. Приведём ещё одно доказательство в пользу последнего утверждения. На рисунке 2 показано изменение отношения прироста биомассы к количеству поглощённой глюкозы по ходу процесса, рассчитанное по экспериментальным данным из [1]. Видно, что увеличение отношения скорости роста биомассы к скорости поглощения глюкозы в экспоненциальной фазе происходит значительно быстрее, чем в переходной фазе, а моментам излома кривых роста соответствует изменение указанной закономерности.

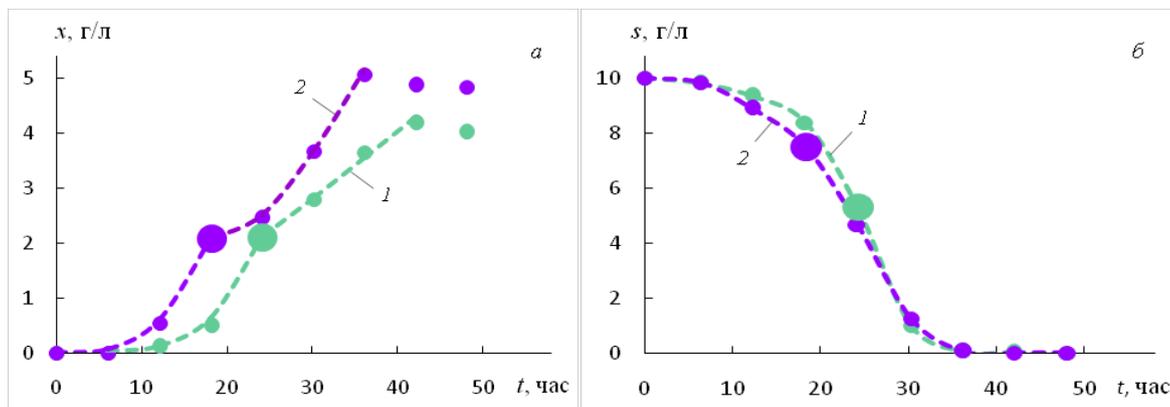


Рис. 1. Кривые роста биомассы (а) и поглощения глюкозы (б) для грибов рода *Aspergillus* [1]: 1 – *A. terreus*, 2 – *A. lentulus*

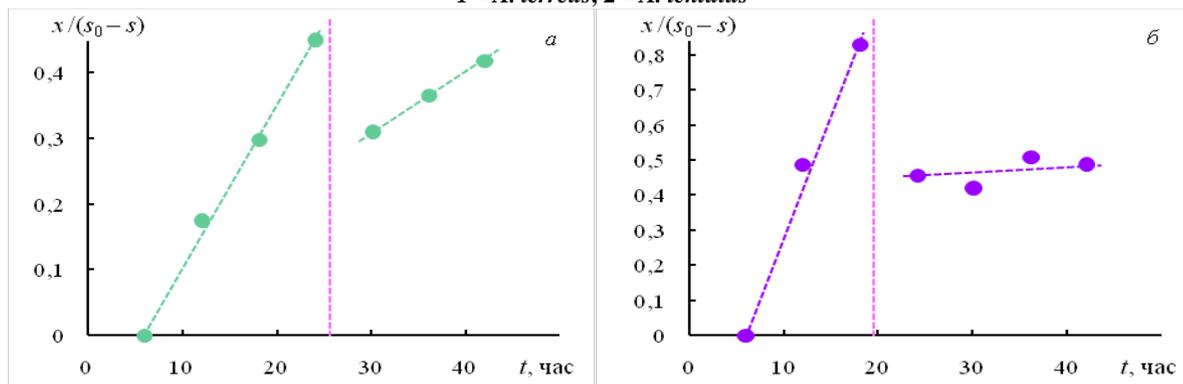


Рис. 2. Изменение отношения прироста биомассы к количеству поглощённой глюкозы по ходу процесса на основе данных из [1]: а – *A. terreus*, б – *A. lentulus*

Таким образом, наличие переходной фазы роста грибковых культур следует обосновывать переориентацией метаболизма клеток в отношении путей биотрансформации углерода при сохранении скорости транспорта и учитывать при моделировании процесса.

Традиционно для моделирования роста микроорганизмов используется система уравнений:

$$\frac{dx}{dt} = \mu_x x - \beta x^2, \quad \frac{ds}{dt} = -\frac{\mu_s x}{Y}, \quad (1)$$

где x – биомасса, г/л;

s – концентрация глюкозы, г/л;

t – время, ч;

β – константа отмирания, л/г;

Y – выход биомассы по субстрату;

μ_x – удельная скорость роста биомассы, 1/ч;

μ_s – удельная скорость поглощения глюкозы, 1/ч.

Обычно для расчёта μ_x и μ_s используется одна и та же формула. Однако в нашем случае это возможно только для экспоненциальной фазы. Чтобы описать излом кривой роста, для μ_x необходимо использовать кусочно-заданную функцию. А формула для μ_s в переходной фазе останется такой же, как в экспоненциальной. Таким образом, связь между μ_x и μ_s можно отразить уравнением:

$$\mu_x = m \mu_s + (1 - m) \mu_i, \quad (2)$$

где μ_i – удельная скорость роста культуры в переходную фазу, 1/ч;

m – переменная, задающая переход с одного типа метаболизма на другой в момент времени t^* согласно выражению:

$$m = \begin{cases} 1, & t \leq t^*; \\ 0, & t > t^*. \end{cases} \quad (3)$$

Согласно (3) для экспоненциальной фазы ($t < t^*$) значение m равно 1 и поэтому $\mu_x = \mu_s$; а для переходной фазы ($t > t^*$) значение m равно 0 и $\mu_x = \mu_i$. Поскольку какого-либо ингибирования в изучаемом процессе не наблюдается, для μ_s и μ_i можно использовать уравнение Моно, но с разными значениями констант:

$$\mu_k = \frac{\mu_{0k} s}{s + K_{Sk}}, \quad (4)$$

где k – индекс фазы роста ($k = s, i$);

μ_0 – максимальная удельная скорость роста биомассы, 1/ч;

K_S – константа насыщения, г/л.

Таким образом, в момент времени t^* , соответствующий излому кривой роста, значения констант уравнения (4) μ_0 и K_S изменятся, что и будет соответствовать изменению типа метаболизма культуры.

Отдельной проблемой в данной задаче оказалось моделирование длительной фазы отмирания (на рис. 1 не показана). Согласно экспериментальным данным из [1] скорость отмирания грибов рода *Aspergillus*, начинающегося при исчерпании глюкозы в среде, постепенно уменьшается. Такое явление объясняется тем, что при накоплении в среде продуктов клеточного распада в живых организмах активируются определённые процессы, замедляющие метаболизм, и клетки впадают в состояние анабиоза [3]. Это означает, что величина β в первом уравнении системы (1) должна зависеть от того, какая часть биомассы погибла,

т.е. уменьшаться при уменьшении отношения (x/x_{\max}), замедляя процесс отмирания. Причём, чтобы сделать рассматриваемую зависимость более эффективной, она должна быть нелинейной. А чтобы она не оказывала воздействия на фазы роста культуры, величину β следует сделать отличной от нуля, только когда концентрация глюкозы в среде достигнет некоторого минимального значения s_{\min} :

$$\beta = \begin{cases} 0, & s > s_{\min}; \\ \beta_0 \left(\frac{x}{x_{\max}} \right)^\varphi, & s \leq s_{\min}. \end{cases} \quad (5)$$

Максимально возможное значение биомассы x_{\max} можно выразить с помощью начальной концентрации глюкозы s_0 и параметра Y :

$$Y = \frac{x_{\max}}{s_0} \Rightarrow x_{\max} = s_0 Y. \quad (6)$$

Для расчёта математической модели (1)–(6) был построен модуль в среде Microsoft Excel.

Таблица 1. Значения констант математической модели

Грибковая культура	Константы экспоненциальной фазы роста			Константы переходной фазы роста			Константы фазы отмирания		
	Y	μ_{0s} , 1/ч	K_{Ss} , г/л	t^* , ч	μ_{0i} , 1/ч	K_{Si} , г/л	β_0	s_{\min} , г/л	φ
<i>A. terreus</i>	0,45	0,4	8,5	24	0,05	0,10	0,003	0,1	5,0
<i>A. lentulus</i>	0,67	0,5	9,1	19	0,05	0,02	0,011	0,1	1,5

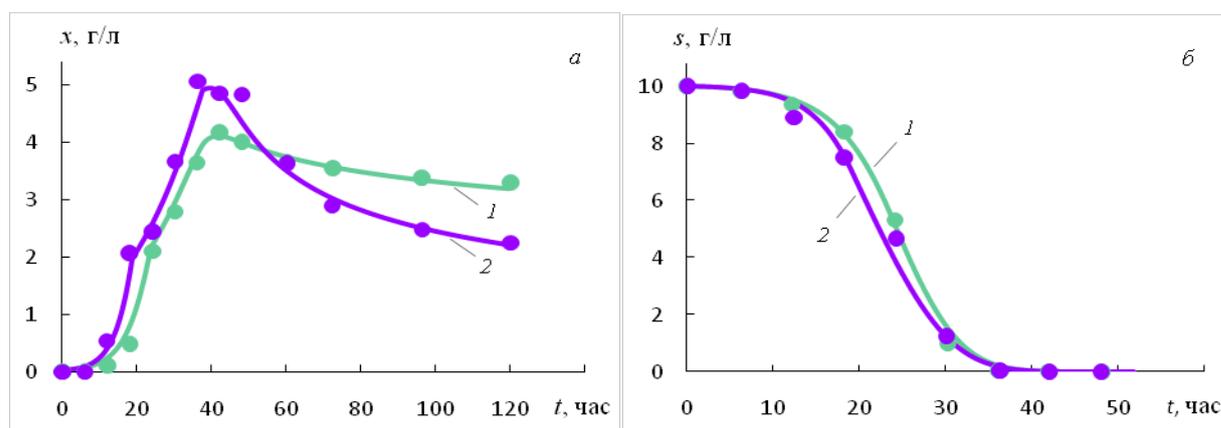


Рис. 3. Сравнение результатов расчётов по модели (показаны линиями) с экспериментальными данными из [1] (показаны маркерами): а – биомасса, б – глюкоза; культуры: 1 – *A. terreus*, 2 – *A. lentulus*

Как видно из рисунка 3, разработанная модель описывает все особенности роста грибковых культур. Анализируя значения найденных констант (таблица 1), следует отметить, что для обоих грибов μ_0 и K_S в экспоненциальной фазе роста существенно больше, чем в переходной. Величина μ_0 отвечает за угол наклона кривой роста. Поэтому скачкообразное уменьшение μ_0 в момент времени t^* позволяет описать переход от быстрого роста в экспоненциальной фазе к замедленному росту в переходной фазе. Величина K_S отвечает за кривизну кривой роста. При значениях K_S , сопоставимых с концентрацией субстрата s , дробь $s/(K_S + s)$ меняется достаточно существенно по ходу потребления субстрата. Этим объясняется заметный изгиб кривой роста на протяжении экспоненциальной фазы. Если $K_S \ll s$, как в начале переходной фазы, то $s/(K_S + s) \approx 1$ и $\mu \approx \mu_0$, что позволяет описать близкий к линейному рост в переходной фазе. Характерно, что

Дифференциальные уравнения (1) рассчитывались с помощью явного метода Эйлера. Поиск констант проводился путём минимизации критерия рассогласования:

$$R = \sum_k |x_k^{\text{экс}} - x_k^{\text{расч}}| + \sum_k |s_k^{\text{экс}} - s_k^{\text{расч}}|, \quad (7)$$

а также с использованием принципа декомпозиции: на первом этапе велся поиск констант, необходимых для описания экспоненциальной фазы роста (Y , μ_{0s} , K_{Ss}); на втором этапе – констант, необходимых для описания переходной фазы роста (t^* , μ_{0i} , K_{Si}), а константы, найденные на первом этапе, были незначительно откорректированы; на третьем этапе велся поиск констант, необходимых для описания фазы отмирания (β_0 , s_{\min} , φ). Результаты поиска констант представлены в таблице 1. Сравнение расчётных кривых с экспериментальными данными из [1] приведено на рисунке 3.

для обеих культур данные закономерности одинаковы. Существенное отличие между значениями соответствующих констант для обоих видов грибов наблюдается только для β_0 и φ , что позволяет описать более быструю адаптацию *A. terreus* к условиям голодания по сравнению с *A. lentulus* (рис. 3).

Список литературы

- Mishra A., Malik A. Novel fungal consortium for bioremediation of metals and dyes from mixed waste stream // Bioresource Technology. 2014. V. 171. P. 217-226.
- Марфенина О.Е. Антропогенная экология почвенных грибов. М.: Медицина для всех, 2005. 196 с.
- Функции аутоиндукторов анабиоза микроорганизмов при создании метаболического блока в клетке / Беспалов М.М. [и др.]. Микробиология. 2000. Т. 69, № 2. С. 217-223.

УДК 519.876.5

Тыртышников А.Ю., Лебедев И.В., Меньшутина Н.В.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР НАНОПОРИСТЫХ ТЕЛ В ЧЕТЫРЕХМЕРНОМ ЕВКЛИДОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Тыртышников Андрей Юрьевич, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: mor1.utopia@gmail.com;

Лебедев Игорь Витальевич, аспирант факультета информационных технологий и управления;

Меньшутина Наталья Васильевна, д.т.н., профессор, руководитель международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий, профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов;

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

Данная работа посвящена моделированию структур нанопористых тел в четырехмерном евклидовом пространстве, а также сравнению трех- и четырехмерных реализаций алгоритмов генераций нанопористых структур. Из полученных четырехмерных виртуальных структур были извлечены трехмерные проекции и произведено их сравнение со структурами, сгенерированными в трехмерном пространстве. Сравнение производилось по следующим критериям: распределение пор по размерам и площадь удельной поверхности. В статье доказано, что эти структуры эквивалентны, и показано, что генерация четырехмерной структуры занимает в несколько раз меньше процессорного времени, чем генерация эквивалентного количества трехмерных структур.

Ключевые слова: аэрогель, моделирование, структура, ограниченная диффузией агрегация, четырехмерное пространство.

MODELLING OF NANOPOROUS STRUCTURES IN FOUR-DIMENSIONAL EUCLIDEAN SPACE

Tyrtysnikov A.Y., Lebedev I.V., Menshutina N.V.

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

This work is devoted to the modeling of nanoporous structures in four-dimensional Euclidean space, and also to the comparison of three- and four-dimensional realizations of generation algorithms for nanoporous structures. From the resulting four-dimensional model structures, three-dimensional projections were extracted and compared with structures generated in three-dimensional space. The comparison was made according to the following properties: pore size distribution and specific surface area. It is proved that these structures are equivalent, and it is shown that the generation of the four-dimensional structure takes several times less CPU time than the generation of an equivalent number of three-dimensional structures.

Keywords: aerogel, modeling, structure, diffusion-limited aggregation, four-dimensional space.

Введение

Аэрогели – новое поколение высокопористых наноструктурированных материалов с низкой плотностью ($0,003\text{-}0,15\text{ кг/м}^3$) и большой площадью удельной поверхности ($500\text{-}1000\text{ м}^2/\text{г}$), которое с каждым годом находит применение всё в большем количестве отраслей промышленности [1].

По классификации пор Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC), каждый интервал размеров (диаметров) пор имеет характерные для него адсорбционные свойства. Так, выделяют микропоры (поры с диаметром $< 2\text{ нм}$), мезопоры (поры с диаметром от $2\text{ до }50\text{ нм}$) и макропоры (диаметр которых превышает 50 нм) [2]. Согласно этой классификации аэрогель имеет мезопористую структуру, т.е. его структура содержит поры диаметром $2\text{-}50\text{ нм}$.

Моделирование структур на мезоуровне открывает возможности для детального изучения процессов, протекающих в них. Поскольку аэрогели имеют мезопористую структуру, а процесс их образования является стохастическим, то для моделирования таких структур предпочтительно

использование методов Монте-Карло. Эта группа методов позволяет с высокой точностью моделировать структуры аэрогелей, и при этом они не слишком требовательны к вычислительным ресурсам [3].

Особый интерес представляет генерация структур больших размеров (от 1 мкм и выше), поскольку структуры таких размеров позволяют учесть в себе поры всех диаметров, полученных из экспериментальных данных, а также нюансы их размещения. Такое моделирование внутренней структуры позволяет повысить точность моделирования процессов, для которых 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.

Основной проблемой на пути к генерации структур такого масштаба является высокая требовательность к объему оперативной памяти, а также ограниченность размеров массивов данных.

Среди методов решения этих проблем можно выделить два способа:

- генерация небольшой трехмерной структуры и ее копирование до образования структуры заданного размера;
- генерация большого количества небольших трехмерных структур и их дальнейшее расположение рядом друг с другом.

В первом случае генерация большой структуры происходит быстро, но теряется случайное расположение пор и структурообразующих частиц. Во втором случае структуры получаются разными, но генерация может занимать большое количество времени. Для того чтобы сократить время на генерацию набора нескольких трехмерных структур, был реализован четырехмерный алгоритм MultiDLA [7,8], а также алгоритм для извлечения трехмерных структур из четырехмерной.

Трехмерные срезы четырехмерного пространства

Поскольку представление четырехмерного объекта является трудоемкой задачей, то целесообразно начать с аналогии с тремя измерениями. На рисунке 1 представлено наглядное изображение двумерных срезов трехмерного массива.

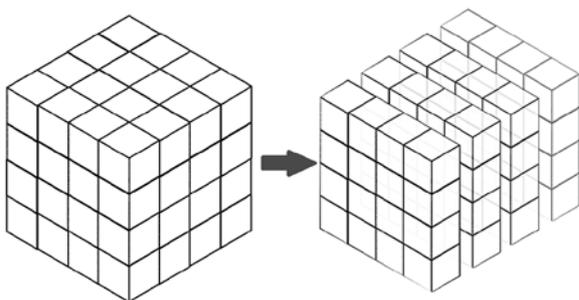


Рис. 1. Двухмерные срезы (справа) трехмерного пространства (слева)

На рисунке 1 представлен трехмерный массив размером $[4 \times 4 \times 4]$. Также этот массив можно

представить в виде четырех двухмерных массивов размером $[4 \times 4]$. Следуя такой логике, можно сказать, что трехмерный массив является набором двухмерных массивов. Продолжая такую аналогию, можно представить, что четырехмерный массив является набором трехмерных массивов, как представлено на рисунке 2.

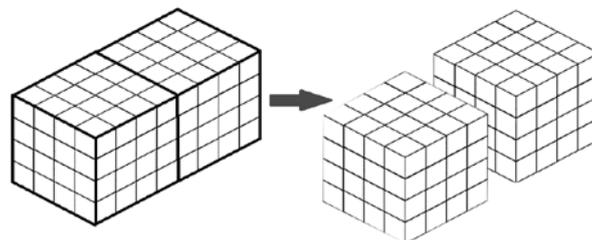


Рис. 2. Трехмерные срезы (справа) четырехмерного пространства (слева)

На рисунке 2 представлен четырехмерный массив размером $[4 \times 4 \times 4 \times 2]$. Этот массив можно представить, как два трехмерных массива размером $[4 \times 4 \times 4]$.

Сравнение результатов работы трех- и четырехмерных реализаций алгоритма MultiDLA

В ходе работы была сгенерирована трехмерная структура размером $[100 \times 100 \times 100]$ ячеек и четырехмерная структура размером $[100 \times 100 \times 100 \times 100]$ ячеек с пористостью 90%. На рисунке 3 представлена визуализация структуры, полученной при помощи трехмерной реализации алгоритма MultiDLA, и некоторые трехмерные срезы четырехмерной структуры.

Как видно из рисунка 3, структуры схожи между собой. Но визуальной оценки недостаточно, поэтому для доказательства эквивалентности этих структур было посчитано распределение пор по размерам с использованием алгоритмов, описанных в [9]. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам для данных структур представлены на рисунке 4.

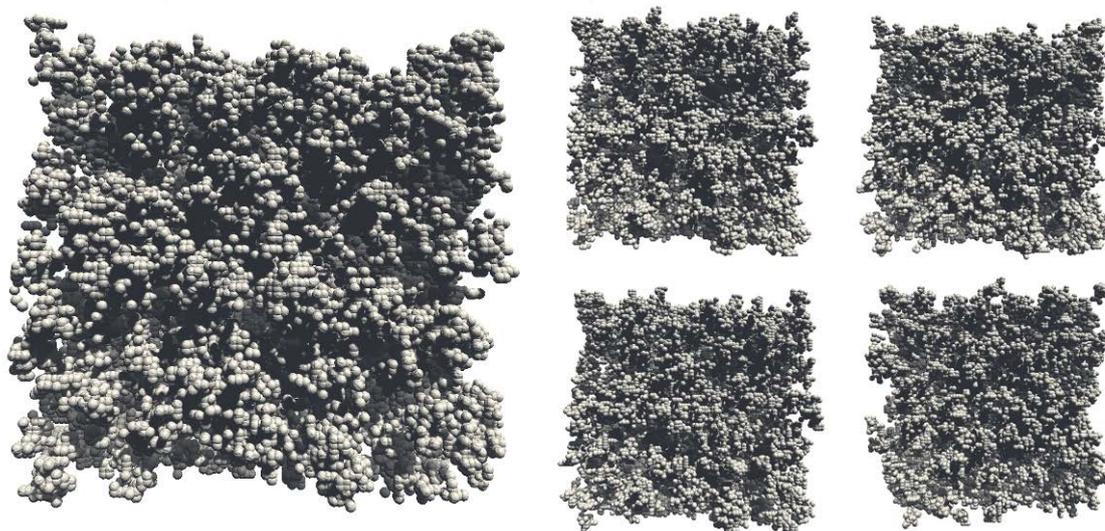


Рис. 3. Визуализация трехмерной (слева) и трехмерных срезов четырехмерной (справа) сгенерированных структур

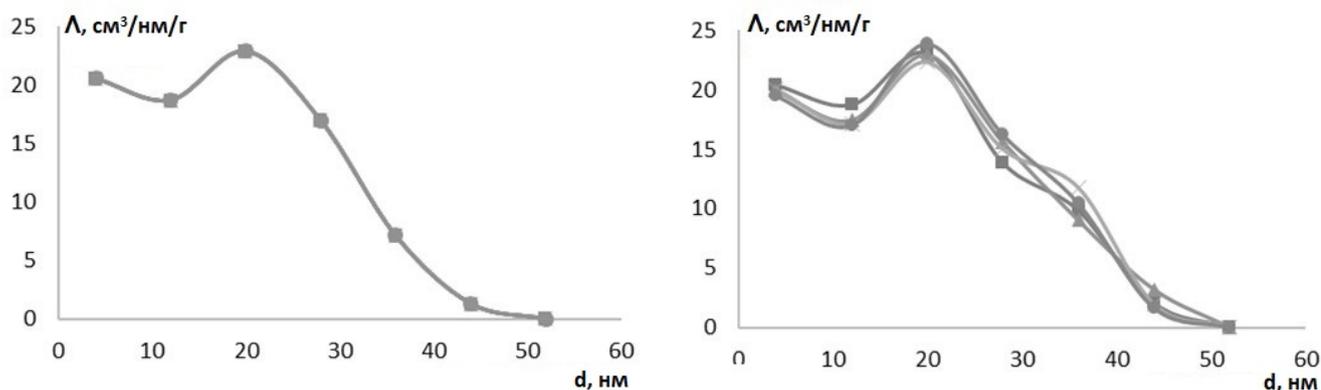


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам для трехмерной (слева) и трехмерных срезов четырехмерной (справа) сгенерированных структур: d – диаметр пор, нм; Δ – относительное изменение объема пор на единицу изменения диаметра пор, $\text{см}^3/\text{нм}/\text{г}$

Заключительной стадией доказательства совпадения этих структур является расчёт их площадей удельной поверхности. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значение площади удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ для сгенерированных структур

Структура	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$
3D	486
4D, 1 слой	491
4D, 2 слой	488
4D, 3 слой	490
4D, 4 слой	484
4D, 97 слой	488
4D, 98 слой	479
4D, 99 слой	486
4D, 100 слой	495

Анализируя представленные выше данные по распределению пор размерам и площади удельной поверхности для сгенерированных структур, можно сделать вывод о том, что данные структуры эквивалентны.

Заключительным этапом работы являлось сравнение процессорного времени, затрачиваемого на выполнение данных алгоритмов. В случае трехмерной реализации алгоритма MultiDLA структура размером $[100 \times 100 \times 100]$ ячеек генерировалась в среднем около 15 секунд, а для генерации 100 таких структур требуется 1500 секунд. В случае четырехмерной реализации алгоритма структура размером $[100 \times 100 \times 100 \times 100]$ генерировалась в среднем 200 секунд. Поскольку из четырехмерной структуры такого размера получается 100 трехмерных структур размером $[100 \times 100 \times 100]$, то прирост в производительности при использовании четырехмерной реализации составляет около 650%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 16.10775.2018/11.12.

Список литературы

- Smirnova I., Gurikov P. Aerogel production: Current status, research directions, and future opportunities // The Journal of Supercritical Fluids. 2018. V. 134. P. 228-233.
- Волкова А.В. Исследование структуры углеродных нанотрубок и оксидных наноматериалов, имеющих поры с осевой симметрией, с использованием адсорбции азота : дис. ... канд. хим. наук. М., 2015. 125 с.
- Markutsya S. Modeling and simulation of nanoparticle aggregation in colloidal systems : Ph.D Thesis, Iowa State University, USA, 2010. 183 p.
- A thermal conductivity study of double-pore distributed powdered silica aerogels / Wei G. [et al.]. International Journal of Heat and Mass Transfer. 2017. V. 108. P. 1297-1304.
- Ebert H.-P. Thermal properties of aerogels // Aerogels Handbook. New York: Springer, 2011. P. 537-564.
- Mechanical, thermal and flammability properties of glass fiber film/silica aerogel composites / Li C. [et al.]. Journal of Non-Crystalline Solids. 2017. V. 457. P. 52-59.
- Lebedev I., Tyrtshnikov A., Ivanov S., Menshutina N. Comparison of MultiDLA and MultiRLA silica based aerogel structure modelling // Proceedings of the 27th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 27, Barcelona. 2017. № A. P. 271-276.
- Tolman S., Meakin P. Two, three and four-dimensional diffusion-limited aggregation models // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 1989. V. 158, № 3. P. 801-816.
- Колнооченко А.В. Моделирование структур аэрогелей и массопереноса в них с применением высокопроизводительных вычислений : дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2013. 156 с.

УДК 004.65:663

Батыргазиева Д.Р., Гусева Е.В., Кареткин Б.А., Меньшутина Н.В.

ИНФОРМАЦИОННАЯ БАЗА ДАННЫХ ДЛЯ СОПРОВОЖДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И РАЗРАБОТОК В ОБЛАСТИ БИОТЕХНОЛОГИИ И КАЧЕСТВА ПИЩИ: ПРЕБИОТИКИ, ПРОБИОТИКИ И СИНБИОТИКИ

Батыргазиева Диана Рафаэлевна, аспирант факультета информационных технологий и управления, ведущий инженер международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий, e-mail: diana.b1994@mail.ru;

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

Кареткин Борис Алексеевич, к.т.н., м.н.с. кафедры биотехнологии;

Меньшутина Наталья Васильевна, д.т.н., профессор, руководитель международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий, профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов;

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

База данных содержит информацию об основных физиологических и биологических особенностях пробиотических микроорганизмов. Выделены такие параметры как: pH на заключительной стадии, показатель количества жизнеспособных микроорганизмов в единице объема, оптическая плотность; указана информация о скорости потока, скорости роста и методах расчета. В качестве результатов работы представлены данные о пребиотиках и об их особенностях. Рассматриваются различные типы микроорганизмов, их род, вид, штамм. Внесены сведения о статьях, из которых была взята информация о научных исследованиях, проводимых по всему миру за последние 15 лет.

Ключевые слова: база данных, биотехнология, пребиотические культуры, пробиотические культуры.

INFORMATION DATABASE FOR RESEARCH AND DEVELOPMENT IN THE FIELD OF BIOTECHNOLOGY AND FOOD QUALITY: PREBIOTICS, PROBIOTICS AND SINBIOTICS

Batyrgezueva D.R., Guseva E.V., Karetkin B.A., Menshutina N.V.

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

The database contains information on the basic physiological and biological characteristics of probiotics. The following parameters are identified: pH final, count of viable microorganisms per unit volume, optical density, information on flow rate, growth rate, calculation methods. As the results of work, data on prebiotics and their features are presented. Various types of microorganisms, their genus, species, strain are considered. Information was provided on articles from which information was received on scientific research conducted throughout the world over the past 15 years.

Keywords: database, biotechnology, prebiotic cultures, probiotic cultures.

Область биотехнологии обеспечивает управляемое получение полезных продуктов для различных сфер человеческой деятельности, базируясь на использовании потенциала биологических агентов и систем различной степени организации и сложности – микроорганизмов, вирусов, растительных и животных клеток и тканей, а также внеклеточных веществ и компонентов клеток. Развитие и преобразование биотехнологии обусловлено активными исследованиями и постоянным применением новых технологий. Многочисленные исследования последних десятилетий убедительно показали, что актуальной задачей является создание информационной базы данных, в которой будут содержаться сведения о пребиотиках, пробиотиках, а также сведения о синбиотиках.

Информационная база данных (БД) включает в себя 11 таблиц. Структурная схема базы данных представлена на рисунке 1 [1,2].

Таблица «Activity» содержит информацию об основных физиологических и биологических

особенностях роста пробиотических микроорганизмов. Выделены такие параметры как: pH на заключительной стадии, показатель количества жизнеспособных микроорганизмов в единице объема, оптическая плотность; указана информация о скорости потока, скорости роста и методах расчета.

Данные о микробиологических культурах и об их особенностях сосредоточены в таблице «NameCult» (рис. 2). В данной части БД рассматриваются различные типы микроорганизмов, их род, вид, штамм. Рассмотрены такие микроорганизмы как: *Bifidobacterium bifidum*, *Escherichia coli*, *Lactobacillus plantarum* и др. При заполнении данных учитывались не только популярные коммерческие типы микроорганизмов, но и варианты смешанных типов, разработанных различными исследователями.

В таблице «Prebio» (рис. 3) отражены ключевые данные о пребиотиках: вещество, источник их получения, производитель и информация о нем.

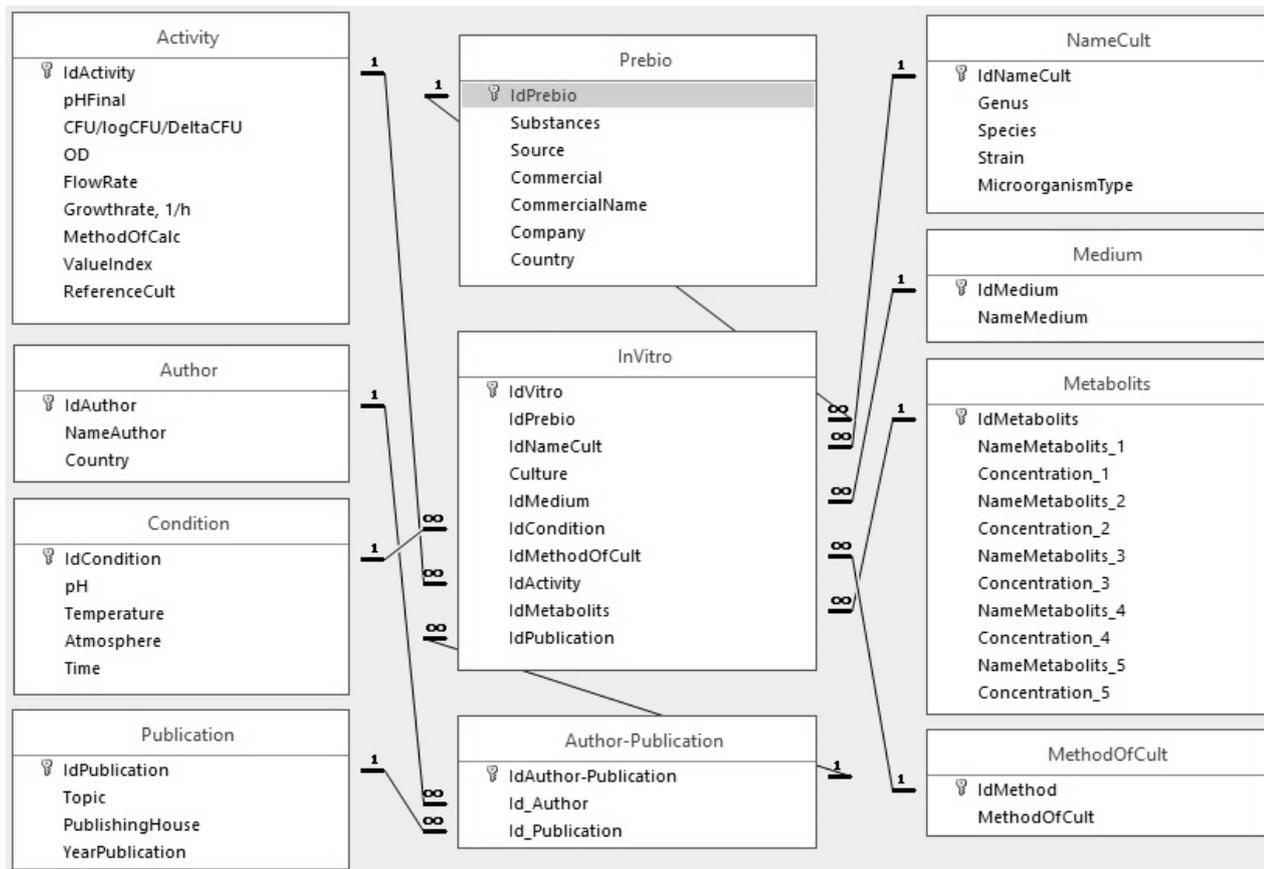


Рис. 1. Структурная схема базы данных

IdNameCult	Genus	Species	Strain	Microorgani
1	Bifidobacterium	bifidum	NCI	Probiotic
2	Escherichia	coli		No probiotic
3	Bifidobacterium	adolescentis	ATCC 15706	Probiotic
4	Bifidobacterium + Lactobacillus			Probiotic
5	Bacteroides + Clostridium			
6	Bifidobacterium		faecal	Probiotic
7	Bifidobacterium	longum	15708	Probiotic
8	Bifidobacterium	adolescentis	15706	Probiotic
9	Bifidobacterium	infantis	17930	Probiotic
10	Bifidobacterium	breve	15698	Probiotic
11	Lactobacillus	acidophilus	33200	Probiotic
12	Lactobacillus	acidophilus	NCFM	Probiotic
13	Lactobacillus	plantarum	12006	Probiotic
14	Lactobacillus	plantarum	4008	Probiotic
15	Lactobacillus	paracasei	1195	Probiotic

Рис. 2. Таблица «NameCult»

IdPrebio	Substances	Source	Commercial	CommercialName	Company	Country
1	fructooligosaccharides	chicory	Yes	Raftilose P95	Orafti	Belgium
2	fructooligosaccharides	Agava	No			
3	fructooligosaccharides	cane sugar	Yes	NutraFlora P-95	Golden	USA
4	xylooligosaccharide		Yes	XOS Longlive 95P	Shandong Biotechnology	China
5	inulin	chicory	Yes	Inulin-S	Sigma-Aldrich	USA
6	glucose		No			
9	inulin	chicory	Yes	Raftiline HP	Orafti	Belgium
10	galactooligosaccharide		Yes	Purified GOS	Yakult Pharmaceutical Ind. C	Japan

Рис. 3. Таблица «Prebio»

С помощью таблицы «Author-Publication» осуществляется связь между таблицами «Author» и «Publication» [3]. В данные таблицы внесены сведения о статьях, из которых была взята информация о научных исследованиях, проводимых по всему миру за последние 15 лет.

Ключевой таблицей, включающей в себя основную информацию, является таблица «InVitro». Она связывает информацию из таблиц: «Prebio», «Activity», «Condition», «Medium», «Metabolits» и др.

Данная БД является основой для информационной поддержки пользователей, связанных с научными исследованиями в области биотехнологии, которая, в свою очередь, позволит получить информацию о процессе культивирования микроорганизмов при планировании и проведении научно-исследовательских работ. Аналоги информационных баз уже существуют, но они не содержат в себе полной информации о пребиотиках и пробиотиках, также неизвестны их литературные источники (научные статьи о проведении исследований) [4].

В данной работе проведен анализ предметной области, рассмотрены основные пребиотические и пробиотические виды культур, как коммерческие, так и виды, выведенные исследователями. Описаны ключевые этапы проектирования базы данных (БД). Приведено обоснование выбора программного продукта, представлена инфологическая модель БД, приведены результаты реализации базы данных. Новизна работы заключается в структуризации и объединении большого объема научно-исследовательской информации со всего мира. Научная и практическая значимость работы заключается в том, что разработан эффективный инструмент представления знаний и данных для поиска по конкретным параметрам. Удобство системы состоит в том, что пользователю не нужно обращаться в различные источники для получения

информации по различным типам, способам и условиям культивирования пребиотических и пробиотических культур, она уже собрана и структурирована по параметрам. База данных позволяет систематизировать рекомендуемые технологические решения, позволяющие выпускать продукцию с заданными характеристиками и отвечающую современным требованиям качества.

Разработанная информационная база данных 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 базы данных позволит накапливать опыт существующих технологий культивирования микроорганизмов и применять его в процессе разработки новых технологий.

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

Список литературы

1. Меньшутина Н.В., Матасов А.В. Современные информационные системы хранения, обработки и анализа данных предприятий химической и смежных отраслей: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. 308 с.
2. Голицына О.Л., Партыка Т.Л., Попов И.И. Основы проектирования баз данных: учеб. пособие. М.: Форум, 2012. 416 с.
3. Советов Б.Я., Цехановский В.В., Чертовской В.Д. Базы данных. Теория и практика. М.: Юрайт, 2013. 464 с.
4. Database and Bioinformatics Studies of Probiotics / Tao L. [et al.]. J. Agric. Food Chem. 2017. V. 65, № 35. P. 7599-7606.

УДК 66.02

Худеев И.И., Лебедев А.Е., Смирнова О.А., Меньшутина Н.В.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ

Худеев Илларион Игоревич, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, старший лаборант международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий, e-mail: illarionkhudeev@mail.ru;

Лебедев Артем Евгеньевич, к.т.н., с.н.с. международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий;

Смирнова Ольга Александровна, студент 2 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;

Меньшутина Наталья Васильевна, д.т.н., профессор, руководитель международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий, профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов;

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

Процесс сверхкритической сушки является заключительным этапом получения аэрогелей – перспективных высокопористых материалов. Указанный процесс проводится при высоком давлении, он требует использования дорогостоящего высокотехнологического оборудования, является длительным и затратным. В настоящее время существует важная задача по интенсификации процесса сверхкритической сушки.

Ключевые слова: сверхкритическая сушка, кинетика, интенсификация, аэрогель.

INTENSIFICATION OF SUPERCRITICAL DRYING PROCESS

Khudeev I.I., Lebedev A.E., Smirnova O.A., Menshutina N.V.

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

The process of supercritical drying is the final stage in the production of aerogels – promising highly porous materials. This process is carried out under high pressure, it requires the use of expensive high-tech equipment, is long and costly. At present, there is an important task to intensify the process of supercritical drying.

Keywords: supercritical drying, kinetics, intensification, aerogel.

Введение

Аэрогель – это инновационный материал, обладающий такими свойствами, как низкая плотность, высокие пористость и площадь удельной поверхности. Аэрогель с указанными свойствами может быть получен только с применением процесса сверхкритической сушки (СКС). В процессе СКС растворитель, находящийся внутри геля, заменяется на сверхкритический диоксид углерода [1,2]. Выделяют два этапа СКС: вытеснение растворителя из свободного объема аппарата и диффузионное замещение растворителя внутри геля на сверхкритический диоксид углерода. Существует ряд известных методик по экспериментальному исследованию кинетики процесса СКС. Основная сложность – определение концентрации растворителя в условиях высокого давления. Для этого может быть использована ЯМР-спектроскопия, которая позволяет определять концентрацию непосредственно в высушиваемом материале [3]. Данный метод требует дорогостоящего оборудования. Альтернативный способ – определение концентрации растворителя на выходе из аппарата при нормальных условиях. Например, в работе [4] применяют инфракрасный датчик для определения концентрации этанола, недостатком является то, что датчик определяет концентрации

этанола до 90 г/м³. В данной работе предложен недорогой и эффективный метод экспериментального исследования кинетики процесса СКС. В настоящее время существует важная задача по интенсификации процесса СКС. Она может быть решена различными способами. Один из таких способов – это снижение количества диоксида углерода, затрачиваемого на один цикл сушки без потери качества конечного продукта. Другой способ заключается в выявлении зависимости процесса СКС от формы высушиваемых образцов с последующим выбором наиболее значимых эффектов, которые снижают его время.

Методика экспериментального исследования кинетики процесса сверхкритической сушки

Процесс СКС проводится на установке, принципиальная схема которой представлена на рисунке 1. В качестве высушиваемого материала используются монолитные гели на основе диоксида кремния, полученные с помощью двухстадийной золь-гель технологии [5]. В порах геля содержится изопропанол. В аппарат высокого давления предварительно добавляется заданное количество изопропанола, которое необходимо, чтобы предотвратить растрескивание образцов в ходе

загрузки и герметизации. Далее в аппарат помещаются предварительно взвешенные гели. Аппарат герметизируется, в него подается диоксид углерода и устанавливаются заданные параметры давления и температура. После этого путем регулировки выходного вентиля устанавливается заданный расход диоксида углерода через аппарат. Диоксид углерода смешивается с изопропанолом, а из аппарата выходит поток смеси изопропанола и диоксида углерода. Указанная смесь проходит через виалу, где поток охлаждается и смесь разделяется: изопропанол конденсируется, а газообразный диоксид углерода проходит дальше через ротаметр. Для определения массы изопропанола, выходящего из аппарата, виалы заменяются через определенные промежутки времени и взвешиваются.

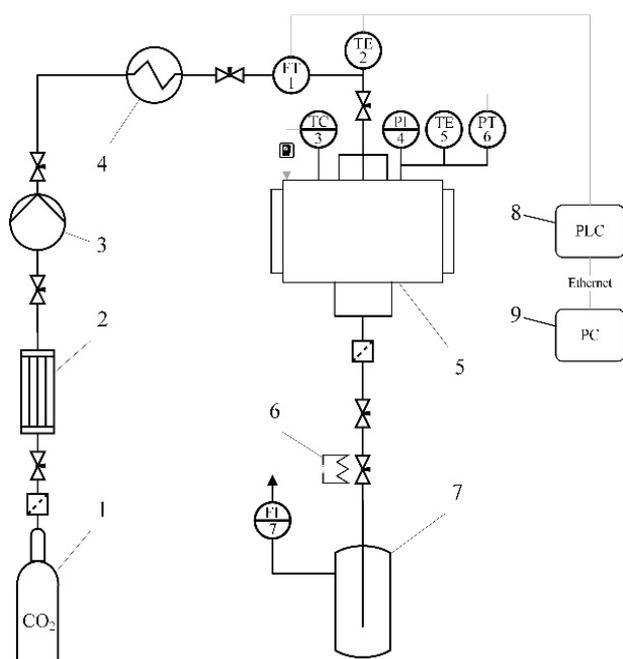


Рис. 1. Принципиальная схема установки для проведения процесса СКС: 1 – баллон диоксида углерода; 2 – конденсор; 3 – насос; 4 – термостат; 5 – аппарат высокого давления объемом 250 мл; 6 – нагревательный элемент; 7 – виалы с охлаждением; 8 – программируемый логический контроллер (ПЛК); 9 – персональный компьютер (ПК); FT1 – кориолисовый расходомер; TE2, TE5 – преобразователи термоэлектрические; TC3 – регулятор температуры; PI4 – манометр; PT6 – датчик давления; FI7 – ротаметр

Чтобы снизить унос паров изопропанола с потоком диоксида углерода, виалы охлаждаются на бане с сухим льдом. Так как давление насыщенных паров изопропанола при температуре сухого льда (-78.5°C) составляет 0.11 Па, то концентрация паров спирта в газовой фазе незначительна. Для расчета давления насыщенных паров используется уравнение Антуана. После проведения СКС полученные аэрогели взвешивают и с помощью влагоанализатора определяют остаточное содержание изопропанола в образцах. Общую массу изопропанола определяют по формуле:

$$m = m_2 + m_u - m_a (1 - f/100),$$

где m – масса всего изопропанола, г;

m_2 – масса гелей перед СКС, г;

m_u – масса дополнительного изопропанола, г;

m_a – масса аэрогелей, г;

f – остаточное содержание изопропанола в аэрогелях, масс. %.

Массовый расход диоксида углерода на входе в аппарат измеряется с помощью кориолисового расходомера, температура внутри аппарата высокого давления и потока на входе в аппарат – с помощью термоэлектрических преобразователей, давление внутри – датчиком давления. Данные со всех датчиков обрабатываются ПЛК и передаются на ПК, где данные отображаются и архивируются.

Минимизация расхода диоксида углерода

В данной работе было проведено экспериментальное исследование процесса СКС гелей на основе диоксида кремния с применением различных способов изменения параметров процесса. В ходе экспериментального исследования использовались гели цилиндрической формы с радиусом 5.75 мм, количество гелей 10 шт, общий объем гелей 32.5 мл. Расположение гелей в аппарате высокого давления представлено на рисунке 2, а. На рисунке 2, б представлена диаграмма изменения объемного расхода диоксида углерода через аппарат при проведении «стандартной» сушки (эксперимент I).

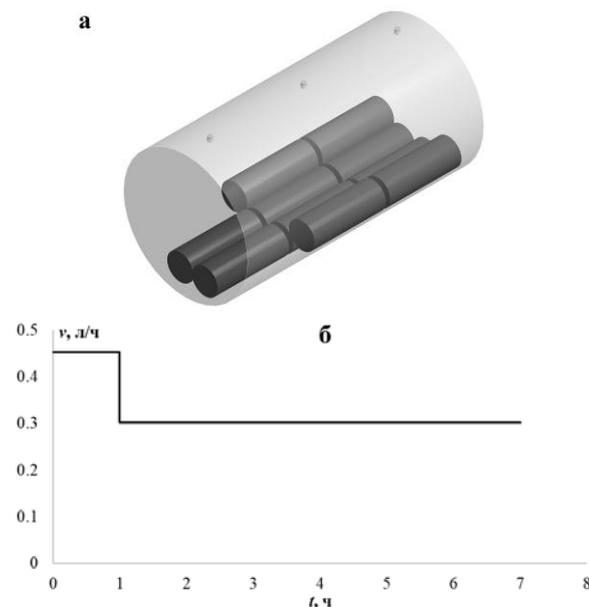


Рис. 2. Процесс «стандартной» сушки: а – расположение 10 гелей в аппарате высокого давления; б – диаграмма изменения объемного расхода диоксида углерода (v) во времени (t)

Для минимизации расхода диоксида углерода предложено два способа его подачи: импульсное и ступенчатое изменение расхода диоксида углерода. Кроме того, был проведен эксперимент с увеличением температуры процесса. Диаграммы изменения объемного расхода диоксида углерода для каждого из способов подачи представлены на рисунке 3. Необходимо отметить, что на установке с помощью кориолисового расходомера определяется массовый расход диоксида углерода на входе в аппарат. Полученные значения пересчитывались в объемный расход через аппарат при температуре, которая также определялась на входе в аппарат.

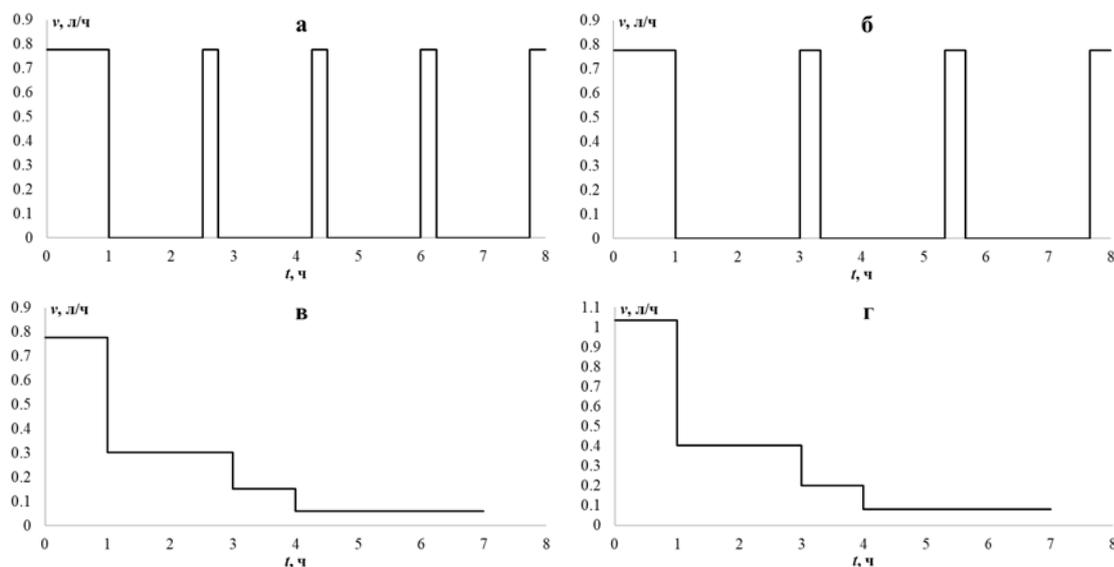


Рис. 3. Изменение объемного расхода диоксида углерода в процессе СКС: а – эксперимент II; б – эксперимент III; в – эксперимент IV; г – эксперимент V

Во всех представленных экспериментах на рисунках 2,6 и 3 давление процесса 120 бар, температура внутри аппарата в экспериментах I-IV 313 К, а в эксперименте V – 333 К. Результаты экспериментальных исследований по минимизации расхода диоксида углерода представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты экспериментальных исследований по минимизации расхода диоксида углерода в процессе СКС

Эксперимент	G , г	N , г/мл	f , масс.%	E , %
I	1644	50.6	4.77	–
II	1174	36.1	8.57	28.6
III	1174	36.1	9.54	28.6
IV	1279	39.4	12.16	22.2
V	1279	39.4	7.46	22.2

Примечания: G – масса израсходованного диоксида углерода за один цикл сушки, г; N – затраты диоксида углерода на единицу объема продукта, г/мл; E – снижение массы израсходованного диоксида углерода, %.

Критерием качества аэрогелей является остаточное содержание изопропанола. Как показывает собственный опыт экспериментальных исследований, гели достаточно сушить до остаточного содержания изопропанола 10 масс.%. Превышение данной концентрации приводит к разрушению образцов. Аэрогели, полученные при импульсном изменении расхода диоксида углерода в процессе СКС, обладают качеством, которое удовлетворяет требованиям. Импульсная подача диоксида углерода позволила снизить количество используемого диоксида углерода за один цикл СКС на 28.6% в обоих случаях. Аэрогели,

полученные в ходе эксперимента IV, потрескались, так как остаточное содержание изопропанола составило 12.16 масс.%. Повышение температуры процесса СКС при ступенчатом изменении расхода диоксида углерода (эксперимент V) привело к улучшению качества получаемого аэрогеля. Это связано с тем, что с повышением температуры происходит уменьшение плотности диоксида углерода и при том же массовом расходе его объемный расход увеличивается. Увеличение объемного расхода приводит к ускорению первого этапа СКС, вытеснению растворителя из свободного объема аппарата, благодаря чему при сохранении всех прочих параметров процесса качество получаемого материала повышается. Ступенчатая подача диоксида углерода позволила снизить количество используемого диоксида углерода за один цикл СКС на 22.2%.

Экспериментальное исследование зависимости процесса сверхкритической сушки от формы гелей

В рамках данной работы были проведены экспериментальные исследования процесса СКС с гелями различной формы. Расположение гелей в аппарате высокого давления и их форма представлены на рисунке 4. Общий объем гелей во всех случаях составил 78 мл. Использовались аэрогели цилиндрической формы с различными характеристическими размерами (радиусами R) и аэрогели в форме пластин с меньшим из выбранных для цилиндров характеристическим размером (половина толщины $h/2$).



Рис. 4. Расположение гелей различной формы в аппарате высокого давления: а – эксперимент VI, цилиндры, характеристический размер $R = 5.75$ мм, 24 шт.; б – эксперимент VII, цилиндры, характеристический размер $R = 7.46$ мм, 10 шт.; в – эксперимент VIII, пластины, характеристический размер $h/2 = 5.75$ мм, 2 шт.

Объемные расходы диоксида углерода при проведении сушки гелей различной формы были такими же, как и в эксперименте I (рис. 2,б). В ходе исследования влияния формы гелей на процесс СКС экспериментально, в соответствии с приведенной методикой, были получены кривые кинетики СКС (рис. 5). Кривые отражают относительное изменение массы изопропанола внутри аппарата во времени.

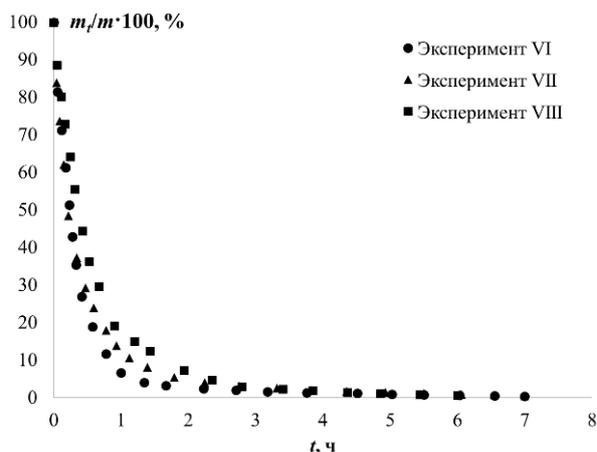


Рис. 5. Кривые кинетики процесса СКС при различной форме гелей (m_t – масса изопропанола внутри аппарата в текущий момент времени, г; m – масса всего изопропанола, г)

Процесс СКС, как отмечено выше, проходит в два этапа. На первом этапе СКС абсолютное значение тангенса угла наклона кривой кинетики постоянно и для эксперимента VI равно 222.92, для эксперимента VII – 253.26, эксперимента VIII – 152.45. Значение тангенса отражает скорость изменения массы изопропанола внутри аппарата, и, в первую очередь, указанная скорость зависит от интенсивности гидродинамической обстановки. Наименьшее значение получено при сушке гелей в форме пластин. Это, вероятно, связано с их расположением, с тем, что они занимают значительную часть сечения аппарата (рис. 4,в). Такое расположение затрудняет движение потоков, высока вероятность образования застойных зон, особенно между высушиваемыми пластинами. Полученные значения тангенсов для цилиндрических гелей разного радиуса сопоставимы, поэтому можно предположить, что в этих случаях гидродинамическая обстановка внутри аппарата аналогична. С использованием данных о кинетике было определено время процесса, необходимое для достижения требуемого остаточного содержания изопропанола (10 масс.%) при СКС гелей различной формы, и рассчитаны данные процесса (таблица 2).

Таблица 2. Результаты экспериментальных исследований по СКС гелей различной формы

Эксперимент	t , ч	G , г	N , г/мл
VI	5.21	1279	16.4
VII	5.45	1306	16.7
VIII	4.43	1180	14.5

При сушке монолитов гелей на время процесса большее влияние оказывает второй этап сушки, диффузионное замещение изопропанола внутри геля на сверхкритический диоксид углерода. При сравнительно равных первых этапах процесса время сушки цилиндрических гелей с большим радиусом больше, чем у гелей с меньшим радиусом. При одинаковых характеристических размерах процесс СКС гелей в форме пластин проходит быстрее, чем сушка гелей в форме цилиндров. Это показывает, что время, необходимое на диффузию, определяется формой гелей и их характеристическим размером. Время процесса и соответствующие затраты диоксида углерода за один цикл СКС являются минимальными для гелей в форме пластин. Однако такая форма гелей затрудняет первый этап сушки и при решении данной проблемы время процесса может быть дополнительно сокращено.

Выводы

В рамках данных исследований была разработана эффективная методика экспериментального определения кинетики процесса СКС. Для минимизации затрат диоксида углерода за один цикл сушки предложены различные способы изменения массового расхода диоксида углерода в ходе процесса СКС. Импульсное изменение расхода диоксида углерода привело к сокращению потраченного диоксида углерода на 28.6 масс.% без потери качества конечного продукта. Также было показано влияние температуры на процесс СКС, с ее увеличением происходит повышение качества продукта. Экспериментально исследована кинетика процесса СКС для гелей различной формы. Было выявлено влияние формы и характеристического размера на первый и второй этапы СКС. Наименьшее время и, соответственно, минимальные затраты диоксида углерода получены при сушке гелей в форме пластин.

Список литературы

1. Epoxide-assisted alumina aerogels by rapid supercritical extraction / Juhl S.J. [et al.]. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015. V. 426. P. 141-149.
2. Fabrication and characterization of nano-cellulose aerogels via supercritical CO₂ drying technology / Wang X. [et al.]. *Materials Letters*. 2016. V. 183. P. 179-182.
3. Self and transport diffusion of fluids in SiO₂ alcogels studied by NMR pulsed gradient spin echo and NMR imaging / Behr W. [et al.]. *Journal of non-crystalline solids*. 1998. V. 225. P. 91-95.
4. Continuous extraction rate measurements during supercritical CO₂ drying of silica alcogel / Griffin J.S. [et al.]. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2014. V. 94. P. 38-47.
5. Synthesis and characterization of composite materials “aerogel-MWCNT” / Menshutina N. [et al.]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2017. V. 84, № 3. P. 382-390.

УДК 541.138/136

Остальцова Д.С., Кольцова Э.М.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАВИСИМОСТИ ЕМКОСТИ КАТОДА ЛИТИЕВО-КИСЛОРОДНОГО АККУМУЛЯТОРА ОТ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ В РАЗНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**Остальцова Дарья Сергеевна**, студент 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;**Кольцова Элеонора Моисеевна**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой информационных компьютерных технологий, e-mail: kolts@muctr.ru;

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

С помощью системы дифференциальных уравнений, описывающих процессы, происходящие на катоде литиево-кислородного аккумулятора, проведен анализ пористой структуры активного слоя катода. Компьютерное моделирование осуществлено с использованием пакета Matlab. Построены зависимости емкости катода от основных параметров для разных электролитов. После сравнения полученных данных был выбран перспективный электролит сульфолан, в котором за счет высокого коэффициента диффузии и константы скорости реакции обеспечивается наибольшая емкость по сравнению с другими электролитами.

Ключевые слова: моделирование, литиево-кислородный аккумулятор, электролит, пористая структура, пероксид лития, процесс разряда.

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF THE DEPENDENCE OF CATHODE CAPACITY OF A LITHIUM-OXYGEN BATTERY ON THE MAIN PARAMETERS IN DIFFERENT ELECTROLYTES

Ostaltsova D.S., Koltsova E.M.

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

An analysis of the porous structure of the active cathode layer was carried out using a system of differential equations that describe the processes occurring at the cathode of a lithium-oxygen battery. The Matlab software was used for computer modeling. The dependence of cathode capacity on the main parameters for different electrolytes is received. After comparing the obtained data, the promising sulfolane electrolyte was chosen, in which due to high diffusion coefficient and reaction rate constant the greatest capacity is provided in comparison with other electrolytes.

Keywords: modeling, lithium-oxygen battery, electrolyte, porous structure, lithium peroxide, discharge process.

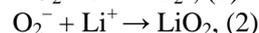
С развитием современных устройств возрастает необходимость создания совершенно новых источников тока, способных накапливать больше энергии, что увеличит их диапазон применения. В настоящее время большой интерес привлекли литиево-кислородные аккумуляторы (ЛКА), удельная энергия которых, как предполагается, будет в 10 раз превышать ставшие уже традиционными литиево-ионные батареи.

Научный прорыв в области ЛКА затянулся из-за ряда причин. В первую очередь, это связано с электрохимической стабильностью используемого электролита, во вторую – с ранним засорением пор активной поверхности катода из-за неравномерного осаждения продукта разряда, пероксида лития (Li_2O_2). Решением этих проблем может стать оптимизация пористой структуры катода и подбор стабильного электролита, что позволит достигнуть максимального значения удельной ёмкости литиево-кислородного аккумулятора [1]. Цель данной работы – провести теоретический анализ прогрессивного заполнения продуктами разряда модельного пористого катода в разных электролитах и исходя из зависимости емкости от основных параметров катода (пористость, толщина, радиус) выбрать наиболее перспективный электролит.

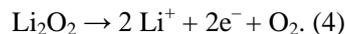
Полагаем, что катод имеет набор извилистых переперекающихся капилляров с постоянным

радиусом, которые берут начало на фронтальной поверхности активного слоя катода. Таким образом, мы рассматриваем процессы, идущие в одной поре.

В пористое пространство с фронтальной поверхности подается кислород. Он восстанавливается на стенках пор, а затем вступает в реакцию с ионами лития, образуя конечный продукт Li_2O_2 . Нерастворимый в электролите и неэлектропроводный пероксид лития откладывается в порах, заполняя их первоначальный объем, при этом уменьшается пористость активного слоя катода и реальный радиус пор [1]. Процесс разряда представлен следующими реакциями:



Процесс заряда протекает с выделением кислорода:



Математическая модель процессов, протекающих на катоде, была получена в работе [1] и имеет вид:

$$\frac{d(gc_{\text{O}_2})}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc_{\text{O}_2}}{dx} \right) + R(c_{\text{O}_2}, g, r_p), (5)$$

$$R(c_{\text{O}_2}, g, r_p) = -2gkc_{\text{O}_2}/r_p, (6)$$

$$\frac{dg}{dt} = R(c_{O_2}, g, r_p) \frac{M_{Li_2O_2}}{\rho_{Li_2O_2}}, \quad (7)$$

где g – пористость активного слоя катода;
 c_{O_2} – концентрация O_2 в порах, моль/см³;
 t – время, с;
 x – координата по толщине катода, см;
 D – эффективный коэффициент диффузии, см²/с;
 $R(c_{O_2}, g, r_p)$ – убыль кислорода в результате возникновения продукта разряда, моль/см³/с;
 r_p – реальный радиус поры, см;
 k – константа скорости реакции, см/с;
 $M_{Li_2O_2}$ – молярная масса продукта разряда, г/моль;
 $\rho_{Li_2O_2}$ – плотность продукта разряда, г/см³.

Единственным неизвестным параметром в данной работе является k , он необходим для расчета других величин. Константу скорости подбирают произвольным образом по графику зависимости тока от времени. Зависимость тока от параметра k линейна в соответствии с формулой:

$$I(t) = k \frac{F g_0 c_{O_2,0} L}{r_p^0} \int_0^1 r_p^{1/3}(z,t) c(z,t) dz, \quad (8)$$

где F – постоянная Фарадея, Кл/моль;
 g_0 – начальная пористость;
 $c_{O_2,0}$ – растворимость O_2 , моль/см³;
 L – толщина катода, см;
 r_p^0 – начальный радиус поры, см;
 z – безразмерная координата по толщине катода.

Это позволяет нам при помощи простого соотношения подобрать неизвестную величину. В момент времени $t = 50$ ч, когда будет достигнут примерный уровень удельного тока $I = 0,1$ мА/см², записываем значение константы k . Вероятно, токи могут существенно отличаться для каждого электролита, поэтому для более точных результатов необходима экспериментальная проверка [1]. В итоге оценки константы скорости дали следующие значения для трёх электролитов: для пропиленкарбоната (PC) – $k = 1,025 \cdot 10^{-8}$ см/с, для диметоксиэтана (DME) – $k = 9,43 \cdot 10^{-10}$ см/с, для сульфолана (SL) – $k = 1,547 \cdot 10^{-8}$ см/с.

Ниже представлены графические зависимости ёмкости от основных параметров катода ЛКА: толщины катода L (рис. 1), начального радиуса пор r_p^0 (рис. 2) и начальной пористости g_0 (рис. 3).

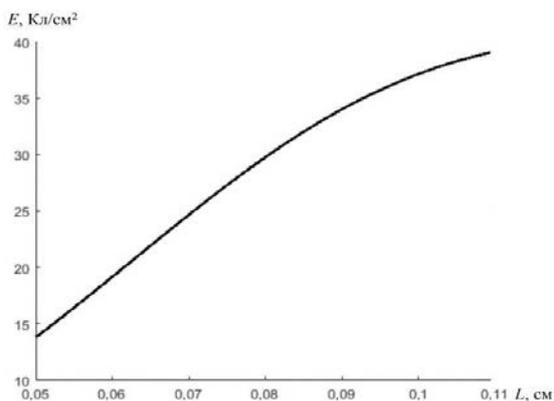


Рис. 1. Зависимость ёмкости катода E от толщины L для электролита SL

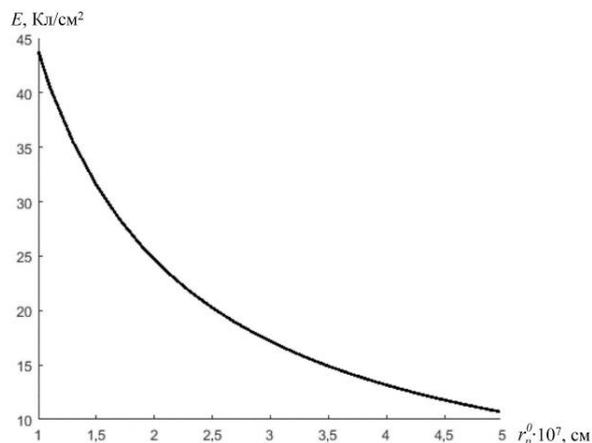


Рис. 2. Зависимость ёмкости катода E от начального радиуса пор r_p^0 для электролита SL

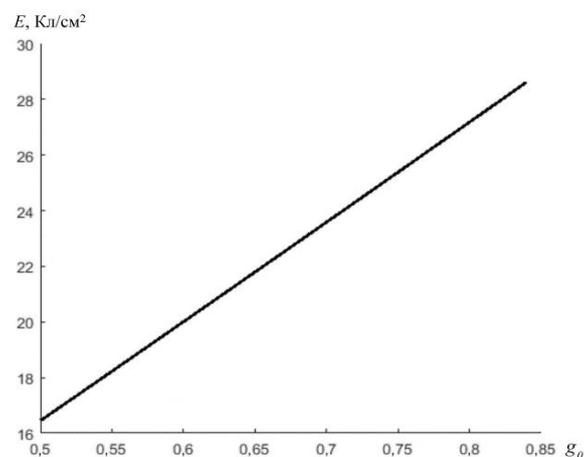


Рис. 3. Зависимость ёмкости катода E от начальной пористости g_0 для электролита SL

При уменьшении начального радиуса поры ёмкость катода растёт (рис. 2). Чем начальный радиус больше, тем меньше удельная площадь поры. Так как площадь мала, активная поверхность катода уменьшается, что снижает его ёмкость. Также исходя из уравнения (8) видно, что при большем начальном радиусе ёмкость меньше. Это связано с обратной пропорциональной зависимостью тока от начального радиуса. Но стоит отметить, что при разряде на катодах с монопористой структурой даже с малыми радиусами пор невозможно получить больших значений ёмкости [1].

На рисунке 3 мы видим увеличение ёмкости катода с увеличением его пористости. Чем больше g_0 , тем больше активная поверхность катода, следовательно, кислород от фронтальной части движется вглубь поры, где активнее идут процессы восстановления кислорода, который в дальнейшем реагирует с ионами лития, образуя продукт разряда. Соответственно, остается меньше свободного пространства в порах после образования пероксида лития, то есть объем поры максимально используется, за счет этого увеличивается ёмкость катода.

Аналогичным образом были рассмотрены зависимости ёмкости от основных параметров для электролитов PC и DME. Все данные об электролитах сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Основные полученные данные по электролитам

Электролиты	$c_{O_2} \cdot 10^6$, моль/см ³	$D_{O_2} \cdot 10^6$, см ² /с	$k \cdot 10^8$, см/с	$r_k \cdot 10^7$, см	$c_k \cdot 10^6$, моль/см ³	E , Кл/см ²	S , м ² /г
PC	3,2	2,24	1,025	1,45	1,62	22,56	206
SL	1,47	12	1,547	1,86	1,24	24,66	290
DME	9,56	12,2	0,094	1,94	9,46	11,01	305

Примечания: D_{O_2} – коэффициент диффузии; r_k – радиус поры; c_k – концентрация кислорода в конечный момент времени на конце поры (при исходном радиусе пор, равном $2 \cdot 10^{-7}$ см); S – удельная площадь пор.

Проведен анализ полученных данных при условии, что в начальный момент времени пора свободна от продукта разряда, так как концентрация кислорода в поре равна нулю. В результате лучшую ёмкость, равную 24,66 Кл/см², показал электролит сульфолан. Несмотря на низкую растворимость кислорода, скорость образования продуктов разряда велика. Это связано с большим значением константы скорости реакции. У пропиленкарбоната результат по ёмкости оказался хуже, ёмкость составила 22,56 Кл/см². Константа скорости PC близка по значению к константе скорости SL. Коэффициент диффузии пропиленкарбоната по сравнению с сульфоланом значительно меньше, что в большей степени повлияло на его ёмкость, в отличие от растворимости кислорода, значение которой в два раза больше, чем у сульфолана. Самую низкую ёмкость, равную 11,01 Кл/см², показал электролит диметоксиэтан, несмотря на высокий коэффициент диффузии и значительно большую растворимость. Его ёмкость оказалась невысокой в связи с тем, что константа скорости реакции на два порядка меньше, чем у предыдущих рассмотренных электролитов,

следовательно, продукты разряда образуются медленнее. Этим можно объяснить высокое значение конечной концентрации c_k .

Таким образом, были построены зависимости ёмкости катода от основных параметров для трех электролитов: PC, SL, DME. После сравнения полученных данных для использования в литиево-кислородных аккумуляторах выбираем перспективный электролит сульфолан. Благодаря высокому значению коэффициента диффузии и константы скорости реакции, он обеспечивает самую высокую ёмкость по сравнению с другими электролитами.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта в рамках государственного контракта № 13.10932.2018/10.11.

Список литературы

1. Optimization of Catalytically Active Sites Positioning in Porous Cathodes of Lithium/Air Batteries Filled with Different Electrolytes / Dabrowski T. [et al.]. Journal of Electrochemical Society. 2015. V. 162, № 14. P. 2796-2804.

УДК 544.774.2

Кислинская А.Ю., Бакова А.В., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ АЭРОГЕЛЕЙ С ВНЕДРЁННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**Кислинская Алина Юрьевна**, студент 3 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления, e-mail: linakislinskaya@gmail.com;**Бакова Анна Владимировна**, студент 3 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;**Цыганков Павел Юрьевич**, аспирант факультета информационных технологий и управления, ведущий инженер международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий;**Меньшутина Наталья Васильевна**, д.т.н., профессор, руководитель международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий, профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов; Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Минусская пл., д. 9

В работе описывается влияние углеродных нанотрубок на электропроводящие свойства аэрогелей. Были получены аэрогели с внедрёнными углеродными нанотрубками, проведены аналитические исследования. Для описания изменения электропроводности использовалась классическая теория перколяции. На основе полученных значений удельной проводимости и концентрации углеродных нанотрубок был определен порог перколяции углеродных нанотрубок в аэрогелях.

Ключевые слова: аэрогель, углеродные нанотрубки, перколяция, электропроводность, критическая концентрация.

INVESTIGATION OF THE ELECTRIC CONDUCTIVITY PROPERTIES OF AEROGELS WITH INTEGRATED CARBON NANOTUBES

Kislinskaya A.Y., Bakova A.V., Tsygankov P.Y., Menshutina N.V.

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

The paper describes the effect of carbon nanotubes on the electrical properties of aerogels. Aerogels with embedded carbon nanotubes were obtained, and analytical studies were carried out. To describe the change in electrical conductivity, the classical theory of percolation was used. Based on the obtained values of the conductivity and concentrations of carbon nanotubes, the percolation threshold of carbon nanotubes in aerogels was determined.

Keywords: aerogel, carbon nanotubes, percolation, electrical conductivity, critical concentration.

Аэрогели – наноструктурированные материалы, которые являются объектом изучения химии, физики и материаловедения. Внутреннее строение данных материалов представляет собой сферические кластеры, но большую часть занимает множество пор, размеры которых всего 10-100 нм. Аэрогели обладают низкой плотностью, так как их пористость 95-99% от всего объема. Площадь внутренней поверхности аэрогелей около 1000 м²/г [1]. Аэрогели находят применение как тепло- и звукоизоляционные материалы, сорбенты, катализаторы и носители катализаторов, средства доставки лекарств. Аэрогели способны выступать в качестве сенсоров. При взаимодействии с газами или парами меняется их сопротивление.

Для придания электропроводящих свойств в материал могут быть добавлены углеродные нанотрубки (УНТ). В работе [2] рассматривается влияние УНТ на электропроводящие свойства. При увеличении концентрации от 0% до 8% поверхностное сопротивление материала уменьшилось с 10⁷ Ом/м² до 10³ Ом/м². При увеличении концентрации УНТ в нанокompозитах могут ухудшаться физико-механические свойства материала: ударная вязкость, отвечающая за надежность материала, прочность. Использование больших концентраций УНТ нецелесообразно [3].

Необходимо исследовать детальный механизм влияния концентрации УНТ на электропроводность материала. В результате распределения УНТ в матрице

материала, который не проводит электрический ток, образуется сеть нанотрубок. За счет данной сети вещество-диэлектрик приобретает нужные электропроводящие свойства. Увеличение объема УНТ приводит к значительному изменению проводимости композита при определенной концентрации. Такая концентрация называется порогом перколяции.

Перспективным является уменьшение значения порога перколяции. Для этого нужно оценить параметры, влияющие на снижение порога перколяции. Одним из них является аспектное соотношение – отношение длины нанотрубки к диаметру. Чем больше аспектное соотношение, тем меньше порог перколяции [4]. Исследования показали, что на величину порога перколяции оказывает влияние ультразвуковое диспергирование УНТ в матрице.

В работе [5] описывается проведенный опыт прессования нанокompозита с УНТ и влияние прессования на электропроводящие свойства. В ходе работы исследователи достигли заданного распределения УНТ в матрице наноматериала, уменьшая скорость прессования и увеличивая температуру. В результате получили нанокompозит-проводник при небольшом содержании УНТ. Таким образом, на порог перколяции влияет характер распределения УНТ в объеме нанокompозита. В работе [6] показано, что это распределение должно быть неравномерным. Порог перколяции будет уменьшаться, когда наполнитель образует проводящие пути внутри

матрицы. Условно полученный композит можно разделить на две части: проводящая сетка и непроводящая матрица.

Целью данной работы является получение аэрогелей с УНТ, обладающих электропроводящими свойствами при минимальной концентрации УНТ. Получив аэрогели с определенной концентрацией УНТ ϕ в виде цилиндрических монолитов, проведено измерение их массы и объема. На основе этих данных рассчитали усадку L , плотность ρ и пористость ϕ . Площадь удельной поверхности $S_{БЭТ}$ определена с помощью азотной порометрии. Все характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики аэрогеля с УНТ

ϕ , об. %	ϕ , %	ρ , г/см ³	$S_{БЭТ}$, м ² /г	L , %
0	95	0.092	720	8.8
0.08	94	0.113	700	8.1
0.77	94	0.107	705	6.9
3.88	95	0.095	643	2.2
7.85	95	0.095	456	1.4

По полученным результатам можно сделать выводы: плотность аэрогеля не изменяется при добавлении УНТ, величина усадки и площадь удельной поверхности уменьшаются с увеличением концентрации УНТ. Отметим, что уменьшение усадки по мере увеличения концентрации значительно.

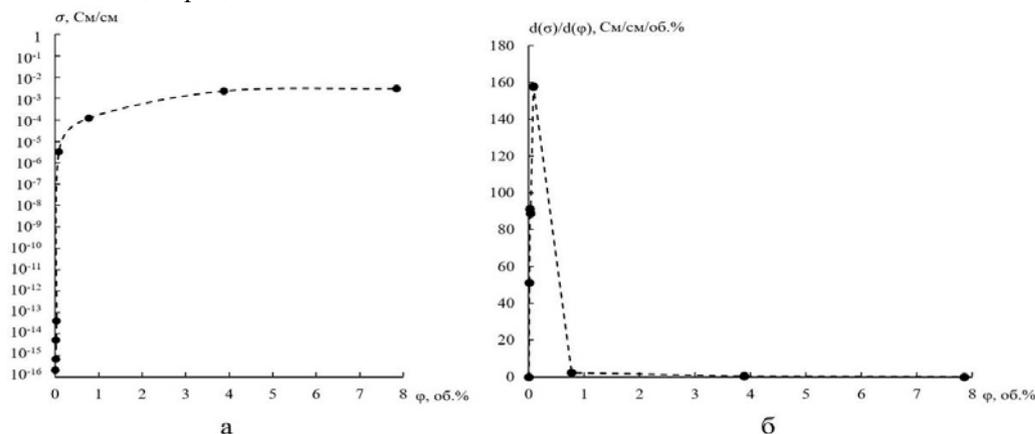


Рис. 1. Влияние концентрации нанотрубок на электропроводящие свойства аэрогеля: а – зависимость удельной электрической проводимости от концентрации нанотрубок, б – зависимость $d(\sigma)/d(\phi)$ от ϕ

Проделанный эксперимент и теоретический анализ подтвердили, что внедрение УНТ в матрицу аэрогеля придает данному материалу электропроводящие свойства. Проведённые аналитические исследования подтверждают, что разработанные методики получения аэрогелей с внедренными УНТ позволяют добиться заданных электропроводящих свойств при минимальных концентрациях УНТ.

Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Pierre A.C., Pigacci A. Materials and Processing: inorganic – silica based aerogels // Aerogels Handbook. New York: Springer, 2011. P. 21-39.
2. Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties / Spitalsky

Экспериментально определили электропроводность аэрогеля на основе УНТ с помощью прибора тераомметра, предназначенного для измерения больших сопротивлений. Резкое уменьшение сопротивления аэрогеля наблюдалось при концентрации 0.08 об.% УНТ. При измерении сопротивления аэрогеля с концентрацией УНТ более 3.88 об.% уменьшения сопротивления не происходило.

Далее был рассчитан порог перколяции. За основу взяли выражение зависимости удельной проводимости от концентрации наполнителя:

$$\sigma \sim (\phi - \phi_k)^t,$$

где ϕ – объемная доля наполнителя, об.%;

ϕ_k – критическая концентрация наполнителя (порог перколяции), об.%;

t – критический параметр перколяции;

σ – удельная проводимость, См/см.

Для нахождения порога перколяции был построен график зависимости $\sigma(\phi)$ (рис. 1,а). Данный график наглядно показывает характер изменения электропроводящих свойств в зависимости от концентрации УНТ в аэрогеле. Для нахождения критической концентрации была построена зависимость производной $d(\sigma)/d(\phi)$ от ϕ (рис. 1,б). Максимальное значение производной соответствует порогу перколяции (рис. 1,б). По данной зависимости $\phi_k = 0.08$ об. %.

Z. [et al.]. Progress in polymer science. 2010. V. 35, № 3. P. 357-401.

3. Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene / Meincke O. [et al.]. Polymer. 2004. V. 45, № 3. P. 739-748.

4. Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Полимерные нанокомпозиты, наполненные углеродными нанотрубками // Наноматериалы: свойства и перспективные приложения. М.: Научный мир, 2014. С. 265-299.

5. Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts / Pegel S. [et al.]. Polymer. 2008. V. 49, № 4. P. 974-984.

6. Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes / Li J. [et al.]. Advanced Functional Materials. 2007. V. 17, № 16. P. 3207-3215.

УДК 004.942

Макарова И.С., Цой Е.С., Белоус Д.Д., Гордиенко М.Г.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ CO₂ КРЕМНИЙ-РЕЗОРЦИНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ АЭРОГЕЛЯМИ

Макарова Ирина Сергеевна, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: makkar1805@gmail.com;

Цой Екатерина Сергеевна, студент 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;

Белоус Дмитрий Давидович, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;

Гордиенко Мария Геннадьевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов; Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В работе были экспериментально получены кинетические кривые процесса адсорбции CO₂ кремний-резорцинол-формальдегидными аэрогелями. Проведено математическое моделирование кинетики с помощью моделей псевдо-первого, псевдо-второго и дробного порядков и выявлено, что с помощью модели дробного порядка можно наиболее точно описать данный процесс.

Ключевые слова: кремний-резорцинол-формальдегидные аэрогели, сорбция диоксида углерода, моделирование кинетики сорбции.

STUDY OF KINETICS OF CO₂ ADSORPTION FROM SILICA-FORMALDEHYDE-RESORCINOL AEROGELS

Makarova I.S., Tsoy E.S., Belous D.D., Gordienko M.G.

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

The kinetic curves of the CO₂ adsorption process by silicon-resorcinol-formaldehyde aerogels were experimentally obtained. Mathematical modeling of kinetics has been carried out by using models of pseudo-first, pseudo-second and fractional orders, and it has been revealed that fractional model describe this process most accurately.

Keywords: silica-formaldehyde-resorcinol aerogels, CO₂ sorption capacity, mathematical modeling of sorption kinetics.

Введение

Увеличение концентрации CO₂ в атмосфере связано со сжиганием ископаемых энергоносителей, таких как каменный уголь, нефть, природный газ или горючий сланец. Его концентрация в настоящее время увеличилась до 410,23 ppm и растёт с каждым годом, что может привести к таким проблемам как изменение климата, закисление океана, засуха. Поэтому следует уменьшить антропогенные источники CO₂ за счёт применения сорбентов [1,2]. Несмотря на то, что уже существует множество материалов для очистки отработанных газов от диоксида углерода [3,4], все еще требуется разработка высокоёмких и регенерируемых сорбентов. В качестве такого материала можно предложить кремний-резорцинол-формальдегидные аэрогели, обладающие высокой площадью удельной поверхности, способностью к регенерации и высокой сорбционной ёмкостью.

В данной работе были экспериментально получены кривые кинетики адсорбции диоксида углерода кремний-резорцинол-формальдегидными аэрогелями, проведено моделирование кинетики процесса адсорбции с помощью моделей псевдо-первого, псевдо-второго и дробного порядков и выявлена модель, обладающая наибольшей точностью.

Материалы и методы

В работе в качестве источников кремния использовались тетраэтоксисилан (ТЭОС) и

аминоэтиламинопропилтриметоксисилан (АЭАПТМС). Органическая составляющая включала резорцинол-формальдегидные цепочки. При получении гелей реагенты резорцин, формальдегид, ТЭОС, АЭАПТМС были взяты в молярных соотношениях 1:2.8:2:0.3. В качестве растворителя использовался ацетон, молярное отношение которого к резорцину изменялось следующим образом: образец S1 – 1:11; образец S2 – 1:14 и образец S3 – 1:19. Методика получения образцов аэрогеля представлена в работе [5].

Получение экспериментальных кривых кинетики процесса адсорбции CO₂ кремний-резорцинол-формальдегидными аэрогелями осуществлялось с помощью динамической установки для определения равновесной сорбционной ёмкости по CO₂, собранной в Международном учебно-научном центре трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Для проведения измерений образец помещается в U-образную кварцевую трубку, через которую из баллона при давлении 0,7 атм поступает смесь газов, содержащая 90% N₂ и 10% CO₂. Расход газа контролируется с помощью ротаметра. Содержание диоксида углерода на входе в трубку и на выходе из неё контролируется с помощью газоанализатора ПКУ-4/2-С. Для нагревания системы трубка помещается в термостат. Для контроля температуры в трубке размещён термометр сопротивления.

Кинетические кривые, приведённые на рисунке 1, были получены при проведении адсорбции смеси газов образцами кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей (S1-S3) при трёх различных температурах: 30°C, 50°C и 70°C.

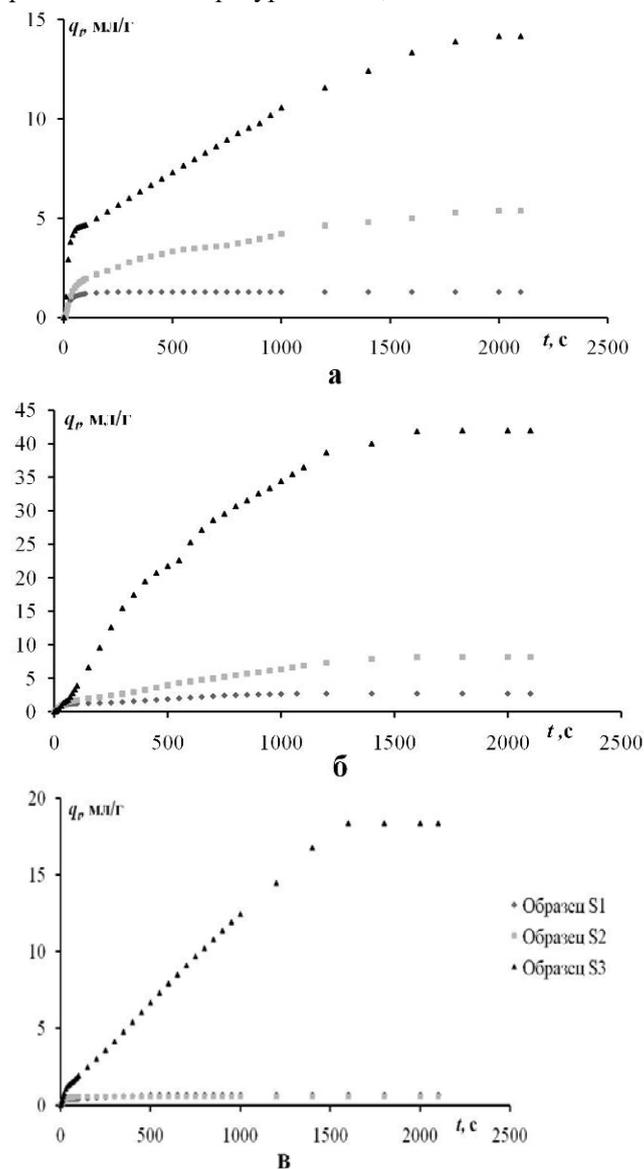


Рис. 1. Кинетика процесса адсорбции CO₂ кремний-резорцинол-формальдегидными аэрогелями при температурах 30°C (а), 50°C (б) и 70°C (в)

Математическое моделирование кинетики процесса адсорбции

Моделирование кинетики адсорбции проводилось с помощью трёх кинетических моделей, в которых заложена динамика процесса [6].

1. Модель псевдо-первого порядка (Lagergren, 1898):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}), \quad (1)$$

где q_e , q_t – количество адсорбированного вещества на единицу массы адсорбента в состоянии равновесия и в момент времени t , см³/г; k_1 – константа скорости псевдо-первого порядка, мин⁻¹.

2. Модель псевдо-второго порядка (Chiouand and Li, 2002):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}, \quad (2)$$

где k_2 – константа скорости псевдо-второго порядка, г/(см³·мин).

3. Модель дробного порядка (Shen, 2010):

$$q_t = q_e - \frac{1}{\left[\left((n-1)k_n/m \right) t^m + \left(1/q_e^{n-1} \right) \right]^{1/(n-1)}}, \quad (3)$$

где k_n – константа скорости дробного порядка, см³⁽¹⁻ⁿ⁾·гⁿ⁻¹/мин;

n , m – константы модели.

Моделирование проводилось в расчётном модуле EXCEL. Точность моделирования определялась с помощью квадратичного критерия рассогласования R^2 и величины ошибки, выраженной в процентах.

Результаты и обсуждения

В результате моделирования были получены графики, приведённые на рисунке 2. В таблице 1 приведены подобранные коэффициенты моделей, квадратичный критерий рассогласования для каждой модели и процент ошибки моделирования.

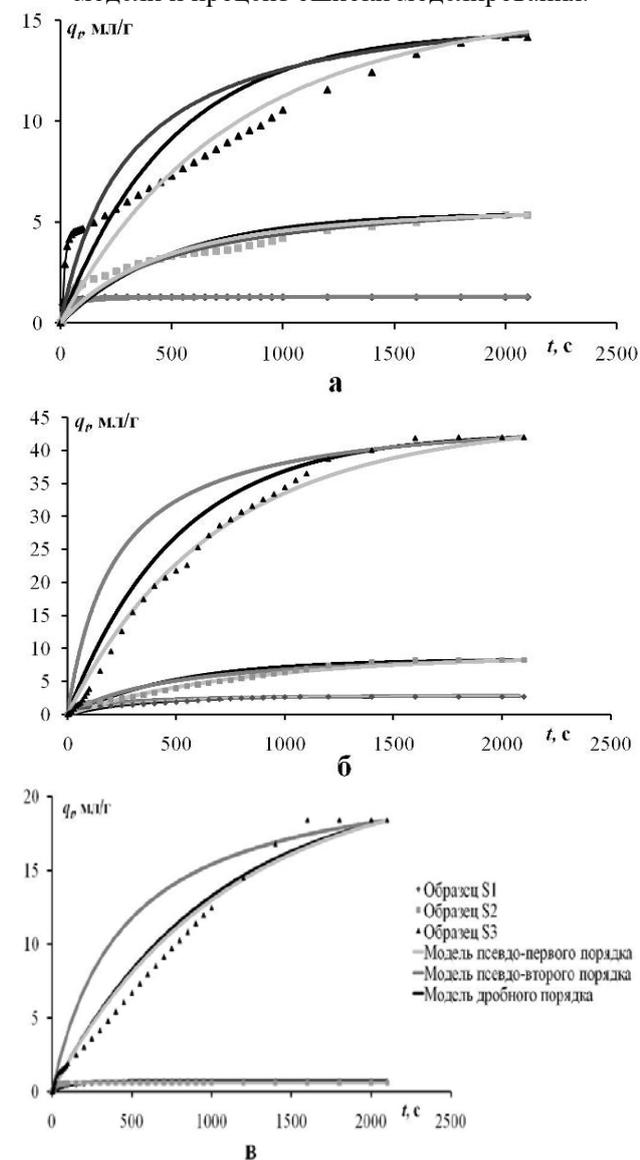


Рис. 2. Результаты моделирования кинетики процесса адсорбции CO₂ при температурах 30°C (а), 50°C (б) и 70°C (в)

Таблица 1. Коэффициенты моделей и характеристика результатов моделирования

Модели	Коэффициенты	Температура, °С								
		S1			S2			S3		
		30	50	70	30	50	70	30	50	70
Модель псевдо-первого порядка	k_1	0.030	0.003	0.015	0.002	0.002	0.050	0.002	0.002	0.001
	q_e	1.294	2.775	0.688	5.450	8.319	0.574	14.475	42.606	20.95
	R^2	0.000	0.012	0.013	0.009	0.014	0.000	0.0120	0.007	0.007
	Ошибка	1.26	20.20	15.92	17.31	20.17	6.65	6.91	21.55	25.17
Модель псевдо-второго порядка	k_2	0.030	0.002	0.030	0.001	0.0002	0.100	0.0002	0.0001	0.0001
	q_e	1.321	3.066	0.715	6.650	10.122	0.580	16.410	46.285	22.310
	R^2	0.003	0.020	0.005	0.004	0.010	0.002	0.027	0.037	0.050
	Ошибка	5.54	22.58	10.07	14.24	18.44	8.82	7.60	57.96	76.45
Модель дробного порядка	k_n	0.030	0.003	0.010	0.001	0.001	0.060	0.001	0.001	0.001
	q_e	1.294	2.797	0.689	5.840	9.082	0.574	15.822	45.056	21.700
	n	1.10	1.10	1.10	1.44	1.10	1.12	1.10	1.10	1.01
	m	1.02	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.98
	R^2	0.000	0.013	0.007	0.006	0.004	0.000	0.008	0.002	0.006
	Ошибка	1.01	19.81	13.50	14.99	13.66	7.94	6.44	10.07	26.01

Из представленных в таблице 1 данных видно, что наиболее точно кинетику процесса адсорбции описывает модель дробного порядка, так как она имеет наименьшие критерий рассогласования модели с экспериментом и процент ошибки. Таким образом, в дальнейшем для описания кинетики можно использовать именно эту модель.

Работа выполнена при финансовом содействии Министерства образования и науки Российской Федерации (грант ID RFMEFI58316X0014).

Список литературы

1. Investigation of silica-carbon composites produced from silica-formaldehyde-resorcinol aerogels / Gordienko M.G. [et al.]. 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference – SGEM, Bulgaria. 2017. V. 17, № 61. P. 187-194.

2. Поглощение CO₂: традиционные подходы и современные методы, основанные на использовании

ионных жидкостей / Привалова Е.И. [и др.]. Успехи в химии. 2012. Т. 81, № 5. С. 435-457.

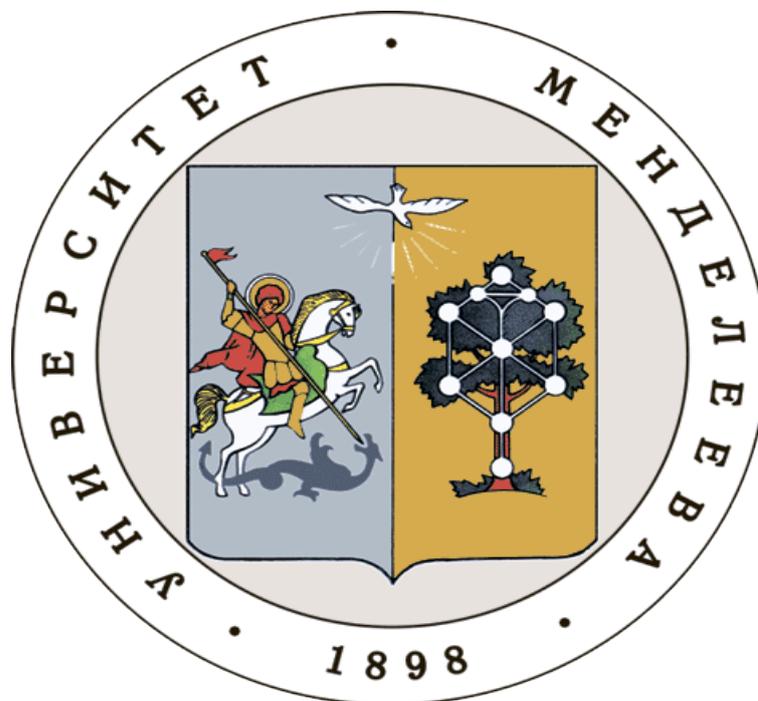
3. Goela C., Bhunia H.K.H., Bajraia P.K. Carbon dioxide adsorption on nitrogen enriched carbon adsorbents: Experimental, kinetics, isothermal and thermodynamic studies // Journal of CO₂ Utilization. 2016. V. 16. P. 50-63.

4. Selective CO₂ Adsorption in a Supramolecular Organic Framework / Patil R.S. [et al.]. Angewandte Chemie. 2016. № 128. P. 4599-4602.

5. Исследование влияния степени разбавления золя на текстурные характеристики получаемых кремний-органических и кремний-углеродных композитов / Белоус Д.Д. [и др.]. Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, № 6 (187). С. 125-127.

6. Melamine-formaldehyde derived porous carbons for adsorption of CO₂ capture / Tiwari D. [et al.]. Journal of Environmental Management. 2017. № 197. P. 415-427.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXII

№ 11 (207)

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