

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIX

№ 9

Москва
2025

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

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

У78 **Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXIX,
№ 9 (292). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2025. – 156 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XXI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «UCChT-2025», XXXIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2025», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

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

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

М.В. Матвеева, В.М. Сандалов, В.П. Дорофеева Изучение теплофизических свойств, влияющих на пожароопасность новых композиционных материалов на основе целлюлозы	7
Николаева А.В., Васин А.Я., Миловидов П.Д. Пожаровзрывоопасность полупродукта синтеза афобазола	11
Власкин И.А., Савлов Н.А., Мельников Н.О., Шалабин М.В. Оценка долговечности конструктивных и тонкослойных огнезащитных покрытий при ускоренном климатическом старении	14
Игамбердиев Т.Б., Чаплыгин А.Е., Гаджиев Г.Г. Оценка пожаровзрывоопасных характеристик метронидазола с использованием различных расчетных методов.....	17
Колесова В.Ю., Мельников Н.О., Монахов А.А. Термический анализ древесины, пропитанной хлористым аммонием	21
Гуреева В.Г., Султанов Е.В., Михеев Д.И. Исследование поглощения диоксида азота парами воды в атмосферных условиях.....	24
Солодухин Е.С., Шушпанов А.Н., Франтов А.Е. Испытание на детонацию модельной системы аммиачная селитра/биодизель.....	27
Сорокин И.О., Бредихина К.А., Райкова В.М., Шушпанов А.Н. Исследование влияния состава смеси на температуру вспышки неидеальных растворов	29
Терентьева А.А., Сергунова А.Э., Панфилов С.Ю., Мельников Н.О., Михеев Д.И. Свойства промышленных эмульсионных взрывчатых веществ, полученных на основе регенерированных исходных компонентов	33
Хайретдинов С.Р., Гаджиев Г.Г. Влияние величины скорости воздушного потока на нормы хранения горючих жидких смесей в помещениях пожароопасной категории	36
Заборский С.А., Михалёв Д.Б., Готфрид С.Д. Влияние конструктивных особенностей и технологических параметров сборки на надежность воспламенения замедлительного узла средств инициирования	39
Степанов Я.В., Тихонова Д.А., Ильичева Н.Н., Кондакова Н.Н. Исследование реологических свойств композиций на основе разных марок бутадиен-нитрильного каучука	43
Жуков М.Ю., Раков А.В. Модификация пороховых зарядов для стрелкового оружия	47

Терентьева Л.В., Куштаев А.А., Юдин Н.В.

Исходные данные для разработки процесса рекуперации отработанной кислоты производства 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена49

Скаматина Н.Е., Власюк Д.А., Голубев А.А., Куштаев А.А., Юдин Н.В.

Изучение возможности модификации динитрометиленовой группы в ряду азолов до фтординитрометильной52

Зырянова Е.Д., Челноков В.В., Бессарабов А.М.

Системные исследования ассортимента ресурсосберегающих материалов дорожной химии55

Стародубцева Н.Ю., Аверина Ю.М., Бессарабов А.М.

Экспресс-методы аналитического контроля энергоресурсосберегающих процессов водоподготовки.....58

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

CALS-система компьютерного менеджмента качества материалов реактивной квалификации и особой чистоты для фармацевтики61

Криворотова С.А., Аверина Ю.М., Бессарабов А.М.

Ресурсосберегающий контроль водоподготовки на промышленных объектах с помощью стационарного аналитического оборудования.....64

Горбунова М.В., Васецкий А.М.

Реализация игры «Лаборатория» на платформе Unity67

Золина П.В., Скичко Е.А., Филиппова Е.Б.

Компьютерное моделирование производства аммиака71

Кривошеин М.Е., Лебедев И.В.

Использование Самоорганизующихся карт Кохонена для кластеризации и прогнозирования свойств пористых материалов74

Сударев А.В., Ковшов Е.Е.

Математическое моделирование и алгоритмизация для оценки качества радиографических изображений сварных соединений технологического оборудования химического производства78

Горшенин М.А., Меньшутина Н.В.

Влияние терморасширенного графита на теплопроводность в полимерных композиционных материалах на основе графитопластов81

Беляев Ю.И., Саксонов М.И.

Обнаружение веществ с использованием цветовой идентификации состава воздуха.....84

Никитин Е.В., Индейкина В.А., Шишканова К.И., Гайдамовичюте В.В., Василенко В.А., Филиппова Е.Б.

Компьютерное моделирование технологических линий обезвреживания промышленных отходов I-II классов опасности88

Акчурина И.И., Скичко Е.А.

Определение состава выходящих продуктовых потоков процесса дезтанизации с использованием статистического моделирования92

Мишачев А.Ю., Лебедев И.В.

Виртуальный тренажер распылительной установки Büchi Mini-Spray Dryer B-29095

Иванов А.А., Васецкий А.М.

Сравнительный анализ уравнений состояния при расчёте плотностей углекислого газа97

Глебов М.Б., Ильина С.И., Касаткин А.М.

Унифицированная модель адсорбции лития и связанные с ней проблемы99

Купцова А.С., Михайлова П.Г.

Разработка учебно-методических материалов по использованию методов искусственного интеллекта языка программирования R для решения задач химии и химической технологии103

Лебедев И.Д., Василенко В.А., Кольцова Э.М.

Моделирование тепловых явлений в твердооксидном топливном элементе107

Гавриленко А.И., Глухов Д.К., Предместьин В.Р.

Применение метода оперативного контроля распределения температуры в каталитическом аппарате с неподвижным каталитическим слоем110

Прописнова А.В., Михайлова П.Г.

Разработка программно-алгоритмического обеспечения для информационной поддержки процессов безопасного обращения и транспортировки грузов с опасными химическими веществами114

Карцева В.И., Лобанов А.В.

Разработка программного модуля для оценки магниточувствительности человека при медицинских исследованиях119

Рылькова А.Ю., Гусева Е.В.

Исследование и моделирование процесса получения PDLG-наночастиц на микрофлюидной установке122

Рачкова М.Ю., Сорокин С.В., Гусева Е.В.

Исследование процесса микрофлюидной инкапсуляции экстракта мятного масла в двойном Х-чипе125

Цензура Е.В., Сорокин С.В., Гусева Е.В.

Получение микрочастиц сополимера молочной и гликолевой кислот в микрофлюидной системе х-типа в качестве матрицы-носителя128

Лавданский А.М., Аверина Ю.М., Юркин М.Е.

Управление организационной системой через социо-психологический фактор эффективности команд131

Верхососова А.И., Вольных М.Н., Нафикова Д.Р., Аверина Ю.М., Бессарабов А.М. Аналитический мониторинг процессов водоподготовки в водном хозяйстве промышленных предприятий	135
Лавриненко А.А., Кузнецова И.Н., Лусинян О.Г., Гольберг Г.Ю., Корзинова А.С. Флотация образцов медно-никелевой руды с применением полианионной целлюлозы	139
Семенова В.Е., Мохова Е.К. Исследование влияния концентрации полиакрилонитрила на свойства нановолокна, полученного методом электроспиннинга	142
Белоусова Д.И., Голубев Э.В., Сулханов Я.Д., Абрамов А.А. Формирование иерархической пористой структуры изделий сложной геометрии в среде диоксида углерода	146
Епишкина К.Е., Жарликова В.П., Абрамов А.А. Разработка цифровой модели верхних дыхательных путей для in silico моделирования аэродинамики потока воздуха в носовой полости	150

УДК 62-96

М.В. Матвеева, В.М. Сандалов, В.П. Дорофеева

Изучение теплофизических свойств, влияющих на пожароопасность новых композиционных материалов на основе целлюлозы

Матвеева Мария Валерьевна – студентка группы МИ-22; 191200@muctr.ru;

Сандалов Виталий Максимович – аспирант кафедры техносферной безопасности;

Дорофеева Варвара Павловна – студентка группы И-44.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены основные теплофизические свойства композиционных материалов на основе целлюлозы, такие как теплопроводность, температуры воспламенения и тления, теплота сгорания, которые определяют их пожароопасность. Проведен анализ методов расчёта теплоты сгорания на основе элементного состава, включая использования эмпирических уравнений и бомбовой калориметрии. Особое внимание уделено влиянию химического состава и структурных особенностей материалов на их поведение при высоких температурах. Результаты исследования могут быть использованы для оценки пожарной опасности рассмотренных материалов.

Ключевые слова: композиционные материалы, целлюлоза, теплота сгорания, теплопроводность, элементный анализ, пожарная опасность.

Study of thermophysical properties affecting the fire hazard of new cellulose-based composite materials

M.V. Matveeva, P.P. Sandalov, V.P. Dorofeeva

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

The article discusses the main thermophysical properties of cellulose-based composite materials, such as thermal conductivity, ignition and smoldering temperatures, and heat of combustion, which determine their fire hazard. The analysis of methods for calculating the heat of combustion based on elemental composition, including the use of empirical equations and bomb calorimetry, is carried out. Special attention is paid to the influence of the chemical composition and structural features of materials on their behavior at high temperatures. The results of the study can be used to assess the fire hazard of the materials considered.

Keywords: composite materials, cellulose, heat of combustion, thermal conductivity, elemental analysis, fire hazard.

Современные композиционные материалы на основе целлюлозы представляют значительный интерес благодаря их экологичности и потенциалу в создании огнестойких конструкций. Однако их широкое применение требует детального изучения теплофизических свойств, определяющих пожароопасность. В данной статье рассматриваются методы оценки этих свойств и их влияние на поведение материалов при высоких температурах [1]. Теплота сгорания является ключевым параметром для оценки пожарной опасности материалов. Для ее нахождения применяются как экспериментальные, так и расчетные методы. Наиболее точным методом определения теплоты сгорания является бомбовая калориметрия [2]. В ходе эксперимента образец сжигается в герметичной камере, заполненной кислородом, а выделившееся тепло измеряется по нагреву воды. Погрешность метода не превышает 1,5%, что делает его эталонным для калибровки расчётных моделей.

Для случаев, когда прямое измерение невозможно, применяются эмпирические уравнения, связывающие теплоту сгорания с содержанием углерода (С), водорода (Н), азота (N) и других элементов. На основании изученных работ [3-4] представлены расчеты теплоты сгорания на основе элементного состава с использованием трех уравнений (1-3):

$$Q=0,4373 \cdot C-1,6701 \quad (1)$$

$$Q=0,00355 \cdot C^2-0,232 \cdot C-2,230 \cdot H+0,0512 \cdot C \cdot H+0,131 \cdot N+20,600 \quad (2)$$

$$Q=0,328 \cdot C+1,4306 \cdot H-0,0237 \cdot N+0,0929 \cdot S-(1-Ash/100 \cdot (40,11 \cdot H)/C) \quad (3)$$

Уравнение (1) – линейная модель, подходит для материалов с преобладанием углерода (погрешность ~2%). Уравнение (2) – квадратичная модель, которая учитывает взаимодействие элементов, что повышает точность для сложных композитов. Уравнение (3) – модель с поправкой на несгораемый остаток, подходит для материалов с высокой зольностью (например, отходов сельского хозяйства) [5].

Результаты анализа целлюлозосодержащего композиционного материала методом CHNS, полученные в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева, приведены в табл.1-3. Образец № 1 – композиционный материал на основе фенолформальдегидной смолы низкой плотности (ФФС низкой плотности), образец № 2 – композиционный материал на основе фенолформальдегидной смолы высокой плотности (ФФС высокой плотности), образец № 3 – композиционный материал на основе карбамидформальдегидной смолы средней плотности (КФС средней плотности).

Таблица 1. Данные анализа CHNS образца №1

Образец №1	№ анализа	Содержание элементов, масс.%			
		N	C	H	S
Композиционный материал на основе фенолформальдегидной смолы низкой плотности	1	0,72	45,97	7,69	-
	2	1,65	48,63	7,52	-
	3	1,24	47,55	7,59	-
	среднее	1,07	47,36	7,60	-
	СКО	0,47	1,34	0,09	-

$$Q=0,4373 \cdot 47,36 - 1,6701 = 19,04 \text{ МДж/кг} = 19040 \text{ кДж/кг} \quad (4)$$

$$Q=0,00355 \cdot (47,36)^2 - 0,232 \cdot 47,36 - 2,230 \cdot 7,60 + 0,0512 \cdot 47,36 \cdot 7,60 + 0,131 \cdot 1,07 + 20,600 = 19,196 \text{ МДж/кг} = 19196 \text{ кДж/кг} \quad (5)$$

$$Q=0,328 \cdot 47,36 + 1,4306 \cdot 7,60 - 0,0237 \cdot 1,07 + 0,0929 \cdot 0 - (1 - 0,6/100 \cdot (40,11 \cdot 7,60)/47,36) = 25,42 \text{ МДж/кг} = 25420 \text{ кДж/кг} \quad (6)$$

Таким образом, по результатам анализа можно сделать следующие выводы: уравнение (6) показывает нам полный учет всех параметров, а именно учет зольности; вклады углерода и водорода (основных горючих компонентов); поправку на азот, который способен снижать теплоту сгорания и влияние серы. Использовать уравнение (6) особенно важно для точной оценки поведения композиционных материалов при пожаре.

Также для сложных органических соединений, включая композиционные материалы, рекомендуется использовать формулу Коновалова – Хандрика (4), которая учитывает структурные особенности молекул и позволяет вычислить величину теплоты сгорания. Среднее отклонение от экспериментальных данных по формуле (7) составляет ~2% [6].

$$-\Delta H_{\text{сг}}^0 = \sum a + 2\beta \sum b \quad (7)$$

где, а и b – константы для структурных фрагментов молекулы;

β – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции горения вычисляется по формуле (8):

$$\beta = n_{\text{C}} + (n_{\text{H}} - n_{\text{X}})/4 - n_{\text{O}}/2 \quad (8)$$

где, n_{C} ; n_{H} ; n_{O} ; n_{X} – число атомов С, Н, О и галоидов в молекуле горючего.

По данным табл. 1 представлен состав смеси по процентным содержаниям каждого элемента органического соединения. В молекуле данного соединения С:Н:О находятся в соотношении масс. 48,10:6,61:3,03. Находим, что на 1 атом N в молекуле приходится 30 атомов Н и 19 атомов С, получаем брутто-формулу $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}$; молярная масса $M(\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}) = 272 \text{ г/моль}$.

$$\beta = n_{\text{C}} + (n_{\text{H}} - n_{\text{X}})/4 - n_{\text{O}}/2 = 19 + (30 - 0)/4 = 26,5 \quad (9)$$

$$-\Delta H_{\text{сг}}^0 = \sum a + 2\beta \sum b = -(5,7 + 2 \cdot 26,5 \cdot 52,08) = -2765,94 \text{ ккал/моль} \quad (10)$$

$$\Delta H_{\text{сг}}^0 = -2765,94 \cdot 4,1868 = -11580,44 \text{ кДж/моль} \cdot 1000/272 = -42575,15 \text{ кДж/кг} \quad (11)$$

Таблица 2. Данные анализа CHNS образца №2

Образец №2	№ анализа	Содержание элементов, масс.%			
		N	C	H	S
Композиционный материал на основе фенолформальдегидной смолы высокой плотности	1	3,83	40,43	6,04	-
	2	3,83	39,84	5,45	-
	среднее	3,83	40,14	5,75	-

$$Q=0,4373 \cdot 40,14 - 1,6701 = 15,88 \text{ МДж/кг} = 15880 \text{ кДж/кг} \quad (12)$$

$$Q=0,00355 \cdot (40,14)^2 - 0,232 \cdot 40,14 - 2,230 \cdot 5,75 + 0,0512 \cdot 40,14 \cdot 5,75 + 0,131 \cdot 3,83 + 20,600 = 16,5038 \text{ МДж/кг} = 16504 \text{ кДж/кг} \quad (13)$$

$$Q=0,328 \cdot 40,14 + 1,4306 \cdot 5,75 - 0,0237 \cdot 3,83 + 0,0929 \cdot 0 - (1 - 0,6/100 \cdot (40,11 \cdot 5,75)/40,14) = 20,34 \text{ МДж/кг} = 20340 \text{ кДж/кг} \quad (14)$$

$$\Delta H_{\text{сг}}^0 = 1802,46 \cdot 4,1868 = 7546,54 \text{ кДж/моль} \cdot 1000/1 = 42159,44 \text{ кДж/кг} \quad (15)$$

Таблица 3. Данные анализа CHNS образца №3

Образец №3	№ анализа	Содержание элементов, масс.%			
		N	C	H	S
Композиционный материал на основе карбамидформальдегидной смолы средней плотности	1	2,81	47,08	6,70	-
	2	3,24	49,12	6,52	-
	среднее	3,03	48,10	6,61	-

$$Q=0,4373 \cdot 48,10 - 1,6701 = 19,36 \text{ МДж/кг} = 19360 \text{ кДж/кг} \quad (16)$$

$$Q=0,00355 \cdot (48,10)^2 - 0,232 \cdot 48,10 - 2,230 \cdot 6,61 + 0,0512 \cdot 48,10 \cdot 6,61 + 0,131 \cdot 3,03 + 20,600 = 19,59 \text{ МДж/кг} = 19590 \text{ кДж/кг} \quad (17)$$

$$Q=0,328 \cdot 48,10 + 1,4306 \cdot 6,61 - 0,0237 \cdot 3,03 + 0,0929 \cdot 0 - (1 - 0,6/100 \cdot (40,11 \cdot 6,61)/40,14) = 24,20 \text{ МДж/кг} = 24200 \text{ кДж/кг} \quad (18)$$

$$\Delta H_{\text{сг}}^0 = -2765,94 \cdot 4,1868 = 11580,44 \text{ кДж/моль} \cdot 1000/272 = 42575,15 \text{ кДж/кг} \quad (19)$$

Завышенное значение теплоты сгорания, полученное в результате вычисления по методу Коновалова-Хандрика может объясняться особенностями композиционных материалов: формула (7) не учитывает взаимодействие между компонентами, из-за наличия добавок (связующее, наполнители, антипирены) и расчеты становятся неточными. Таким образом, предпочтительно использовать уравнения (1-3) на основе элементного анализа.

Теплопроводность также играет важную роль в пожарной опасности композиционных материалов. Способность материала эффективно передавать тепло может повлиять на скорость распространения огня и его интенсивность [7]. Теплопроводность композиционных материалов определяется

несколькими методами, которые можно разделить на стационарные (измерение в установившемся тепловом режиме) и нестационарные (измерение в динамическом режиме). Измерение

теплопроводности было проведено методом горячего провода на анализаторе теплопроводности Linseis THB 100 (Зельб, Германия) с использованием QSS-датчика с пластиночными образцами 70*30*5 мм. Метод горячего провода заключается в измерении теплопроводности материала с помощью нагревательного провода, встроенного в образец. Температурный отклик фиксируется датчиками, что позволяет рассчитать теплопроводность по скорости распространения тепла [8]. Результаты испытания приведены в табл. 4.

Таблица 4. Значения теплопроводности

ФФС высокой плотности		ФФС низкой плотности		КФС средней плотности	
T, °C	λ , W/(m·K)	T, °C	λ , W/(m·K)	T, °C	λ , W/(m·K)
23,56	0,147295	26,98	0,116099	24,49	0,131913
24,19	0,150689	26,62	0,118541	25,07	0,146996
24,57	0,150788	26,36	0,108880	25,26	0,144644
24,82	0,149743	26,07	0,121510	25,33	0,143002
25,07	0,149639	26,00	0,117244	25,42	0,136177
25,21	0,150097	25,96	0,115429	25,57	0,138641
25,33	0,149717	25,93	0,116591	25,66	0,140153
25,45	0,149179	25,92	0,114602	25,78	0,141907
25,55	0,150635	25,91	0,115135	25,86	0,142396
Сред	0,149754	Сред	0,116004	Сред	0,140648
Ст. откл.	0,001073	Ст. откл.	0,00339925	Ст. откл.	0,00456909

Значения температур воспламенения ($t_{\text{в}}$) и тления ($t_{\text{мл}}$), полученные в лаборатории РХТУ им. Д. И. Менделеева следующие: ФФС низкой плотности ($t_{\text{в}}=252^\circ\text{C}$; $t_{\text{мл}}=264^\circ\text{C}$), ФФС высокой плотности ($t_{\text{в}}=283^\circ\text{C}$; $t_{\text{мл}}=277^\circ\text{C}$), КФС средней плотности

($t_{\text{в}}=286^\circ\text{C}$; $t_{\text{мл}}=280^\circ\text{C}$). Сопоставив значения теплоты сгорания, теплопроводности, температур воспламенения и тления можно выявить зависимости между этими показателями.

Таблица 5. Значения параметров

Параметры	Образец №1 (ФФС низкой плотности)	Образец №2 (ФФС высокой плотности)	Образец №3 (КФС средней плотности)
Теплота сгорания (кДж/кг)	25 420	20 340	24 200
Теплопроводность (Вт/м·К)	0,116	0,150	0,141
Температура воспламенения (°C)	252	283	286
Температура тления (°C)	264	277	280

Теплота сгорания и температуры воспламенения и тления:

- Образец 1 имеет наибольшую теплоту сгорания и наименьшие температуры воспламенения и тления.

- Образец 2 имеет наименьшую теплоту сгорания, но высокие температуры воспламенения и тления.

- Образец 3 занимает среднее положение по теплоте сгорания, но имеет самые высокие температуры воспламенения и тления.

Наблюдается обратная зависимость между теплотой сгорания и температурами воспламенения и тления: чем выше теплота сгорания, тем ниже температуры воспламенения и тления.

Теплопроводность и температурные характеристики также взаимосвязаны:

- с увеличением теплопроводности (от 0,116 до 0,150 Вт/м·К) растут температуры воспламенения и тления.

- у образца 1 (наименьшая теплопроводность) – самые низкие температуры воспламенения и тления.

- у образца 2 и 3 (высокая теплопроводность) – более высокие температуры воспламенения и тления.

Это связано с тем, что чем выше теплопроводность, тем выше температурная устойчивость материала (сложнее достичь критической температуры воспламенения и тления).

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. У исследованных образцов существует обратная зависимость между теплотой сгорания и температурой воспламенения и тления:

чем больше теплота сгорания, тем легче материал воспламеняется.

2. Прямая зависимость между теплопроводностью и температурной устойчивостью: материалы с большей теплопроводностью труднее довести до воспламенения и тления.

3. Вид связующего может оказывать влияние на температурные характеристики: например,

карбамидформальдегидная смола, несмотря на высокую теплоту сгорания и теплопроводность, имеет наибольшую температуру тления и воспламенения. Вероятно, это связано с тем, что карбамид в её составе выполняет функцию антипирена.

Список литературы

1. Омаров, Ж. М. Использование композитных материалов в строительной отрасли / Ж. М. Омаров //

Наука и техника Казахстана. – 2019. – № 4. – С. 7-16. – ISSN 1680 – 9165.

2. Котельные установки и парогенераторы (лабораторный практикум): Учебное пособие / Е.А. Бойко, Т.И. Охорзина, П.В. Шишмарев. Красноярск: СФУ, 2008.

3. Максимук Ю.В., Крук В.С., Антонова З.А., Пономарев Д.А., Сушкова А.В. Расчет теплоты сгорания древесного топлива по элементному составу / Лесн. журн. 2016. № 6. С. 110–121. – ISSN 0536 – 1036.

4. Бычков А. Л., Денькин А. И., Тихова В. Д., Ломовский О. И. Расчет теплоты сгорания лигноцеллюлозы на основании данных элементного анализа / Химия растительного сырья. – 2014. – № 3. – С. 99 –104.

5. Channiwala S.A., Parikh P.P. A Unified Correlation for Estimating HHV of Solid, Liquid and Gaseous Fuels. Fuel, 2002, vol. 81, no. 8, pp. 1051–1063.

6. Корольченко А.Я., Корольченко Д.А./ Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. Часть I и II. / – М.: Асс. “Пожнаука”, 2004. Вып. 2-е изд., – 713 с.

7. Максимук Ю.В., Крук В.С., Антонова З.А., Пономарев Д.А., Сушкова А.В. Расчет теплоты сгорания древесного топлива по элементному составу / Лесн. журн. 2016. № 6. С. 110–121. – ISSN 0536 – 1036.

8. Parker W. J., Jenkins R. J., Butler C. P., Abbott G. L. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity // Journal of Applied Physics. 1961. Vol. 32, № 9. P. 1679–1684. DOI: 10.1063/1.1728417.

УДК 615.011

Николаева А.В., Васин А.Я., Миловидов П.Д.

Пожаровзрывоопасность полупродукта синтеза афобазола

Николаева Александра Викторовна – студент группы И-44; 204155@muctr.ru .

Васин Алексей Яковлевич – д.т.н, профессор кафедры Техносферная безопасность;

Миловидов Павел Дмитриевич – аспирант кафедры Техносферная безопасность;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

Расчетными и экспериментальными методами определены основные показатели пожаровзрывоопасности полупродукта синтеза фаботомитизола дигидрохлорида. С помощью программного комплекса CSChemBioUltra 14 рассчитано значение энтальпии образования в газообразной фазе. Учитывая энтальпии фазовых переходов, была определена теплота сгорания фаботомитизола.

Ключевые слова: фаботомитизол, энтальпия образования, теплота сгорания, температура плавления, температура самовоспламенения, НКПР.

Fire and explosion hazard of the intermediate product of fabomotizole dihydrochloride synthesis.

Nikolaeva A.V., Vasin A.Ya., Milovidov P.D.

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

The main fire and explosion hazard indicators of the intermediate product of fabomotizole dihydrochloride synthesis were determined using both computational and experimental methods. The enthalpy of formation in the gas phase was calculated using the CSChemBioUltra 14 software package. Taking into account the enthalpies of phase transitions, the heat of combustion of fabomotizole was determined.

Key words: fabomotizole, enthalpy of formation, heat of combustion, melting point, auto-ignition temperature, LEL.

Введение

Фаботомитизола дигидрохлорид является современным распространенным анксиолитиком и применяется для коррективки улучшения психоэмоционального состояния.

Синтез этого лекарственного препарата — это сложный многостадийный процесс. Как и любой процесс на химическом производстве, он требует соблюдения норм пожарной безопасности. Полупродуктом синтеза фаботомитизола дигидрохлорида является фаботомитизол. Просмотрев доступные источники информации мы пришли к выводу, что о свойствах его пожаровзрывоопасности данных нет. Исследования такого плана сделают производство, хранение и транспортировку этого вещества более безопасной. Информация о пожаровзрывоопасности веществ и материалов используется для определения безопасных режимов ведения технологических процессов и классификации помещений по взрывопожарной и пожарной опасности. Структурная формула фаботомитизола представлена на (рис. 1). Представляет собой порошок желто-коричневого цвета без запаха, умеренно растворим в воде. Эмпирическая формула: $C_{15}H_{21}O_2N_3S$. Молекулярная масса: 307 г/моль.

Для подтверждения химического строения вещества использовался метод ИК-спектроскопии, проведенный на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 FT-IR. Исследование было проведено в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Соотношения спектров выполнялись при помощи [1].

Для фаботомитизола были обнаружены волновые числа, характерные для таких связей, как: ароматические кольца (ν , 1624,9 cm^{-1}), связь $-CH_2-$ (ν , 2850 cm^{-1}), связь C-O-C (ν , 884,1 cm^{-1}), связь C-S (ν , 603,7 cm^{-1}), бензимидазол (ν , 1000,3 cm^{-1}). Таким образом, химическое строение было подтверждено

присутствием на ИК-спектре полос поглощения, характерных для этого соединения.

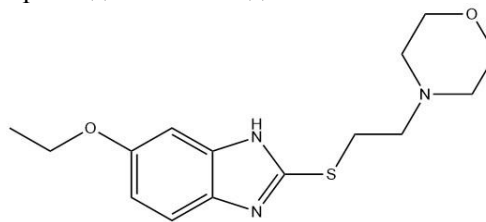


Рис.1. Структурная формула исследуемого вещества фаботомитизола

Экспериментальная часть

Термоанализ образца выполнялся на дериватографе типа “С” Паулик-Паулик-Эрдей. Характерные TG-DTA кривые фаботомитизола (скорость нагрева 10 °С/мин, воздух) представлены на (рис. 2).

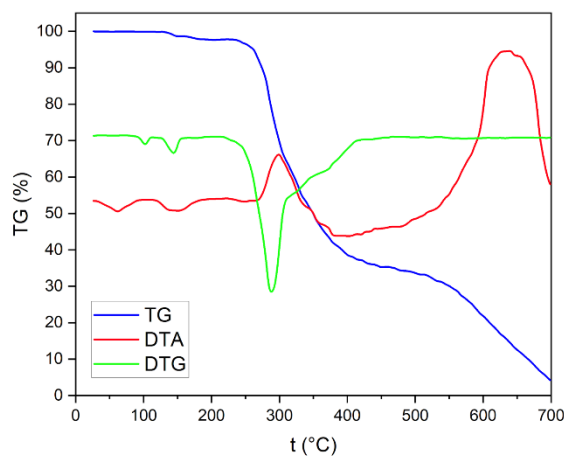


Рис.1. Дериватограмма фаботомитизола при скорости нагрева 10 °С в минуту (воздух).

Фаботомитизол оказался достаточно термостойким веществом. На кривой ДТА при температуре 65 °С

наблюдается эндоэффект, который обусловлен плавлением вещества. Температура плавления фабомотизола определялась экспериментально капиллярным методом. При температуре 65 °С наблюдаются следы плавления образца. В дальнейшем температура плавления фабомотизола использовалась для расчёта энтальпии плавления. Первоначальная потеря массы до (2-3) % наблюдается в области температур (100-160) °С, которая сопровождается эндоэффектом и обусловлена испарением влаги.

Масса образца остаётся неизменной примерно до температуры 230 °С, далее идет плавное изменение массы до 270 °С, которое обусловлено испарением расплава вещества. При 270 °С начинается резкое изменение потери массы, характерное для процесса термического разложения вещества, которое сопровождается значительным экзотермическим эффектом. Потеря массы при этом составляет около 40 %. При температуре 500 °С наблюдается второй экзотермический эффект, который видимо обусловлен самовоспламенением вещества. Конечная потеря массы составляет 95%.

Для того, чтобы рассчитать важнейший показатель пожаровзрывоопасности, теплоту сгорания, необходимо знать значение энтальпии образования вещества в твёрдой фазе. Для этого была рассчитана энтальпия образования в газовой фазе, а потом пересчитана для твёрдой фазы с учётом фазовых переходов. Энтальпия образования в газообразной фазе. Основным методом расчёта служил расчёт в программе MORAS. Результаты расчета приведены в табл. 1.

Таблица 1. Расчет величины энтальпий образования фабомотизола в газообразной фазе посредством программного комплекса CSChemBioUltra 14.

Наименование гамилтониана	Энтальпия образования фабомотизола в MORAS 2016, кДж/моль	Среднее значение, кДж/моль
AM1	-69,29	-144,14
MNDO	-165,58	
MNDO-D	-111,22	
PM3	-140,73	
PM6	-168,80	
PM6-D3	-230,00	
PM6-DH+	-197,25	
PM6-DH2	-197,26	
PM6-DH2X	-197,26	
PM6-D3H4	-125,33	
PM6-D3H4X	-125,30	
PM7	-141,63	
PM5	-141,63	

Для расчета средней величины были использованы близкие значения энтальпий образования в газообразной фазе. Вторым способом расчета энтальпии образования авиандра в газообразной фазе (метод аддитивных связей ($\Delta H_f^0 = -130,08$ кДж/моль) показал сходимость и в дальнейшем был учтен.

Расчет энтальпий образования в твердой фазе ($\Delta H_{f, \text{ТВ.298}}^0$) для образца проводился по формуле:

$$\Delta H_{f, \text{ТВ.298}}^0 = \Delta H_{f, \text{газ.298}}^0 - \Delta H_{\text{исп.}} - \Delta H_{\text{пл.}}$$

где $\Delta H_{\text{исп.}}$ — энтальпия испарения, $\Delta H_{\text{пл.}}$ — энтальпия плавления.

Энтальпии плавления были найдены по уравнению (1) [2]:

$$\Delta H_{\text{пл.}} \approx 56,5 \cdot T_{\text{пл.}} \quad (1)$$

где $T_{\text{пл.}}$ — температура плавления.

Энтальпия испарения рассчитана с помощью соотношения (2) [2]:

$$\Delta H_{\text{пл.}} = 0,355 \Delta H_{\text{исп.}} \quad (2)$$

Таким образом, энтальпии образования в твердой фазе составила $\Delta H_{f, \text{ТВ.298}}^0 = -214,82$ кДж/моль;

Энтальпии сгорания для исследуемого вещества была рассчитана по закону Гесса, исходя из стандартных энтальпий образования продуктов сгорания. Теплота сгорания составила $\Delta H_{\text{сг.}}^0 = -29,6$ МДж/кг.

Показатели пожаровзрывоопасности

Для определения характеристик пожаровзрывоопасности были использованы методики, описанные в ГОСТ 12.1.044-18. На установке ОТП были определены температуры воспламенения образцов. Нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР) был определен с помощью стеклянного взрывного цилиндра с нагревающейся спиралью. Результаты экспериментов внесены в табл. 2.

Экспериментально для фабомотизола было получено значение нижнего концентрационного предела распространения пламени, равное 114 г/м³. Аэровзвесь фабомотизола является пожаровзрывоопасной, на установке ОТП, согласно методике [3] была измерена температура воспламенения фабомотизола, она составила 305 °С. Группа горючести образца была установлена косвенным методом ввиду того, что вещество имеют $t_{\text{вос.}}$. Согласно [4] были рассчитаны значения максимального давления взрыва ($P_{\text{max}} = 603,6$ кПа), максимальной скорости нарастания давления взрыва ($((dP/dt)_{\text{max}} = 45,2$ МПа/с) и минимального взрывоопасного содержания кислорода (МВСК = 11,0 %). Рассчитанные величины приведены в табл. 2.

Таблица 2 Показатели пожаровзрывоопасности фабомотизола

Вещество	Группа горючести	$t_{\text{нир}}$, °С	$t_{\text{восп.}}$, °С	НКПР, г/м ³	P_{max} , кПа	$((dP/dt)_{\text{max}})$, МПа/с	МВСК, %
фабомотизол	горючее	270	305	114	603,6	45,2	11,0

Аналогичные расчеты для других лекарственных препаратов выполнены в работах [5,6]. В работе [7] приведено значение НКПР для фабомотизола дигидрохлорида (афобазола), равное 89 г/м^3 . Для нашего соединения – фабомотизола НКПР составляет 114 г/м^3 , хотя теоретически эта величина должна иметь меньшее значение чем НКПР афобазола, так как в структуре фабомотизола отсутствуют группы HCl , которые выполняют роль флегматизаторов в процессе горения пылей. Это противоречие объясняется тем, что фабомотизол имеет низкое значение температуры плавления (65°C), поэтому вещество при растирании в ступке начинает комковаться, слипаться и увеличиваться в размерах. Получить наиболее взрывоопасную фракцию 100 мкм и менее не удалось, испытания проводились с размером частиц около 300 мкм , в связи с этим величина НКПР увеличилась.

Заключение

Расчетными и экспериментальными методами определены основные показатели пожаровзрывоопасности фабомотизола. Показано, что исследованное соединение является горючим веществом. Установлено, что аэровзвесь фабомотизола является пожаровзрывоопасной. Из таблицы 2 видно, что величина $t_{\text{вос.}}$ для образца превышает $t_{\text{нир.}}$, это говорит о том, что пожарная опасность исследуемого соединения обусловлена горением выделяющихся продуктов их термического разложения.

Расчётными методами были найдены энтальпия образования, теплота сгорания, максимальное давление взрыва, максимальная скорость нарастания давления взрыва и минимальное взрывоопасное содержание кислорода фабомотизола.

Список литературы

1. Тарасевич Б.Н., ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. // МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии, М., 2015, 55 с.
2. Косинцев В.И. Основы проектирования химических производств: Учебник для вузов / В. И. Косинцев, А. И. Михайличенко, Н. С. Крашенинникова, В. М. Миронов, В. М. Сутягин – Москва: ИКЦ “Академкнига”. – 2010 – 371 с;
3. ГОСТ 12.1.044-18 (84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения, 2018 г.
4. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов: Руководство. — М.: ВНИИПО, 2002. — 77 с.
5. Васин А.Я., Аносова Е.Б., Маринина Л.К., Гаджиев Г.Г. Пожаровзрывоопасность новых фармацевтических препаратов и полупродуктов их синтеза // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 5. – С. 47-55.
6. До Т.Х., Васин А.Я., Шушпанов А.Н., Протасова А.К. Пожаровзрывоопасность лекарственного препарата D-циклосерина // Успехи в химии и химической технологии. — 2019. — Т. 33, № 9 (219). — С. 72–74.
7. Васин А. Я. Взаимосвязь химического строения и пожаровзрывоопасности органических красителей, лекарственных средств и их аэровзвесей: дис. доктор технических наук: 05.17.07 - 2008.

УДК 699.81

Власкин И.А., Савлов Н.А., Мельников Н.О., Шалабин М.В.

Оценка долговечности конструктивных и тонкослойных огнезащитных покрытий при ускоренном климатическом старении

Власкин Игорь Андреевич – бакалавр 4-го года обучения кафедры ТСБ; vlaskinigor4@gmail.com

Савлов Николай Андреевич – бакалавр 4-го года обучения кафедры ТСБ; savlov.nick@mail.ru

Мельников Никита Олегович – к.т.н., доцент кафедры ТСБ; melnikov.n.o@muctr.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, улица Героев Панфиловцев, дом 20.

Шалабин Михаил Валерьевич – аспирант, заведующий лабораторией НЭБ ПБС Центральный научно-исследовательский институт строительных конструкций им. В.А. Кучеренко, АО «НИЦ «Строительство», Россия, г. Москва, 109428, ул. 2-я Институтская, д. 6, к. 1.

В статье рассматриваются вопросы сохранения огнезащитных свойств конструктивных и тонкослойных покрытий на протяжении длительного срока эксплуатации. Приведены результаты исследования процессов старения вспучивающихся лакокрасочных покрытий и конструктивных систем, основанных на применении огнезащитных панелей. Описаны методы ускоренного старения, моделирующие эксплуатационные условия, включая перепады температуры, влажности и воздействия УФ-излучения. Представлена комплексная методология оценки состояния материалов, включающая визуальный осмотр, механические и термические испытания, а также определение огнезащитной эффективности.

Ключевые слова: конструктивная огнезащита, тонкослойная огнезащита, вспучивающиеся покрытия, пенококсы, ускоренное старение, термический анализ.

Preservation of fire protection properties of constructive and intumescent coatings under accelerated aging conditions

Savlov N. A.¹, Vlaskin I. A.¹, Melnikov N. O.¹, Shalabin M. V.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² Research Institute of Building Constructions named after V.A. Koucherenko, JSC Research Center of Construction, Moscow, Russian Federation

The article addresses the preservation of fire protection properties of constructive and intumescent coatings during prolonged service life. The study includes accelerated aging simulations for intumescent paint systems and structural fireproof panels, exposed to temperature fluctuations, humidity and UV radiation. A comprehensive methodology for assessing the state of protective materials is proposed, including visual inspection, mechanical and thermal testing, and evaluation of fire resistance efficiency.

Key words: constructive fire protection, intumescent coatings, char layer, accelerated aging, thermal analysis.

Введение

В современных условиях особое внимание уделяется обеспечению пожарной безопасности зданий и сооружений, особенно при использовании металлических конструкций, теряющих несущую способность при температуре около 500 °С [1]. Одним из эффективных способов повышения огнестойкости конструкций является применение огнезащитных покрытий, в частности тонкослойных вспучивающихся лакокрасочных материалов. Такие покрытия при воздействии высоких температур образуют пенококсы – теплоизолирующий слой, который замедляет нагрев металла. Однако в процессе эксплуатации под воздействием климатических и механических факторов происходит их старение, что может привести к снижению огнезащитной эффективности [2].

Помимо лакокрасочных материалов, широко применяются и негорючие теплоизоляционные материалы, такие как базальтовая минеральная вата. Она обладает высокой термостойкостью, низкой теплопроводностью и служит дополнительным барьером для распространения тепла при пожаре, обеспечивая комплексную защиту строительных элементов.

Одной из важнейших проблем в области применения огнезащитных покрытий стальных строительных конструкций является прогнозирование их срока эксплуатации или сохранение эффективности во времени. Срок эксплуатации или долговечность можно определить как способность огнезащитного покрытия противостоять внешним воздействиям, т. е. оставаться неизменным и сохранять эффективность при воздействии окружающей среды и различных неблагоприятных факторов [3].

Так как натурные испытания занимают длительное время, наиболее целесообразно проводить испытания по ускоренным методикам. Старение покрытий в лабораторных условиях проводят в установках искусственной погоды (климатических камерах) с имитацией воздействия знакопеременных температур и влажности, солнечной радиации и при необходимости химически агрессивной атмосферы.

В связи с этим особую актуальность приобретают методы ускоренного старения, имитирующие длительное воздействие внешней среды. Эти методы позволяют заранее оценить сохранность функциональных свойств покрытий при

эксплуатации, что крайне важно для обеспечения надежности огнезащиты.

Для оценки надежности огнезащитных систем используются методы ускоренного старения, моделирующие долговременное воздействие температурных колебаний и влажности [4], с последующей проверкой адгезии, визуального состояния и огнезащитной эффективности.

Целью настоящего исследования является оценка долговечности тонкослойных огнезащитных покрытий после моделируемой длительной эксплуатации с применением комплекса методик, включающего визуальную диагностику, адгезионные испытания, термический анализ и определение огнезащитной эффективности.

Экспериментальная часть

В ходе экспериментального исследования были изучены два типа огнезащитных систем: тонкослойная вспучивающаяся система и конструктивная облицовка на основе минераловатных плит.

Тонкослойная система включала в себя грунтовку «Армокот®-01», огнезащитный состав «Армофайер® NE71M» и покрывную эмаль «Армокот®-F100». Она предназначена для защиты металлических конструкций, эксплуатируемых в условиях открытой промышленной атмосферы.

Конструктивная огнезащита формировалась с использованием минераловатных плит «ЕВРО-ЛИТ» и термостойкого покрытия «ПЛАЗАС», наносимого на лицевую сторону плит, что обеспечивало дополнительную термозащиту и препятствовало разрушению теплоизоляционного слоя при воздействии открытого пламени.

В качестве образцов используются стальные пластины из листовой стали марки 08кп и 08пс размером 600 × 600 × 5 мм с нанесенным с лицевой стороны огнезащитным покрытием. Допустимые отклонения по ширине и длине стальной пластины не превышают ± 5 мм, а по толщине – ± 0,5 мм. Обратная сторона и кромки пластин окрашены шпатлевкой ЭП-0010, которая обеспечивает защиту окрашиваемой поверхности в течение всего срока климатических испытаний. Для проведения испытаний использовали четыре образца. Один из них – контрольный, который не подвергался воздействию ускоренных климатических факторов.

Образцы подвергались ускоренному климатическому старению, моделирующему реальные условия эксплуатации. Для вспучивающегося покрытия использовался модуль старения по ГОСТ 9.401-2018 [5], где 45, 134 и 224 цикла соответствовали 5, 15 и 25 годам эксплуатации. Конструктивная система испытывалась по методу 13 ГОСТ 71618-2024 [4] с использованием климатического цикла 207-1 согласно ГОСТ Р 51369-99 [6], где каждые 25 циклов соответствовали пятилетнему сроку службы. Всего проводилось старение до 125 циклов (эквивалент 25 лет). Условия старения задавались в климатической камере ТН-225

С, обеспечивающей чередование температурных и влажностных воздействий.

После завершения старения проводился комплексный контроль состояния покрытий. Визуальный осмотр показал, что вспучивающееся покрытие сохраняет целостность и внешний вид до 134 циклов включительно, а после 224 циклов наблюдалось слабое осветление и отдельные зоны снижения адгезии. Адгезионные испытания подтвердили незначительное снижение прочности сцепления, не влияющее на функциональность.

После оценки внешнего вида были произведены адгезионные испытания по [7], которые установили, что адгезия в процессе ускоренного старения уменьшается, но незначительно (рис. 1).

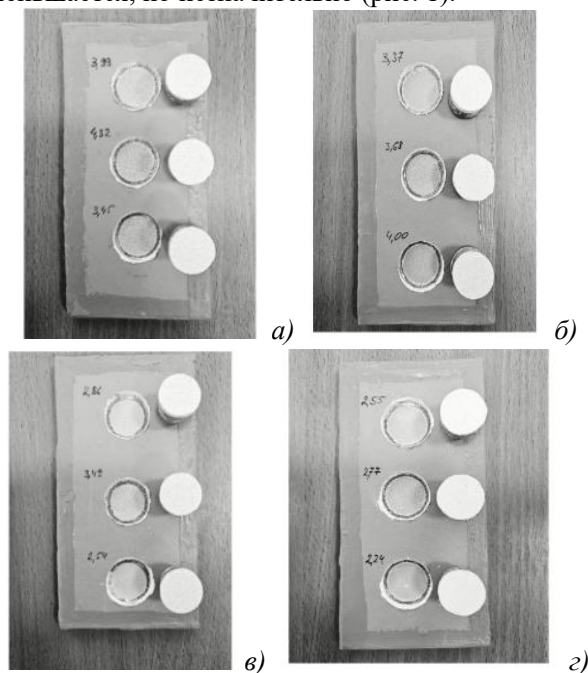


Рис. 1. Адгезионные испытания:

а – контрольный образец, б – образец после 45 циклов, в – образец после 134 циклов, г – образец после 224 циклов

Оценку сохранности огнезащитных свойств проводили по ГОСТ Р 53295 - 2009 [8]. После проведения огневых испытаний было установлено, что изменение огнезащитной эффективности в процессе ускоренного старения практически отсутствует.

Для получения идентификационных характеристик образцов по [9] применяли автоматизированный прибор термического анализа, имеющий программное обеспечение для обработки результатов, термоанализатор синхронный модификации STA 449 F5 Jupiter STA, 60486-15, заводской номер STA449F5B-0328-M.

Анализ идентификационных термоаналитических характеристик огнезащитного покрытия контрольного образца и состаренных образцов в температурном интервале испытаний показал подобие сравниваемых термоаналитических кривых во всем температурном интервале (рис. 2);

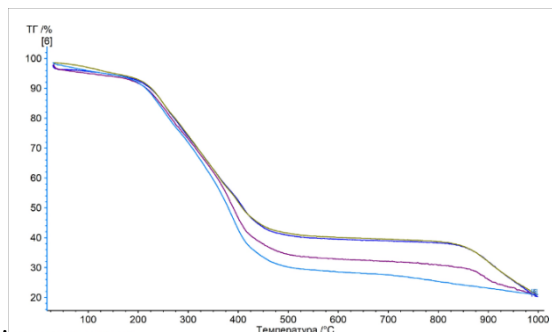


Рис. 2. ТГ – кривые исследованных образцов огнезащитного покрытия: салатная линия- контрольный образец; синяя линия- образец, состаренный на 5 лет; фиолетовая линия – образец, состаренный на 15 лет; голубая линия – образец, состаренный на 25 лет

В конструктивной системе изменения начинали проявляться после 75 циклов старения (15 лет эксплуатации), когда фиксировалось отслоение термостойкого покрытия на глубину до 0,5 мм от края. После 100 и 125 циклов глубина отслоения увеличивалась до 1,1 и 1,5 мм соответственно. При этом, вплоть до 75 циклов, визуально система оставалась без изменений. Измерения теплопроводности, проведённые по ГОСТ 7076-99 [10], показали стабильность теплотехнических характеристик: значения коэффициента теплопроводности варьировались в пределах 0,032–0,035 Вт/(м·К), что находится в пределах погрешности метода и не оказывает влияния на теплоизоляционные свойства (рис. 3).

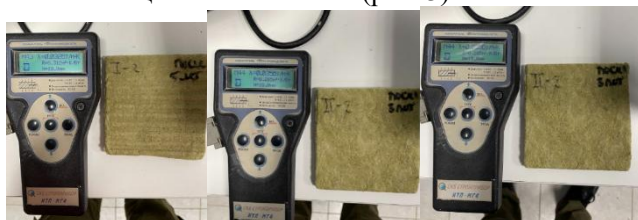


Рис. 3. Измерения теплопроводности минераловатной плиты

Заключение

Таким образом, результаты испытаний подтвердили высокую долговечность обеих огнезащитных систем. Тонкослойное вспучивающееся покрытие сохраняло функциональные свойства на протяжении не менее 25 лет, а конструктивная облицовка на основе

минераловатных плит демонстрировала стабильность до 15 лет без выраженных изменений, при этом сохраняла эксплуатационную пригодность и после 25 лет условного старения. Полученные данные указывают на устойчивость исследованных систем к климатическому старению и подтверждают возможность их длительного применения в условиях эксплуатации различных категорий.

Список литературы

1. Федеральный закон от 22.07.2008 № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности».
2. Павлович А. В., Дринберг А. С., Машляковский Л. Н. Огнезащитные вспучивающиеся лакокрасочные покрытия – М.: Издательство «ЛКМ-пресс», 2018. – 487 с.
3. Комарова М.А., Гришин И.А., Шалабин М.В., Мельников Н.О. Разработка методов испытаний огнезащитных покрытий стальных строительных конструкций в процессе эксплуатации // Вестник НИЦ «Строительство». – 2024. – №1(40) – С.21–34.
4. ГОСТ Р 71618-2024. Конструкции стальные строительные с огнезащитными покрытиями. Методы испытаний антикоррозионных свойств и стойкости к воздействию климатических факторов в процессе эксплуатации.
5. ГОСТ 9.401-2018 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов.
6. ГОСТ Р 51369-99 Методы испытаний на стойкость к климатическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Испытания на воздействие влажности
7. ГОСТ Р 53295-2009. Средства огнезащиты для стальных конструкций. Общие требования. Метод определения огнезащитной эффективности.
8. ГОСТ 32299-2013. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва.
9. ГОСТ Р 53293. Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа.
10. ГОСТ 7076-99 Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме.

УДК 615.011; 614.841.413

Игамбердиев Т.Б., Чаплыгин А.Е., Гаджиев Г.Г.

Оценка пожаровзрывоопасных характеристик метронидазола с использованием различных расчетных методов

Игамбердиев Тимур Бахтиерович – аспирант группы АС-228; timur009@inbox.ru.

Чаплыгин Александр Евгеньевич – магистрант группы МИ-22;

Гаджиев Гарун Гамзатович – к.т.н., доцент кафедры ТСБ;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной статье представлены результаты теоретического исследования пожаровзрывоопасных характеристик активной фармацевтической субстанции метронидазола. Проведены расчёты теплоты сгорания метронидазола с использованием двух методов: на основе закона Гесса и с помощью формулы Коновалова-Хандрика. Отмечена хорошая сходимость результатов, с расхождением всего 3,34%. Определена максимальная скорость нарастания давления взрыва, а также рассчитана минимальная энергия зажигания взрывоопасной пыли метронидазола.

Ключевые слова: метронидазол, теплота сгорания, закон Гесса, формула Коновалова-Хандрика, максимальное давление взрыва, минимальная энергия зажигания

Assessment of Fire and Explosion Hazard Characteristics of Metronidazole Using Various Calculation Methods

Igamberdiev T.B., Chaplygin A.E., Gadzhiev G.G.

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

The article presents the results of a theoretical study of the fire and explosion hazard characteristics of the active pharmaceutical ingredient metronidazole. Calculations of the heat of combustion of metronidazole were carried out using two methods: based on Hess's law and the Konovalov-Khandrik formula. Good convergence of the results was noted, with a discrepancy of only 3.34%. The maximum rate of explosion pressure rise was determined, and the minimum ignition energy of metronidazole dust was calculated.

Key words: metronidazole, heat of combustion, Hess's law, Konovalov-Khandrik formula, maximum explosion pressure rise rate, minimum ignition energy.

Введение

Метронидазол — это широко известный антибиотик и противопротозойный препарат, активно используемый в медицине для лечения различных инфекционных заболеваний как у людей, так и у животных. Химическая формула метронидазола — $C_6H_9N_3O_3$, а его молярная масса составляет 171,156 г·моль⁻¹. В чистом виде метронидазол представляет собой кристаллический порошок от белого до бледно-желтого цвета со слабым запахом и горьким вкусом. Температура плавления вещества равна 160 °С [1]. Структурная формула метронидазола представлена на рисунке 1.

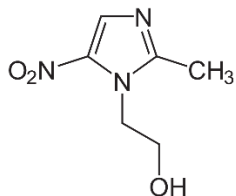


Рис. 1. Метронидазол

Расчёт теплоты сгорания

Теплота сгорания представляет собой общее количество тепловой энергии, выделяющейся при полном сгорании одного моля вещества в присутствии кислорода. Для метронидазола мы проведём расчёт теплоты сгорания двумя основными методами.

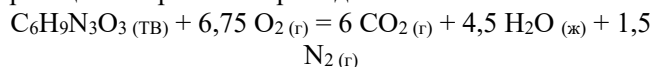
Закон Гесса позволяет определить тепловой эффект реакции, исходя из стандартных энтальпий образования исходных веществ и продуктов реакции. Этот подход особенно полезен, когда прямое

измерение теплоты сгорания затруднено или невозможно. Формула для расчёта выглядит следующим образом:

$$\Delta H_{\text{сг}} = \sum n_i \cdot \Delta H_{\text{ф, прод}}^0 - \sum m \cdot \Delta H_{\text{ф, исх}}^0 \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{сг}}$ — энтальпия сгорания, Дж/моль; n , m — стехиометрические коэффициенты уравнения продуктов и исходных веществ соответственно; $\Delta H_{\text{ф, прод}}^0$, $\Delta H_{\text{ф, исх}}^0$ — стандартные энтальпии образования продуктов и исходных веществ соответственно, Дж/моль.

Для нахождения коэффициентов n и m рассмотрим реакцию сгорания метронидазола:



В таблице 1 приведены значения энтальпий образования продуктов сгорания метронидазола. Здесь представлена вода в жидком состоянии, что используется для расчёта высшей теплоты сгорания. Это более предпочтительно для сравнения с другим методом расчёта энтальпии сгорания (Коновалова-Хандрика), так как в нём так же находится именно высшая теплота сгорания.

Таблица 1. Значения стандартных энтальпий образования продуктов сгорания

Вещество	Значение энтальпии, кДж/моль
Углекислый газ (CO ₂)	-393,5
Вода в жидком состоянии (H ₂ O)	-285,8
Азот (N ₂)	0

Необходимо найти энтальпию образования твёрдой фазы метронидазола. Для начала рассчитаем её в газообразном состоянии с помощью программного комплекса MORAS 2016 [2].

В программе Avogadro была построена молекула метронидазола, затем там же оптимизована. После этого был создан файл с расширением «.mor», который является исполнительным файлом для MORAS. Были выбраны несколько квантовых методов расчёта. Итоговый расчёт в MORAS представлен в таблице 2.

Таблица 2. Энтальпии образования метронидазола, рассчитанные в программе MORAS 2016

Название метода	Энтальпия образования в газовой фазе, кДж/моль
PM7-TS	-112,598
PM7	-105,264
PM6-D3H4	-82,048
PM6-DH2X	-126,462
PM6-DH2	-126,462
PM6-DH+	-126,622
PM6-D3	-142,852
PM6	-113,983
PM3	-151,065
RM1	-114,592
AM1	-3,203
MNDOD	-28,057
MNDO	-28,682

Как видно из таблицы некоторые расчетные значения сильно отклонялись от средней массы, их было решено отбросить, в результате чего усредненная энтальпия образования метронидазола в газовой фазе оказалась равной -118,9 кДж/моль.

Далее для продолжения расчёта по закону Гесса необходимо получить значение для твёрдой фазы. Для этого используется следующая формула:

$$\begin{aligned}
 -\Delta H_{\text{сг}}^0(\text{ж}) &= (20 + 11,8 + 97,9 + 5,7 + 9,2 - 3,7 + 14,2) + 2 \cdot 6,75 \\
 &\quad \cdot (0,08 - 0,02 - 0,39 + 52,08 - 0,05 + 0,09 - 0,01) = 155,1 + 13,5 \cdot 51,78 \\
 &= 854,13 \text{ ккал/моль} = -3573,68 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \\
 \Delta H_{\text{сг}}^0(\text{тв}) &= -3573,68 - (-32,65) = -3541 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = -20,69 \text{ МДж/кг}
 \end{aligned}$$

Таблица 3. Структурные константы Хандрика, содержащиеся в метронидазоле

№	Структурная группа	a _i	b _i	Число групп
1	Амин третичный (ж)	20	0,08	1
2	Имино- (ж)	11,8	-0,02	1
3	Нитро-ароматический (ж.)	97,9	-0,39	1
4	Парафиновый углеводород (ж)	5,7	52,08	1
5	Первичный спирт (ж)	9,2	-0,05	1
6	Разветвление парафиновой цепи (ж)	-3,7	0,09	1
7	Этиленовый углеводород (ж)	14,2	-0,01	1
Σ		155,1	51,78	7

Итого расхождение двух методов всего лишь 0,67 МДж/кг или 3,34 %. Это является хорошим примером сходимости двух методов, что может говорить о верном расчёте.

Расчёт максимальной скорости нарастания давления

$$\Delta H_{\text{тв.ф.}} = \Delta H_{\text{г.ф.}} - (\Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}) \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{тв.ф.}}$, $\Delta H_{\text{г.ф.}}$ – энтальпии образования вещества в твёрдой и газообразной фазе соответственно, Дж/моль; $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления, Дж/моль; $\Delta H_{\text{исп}}$ – энтальпия испарения, Дж/моль.

Ранее в статье [3] мы приводили значение энтальпии плавления $(-30,2 \pm 4,5)$ кДж/моль. Это совпадает с зарубежной оценкой $(-32,65)$ [4].

Аналогично в литературных источниках присутствует энтальпия испарения метронидазола – 65,44 [4] и (71-73) кДж/моль [5]. Усредняя, получаем значение 68,72 кДж/моль.

Итоговое значение энтальпии образования в твёрдой фазе равно:

$$\Delta H_{\text{тв.ф.}} = -118,977 - (32,65 + 68,72) = -220,2677 \text{ кДж/моль}$$

Отсюда энтальпия сгорания равна:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{\text{сг}}^0(\text{тв}) &= (6 \cdot (-393,5) + 4,5 \cdot (-285,8) + 1,5 \cdot 0) \\
 &\quad - (1 \cdot (-220,2677) + 6,75 \cdot 0) \\
 &= -3426,83 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = -20,02 \frac{\text{МДж}}{\text{кг}}
 \end{aligned}$$

Сравним это значение со значением, которое получим по формуле Коновалова-Хандрика (ккал/моль):

$$\Delta H_{\text{сг}} = \Sigma a + 2 \cdot \beta \cdot \Sigma b \quad (3)$$

где a, b – константы для структурных фрагментов молекул, а β – стехиометрический коэффициент в реакции сгорания вещества (для метронидазола он равен 6,75).

Формула Коновалова-Хандрика используется для расчёта теплоты сгорания органических соединений с точностью до 2% [6]. Расчёт ведётся с использованием 7 основных правил и таблицы, которая содержит структурные константы Хандрика. В таблице 3 представлены константы для метронидазола.

Рассчитаем энтальпию сгорания:

Максимальная скорость нарастания давления характеризует интенсивность взрывного горения в замкнутом объёме. Этот параметр критически важен для проектирования взрывозащитных систем и оценки риска разрушения оборудования. Высокие значения $(dP/dt)_{\text{max}}$ указывают на высокую скорость

распространения пламени и быстрое повышение давления.

В руководстве [7] приведён ряд формул, с помощью которых можно рассчитать данный параметр. Вспервых:

$$\left(\frac{dP}{d\tau}\right)_{\max} = P_{\max} \cdot \frac{S_n}{L}, \quad (4)$$

где $(dP/d\tau)_{\max}$ – максимальная скорость нарастания давления взрыва в условиях стандартных испытаний, кПа/с; $P_{\max}$ – расчётное значение максимального давления взрыва аэровзвеси, кПа; S_n – максимальная эффективная скорость распространения пламени по аэровзвеси в условиях стандартных испытаний, м/с (принимается равной 30 м/с в случае отсутствия сведений о реальной скорости); L – характерный размер взрывного сосуда, м (в условиях стандартных испытаний равен 0,4 м).

Расчётное значение максимального давления взрыва аэровзвеси равно:

$$P_{\max} = 0,7 \cdot P_{\max}^0, \quad (5)$$

где $P_{\max}^0$ – максимальное давление взрыва, рассчитанное в предположении адиабатичности процесса горения и отсутствии диссоциации продуктов горения, кПа.

В свою очередь эта величина рассчитывается по формуле:

$$P_{\max}^0 = 0,34 \cdot C_7 \cdot C_1 - 101,3 \quad (6)$$

Константы, участвующие в формуле (6), рассчитываются по следующим формулам, приведенным в руководстве [7].

Для расчёта в качестве энтальпии сгорания возьмём значение, полученное по закону Гесса: 20020 кДж/кг.

Рассчитаем последовательно все константы, получим:

$$\begin{aligned} C_1 &= 1 + \frac{(3 + 3 + \frac{9}{2})}{9,6 \cdot 6,75} = 1,16 \\ C_2 &= 6 + \frac{9}{2} + \frac{3}{2} + 3,8 \cdot 6,75 = 37,65 \\ C_3 &= 53 \cdot 6 + 23 \cdot 9 + 14 \cdot 3 + 110 \cdot 6,75 = 1309,5 \\ C_4 &= (0,83 \cdot 6 + 0,33 \cdot 9 + 0,24 \cdot 3 + 1,8 \cdot 6,75) \cdot 10^5 = 2082000 \\ C_5 &= 8,5 \cdot \frac{7,6 \cdot 6 + 19,2 \cdot 9 - 4,3 \cdot 3 - 4,3 \cdot 3}{6,75} + 255 = 497,5 \\ C_6 &= 8,5 \cdot 10^{-3} \cdot 20020 \cdot \frac{171,15}{6,75} = 4315 \\ C_7 &= 2000 + 24,4 \cdot 37,65 \cdot \frac{4315 - 497,5}{1,16 \cdot 1309,5} - \frac{2082000}{1309,5} = 2719 \\ P_{\max}^0 &= 0,34 \cdot 2719 \cdot 1,16 - 101,3 = 971 \text{ кПа} \\ P_{\max} &= 0,7 \cdot 971 = 680 \text{ кПа} \\ \left(\frac{dP}{d\tau}\right)_{\max} &= 680 \cdot \frac{30}{0,4} = 50981 \text{ кПа/с} \end{aligned}$$

Примерная ошибка таких расчётов около (10-12) % согласно методике. Таким образом, максимальная скорость нарастания давления взрыва метронидазола равна $(50,98 \pm 6,12)$ МПа/с.

Расчёт энергии зажигания

Минимальная энергия зажигания – это минимальное количество энергии, необходимое для инициирования горения или взрыва паровоздушной или пылевоздушной смеси. Чем ниже значение данного параметра, тем выше чувствительность вещества к источникам зажигания.

Расчёт производится по формуле [7]:

$$W = K_w \cdot 10^{-7} ((9,4 \cdot M/\beta) \cdot (t_{\text{св}} - 20) + (-23 + 0,97 \cdot t_{\text{св}} - 4,5 \cdot 10^{-4} \cdot t_{\text{св}}^2) \cdot 10^3) \cdot l_k^3, \quad (7)$$

где W – минимальная энергия зажигания, мДж; K_w – коэффициент, который равен 1,7 для некормовых пылей; M – молярная масса горючего вещества, г/моль; β – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции сгорания; $t_{\text{св}}$ – температура самовоспламенения вещества, °C; l_k – величина критического зазора, мм.

При отсутствии экспериментальных данных о величине критического зазора допускается полагать $l_k = 3,5$ мм.

Для метронидазола минимальная энергия зажигания с учетом температуры самовоспламенения равной 415°C [8] составит:

$$\begin{aligned} W &= 1,7 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\left(9,4 \cdot \frac{171,16}{6,75} \right) \cdot (415 - 20) + (-23 + 0,97 \cdot 415 - 4,5 \cdot 10^{-4} \cdot 415^2) \cdot 10^3 \right) \cdot 3,5^3 \\ &= 1,7 \cdot 10^{-7} \cdot (238,36 \cdot 395 + (-23 + 402,55 - 77,50) \cdot 10^3) \cdot 3,5^3 \\ &= 1,7 \cdot 10^{-7} \cdot (94140,7 + 302,05 \cdot 10^3) \cdot 3,5^3 = 1,7 \cdot 10^{-7} \cdot 396189 \cdot 3,5^3 = 2,89 \text{ мДж} \end{aligned}$$

По методике ошибка составляет около 5% для кормовых пылей, а при использовании более надёжного значения K_w она становится даже меньше. Но примем погрешность 5%, то есть 0,14 мДж.

Таким образом, минимальная энергия зажигания метронидазола равна $2,89 \pm 0,14$ мДж.

Выводы

Проведенные расчеты позволили получить некоторые пожаровзрывоопасные характеристики

метронидазола. Энтальпия сгорания метронидазола, рассчитанная по закону Гесса, составила -20,02 МДж/кг. По формуле Коновалова-Хандрика это значение равно -20,69 МДж/кг. Расхождение между этими двумя методами составляет 0,67 МДж/кг или 3,34 %, что свидетельствует о хорошей сходимости результатов.

Максимальная скорость нарастания давления при взрыве для метронидазола равна $50,98 \pm 6,12$ МПа/с. Данное значение следует использовать при проектировании производственного оборудования и помещений по производству метронидазола.

Рассчитанное значение минимальной энергии зажигания для метронидазола составило $2,89 \pm 0,14$ мДж. Это говорит о высокой чувствительности к воспламенению пыли метронидазола.

Исходя из результатов всех расчетов можно сказать, что метронидазол является достаточно пожаровзрывоопасным веществом, требующим строгих мер безопасности на всех этапах его производства, хранения, транспортировки и использования.

Список литературы

1. Ali A. E., Elasala G. S., Ibrahim R. S. Synthesis, characterization, spectral, thermal analysis and biological activity studies of metronidazole complexes // *Journal of Molecular Structure*. – 2019. – Т. 1176. – С. 673–684.
2. General Description of MOPAC // MOPAC : сайт. – URL: <http://openmopac.net/manual/> (дата обращения: 10.09.2024).
3. Гаджиев Г.Г., Игамбердиев Т.Б., Чаплыгин А.Е. Определение энтальпий плавления и разложения активной фармацевтической субстанции метронидазола // *Всероссийская научно-техническая*

конференция, посвященная 90-летию Инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д.И. Менделеева, 120-летию профессора К.К. Андреева, 130-летию профессора А.С. Бакаева. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2025. С. 313–317.

4. Kiss D. et al. Application of DSC and NIRS to study the compatibility of metronidazole with different pharmaceutical excipients // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. – 2006. – Т. 84. – №. 2. – С. 447–451.

5. Gomes A.P.B. и др. Development of thermogravimetric method for quantitative determination of metronidazole // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2007. Т. 88, № 2. С. 383–387.

6. Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. 1-е изд. М.: Асс. «Пожнаука», 2004. 713 с.

7. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов: Руководство. - М. ВНИИПО, 2002. - 77 с.

8. Игамбердиев Т.Б., Гаджиев Г.Г., Чаплыгин А.Е. Экспериментальное определение показателей пожаровзрывоопасности метронидазола // *Химические аспекты техносферной безопасности: от инноваций до внедрения: Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, Химки, 01 ноября 2024 года. Химки: Академия гражданской защиты Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий имени генерал-лейтенанта Д.И. Михайлика, 2024. 291–297 с.*

УДК 614.841.13

Колесова В.Ю., Мельников Н.О., Монахов А.А.

Термический анализ древесины, пропитанной хлористым аммонием

Колесова Виктория Юрьевна – магистр 2-го года обучения кафедры ТСБ; vika.kolesova2015@yandex.ru

Мельников Никита Олегович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры ТСБ;

melnikov.n.o@muctr.ru

Монахов Антон Андреевич – ассистент кафедры ТСБ;

antonmonahov913@yandex.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

В статье методом ДТА изучено термоокислительное разложение древесины, пропитанной хлористым аммонием с различными поглощениями. Рассчитаны кинетические параметры основной стадии разложения непропитанной и огнезащитной древесины. Показано влияние на термоокислительное разложение древесины антипирена и определена его огнезащитная эффективность.

Ключевые слова: антипирен, огнезащитная эффективность, термоанализ, термоокислительное разложение древесины

Thermal analysis of wood impregnated with ammonium chloride

Kolesova V.Yu., Melnikov N.O., Monakhov A.A.

D. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

The article uses the DTA method to study the thermal and oxidative decomposition of wood impregnated with ammonium chloride with various absorbances. The kinetic parameters of the main stage of decomposition of non-impregnated and fire-proof wood are calculated. The effect of flame retardants on the thermal and oxidative decomposition of wood is shown and its flame retardant effectiveness is determined.

Keywords: flame retardant, fire retardant efficiency, thermal analysis, thermal oxidation decomposition of wood.

Введение

Среди самых распространенных материалов, применяющихся повсеместно, можно выделить древесину. Несмотря на ряд преимуществ, таких как прочность, простота обработки и экологичность, древесина легко воспламеняется, поддерживает горение и разрушается в огне. Пожар по деревянным конструкциям распространяется очень быстро, захватывая соседние постройки. В связи с чем возникает большая потребность к модифицированию древесины различными химическими соединениями для повышения ее эксплуатационных свойств и снижения пожароопасных характеристик.

Одним из основных способов снижения пожарной опасности древесины является пропитка огнезащитными составами. Поэтому весьма актуальными являются исследования по получению данных о свойствах антипиренов. Ранее в работах [1–3] изучено термическое разложение древесины, пропитанной такими антипиренами как диаммонийфосфат, карбамид, карбонат калия, сульфат аммония и их смесями, рассчитаны кинетические параметры и определена их огнезащитная эффективность.

Целью настоящей работы является получения данных о термическом разложении древесины, пропитанной хлористым аммонием и определение его огнезащитной эффективности.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовался хлористый аммоний NH_4Cl по ГОСТ 3773- 72 [1].

Пропитка образцов растворами антипиренов проводилась по методу «вакуум-атмосферное давление» согласно ГОСТ 30028.3-2022 [4].

Вследствие глубокой пропитки, образцы заболони сосны полностью пропитываются

раствором. По окончании сушки, защитные средства равномерно распределяются внутри древесины.

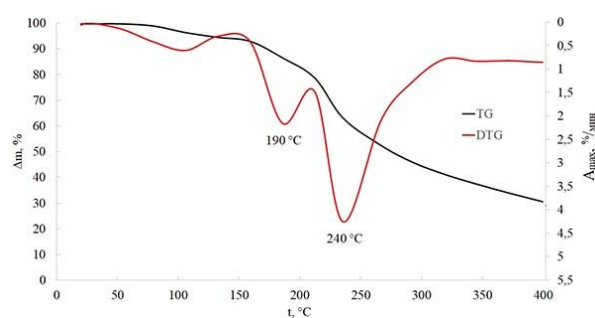
Для исследования механизмов действия антипиренов применяется дифференциально-термический анализ (ДТА) огнезащитной древесины. Термическое разложение проводилось на Дериватографе Q-1500 d системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, который позволяет проводить измерения при возрастающей с постоянной скоростью температуре.

Условия проведения эксперимента:

- нагрев – 1000 °С;
- скорость нагрева – 10 °С/мин;
- атмосфера – воздух;
- навеска (измельченная древесина) – 100 мг;
- тигли – платина;
- образец сравнения – Al_2O_3 .

На рис. 1 представлены дериватограммы образцов древесины, пропитанных хлористым аммонием с различными общими поглощениями.

На рис. 2 представлены полученные кривые TG (потеря массы от температуры) и DTG (скорость потери массы от температуры) непропитанной древесины и огнезащитной древесины с различным содержанием антипирена.



a)

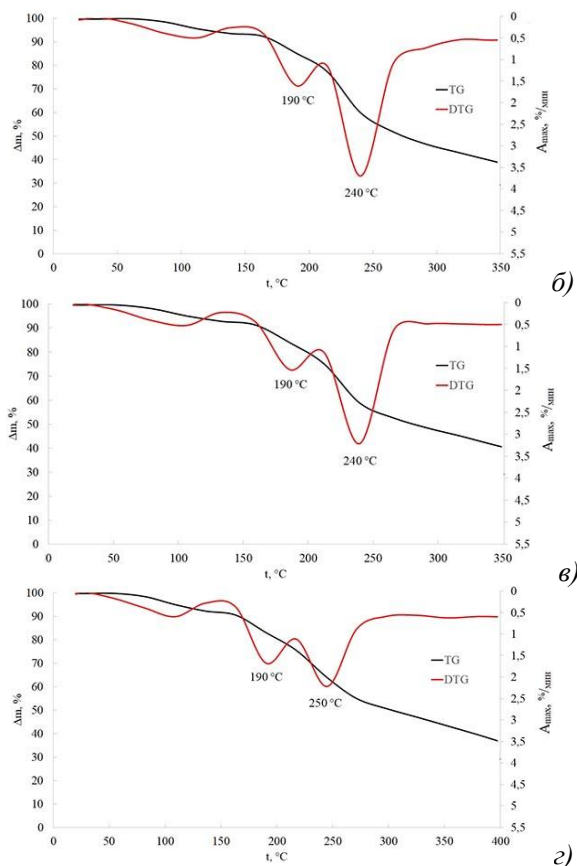


Рисунок 1 – Дериватограммы образцов древесины, пропитанных хлористым аммонием с общим поглощением (кг/м^3): а – 117; б – 93,3; в – 62,6; г – 30,4

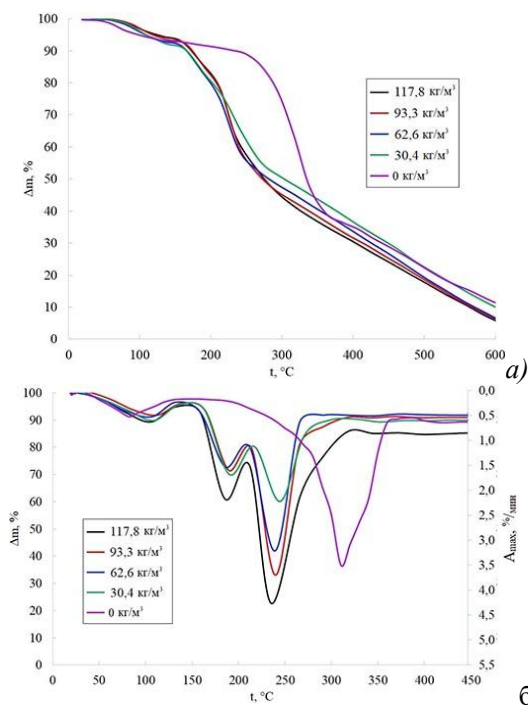


Рисунок 2 – Кривые TG (а) DTG (б) древесины, пропитанной хлористым аммонием при различных общих поглощениях

На рис. 2а видно, что ход кривой потери массы не изменяется от поглощения. Начало интенсивной потери массы для всех образцов начинается при температуре около 150 °С, что примерно на 100 °С меньше, чем у непропитанной древесины.

Несгораемый коксовый остаток при температурах выше 400 °С с увеличением поглощения практически не изменяется по сравнению с непропитанной древесиной.

На кривой DTG (рис. 2б) при всех поглощениях пики идентичны и сдвинуты в область более низких температур и температурный интервал сохраняется, но при этом с увеличением поглощения увеличивается интенсивность пиков. Чем меньше пик, тем меньше скорость потери массы. Характерной особенностью процесса терморазложения является два характерных пика по сравнению с одним у непропитанной древесины.

Расчетная часть

Расчет кинетических параметров, характеризующих процесс терморазложения проводили на основе данных ДТА, для этого использовалась линеаризация температурной зависимости по закону Аррениуса:

$$\frac{d\alpha}{dT} = k e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot f(\alpha), \quad (1)$$

где α – степень превращения; T – температура, К; k – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К); $f(\alpha)$ – функция, определяющая механизм разложения.

В качестве выражения $f(\alpha)$ использовали уравнение реакции первого порядка.

$$f(\alpha) = 1 - \alpha, \quad (2)$$

Уравнение (1) для реакции первого порядка в логарифмическом виде как

$$\ln \frac{\partial \alpha / \partial \tau}{(1 - \alpha)} = \ln k - \frac{E_a}{RT}, \quad (3)$$

Расчет проводили по данным кривых TG и DTG в зависимости от температуры T . Степень превращения α в i -ой точке вычисляли по формуле (4), а значения скорости превращения приравнивали к отклонениям кривой DTG (рис. 3).

$$\alpha_i = \frac{\Delta m_i}{\Delta m}, \quad (4)$$

где Δm_i – отклонение кривой TG от нулевой линии, мм; Δm – максимальное отклонение кривой TG от нулевой линии, мм.

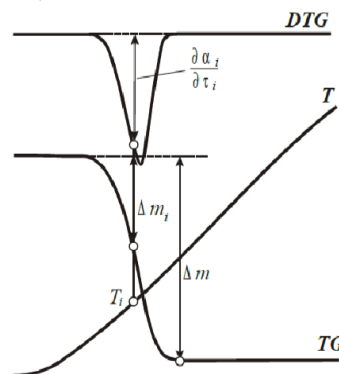


Рисунок 3 – Схема анализа кривых TG и DTG для расчета кинетических параметров

По значениям, полученным с помощью ДТА был проведен расчет кинетических параметров, используя уравнения Аррениуса: полагая, что реакция первого порядка, была найдена зависимость логарифма от

степени превращения от обратной температуры и были рассчитаны нужные параметры.

В таблице 1 представлены в зависимости от поглощения температура максимума DTG-кривой,

Таблица №1. Основные параметры процесса термоокислительного разложения непитанной и огнезащитной древесины

Поглощение, кг/м ³	T _{max} скорости потери массы, °C	A _{max} , %/мин	Δm, %	Коксовый остаток, %, при 500 °C	Температурный интервал, °C	E _a , кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель K ₀
Непитанная древесина							
0	320	3,5	54,4	22,6	180-360	95,7	8,3·10 ¹⁰
Хлористый аммоний							
30,4	250	2,2	51,2	20,2	205-270	200,4	8,3·10 ²¹
62,6	240	3,2	47,2	19,5	205-270	220,6	5,7·10 ²⁴
93,3	240	3,7	46,4	18,3	210-285	267,9	1,4·10 ³³
117,8	240	4,3	45,3	17,4	210-300	294,8	9,2·10 ³¹

Температура максимума скорости потери массы при всех исследуемых поглощениях смещается в область низких температур, энергия активации возрастает, а потеря массы образца снижается. Интервал температур при этом почти не меняется.

Используя данные ранее проведенных работ [1-3] по расчету энергии активации антипиренов построены её зависимости от общего поглощения для сравнения с хлористым аммонием (рис. 4).

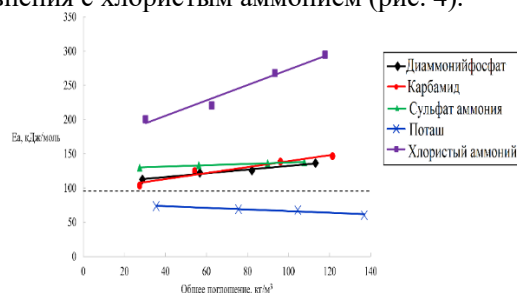


Рисунок 4 – Зависимость энергии активации E_a от общего поглощения (кг/м³) антипиренов

Огнезащитную эффективность антипирена определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 30028.3-2022 [5].

На рис. 5 представлен график зависимости потери массы образцов от общего поглощения антипиренов.

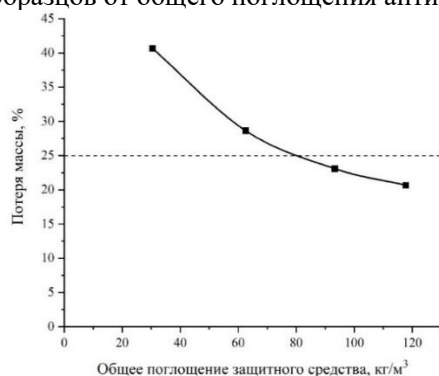


Рис. 5. Зависимость потери массы образца (%) от общего поглощения (кг/м³) хлористого аммония

Анализируя график (рис. 4) можно сделать вывод, что хлористый аммоний обеспечивает потерю массы 25 % при поглощениях более 80 кг/м³, что

потеря массы образца при основной стадии терморазложения в интервале температур и рассчитанные энергия активация и предэкспоненциальный множитель.

соответствует III классу огнезащитной эффективности по ГОСТ 30028.3-2022 [5].

Закключение

В работе методами ДТА определены кинетические параметры основной стадии интенсивного термоокислительного разложения древесины, пропитанной хлористым аммонием с различными общими поглощениями. Установлено, что энергия активации процесса возрастает с увеличением поглощения, а потеря массы уменьшается. Температура максимума потери массы при этом сдвигается в область более низких температур. Хлористый аммоний обеспечивает III класс огнезащитной эффективности по ГОСТ 30028.3-2022 [5].

Список литературы

- Мельников Н.О., Акинин Н.И. Влияние антипиренов на термическое разложение древесины // Химическая промышленность сегодня. – 2022. – № 5. – С.52–57.
- Колесова В.Ю., Мельников Н.О., Монахов А.А., Головина Е.В. Оценка эффективности смесей антипиренов для огнезащиты древесины // Техносферная безопасность. – 2025. – №1(46). – С.52–66.
- Колесова В.Ю., Мельников Н.О., Монахов А.А., Власкин И.А. Термический анализ огнезащитной древесины // Успехи в специальной химии и химической технологии: Всероссийская научно-техническая конференция, посвященная 90-летию Инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д.И. Менделеева, 120-летию профессора К.К. Андреева, 130-летию профессора А.С. Бакаева. Материалы конференции. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2025. – С.301-304
- ГОСТ 3773- 72 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия. Издание официальное. М.: Стандартинформ, 2007.
- ГОСТ 30028.3-2022. Средства защитные для древесины. Экспресс-метод определения огнезащитной эффективности Издание официальное. М: Российский институт стандартизации, 2022.

УДК: 614.72

Гуреева В.Г., Султанов Е.В., Михеев Д.И.

Исследование поглощения диоксида азота парами воды в атмосферных условиях

Гуреева Валерия Гурьевна – студент магистратуры 2 года обучения кафедры техносферной безопасности, email: gureeva.v.g@muctr.ru

Султанов Егор Витальевич - аспирант 4-го года обучения кафедры техносферной безопасности, email: sultanov.e.v@muctr.ru

Михеев Денис Иголевич – к.т.н., доцент кафедры техносферной безопасности, e-mail: mikheev.d.i@muctr.ru
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Выбросы оксидов азота от добывающей промышленности растут с каждым годом, в то же время методики их расчета не учитывают динамику преобразований диоксида азота относительно влажности воздуха. В данной работе проведена апробация методики анализа поглощения диоксида азота водяными парами при атмосферных условиях, собрана лабораторная установка для отбора проб. Количество остаточного диоксида азота определялось фотометрическим методом анализа. Показана необходимость учета сорбции диоксида азота.

Ключевые слова: продукты взрыва, загрязняющие вещества, диоксид азота, фотометрический анализ.

Study of nitrogen dioxide absorption by water vapor under atmospheric conditions

Gureeva V.G., Sultanov E.V., Mikheev D.I.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

Emissions of nitrogen oxides from the extractive industry are increasing every year, at the same time, their calculation methods do not take into account air humidity. In this paper, the methodology for analyzing the absorption of nitrogen dioxide by water vapor under atmospheric conditions was tested, and a laboratory sampling unit was assembled. The amount of residual nitrogen dioxide was determined by photometric method of analysis. The need to take into account the adsorption of nitrogen dioxide is indicated.

Key words: explosion products, pollutants, nitrogen dioxide, photometric analysis.

Введение

Выбросы оксидов азота в атмосферу являются одной из серьезных экологических проблем на сегодняшний день. Одним из лидирующих видов экономической деятельности в этой области – добыча полезных ископаемых, занимающая 3-е место по выделению NO₂. За последние 5 отчетных лет прослеживается тенденция к увеличению выбросов от данного вида промышленной деятельности [1].

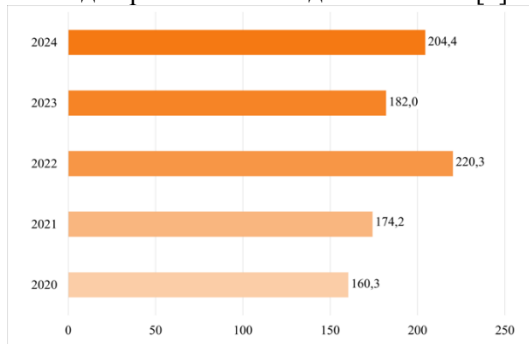


Рис. 1 – Динамика объема выбросов диоксида азота от добычи твердых полезных ископаемых за последние 5 отчетных лет, тыс. т.

Основными источниками выбросов оксидов азота при добыче полезных ископаемых являются промышленные взрывчатые вещества. В результате их взрывного превращения образуются загрязняющие газы, в том числе NO₂. Для учета выбросов разработаны и используются методики, одобренные Министерством природных ресурсов и экологии Российской Федерации [2], однако ни одна из имеющихся в открытом доступе методик не

учитывает преобразований окислов азота, в том числе в результате влияния влажности воздуха.

Диоксид азота активно вступает во взаимодействие с водой, выводя часть окислов азота из газовой фазы, что представлено нижеприведенными реакциями [3].

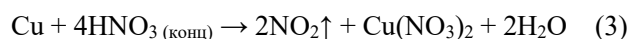


Активное применение водосодержащих ПВВ, использование различных видов гидрозабойки и собственные условия окружающей среды в значительной степени изменяют газовый состав продуктов взрыва через выраженное влияние на относительную влажность воздуха в местах применения ПВВ. Целью представленной работы являлась первичная оценка влияния влажности воздуха при атмосферных условиях на концентрацию диоксида азота.

Методика эксперимента

Для анализа поглощения диоксида азота водяными парами при атмосферных условиях разработана лабораторная установка, позволяющая анализировать остаточные концентрации диоксида азота после пропускания через воздушную среду определенной влажности образцов известной исходной концентрации диоксида азота.

Синтез диоксида азота осуществлялся путём реакции известного количества меди, около 1,43 г, с избыточным количеством концентрированной азотной кислоты, что показано на реакции ниже [4].



Для каждой серии экспериментов синтезировался диоксид азота в количестве 1 л при стандартных условиях в емкости того же объема (1).

Для получения известных концентраций в границах, определяемых используемым методом анализа (для фотометрического метода 0,1 – 140 мг/м³), производилось аликвотирование: в отдельную емкость объемом 23,86 л (2) переносилась аликвота синтезированного диоксида азота объемом 0,1 л для разбавления до получения концентрации 4700 ppm при нормальных условиях (5000 ppm при стандартных). Концентрация в разбавленной емкости контролировалась хемилюминесцентным методом, относительная влажность воздуха в ней не превышала 35 %. Емкость (3) объемом 23,55 л снабжена распылителем воды, по средством которого в ней создается заданная влажность. Затем из емкости (2) с концентрацией 4700 ppm отбирается 0,28 л разбавленной аликвоты и переносится в емкость (3), в которой за счет очередного разбавления, при отсутствии сорбции, концентрация должна составлять 100 мг/м³.

Емкость (3) подключается к системе барботирования, состоящей из трех прободоотборников с поглотительным раствором (7), присоединенных к емкости (3), ротаметра (8) и насоса (9). Осуществляется отбор проб согласно методике [5]. На ротаметре устанавливается скорость 0,25 л/мин, диоксид азота из емкости с заданной влажностью барботируется через поглотительный раствор в трех прободоотборниках после чего оставшийся газ поступает в насос и сбрасывается в атмосферу.

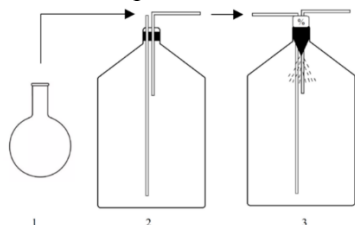


Рис. 2 – схема установки для определения влияния влажности воздуха на абсорбцию NO_2

1 - емкость объемом 1 л для синтеза NO_2 ,
2 - емкость для аликвотирования объемом 23,86 л, 3 - емкость с задаваемой влажностью объемом 23,55 л.

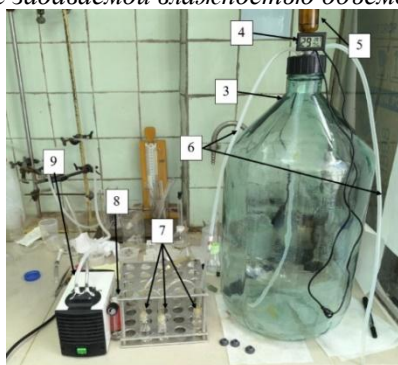


Рис. 3 – установка для барботирования

3 – емкость с задаваемой влажностью объемом 23,55 л, 4 – гигрометр, 5 – склянка с водой и распылителем, 6 – переходниковые трубки, 7 – прободоотборники с поглотительным раствором, 8 – ротаметр, 9 – насос

В каждом эксперименте проводилось по два отбора проб – первичный, непосредственно после введения аликвоты в емкость (3), и повторный, с задержкой порядка 20 минут относительно первичного. После первичного отбора проб емкость (3) продувалась от остатков влаги и диоксида азота при помощи аспиратора со скоростью 15-20 л/мин на протяжении не менее 10 минут. После проводился повторный отбор проб согласно вышеописанной процедуре при создании такой же влажности.

Отобранные пробы далее анализируются фотоколориметрическим методом с добавлением реактива Грисса. Из прободоотборника отбираются 6 мл пробы, в случае если в пробе выделился йод, она окрашивается в желтый цвет и ее необходимо обесцветить. Для этого по каплям добавляется раствор серноватистокислого натрия ($C = 0,01$ моль/л) и перемешивается до полного обесцвечивания. Далее раствор доводят до 7 мл поглотительным раствором йодида калия. При необходимости пробы разбавляются согласно методике, для измерения отбирается 6 мл подготовленного к анализу раствора.

К отобранным 6 мл добавляются 2 мл 1% раствора реактива Грисса. Через 20 минут измеряется оптическая плотность на фотометре фотоэлектрическом в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм на длине волны 540 нм относительно нулевой пробы, не содержащей нитритов.

Результаты

На рисунке 4 представлены результаты исследования сорбции диоксида азота водными парами.

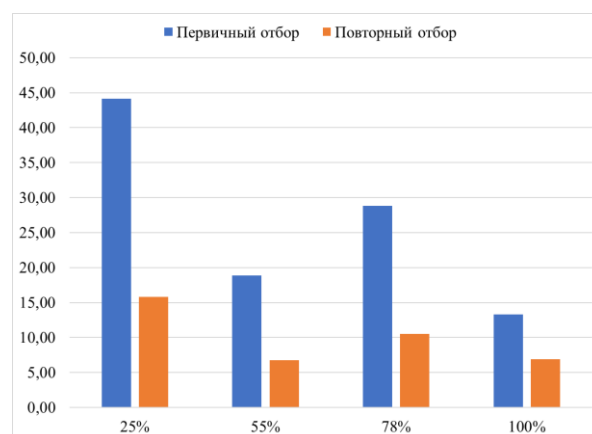


Рис. 4 – Остаточные концентрации NO_2 после сорбции при разной относительной влажности, мг/м³.

Как и ожидалось, при повышении влажности с 25% до 55% поглощение диоксида азота влагой воздуха увеличилось. При повторном отборе проб спустя около 20 минут после синтеза оксида и первичного аликвотирования его содержание упало в среднем в 2,6 раз по сравнению с первичным отбором. Это вероятно связано с оседанием газа на стеклянных стенках емкости для разбавления, несмотря на активное перемешивание перед отбором вторичной аликвоты.

Однако, при повышении влажности с 55% до 78% диоксида азота поглотилось меньше. Согласно имеющимся данным о поглощении диоксида азота водой [3], образуется разбавленная азотная кислота, которая интенсивно поглощает NO_2 вплоть до достижения концентрации азотной кислоты в 60-62%. При более высоких концентрациях, в обычных условиях, процесс образования кислоты прекращается. В пределах влажности 55-78% концентрация образующейся азотной кислоты достигает точки прекращения сорбции, из-за чего при 78% было обнаружено большее количество диоксида азота.

При достижении 100% влажности поглощается наибольшее количество оксида. Рост поглощения при этом вероятно связан как с повышением количества доступного для сорбции пара, так и с появлением дополнительных очагов сорбции в виде конденсированных капель на стенках емкости.

Заключение

Исследование показало нелинейную зависимость сорбции диоксида азота от относительной влажности воздуха. Поглощение газа идет активно вплоть до точки снижения сорбции, вероятно наступающей при достижении предельных концентраций, характерных для атмосферных условий. Дальнейшее повышение влажности, вероятно за счет разбавления, возобновляет активное поглощение диоксида. Количественные оценки сорбции для применения в расчетах продуктов взрыва ПВВ потребуют более тщательных измерений динамики сорбции от влажности.

Результаты демонстрируют активное протекание абсорбции диоксида азота с образованием азотной кислоты даже при атмосферных условиях, что обязывает корректировать современные методики учета выбросов при взрывных работах.

Список литературы

1. Информация о выбросах загрязняющих веществ в атмосферный воздух от стационарных источников 2-ТП (воздух) за 2020-2024 годы [Электронный ресурс] // Федеральная служба по надзору в сфере природопользования [Официальный сайт] 2025 // Режим доступа: URL: <https://rpn.gov.ru/> (дата обращения 14.05.2025).
2. Перечень методик расчета выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух стационарными источниками [Электронный ресурс] // Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации [Официальный сайт] 2025 / Режим доступа: URL: <http://www.mnr.gov.ru/> (дата обращения 15.05.2025).
3. Е. Я. Мельников. Справочник азотчика. 2-е изд. - М.: Химия, 1987. - 464 с.
4. Б. А. Павлов. Неорганическая химия. 2-е изд. - М.; Л.: Госхимиздат, 1950. - 335 с.
5. Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. ФР.1.31.2011.11276 М-18 «Методика выполнения измерений массовой концентрации оксидов азота в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом с реактивом Грисса». – 2002.

УДК: 662.221.4

Солодухин Е.С., Шушпанов А.Н., Франтов А.Е.

Испытание на детонацию модельной системы аммиачная селитра/биодизель

Солодухин Егор Сергеевич, аспирант 3-го года обучения кафедры Техносферной безопасности, e-mail: egor1998_1974phesx@mail.ru

Шушпанов Александр Николаевич, к.т.н., доцент кафедры Техносферной безопасности
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д. 9.Франтов Александр Евгеньевич, д.т.н., ведущий научный сотрудник
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр
им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук
Россия, Москва, 111020, Крюковский тупик, д. 4*Данная работа описывает очередной этап длительного цикла исследований новых взрывчатых составов на основе аммиачной селитры, в которых в качестве горючего применяется биодизельное топливо. Был проведен опыт в стальной трубе на полноту детонации, результат положительный. Электромагнитным методом измерена скорость детонации, составившая 2,7 км/с.**Ключевые слова: взрывчатые вещества, аммиачная селитра, биодизель.***Detonation test of the ammonium nitrate/biodiesel model system**

Solodukhin E.S., Shushpanov A.N., Frantov A.E.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*This paper describes the next stage of a long-term research cycle of new explosive compositions based on ammonium nitrate, in which biodiesel is used as fuel. An experiment was conducted in a steel pipe for the completeness of detonation; the result was positive. The detonation velocity of 2.7 km/s was measured using the electromagnetic method.**Keywords: explosives, ammonium nitrate, biodiesel*

Взрывчатыми веществами (ВВ) называют химические вещества, способные к быстрому окислительному превращению, сопровождающемуся выделением энергии и образованием сжатых газов, могущих производить работу. Одним из самых распространенных и широко используемых ВВ является смесь аммиачной селитры и дизельного топлива (АСДТ). В этой смеси аммиачная селитра используется в качестве окислителя и адсорбента, а топливо является горючим для ВВ. Основными преимуществами этого ВВ является низкая себестоимость и простой технологический процесс производства.

Предметом нашего исследования является смесевое ВВ на основе пористой аммиачной селитры и биодизельного топлива, полученного путем переэтерификации из растительных масел, получившее по аналогии с АСДТ рабочее наименование АСБТ. Некоторые подробности об этом топливе приведены в публикациях [1–3].



Рис. 1. Заряд ВВ, помещенный в стальную трубу

Заряд ВВ вместе с инициатором помещали в стальную трубу длиной 200 мм с внутренним диаметром 42 мм и толщиной стенок 3 мм с открытыми концами (рис. 1).

Масса оболочки составляла 734 г. В качестве инициирующего ВВ использовался азид свинца; в качестве бустера использовался пентолит в количестве 15 г (смесь 90 масс. % (13,5 г) пентаэритриттетранитрата и 10 масс. % (1,5 г) тринитротолуола). Масса заряда составляла 186,6 г; плотность заряда составляла 0,76 г/см³ (высота в трубе: 15 см). По воздействию ВВ во взрывной камере (рис. 2) на оболочку делается вывод о полноте и принципиальном протекании детонации.



Рис. 2. Заряд ВВ, размещенный в мортревзрывной камеры

В результате взрыва образца АСБТ во взрывной камере наблюдается повреждение mortar (рис. 3) и полное разрушение стальной оболочки (рис. 4). Дальнейшего догорания образца зафиксировано не было, что свидетельствует о полном протекании детонации образца.



Рис. 3. Вид Mortиры после взрыва



Рис. 4. Фрагменты стальной оболочки

Проведенные позднее испытания на скорость детонации электромагнитным методом показали значение в 2,7 км/с. Состав требует дальнейшего изучения, предстоит работа над улучшением детонационных параметров.

Список литературы

1. Акинин Н.И. и др. Свойства биодизельного топлива на основе растительного сырья и возможность его применения в промышленных взрывчатых веществах // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7-12 октября, 2024, Федеральная территория Сириус, Россия. Сборник тезисов докладов в 7 томах. Том 6. Москва: ООО «Адмирал Принт», 2024. Vol. 6. P. 328.

2. Солодухин Е.С., Шушпанов А.Н., Дмитриев Н.В. Игданит как реперная точка для новых модельных систем аммиачная селитра/биодизель // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2023. Vol. XXXVII. P. 80–82.

3. Солодухин Е.С. и др. Преимущества применения биодизельного топлива в качестве горючего компонента простейших взрывчатых материалов // Взрывное дело. 2024. № 141(102). P. 116–135.

УДК 614.835

Сорокин И.О., Бредихина К.А., Райкова В.М., Шушпанов А.Н.

Исследование влияния состава смеси на температуру вспышки неидеальных растворов

Сорокин Иван Олегович – магистр 1 года обучения инженерного химико-технологического факультета, e-mail: vs40kn@gmail.com;

Бредихина Кристина Алексеевна – магистрант 1 года обучения инженерного химико-технологического факультета, e-mail: christinabredikhina@gmail.com;

Райкова Влада Мирославовна – доцент, канд. техн. наук, доцент кафедры техносферной безопасности;

Шушпанов Александр Николаевич – канд. техн. наук, доцент кафедры техносферной безопасности.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Температура вспышки является одним из основных показателей пожаровзрывоопасности легковоспламеняющихся жидкостей и их смесей. В статье приведены результаты экспериментального измерения и расчета температуры вспышки бинарных смесей изопропилового спирта с ацетоном. Показано, что изученные смеси относятся к неидеальным растворам, при этом наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля. Для расчета температуры вспышки таких смесей, нельзя применять расчетные уравнения, приведенные в ГОСТ 12.1.044-2018.

Ключевые слова: пожаровзрывоопасность, температура вспышки, давление насыщенного пара, изопропиловый спирт, ацетон.

Investigation of effect mixture composition on flash point of non-ideal solutions**Study of the influence of mixture composition on the flash point of non-ideal solutions**

Sorokin I.O. Bredikhina K.A., Raikova V.M., Shushpanov A.N.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow. Russia

Flash point is one of the main indicators of fire and explosion hazard of flammable liquids and their mixtures. The paper presents the results of experimental measurement and calculation of the flash point of binary mixtures of isopropyl alcohol with acetone. It is shown that the studied mixtures are non-ideal solutions with negative deviations from Raoul's law. To calculate the flash point of such mixtures impossible to use the calculation equations given in standard document GOST 12.1.044-89.

Keywords: fire and explosion hazard, flash point, saturated vapor pressure, isopropyl alcohol, acetone.

Введение

Органические растворители и их смеси применяются в химической, нефтехимической, лакокрасочной и других отраслях промышленности в качестве технологических сред, что указывает на большой объем их потребления. Большинство технологических процессов с их участием, а также их транспортировка и хранение потенциально пожаровзрывоопасны. Для таких процессов характерно испарение, способствующее образованию паровоздушного облака – основного фактора опасности. Важно знать как физико-химические свойства, так и показатели пожарной опасности органических растворителей и их смесей, чтобы минимизировать возможные последствия аварий на производстве.

Температура вспышки – один из основных показателей пожароопасности органических жидкостей. Значения температуры вспышки в закрытом тигле используются в качестве критерия для классификации воспламеняющихся жидкостей на легковоспламеняющиеся и горючие, для определения категорий помещений и зданий по взрывопожарной опасности, а также для разработки мероприятий по обеспечению пожаровзрывобезопасности технологических процессов [1].

Температура вспышки жидкого горючего вещества или смеси определяется величиной давления насыщенного пара. Давление насыщенного

пара – это давление, при котором паровая фаза вещества находится в состоянии равновесия с его жидкой фазой при определенной температуре. С ростом температуры жидкости давление насыщенного пара растет. Для практических расчетов давления насыщенного пара применяется уравнение Антуана:

$$\log P = A - \frac{B}{t + C_A}, \quad (1)$$

где t – температура, °C; A , B и C_A – постоянные Антуана.

Для идеальных растворов, согласно закону Рауля, парциальное давление компонента раствора пропорционально его концентрации, тогда общее давление бинарной смеси можно рассчитать по уравнению:

$$P_{\text{см}}(t_{\text{см}}) = P_1(t_{\text{см}}) \cdot x + P_2(t_{\text{см}}) \cdot (1-x) \quad (2)$$

где x – мольная доля 1-го компонента в смеси; P_1 , P_2 – парциальное давление компонентов смеси.

Компоненты неидеальных растворов не подчиняются закону Рауля. При этом наблюдаются положительные или отрицательные отклонения от закона. Системы, в которых истинные парциальные давления паров компонентов над смесью, больше вычисленных по закону Рауля, называют системами с положительными отклонениями, если парциальные давления меньше вычисленных – с отрицательными отклонениями. Чем больше отклонение от закона Рауля, тем больше вероятность появления экстремума

на зависимости давления насыщенного пара от состава смеси.

В данной статье представлены результаты исследования смеси изопропилового спирта (изопропанол, пропанол-2) с ацетоном. Эти смеси образуются в жидкофазном синтезе ацетона из изопропилового спирта или, наоборот, при гидрировании ацетона и получении изопропилового спирта. Проведено экспериментальное и расчетное исследование зависимости температуры вспышки от состава смеси.

Характеристика веществ

В таблице приведены некоторые физико-химические свойства и показатели пожарной опасности изопропанола и ацетона.

Таблица 1. Физико-химические свойства и температура вспышки изопропанола и ацетона.

Характеристики	Изопропанол	Ацетон
Брутто-формула	C_3H_8O	C_3H_6O
Молекулярная масса, г/моль	60,09	58,08
Температура кипения, °C	82,3	56,5
Коэффициенты уравнения (1) [4]:		
A	6,86634	6,25017
B	1360,183	1214,208
C_A	197,593	230,002
Температура вспышки, °C (з.т.)	14	-18

Ацетон имеет отрицательные значения температуры вспышки и воспламенения и по этим показателям является более опасным веществом по сравнению с изопропанолом. В то же время, для него температура самовоспламенения выше, чем для изопропанола.

На рис. 1 в координатах $\log P_n - 1/T$ приведены зависимости давления насыщенного пара от температуры для изопропанола и ацетона, рассчитанные по уравнению (1). При одинаковой температуре давление насыщенного пара ацетона выше, чем изопропанола.

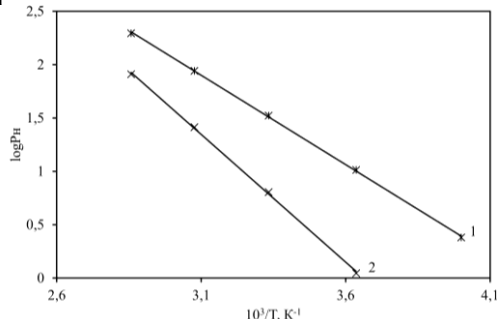


Рис. 1. Зависимость давления насыщенного пара от температуры ($\log P_n - 1/T$) для ацетона (1) и изопропанола (2)

Экспериментальная часть

Исследовали зависимость температуры вспышки в закрытом тигле от состава смеси изопропанола с ацетоном.

Опыты проводили на лабораторной установке по определению температуры вспышки в закрытом тигле согласно ГОСТ 12.1.044-2018 [1]. Установка для проведения эксперимента включает следующие элементы: термометр со шкалой 1 °C (от -35 °C до +75 °C), тигель, крышку с поворотным механизмом (рукоятка), мешалкой и фитилем.

Для проведения опытов готовили смеси изопропанола с ацетоном с заданными мольными концентрациями, переведенными в массовые проценты. Измерение массы компонентов производилось на аналитических весах с последующим соединением компонентов в колбе с пробкой. В течение 30 минут осуществлялось перемешивание раствора при помощи магнитной мешалки. Приготовленный раствор в колбе помещали в морозильную камеру и охлаждали до требуемой температуры. Дальнейшие этапы проведения эксперимента осуществлялись в вытяжном шкафу. Охлажденную смесь наливали в сухой тигель до риски. Устанавливали крышку с мешалкой и термометром. Фиксировали температуру смеси. С помощью розжига зажигался фитиль и осуществлялся поворот крышки рукояткой для открытия отверстия. В момент открытия отверстия, фитиль вводился в паровоздушную фазу внутри тигля на 1 с. Испытания на вспышку проводились каждый 1 °C. За температуру вспышки принимали температуру в момент первого появления пламени над поверхностью жидкости.

Перед исследованием смесей были проведены измерения температуры вспышки изопропанола и ацетона (по три опыта в разное время). Для изопропанола температура вспышки составила $12 \pm 0,3$ °C, для ацетона $-22 \pm 0,3$ °C. Всего было исследовано 10 смесей различного состава. Для каждого состава смеси проводили по 2-3 опыта, Средняя погрешность измерения составила 1 °C.

Результаты опытов представлены на рис. 2 в координатах температура вспышки — содержание ацетона (мольные доли). Кривая построена с помощью аппроксимации результатов в программе Origin. В целом наблюдается убывающая зависимость температуры вспышки с ростом содержания ацетона в смеси. Следует отметить отклонения от кривой в сторону повышения температуры вспышки при содержаниях 0,3 и 0,4 ацетона в смеси.

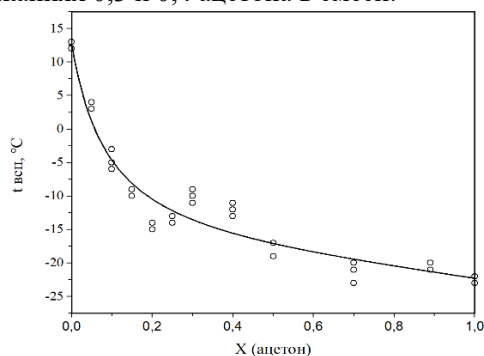


Рис. 2. Результаты измерения зависимости температуры вспышки смеси изопропанола с ацетоном от мольной доли ацетона

Расчетная часть

Для описания неидеальных бинарных растворов в уравнение (2) добавляют коэффициенты активности (γ_1 и γ_2), таким образом, что уравнение (2) принимает вид:

$$P_{\text{см}}(t_{\text{см}}) = P_1(t_{\text{см}}) \cdot \gamma_1 \cdot x + P_2(t_{\text{см}}) \cdot \gamma_2 \cdot (1-x) \quad (3)$$

Существуют различные методы расчета коэффициентов активности для учета отклонения растворов от идеальности, в данной статье они были рассчитаны с применением модели UNIFAC Dortmund [5].

Модель UNIFAC Dortmund (UNiversal quasichemical Functional groups Activity Coefficients – универсальная квазихимическая модель для расчета коэффициентов активности с учетом функциональных групп). Суть данной модели – использование существующих данных о фазовых равновесиях для предсказания фазовых равновесий систем, для которых нет экспериментальных данных [6]. Таким образом, главными особенностями данной модели являются:

1. соответствующее сокращение экспериментально полученных данных по коэффициентам активности для получения параметров, характеризующих взаимодействие между парами структурных групп в неидеальных растворах;

2. использование этих параметров для прогнозирования коэффициентов активности систем, не изученных экспериментально, но содержащих те же функциональные группы;

Общая модель для прогнозирования температуры вспышки основана на уравнении Антуана (1) и модифицированном уравнении Ле Шателье:

$$\sum_i x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i / P_{i,\text{всп}}^0 = 1$$

где x_i – мольная доля i -го компонента смеси; γ_i – коэффициент активности i -го компонента; P_i – давление насыщенного пара i -го компонента смеси при заданной температуре; $P_{i,\text{всп}}^0$ – давление пара чистого i -го компонента при температуре его вспышки.

В модели UNIFAC Dortmund вычисление коэффициента активности складывается из двух частей [5,6]:

$$\ln \gamma_i = \gamma_i^C + \gamma_i^R \quad (5)$$

где γ_i^C – комбинаториальная часть; γ_i^R – остаточная часть.

В ходе вычисления комбинаториальной части коэффициента активности необходимы данные об объемах и площадях функциональных групп (R_k и Q_k соответственно), составляющих рассматриваемую смесь. Эти данные опубликованы консорциумом UNIFAC [7], собраны в сводную таблицу 2.

Таблица 2. Объемы R_k и площади Q_k функциональных групп, составляющих смеси ацетона с изопропанолом.

Вещество	Ацетон		Изопропанол		
Функциональная группа	CH ₃ CO	CH ₃	2×CH ₃	CH	ОН (вторичный)
R_k	1,7048	0,6325	0,6325	0,4469	1,0630
Q_k	1,6700	1,0608	1,0608	0,3554	0,8663

В ходе вычисления остаточной части коэффициента активности γ_i^R необходимы данные о температурно-зависимых параметрах взаимодействия функциональных групп между собой [5]:

$$\psi_{nm} = \exp \left(- \frac{(a_{nm} + b_{nm} \cdot T + c_{nm} \cdot T^2)}{T} \right) \quad (6)$$

где a_{nm} , b_{nm} , c_{nm} – температурно-зависимые параметры взаимодействия; T – температура, К; ψ_{nm} – параметр группового взаимодействия.

Температурно-зависимые параметры взаимодействия a_{nm} , b_{nm} , c_{nm} также опубликованы консорциумом UNIFAC [6], для удобства приведены в матричном виде в таблице 3.

Вычисления производились с помощью программного комплекса MATLAB. За основу модуля для расчета коэффициентов активности была взят калькулятор для расчета активности компонентов смесей с помощью модели UNIFAC [7], впоследствии модифицированный для модели UNIFAC Dortmund в соответствии с ее описанием [5].

В результате проведенных расчетов были получены зависимости температуры вспышки изученных смесей, прогнозируемые по моделям идеального (закон Рауля) и неидеального растворов.

Таблица 3. Температурно-зависимые параметры взаимодействия для расчета остаточной части коэффициента активности.

a_{ij}				
Группа	CH ₃	CH	CH ₃ CO	ОН
CH ₃	0	0	433,600	2777
CH ₂	0	0	433,600	2777
CH ₃ CO	199	199	0	653,300
ОН	1606	1606	-250	0
b_{ij}				
Группа	CH ₃	CH	CH ₃ CO	ОН
CH ₃	0	0	-4,674	0,1473
CH ₂	0	0	-4,674	0,1473
CH ₃ CO	-0,8709	-0,8709	0	-1,412
ОН	-4,746	-4,746	2,857	0
$c_{ij} \cdot 10^{-4}$				
Группа	CH ₃	CH	CH ₃ CO	ОН
CH ₃	0	0	0	15,51
CH ₂	0	0	0	15,51
CH ₃ CO	0	0	0	9,54
ОН	9,181	9,181	-60,22	0

Сравнение результатов прогнозирования температуры вспышки смесей изопропанола с ацетоном с экспериментальными данными представлено на рис. 3.

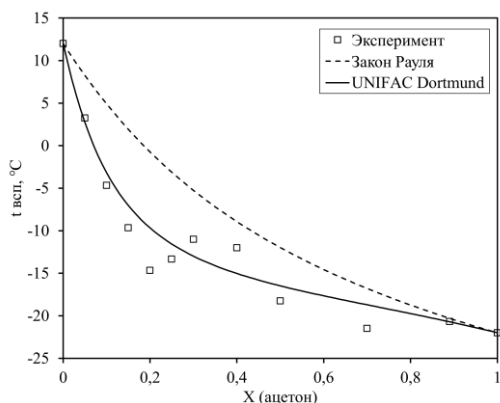


Рис. 3. Сравнение расчетных зависимостей температуры вспышки от мольной доли ацетона в смеси с изопропанолом с экспериментальными данными: точки – результаты опытов (средние значения), сплошная линия – расчет по модели UNIFAC Dortmund, пунктирная линия – расчет по закону Рауля

На рис. 3 точки соответствуют средним значениям температуры вспышки в опытах при данном содержании ацетона в смеси. Зависимость температуры вспышки от состава смеси, рассчитанная по модели UNIFAC Dortmund, согласуется с экспериментальными данными. Расчет температуры вспышки смесей по закону Рауля дает завышенные значения.

Выводы

1. Экспериментально измерены температуры вспышки в закрытом тигле смесей изопропанола с ацетоном и получена зависимость температуры вспышки от состава смеси. С увеличением содержания ацетона в смеси температура вспышки уменьшается, но в интервале 0,3-0,4 отмечается заметное отклонение от монотонной зависимости в сторону увеличения температуры вспышки.

2. С использованием модели UNIFAC Dortmund были рассчитаны температуры вспышки смесей

изопропанола с ацетоном. Результаты расчета согласуются с экспериментальными данными.

3. Можно заключить, что смеси изопропанола с ацетоном относятся к неидеальным растворам. Для изученных смесей наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля.

Список литературы

- ГОСТ 12.1.044-2018. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200160696> (дата обращения 13.05.2025).
- Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: в 2 томах. – М.: ассоциация «Пожнаука». Т. 1. – 2004. – 713 с. Т. 2. – 2004. – 774 с.
- H.J. Liaw, V. Gerbaud, Y.-H. Li, Prediction of miscible mixtures flash point from UNIFAC group contribution methods, Fluid Phase Equilib 300, 2011. – P. 70 - 82.
- Gaube, J., T. Boublik, V. Fried, E. Hála: The vapour pressures of pure substances-Selected values of the temperature dependence of the vapour pressures of some pure substances in the normal and low pressure region (second revised edition), Vol. 17 aus: Physical Sciences Data, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo 1984. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 89: 352-352.
- Ulrich Weidlich and Juergen Gmehling: A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ . Industrial & Engineering Chemistry Research 1987 26 (7), P. 1372-1381.
- Published Parameters UNIFAC(Do) - DDBST GmbH [Электронный ресурс] / URL: <https://www.ddbst.com/PublishedParametersUNIFACD.O.html>. (Дата обращения: 10.05.2025 г.).
- Saeed (2025). UNIFAC group contribution method activity calculator function. MATLAB Central File Exchange URL: <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/64885-unifac-group-contribution-method-activity-calculator-function>. (Дата обращения: 10.05.2025 г.).

УДК 662.24

Терентьева А.А., Сергунова А.Э., Панфилов С.Ю., Мельников Н.О., Михеев Д.И.

Свойства промышленных эмульсионных взрывчатых веществ, полученных на основе регенерированных исходных компонентов

Терентьева Алина Александровна – магистр 2 года обучения кафедры ТСБ;

Сергунова Алина Эдуардовна – магистр 1 года обучения кафедры ТСБ;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

Панфилов Сергей Юрьевич – главный инженер ООО «АЗОТТЕХ», Россия, 121059, Бережковская набережная, д.16а, стр. 2, 2 этаж.

Мельников Никита Олегович – к.т.н., доцент, доцент кафедры ТСБ; melnikov.n.o@muctr.ru

Михеев Денис Иголевич – к.т.н., доцент кафедры ТСБ;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

В работе обобщены исследования свойств промышленных эмульсионных взрывчатых веществ, полученных на основе регенерированных исходных компонентов, а именно извлеченных из некондиционной эмульсионной матрицы раствора окислителя (водного раствора аммиачной селитры или ее смеси с нитратами натрия/кальция) и топливного раствора с эмульгатором.

Ключевые слова: промышленные эмульсионные взрывчатые вещества, энергоёмкие эмульсии, регенерация некондиционных эмульсий, деэмульгирование.

Properties of industrial emulsion explosives obtained on the basis of regenerated starting components

Terentyeva A.A.¹, Sergunova A.E., Panfilov S.Yu.², Melnikov N.O.¹, Mikhееv D.I.¹

¹D. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

²AZOTTECH LLC

The paper summarizes studies of the properties of industrial emulsion explosives obtained on the basis of regenerated initial components, namely, those extracted from a substandard emulsion matrix of an oxidizer solution (an aqueous solution of ammonium nitrate or its mixture with sodium/calcium nitrates) and a fuel solution with an emulsifier.

Keywords: industrial emulsion explosives, energy-intensive emulsions, regeneration of substandard emulsions, demulsification.

Введение

Работа направлена на совершенствование технологий производства и применения в горной промышленности энергоемких эмульсий на основе концентрированных растворов неорганических солей (нитратов), представляющих собой дисперсии второго рода типа «Вода-в-Масле». Такие эмульсии представляют собой особый класс промышленных эмульсионных ВВ (ПЭВВ), нашедших широкое распространение в производстве взрывных работ для добычи полезных ископаемых и других материалов. По своей энергетике ПЭВВ сопоставимы с традиционными для горного дела промышленными тротилсодержащими ВВ, но превосходят последние по безопасности, в силу низкой чувствительности к механическим воздействиям, и стоимости сырья.

Ранее в работах [1, 2, 3, 4] разработаны способ и технология регенерации некондиционных эмульсионных полуфабрикатов промышленных взрывчатых веществ. Получены опытные образцы эмульсии «Березит®», изготовленные с применением регенератов, исследованы их физико-химические свойства и установлено соответствие их требованиям ТУ 2241-002-431204295932-2010 «Невзрывчатые компоненты эмульсионных промышленных взрывчатых веществ «Эмульсия «Березит®»».

Целью настоящей работы является обобщение результатов экспериментальных исследований свойств ПЭВВ, полученных на основе регенерированных исходных компонентов.

Экспериментальная часть

Для наработки опытных образцов была использована некондиционная эмульсия «Березит®» полученная с Ковдорского ГОКа. На лабораторной установке были получены регенераты масляной фазы (МФ) и раствора окислителя (РО). На основе полученных регенератов производилась новая кондиционная эмульсия с полным и частичным замещением исходных реагентов. Определялись основные показатели качества эмульсии такие как вязкость и электроёмкость по сравнению с кондиционной эмульсией. Для снятия показателей вязкости (η) матрицы использовался ротационный вискозиметр IKA ROTOVISC me-vi с находящимся в нем шпинделем под номером 12 со скоростью вращения 20 об/мин. После измерения вязкости проводят измерение электроёмкости (С, пФ) образца с помощью цифрового измерителя ёмкости с датчиком по электропроводности с двумя электродами по ГОСТ 32411-2013 [5].

Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Показатели качества исследуемых эмульсий

Образец	Содержание регенерата РО, масс. %	Содержание регенерата МФ, масс. %	Кинематическая вязкость, сП	Емкостная характеристика, пФ
Контрольный СБ1	0	0	25000	137
СБ1Р 5%	5	5	25400	141
СБ1Р 10%	10	10	25600	140
СБ1Р 20%	20	20	26000	144
СБ1Р 100%	100	100	26100	146

Стоит отметить, что эмульсия, полученная со 100% замещением исходных компонентов на регенераты, полностью соответствует заданным параметрам.

В работе исследована зависимость вязкости от температуры для эмульсионной матрицы на регенератах и исходной на реактивах. Результаты измерений представлены на рис. 1.

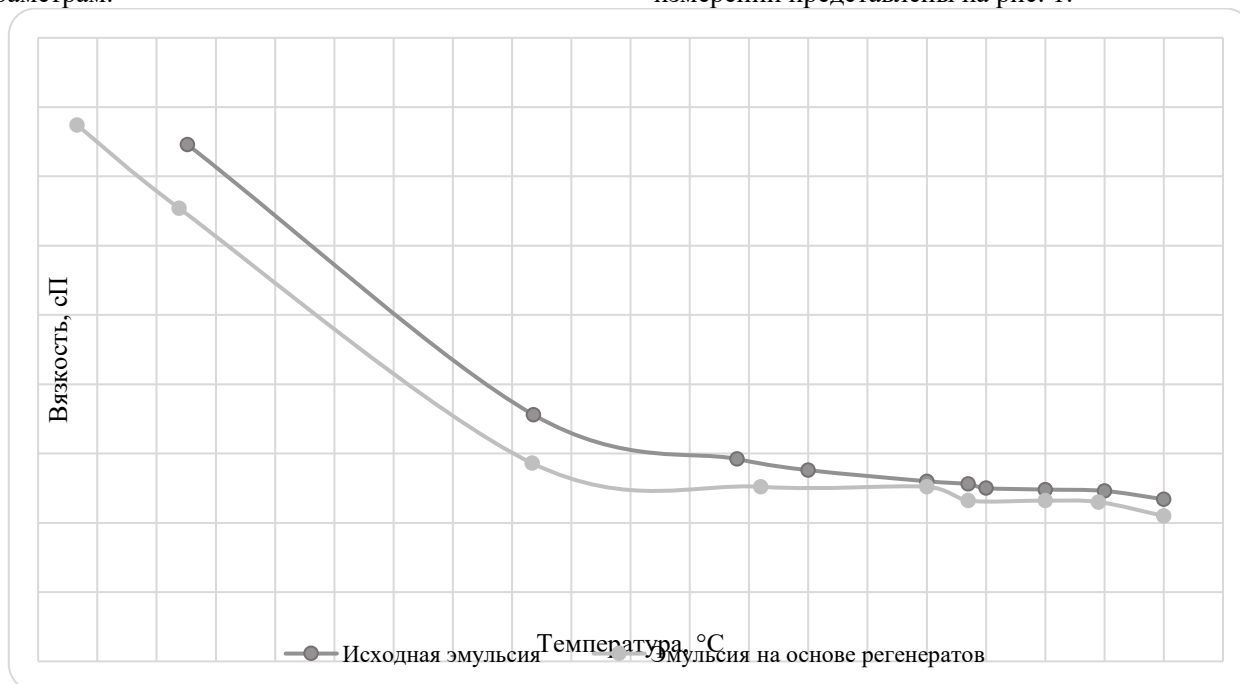


Рисунок 1 – Зависимость вязкости эмульсионной матрицы от температуры

Анализируя данные зависимости, можно сделать вывод, что вязкость от температуры для эмульсионных матриц на регенератах и реактивах меняется подобным образом и с течением времени и понижением температуры увеличиваются значения вязкости.

Важным показателем взрывчатых веществ является водоустойчивость. Проникающая в заряд вода может вымывать из него растворимые компоненты (например, аммиачную селитру) и флегматизировать взрывчатые вещества, снижая его детонационную способность или вызывая её полную потерю. Сравнительное исследование водоустойчивости эмульсионных матриц на регенератах и реактивах проведено в соответствии с ГОСТ 32411-2013 [5]. Результаты представлены на рис. 2.

Степень водоустойчивости принято оценивать для аммиачно-селитренных гранулированных и водосодержащих – по количеству селитры, перешедшей из них в раствор при выдерживании в воде определенное время.

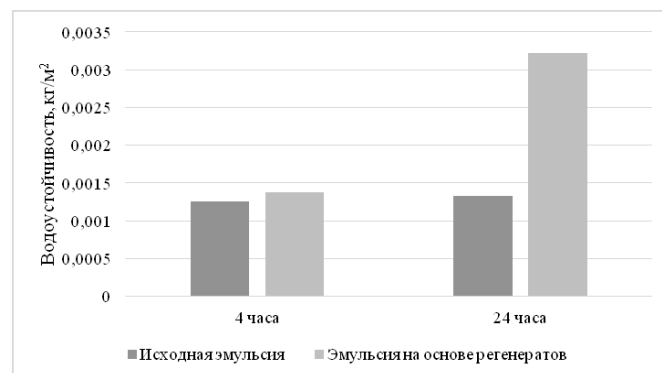


Рисунок 2 – Водоустойчивость эмульсионных матриц

Из рис.2 видно, что большей водоустойчивостью через 24 часа обладают образцы исходной эмульсии по сравнению с образцами эмульсии, изготовленной с применением регенератов. Тем не менее, в соответствии с [7], все значения являются соответствующими норме, которая составляет не более 0,03 кг/м² за 4 часа и 0,06 кг/м² за 24 часа.

Эмульсионная матрица становится ПЭВВ после проведения её сенсibilизации или газификации. Основным показателем протекания газификации

является снижение плотности эмульсии с исходных 1,3 кг/м³ до примерно 0,9 кг/м³. Это важный показатель влияющий на способность ПЭВВ взрываться.

Проведены исследования сенсibilизации эмульсионных матриц, имеющих в своем составе регенераты.

Плотность определяли по методике ГОСТ 32411-2013 [5]. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Показатели плотности ПЭВВ после сенсibilизации

Образец	Содержание регенерата РО, масс. %	Содержание регенерата МФ, масс. %	Плотность, г/см ³
Контрольный	0	0	0,889
Опытный 1	25	25	0,892
Опытный 2	50	50	0,882
Опытный 3	75	75	0,888
Опытный 4	100	100	0,891

Установлено, что параметры сенсibilизации сохраняются даже при полном замещении исходных компонентов на регенерированные в рецептуре эмульсионной матрицы.

После проведения сенсibilизации были изучены детонационные характеристики ПЭВВ. Для возможности проведения ускоренных сравнительных лабораторных испытаний предварительно отработана лабораторная методика оценки детонационных характеристик позволяющих оценить эффективность ПЭВВ «Березит» электромагнитным методом [6].

Проведены испытания зарядов массой 150 г в полимерной оболочке диаметром 45 мм ПЭВВ «Березит» марки Э-100 полученных из реактивов и регенератов. Скорость детонации составила около 3,70 км/с, что несколько ниже полученной при испытаниях кондиционного ПЭВВ (4,8 км/с).

Заключение

Исследования свойств эмульсионных матриц и ПЭВВ «Березит», полученных с применением регенерированных исходных компонентов, показали их соответствие нормативным документам на эти виды составов. Установлено, что параметры

сенсibilизации сохраняются даже при полном замещении исходных компонентов на регенерированные в рецептуре эмульсионной матрицы. Подтверждены качественные характеристики взрываемости и получены сравнительные детонационные характеристики ПЭВВ на основе регенерированных исходных компонентов.

Список литературы

1. Панфилов С.Ю., Султанов Е.В., Булушев Д.А., Мельников Н.О., Акинин Н.И. Пути решения проблемы утилизации эмульсии // Взрывное дело. 2023. № 140-97. С. 49-62.
2. Степанов М.Е., Султанов Е.В., Булушев Д.А., Мельников Н.О., Панфилов С.Ю. О разработке способа утилизации полуфабрикатов промышленных эмульсионных взрывчатых веществ // Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37. № 10 (272). С. 86-89.
3. Панфилов С.Ю., Дудник Г.А., Султанов Е.В., Булушев Д.А., Мельников Н.О., Акинин Н.И. Разработка способа переработки эмульсионного полуфабриката промышленных эмульсионных взрывчатых веществ // Химическая промышленность сегодня. 2024. № 1. С. 13-17.
4. Панфилов С.Ю., Дудник Г.А., Тихонов В.А., Назаров С.С., Мельников Н.О., Акинин Н.И. Разработка технологии регенерации некондиционных эмульсионных полуфабрикатов промышленных взрывчатых веществ // Горная промышленность. 2024. №2. С. 57-62.
5. ГОСТ 32411-2013 Вещества взрывчатые промышленные. Методы определения электрической емкости, плотности и водостойчивости эмульсий.
6. Панфилов С. Ю., Дудник Г.А., Тихонов В.А., Михеев Д.И., Мельников Н. О., Акинин Н. И. Исследование детонации промышленных эмульсионных взрывчатых веществ электромагнитным методом // Горная промышленность. – 2024. –№ 6. – С.111-115.
7. ТУ 2241-002-431204295932-2010. Невзрывчатые компоненты эмульсионных промышленных взрывчатых веществ. Эмульсия «Березит®».

УДК 614.835.3

Хайретдинов С.Р., Гаджиев Г.Г.

Влияние величины скорости воздушного потока на нормы хранения горючих жидких смесей в помещениях пожароопасной категории

Хайретдинов Самат Равилевич – студент группы МИ-22; me@samatoo.ru;

Гаджиев Гарун Гамзатович – к.т.н., доцент кафедры техносферной безопасности;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»;

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Проведен расчет объема горючей смеси ацетон-изопропанол по адаптированной методике определения избыточного давления взрыва из СП 12.13130.2009. На основе экспериментальных данных проанализировано влияние скорости воздушного потока на интенсивность испарения горючей жидкой смеси.

Ключевые слова: избыточное давление взрыва, интенсивность испарения, взрыв, легко воспламеняющаяся жидкость, скорость воздушного потока.

Influence of the airflow velocity on the norms of storage of combustible substances in premises of fire hazardous category

Khayretdinov S.R., Gadgiev G.G.

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

The volume of flammable acetone-isopropanol mixture has been calculated according to the adapted methodology for determining the explosion overpressure from SP 12.13130.2009. On the basis of experimental data, the influence of airflow velocity on the vaporization intensity of the combustible liquid mixture is analyzed.

Key words: overpressure of explosion, vaporization intensity, explosion, flammable liquid, airflow velocity.

Введение

Предложенная в нормативном документе [1] методика, для расчета избыточного давления взрыва, имеет ряд параметров, значения которых допускается принимать постоянными: максимальное давление взрыва ($\Delta P_{\max}$) – 900 кПа; коэффициент участия газов и паров во взрыве Z – (0,5-0,3); коэффициент η , зависящий от скорости воздушного потока и температуры – 1. Максимальное давление взрыва для большего количества ЛВЖ определено экспериментально и можно найти в справочной литературе, для коэффициента Z существует расчетный и графический методы определения. Таким образом при проведении расчетов возможно увеличение точности конечных результатов. В свою очередь коэффициент η – не может являться постоянной величиной из-за его зависимости от условий в помещении. СП 12.13130.2009 приводит данную зависимость в виде таблицы 1.

Таблица 1. Значение коэффициента (η) от скорости и температуры воздушного потока

Скорость воздушного потока, м/с	Температура, °С				
	10	15	20	30	35
0	1	1	1	1	1
0,1	3	2,6	2,4	1,8	1,6
0,2	4,60	3,80	3,50	2,40	2,30
0,5	6,60	5,70	5,40	3,60	3,20
1	10,00	8,70	7,70	5,60	4,60

Принимаемое равным 1 значение коэффициента η соответствует отсутствию подвижности воздуха при испарении горючей жидкости. Поскольку по формуле (1) интенсивность испарения учитывает данный параметр, даже небольшая скорость воздушного потока (0,1 м/с) может увеличить интенсивность

испарения более чем в 1,6 раза при температурах ниже 35 °С. В статье Алексеева С.Г. [2] сходимость результатов расчетной формулы (1) с экспериментальными данными подтверждается с учетом скорости воздушного потока – (0,35-0,40) м/с.

$$W = 10^6 \cdot \eta \cdot M^{1/2} \cdot P_{\text{нас}}, \quad (1)$$

где W – интенсивность испарения жидкости, кг/(м²·с),

M – молярная масса, кг/кмоль,

$P_{\text{нас}}$ – давление насыщенного пара, кПа.

Для оценки влияния скорости воздушного потока на итоговый объем горючей смеси, способной создать избыточное давление 5 кПа, необходимо сравнить расчёты с учётом коэффициента η и без него. Для этого требуется провести экспериментальное испарение смеси. Также необходимо подтвердить достоверность применяемой расчетной методики, сравнив расчетные значения потери массы жидкой смеси с полученными экспериментально. Для исследования выбрана бинарная смесь ацетон-изопропиловый спирт (ИПС) с соотношением по массовым долям 1:1.

Экспериментальная часть

Для эксперимента использовались аналитические весы, чашка Петри (рис. 1) и лабораторная посуда для подготовки горючей смеси. Для получения необходимых результатов было проведено 6 экспериментов: испарение 2-х индивидуальных жидкостей и бинарной смеси при открытых и закрытых дверцах аналитических весов. Индивидуальные жидкости требуются для определения интенсивностей испарения, которые необходимы для получения расчетных значений потери массы смеси согласно закону Рауля. Открытые и закрытые дверцы нужны для учета в расчетах коэффициентов воздушного потока.



Рис.1. Аналитические весы с чашкой Петри для определения скорости потери массы

Для экспериментов с открытыми дверцами построены графики зависимости массы жидкой фазы вещества/смеси от времени (рис. 2). Зависимости с закрытыми дверцами для всех веществ аналогичны, но имеют более изогнутый характер вследствие замкнутого пространства и последующего замедления испарения. Площадь чашки Петри составила $0,006789 \text{ м}^2$. Массы испарившегося вещества Δm и рассчитанные скорости испарения по формуле (2) приведены в таблице 2.

$$m_{\text{п}} = F \cdot W \cdot \tau, \quad (2)$$

где $m_{\text{п}}$ – массы пара горючего вещества, кг,

F – площадь испарения, м^2 ,

τ – длительность испарения жидкости, с (принимается равным 3600 с).

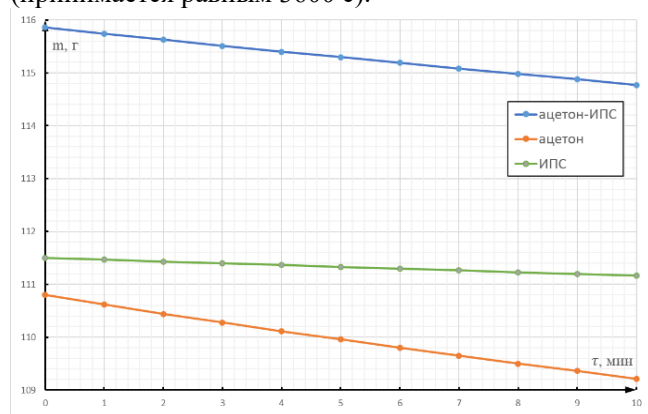


Рис. 2. Зависимость массы от времени при открытых дверцах аналитических весов для анализируемых жидкостей

Таблица 2. Потеря массы и интенсивности испарения в рамках 10 минутного эксперимента

Эксперимент	Открытые дверцы		Закрытые дверцы	
	Δm , г	W , $\text{кг}/(\text{м}^2\text{с})$	Δm , г	W , $\text{кг}/(\text{м}^2\text{с})$
ацетон-ИПС	1,09	$2,57 \cdot 10^{-4}$	0,79	$1,94 \cdot 10^{-4}$
ацетон	1,59	$3,9 \cdot 10^{-4}$	1,12	$2,57 \cdot 10^{-4}$
ИПС	0,33	$8,1 \cdot 10^{-5}$	0,22	$4,98 \cdot 10^{-5}$

Расчетная часть

Расчетную потерю массы за 15 минут испарения для смеси ацетон-ИПС получим по формуле (2) с помощью интенсивностей испарения, полученных в результате эксперимента с испарением чистых веществ, учитывая мольные доли компонентов ацетона и ИПС равных, соответственно, 0,5085 и 0,4915.

$$m_{\text{п (ац)}} = 3,9 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5085 \cdot 0,006789 \cdot 900 = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ кг} = 1,21 \text{ г}$$

$$m_{\text{п (ИПС)}} = 8,1 \cdot 10^{-5} \cdot 0,4915 \cdot 0,006789 \cdot 900 = 2,43 \cdot 10^{-4} \text{ кг} = 0,243 \text{ г}$$

$$\Delta m = 1,21 + 0,243 = 1,455 \text{ г}$$

Расчетное значение (1,455) отличается от экспериментального, которое было получено за 15 минут испарения (1,57) не более чем на 8 %, что говорит о хорошей сходимости результатов.

Определить скорость воздушного потока, при которой проводились эксперименты, и коэффициенты η , возможно с помощью таблицы 1 или кривой зависимости скорости воздушного потока от температуры, при которой проводились эксперименты – 24°C (рис. 3). Для этого подбирались такие значения коэффициента η при которых расчетные значения интенсивностей испарения были близки к экспериментальным. Полученные коэффициенты и величины подвижности воздуха представлены в таблице 3.

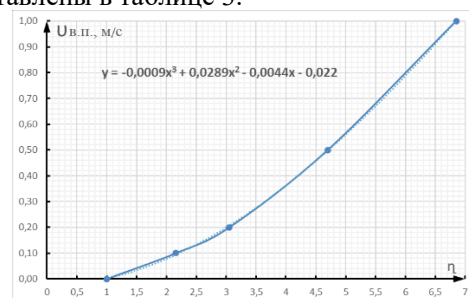


Рис. 3. Зависимость коэффициента η от скорости воздушного потока при 24°C

Таблица 3. Результаты расчета скорости воздушного потока

Открытые дверцы аналитических весов				
Вещество	$W_{\text{расч.}}$, $\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$	$W_{\text{эсп.}}$, $\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$	η	$V_{\text{в.п.}}$, м/с
Ацетон	$2,23 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	1,75	0,054
Изопропанол	$4,37 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	1,85	0,063
Закрытые дверцы аналитических весов				
	$W_{\text{расч.}}$, $\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$	$W_{\text{эсп.}}$, $\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$	η	$V_{\text{в.п.}}$, м/с
Ацетон	$2,23 \cdot 10^{-4}$	$2,57 \cdot 10^{-4}$	1,15	0,01
Изопропанол	$4,37 \cdot 10^{-5}$	$4,98 \cdot 10^{-5}$	1,13	0,009

Коэффициенты и значения скорости воздушного потока демонстрируют высокую согласованность между веществами. При закрытых дверцах движение воздуха близко к нулю и экспериментальные интенсивности испарения отличаются от расчётных не более чем на 13–15 %. В условиях открытого пространства даже небольшое движение воздуха увеличивает летучесть веществ в среднем в 1,8 раза. Расчет объема смеси, способного образовать 5 кПа, предусматривает использование полученных значений коэффициента при сохранении экспериментальной температуры – 24 °С.

В расчете используются формулы из методики СП 12.13130.2009 и принимается, что в образовании избыточного давления взрыва участвуют оба компонента. Исходные физико-химические характеристики компонентов смеси были получены из справочников [3–5]. Условия, для которых проводится расчет, отображены в таблице 4. Формула (3) преобразована в формулу (4) с учетом испарения 2-х компонентов. По уравнению (5) рассчитывается объем смеси через плотность.

Таблица 4. Общие данные, используемые для расчета

Показатель	Значение
Расчетная температура, $t_{расч}$, °С	24
Начальное давление, P_0 , кПа	101
Избыточное давление, ΔP , кПа	5
Свободный объем помещения (80 %), $V_{св}$, м ³	80
Коэффициент неадиабатичности процесса и не герметичности помещения, K_H	3

$$\Delta P_i = (P_{max} - P_0) \cdot m_n \cdot Z / (V_{св} \cdot \rho_{г.п.}) \cdot 100 / C_{ст} \cdot K^{-1} \quad (3)$$

$$m_{п смеси} = \Delta P \cdot \rho_{ж.ф. смеси} / 100 (V_{св} \cdot K_H) \cdot ((P_{max ац} - P_0) \cdot Z_{ац} \cdot W_{ац} \cdot X \cdot \tau / (C_{ст ац} \cdot \rho_{п.ф ац}) + (P_{max ипс} - P_0) \cdot Z_{ипс} \cdot W_{ипс} \cdot X \cdot \tau / (C_{ст ипс} \cdot \rho_{п.ф ипс})) \quad (4)$$

$$V_{см} = m_{п смеси} / \rho_{ж.ф. смеси} (240C) \quad (5)$$

В результате расчета были получены следующие значения:

$$m_{п смеси} = 1550,18 \text{ г}$$

$$V_{см} = 1550,18 / 787,587 = 1,98 \text{ л}$$

При проверке соотношения массы жидкости к пару для каждого компонента можно установить, что ацетон испаряется за более короткое время чем 3600 секунд, поскольку масса жидкости оказывается меньше массы пара:

$$m_{ж.ф.ац} = m_{ж.ф. смеси} \cdot \omega_{ац} = 1550,18 \cdot 0,5 = 775,09 \text{ г} \quad (6)$$

$$m_{п.ф.ац} = V_{ж.ф. смеси} \cdot W_{ац} \cdot \tau = 1,98 \cdot 1,13 \cdot 10^{-4} \cdot 3600 \cdot 1000 = 806,32 \text{ г} \quad (7)$$

Перерасчет с учетом полного испарения жидкой массы ацетона осуществлялся по уравнению (8).

$$m_{п см} = \Delta P \cdot \rho_{ж.ф. смеси} / 100 (V_{св} \cdot K_H) \cdot ((P_{max ац} - P_0) \cdot Z_{ац} \cdot \rho_{см} \cdot \omega_{ац} / (C_{ст ац} \cdot \rho_{п.ф ац} \cdot 1000) + (P_{max ипс} - P_0) \cdot Z_{ипс} \cdot W_{ипс} \cdot X \cdot \tau / (C_{ст ипс} \cdot \rho_{п.ф ипс})) \quad (8)$$

$$m_{п смеси} = 1600,5 \text{ г}$$

$$V_{смеси} = 2,04 \text{ л}$$

Также проведен аналогичный расчет по уравнениям (1, 5 и 8) с учетом влияния скорости воздушного потока на интенсивность испарения. Полученные результаты представлены ниже:

$$V_{смеси} = 1,74 \text{ л}$$

Заключение

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений интенсивности испарения ацетона и

изопропанола показало хорошую сходимость, что подтверждает корректность применённой расчетной методики. Небольшое значение скорости воздушного потока (0,054 – 0,063 м/с) повышает более чем в 1,8 раза интенсивность испарения ЛВЖ. Выбор коэффициента η равным 1 приводит к завышению итогового значения объема горючей смеси более чем на 17 % и, как следствие, к образованию избыточного давления взрыва более 5 кПа. Данное исследование обращает внимание на выработку новой стратегии по определению значения коэффициента η , допустимого при отсутствии экспериментальных данных. Для повышения пожарной безопасности необходимо исходить из наихудшего сценария, расчет по которому не допустит завышения итоговых значений избыточного давления взрыва.

Список литературы

- СП 12.13130.2009 Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности. 2009.
- Алексеев С.Г. и др. Методы оценки взрывопожароопасности топливовоздушных смесей на примере керосина марки рт. III. СП 12.13130.2009 // Пожаровзрывобезопасность. 2012. Т. 21, № 1. с. 33–38.
- Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. 2-ое изд., Пожнаука, 2004. с. 127.
- Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Наука, 1972. с. 720.
- Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие/Пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. 3-ие изд., Ленинград “ХИМИЯ,” 1982. с. 581.

УДК 662.482.2; 662.311.11

Заборский С.А., Михалёв Д.Б., Готфрид С.Д.

Влияние конструктивных особенностей и технологических параметров сборки на надежность воспламенения замедлительного узла средств инициирования

Заборский Сергей Александрович, студент 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, e-mail: zaborский2001@mail.ru

Михалёв Дмитрий Борисович, старший преподаватель кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Готфрид Софья Дмитриевна, ассистент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

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

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

Разработана методика определения скорости горения воспламенителя внутри гильзы детонатора при атмосферном давлении. Изучено влияние давления прессования воспламенительного состава в диапазоне от 50 до 200 МПа на коэффициент уплотнения воспламенителя и на надежность воспламенения замедлителя. Исследовано влияние массы навески воспламенителя в диапазоне от 65 до 150 мг и технологии снаряжения замедлителя на надежность воспламенения замедлителя. Был осуществлен подбор альтернативных заливочных пластиков отечественного производства и выбор наиболее подходящего по критерию термостойкости. Исследовано влияние диаметра замедлительного шнура и марки каучука на надежность воспламенения замедлителя.

Ключевые слова: замедлитель, средства инициирования замедленного действия, надежность воспламенения.

The influence of design features and technological parameters of the assembly on the reliability of ignition of the delay unit of the initiating means

S.A. Zaborovsky, D.B. Mikhalev, S.D. Gottfried

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

A methodology of determination of burning rate of igniter at atmospheric pressure, which is inside of the detonator sleeve, was developed. The influence of pressing pressure of igniter on a compaction coefficient of igniter and on stability of igniting of retarder was studied at a pressure range from 50 to 200 MPa. The influence of quantity of igniter at a range from 65 to 150 mg and affecting of setting technology of retarder on stability of igniting of retarder was investigated too. Selection of alternative filling plastics of domestic production was done and chosen the most suitable for the criterion of heat resistance. The influence of the diameter of the retarder cord and the brand of rubber on the ignition reliability of the retarder is investigated.

Key words: retarder, tools of initiation of slow motion, stability of igniting.

Введение

В горнорудной промышленности в качестве неэлектрических средств инициирования широкое применение находят средства инициирования замедленного действия, состоящие из ударно-волновой трубки (УВТ) и детонатора замедленного действия [1, 2]. В подавляющем большинстве случаев задержка передачи огневого импульса в данных изделиях осуществляется с помощью замедлителя на пиротехнической основе. Однако замедлители, изготовленные по традиционной технологии глухого прессования, обладают рядом недостатков и не удовлетворяют по точности замедления современным требованиям. В связи с данным фактом ведется разработка замедлителей нового поколения на основе термопластичных композиций, перерабатываемых методом проходного прессования с использованием процесса вальцевания [3]. Данные композиции обладают рядом преимуществ: высокая однородность состава, высокая воспроизводимость баллистических характеристик, низкий критический диаметр горения, высокий уровень механических характеристик [4]. На стадии предварительных исследований была показана перспективность использования замедлителей данного типа, поскольку разброс времени задержки передачи огневого импульса, в сравнении с штатными замедлителями, снизился более чем в 2 раза [5]. Тем не менее остается открытым вопрос о надежности

воспламенения данного типа замедлителей от УВТ. В связи с данным фактом работа посвящена исследованию закономерностей и поиску решений, влияющих на надежность воспламенения термопластичного замедлителя. В качестве одного из возможных решений повышения надежности воспламенения было предложено использование в конструкции замедлительного узла промежуточного воспламенительного состава, воспринимающего огневой импульс от УВТ.

Задачи исследования:

1. Оработка технологических параметров изготовления воспламенительного состава и определение его технических характеристик.

2. Определение надежности воспламенения замедлителя в зависимости от:

- конструкции и технологии сборки замедлительного узла;
- материала корпуса замедлителя;
- диаметра замедлительного шнура.

Объекты исследования

Объектом исследования был выбран термопластичный замедлительный шнур марки ШЗ-9-Ф [3, 6], забронированный двухкомпонентным каучуком холодного отверждения помещенный в биметаллический колпачок и напрессованным сверху.

Экспериментальная часть

В качестве воспламенительного состава был выбран штатный воспламенительный состав, состоящий из кремния и диоксида свинца в массовом соотношении 1:1 [2].

На начальном этапе работы было исследовано влияние давления прессования на коэффициент уплотнения воспламенительного состава и определена его скорость горения при атмосферном давлении. Исследование проводилось на прессованных образцах диаметром 7 мм при массе таблетки 350 мг. Диапазон исследуемых давлений находился от 50 до 200 МПа, шаг изменения давления составлял 50 МПа. Полученные результаты по зависимости коэффициента уплотнения от давления запрессовки представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1 – Влияние давления прессования на коэффициент уплотнения воспламенительного состава

Р _{пресс} , МПа	Высота запрессовки, мм	Плотность, г/см ³	Коэффициент уплотнения
50	3,97	2,28	0,38
100	3,83	2,37	0,40
150	3,74	2,43	0,41
200	3,65	2,48	0,42

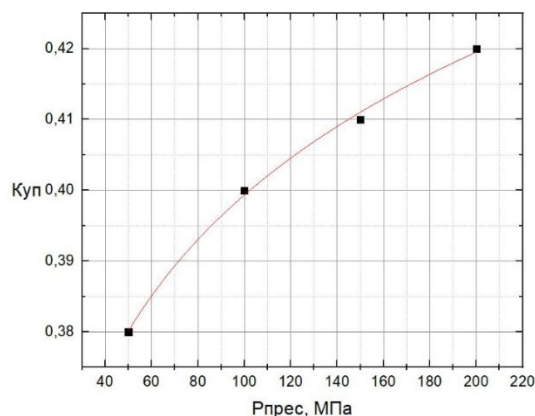


Рисунок 1 – Зависимость коэффициента уплотнения воспламенителя от давления прессования

Таблица 2 – Значение скорости горения воспламенительного состава

Состав	Р _{пресс} , МПа	Коэффициент уплотнения	Общая высота запрессовки, мм	τ, мс	U, мм/с
Кремний/диоксид свинца (50/50)	150	0,41	6,84	71,2	96,1

Скорость горения воспламенителя составила 96 мм/с, что совпадает с заводскими показателями на состав. Данный факт позволяет сделать вывод о качественном изготовлении воспламенительного состава в лабораторных условиях и о его пригодности для использования в работе.

Дальнейшие исследования были направлены на определение надежности воспламенения замедлителя в зависимости от технологии сборки замедлительного узла. Было рассмотрено два варианта сборки узла при

Зависимость коэффициента уплотнения воспламенительного состава от давления прессования носит возрастающий характер (рисунок 1) и с увеличением давления прессования от 50 до 200 МПа возрастает от 0,38 до 0,42.

Была разработана методика (схема установки представлена на рисунке 2) для определения скорости горения воспламенительного состава: в гильзу детонатора с внутренним диаметром 6,1 мм и с отверстием в дне гильзы диаметром 2 мм, последовательно запрессовали 3 навески воспламенительного состава по 200 мг каждая давлением 150 МПа. Далее в гильзу детонатора помещалась сэвиеловая втулка с УВТ и производилось обжатие дульца гильзы. Затем гильза устанавливалась в зажим испытательного стенда, закреплялись верхний и нижний ИК-датчики, подключенные к регистрирующей аппаратуре, после чего производился запуск УВТ. Фиксировалось время прохождения тепловой волны между верхним и нижним датчиками. Зная высоту запрессовки и время прохождения тепловой волны, рассчитывалась скорость горения состава. Полученные данные по скорости горения воспламенительного состава представлены в таблице 2.

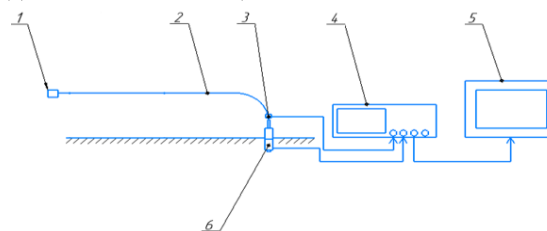


Рисунок 2 – Схема установки для определения скорости горения в гильзе детонатора:

1 – пусковое устройство; 2 – УВТ; 3 – верхний ИК-датчик;

4 – 4-х канальный цифровой осциллограф; 5 – ЭВМ; 6 – нижний ИК-датчик

постоянной массе воспламенительного состава 100 мг и давлении запрессовки 150 МПа:

1. Запрессовка воспламенительного состава в биметаллический колпачок, с последующим переталкиванием в него замедлителя и последующим повторным прессованием замедлителя;

2. Засыпка навески состава воспламенителя, перетаскивание замедлителя в колпачок и совместное прессование.

Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Влияние технологии сборки на надежность воспламенения замедлителя

Диаметр шнура, мм	Материал корпуса замедлителя	Технология запрессовки	Масса навески состава, мг	Количество опытов	Количество отказов	Воспламеняемость, %
1,1	Multicast	1	100	10	8	20
		2		15	6	60

Установлено, что использование совместного прессования замедлителя и воспламенительного состава (вариант сборки 2) приводит к повышению воспламеняемости с 20 до 60%. В связи с полученными данными дальнейшие исследования проводились с использованием данной технологии снаряжения замедлительного узла.

Следующим шагом было изучение влияния навески воспламенительного состава. Исследовались навески 65, 100 и 150 мг с последующей запрессовкой при давлении 150 МПа. Полученные данные представлены в таблице 4 и на рисунке 3.

Таблица 4 – Влияние массы навески воспламенительного состава на надежность воспламенения при давлении запрессовки 150 МПа

Диаметр шнура, мм	Материал корпуса замедлителя	Масса навески состава, мг	Количество опытов	Количество отказов	Воспламеняемость, %
1,1	Multicast	65	10	9	10
		100	15	6	60
		150	20	1	95

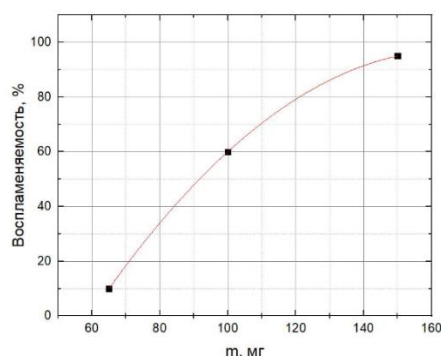


Рисунок 3 – Влияние навески состава на надежность воспламенения замедлителя

С увеличением навески воспламеняющего состава наблюдается рост процента воспламеняемости. Так, при минимальной навеске воспламенителя 65 мг было получено очень низкое значение воспламеняемости, которое составило всего 10%, в то время как использование навески 150 мг позволило увеличить воспламеняемость до 95%.

В работе было исследовано влияние диаметра замедлительного шнура на надежность воспламенения. Исследования проводились на шнурах диаметром 1,1 и 1,6 мм. Полученные результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Надежность воспламенения замедлителя в зависимости от материала корпуса замедлителя и диаметра шнура

Диаметр шнура, мм	Материал заливочного каучука	Масса навески состава, мг	Р _{прес} , МПа	Количество опытов	Количество отказов	Воспламеняемость, %
1,1	Multicast	100	150	15	6	60
	AX-14			20	3	85
	Replicast 1100			10	5	50
1,6	Multicast	100	150	5	1	80
	AX-14			10	0	100

Увеличение диаметра термопластичного шнура оказывает положительное влияние на процент воспламеняемости, увеличивая его с 60 до 80%.

Однако, надежность воспламенения во всех исследованных вариантах все равно не достигала достаточного уровня. Было предположено, что на процесс воспламенения может оказывать влияние термостойкость корпуса замедлителя. При низкой термостойкости корпуса возможно образование парогазовой «подушки» из продуктов разложения

пластика корпуса замедлителя, образующейся на границе раздела, под воздействием температуры при горении воспламенительного состава. Следует отметить, что начало температуры разложения данного каучука составляет 150°C, что значительно ниже температуры вспышки замедлительного состава, которая составляет 340°C. Данный факт может затруднять процесс воспламенения.

В связи с этим в работе оценивалось влияние материала корпуса замедлителя на надежность

воспламенения. Кроме того, параллельно решался вопрос об импортозамещении каучука марки «Multicast» на каучуки отечественного производства. Наиболее оптимальными по термостойкости и технологическим параметрам были выбраны заливочные каучуки холодного отверждения марок «Replicast 1100» и «АХ-14». Влияние материала замедлителя на надежность воспламенения для различных диаметров замедлительного шнура представлено в таблице 5.

Наилучшие результаты были получены при использовании заливочного пластика «АХ-14». Установлено, что при использовании данного пластика наблюдается увеличение надежности воспламенения, как при диаметре шнура 1,1 мм, так и при диаметре 1,6 мм, которая составила 100% в серии из 10 опытов.

Заключение

1. Исследовано влияние давления прессования воспламенителя на коэффициент уплотнения и на надежность воспламенения замедлителя. Установлено, что при увеличении давления прессования от 50 до 200 МПа коэффициент уплотнения возрастает от 0,38 до 0,42, и повышается надежность воспламенения от 20 до 60%

2. Установлено, что использование совместного прессования замедлителя и воспламенителя повышает надежность воспламенения до 60%, в то время как прессование воспламенителя и последующая досылка замедлителя обеспечивает надежность на уровне 20%

3. При увеличении массы навески воспламенителя от 65 до 150 мг повышается надежность воспламенения замедлителя с 10 до 95%

4. Установлено, что при повышении диаметра замедлительного шнура от 1,1 до 1,6 мм надежность воспламенения повышается на 15-20%.

5. Исследовано влияние материала заливочного пластика на надежность воспламенения замедлителя. Наилучшие результаты на каучуке марки «АХ-14», так как воспламеняемость при использовании которого составила 100% при диаметре шнура 1,6 мм.

Список литературы

1. Высокочувствительные энергонасыщенные материалы и средства инициирования. Синтез. Свойства. Конструкция. Технология / М. А. Илюшин, А.С. Мазур, В.К. Попов, Г.Г. Савенко; под редакцией Г.Г. Савенко – 2-е издание стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2023. – 356 с.

2. Мельников В. Э. Современная пиротехника / В. Э. Мельников – Москва. 2014 – 480 с.

3. Пат. 201801 U1 Российская Федерация, Универсальный пиротехнический замедлитель / Михалев Д.Б., Лопатин Р.Л., 13.01.2021.

4. Русин Д.Л. Исследование влияния различных факторов на реологические свойства композиций, перерабатываемых методом проходного прессования /Д.Л.Русин //Современные проблемы технической химии: матер. докл. Всерос. научно-техн. конф. – Казань, 2003. – С.104–122.

5. Готфрид С. Д., Ярмизина М. В., Белан Д. В., Михалев Д. Б. Влияние конструктивных особенностей средств инициирования на условия воспламенения замедлителя – Москва 2023.

6. Ярмизина М. В., Готфрид С. Д., Михалев Д. Б. Изучение баллистических характеристик пиротехнических замедлительных композиций / Успехи химии и химической технологии – Москва, 2022 – Том 36 – № 10 – 99-101 с.

УДК 678.074

Степанов Я.В., Тихонова Д.А., Ильичева Н.Н., Кондакова Н.Н.

Исследование реологических свойств композиций на основе разных марок бутадиен-нитрильного каучука

Степанов Яков Викторович – студент группы И-55 кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений

Тихонова Дарья Алексеевна – студент группы И-65 кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений

Ильичева Наталья Николаевна – ведущий инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных веществ; ilicheva.n.n@muctr.ru

Кондакова Наталья Николаевна – ведущий инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрено влияние разных марок бутадиен-нитрильного каучука на реологические свойства АГСВ, содержащих смесь нитроэфиров. Показано, что уровень вязкости АГСВ на основе разных марок каучука различается в 3,7, 4,3 и 4,4 раза при 22, 40 и 60°C, соответственно. Наибольшей энергией активации вязкого течения обладает АГСВ на основе БНКС-40.

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, динамическая вязкость, энергия активации вязкого течения.

Study of rheological properties of compositions based on different grades of nitrile butadiene rubber

Stepanov Ya.V., Tihonova D.A., Ilicheva N.N., Kondakova N.N.

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

The article discusses the influence of different grades of NBR on the rheological properties of energy-rich binder. It is shown that the viscosity level of energy-rich binder based on different grades of rubber differs by 3.7, 4.3 and 4.4 times at 22, 40 and 60 °C, respectively. Energy-rich binder based on BNKS-40 has the highest activation energy of viscous flow.

Keywords: butadiene-nitrile rubber, dynamic viscosity, activation energy of viscous flow.

Введение

Бутадиен-нитрильные каучуки наряду с широким применением в различных резинотехнических изделиях используются при изготовлении связующих для энергонасыщенных композиций. Современный ассортимент бутадиен-нитрильных каучуков представлен большим количеством марок как отечественного, так и импортного производства, полученных различными способами и обладающих различными техническими характеристиками. В энергонасыщенных материалах используют бутадиен-нитрильный каучук, содержащий от 36 до 40% акрилонитрила. Активное связующее (АГСВ) на его основе содержит большое количество пластификаторов в основном нитроэфиров. Достаточная термодинамическая устойчивость активного связующего позволяет избежать выделения пластификатора в отдельную фазу. Разные марки бутадиен-нитрильного каучука и его молекулярная масса оказывают существенное влияние на границы термодинамической совместимости с нитроглицерином [1]. В связи с тем, что связующие на основе бутадиен-нитрильного каучука различаются по своим свойствам, в настоящей работе исследовали влияние разных марок бутадиен-нитрильного каучука на динамическую вязкость АГСВ, содержащих смесь нитроэфиров.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали АГСВ на основе бутадиен-нитрильных каучуков различных марок, пластифицированных смесью нитроэфиров. Образцы готовили по безрастворной

технологии. Соотношение полимер/пластификатор было равным 16/84 масс. %. Использовали следующие марки бутадиен-нитрильного каучука: опытная партия СКН-40 производства «Воронежского филиала НИИСК»; СКН-40, БНКС-40АМН, СКН-4045 и СКН-4055 производства «Красноярского завода СК»; NBR-1, NBR-2, NBR-3 и NBR-4 производства Индии. В работе [2] отмечается, что при получении каучуков марки СКН используют алкилсульфонатный эмульгатор, который практически полностью отмывается в процессе выделения из латекса. При получении каучука марки БНКС используют в качестве эмульгатора соли жирных кислот и двухвалентного металла, в результате чего в полимере остаются малорастворимые примеси. Каучуки марок СКН-4045 и СКН-4055 выделяются из латекса бессолевым методом и содержат в своем составе комплексное соединение солей жирных кислот с четвертичными аммониевыми основаниями или одновалентными металлами (ПАВ). Каучуки марки NBR содержат 37-39% масс. звеньев акрилонитрила и различаются типом и количеством антиоксиданта-стабилизатора. Содержание эмульгатора в БНКС-40АМН составляет 5,6%, а в NBR-1, NBR-2, NBR-3 и NBR-4 от 6,58 до 7,05 % масс.

Реологические свойства АГСВ на основе различных марок бутадиен-нитрильного каучука изучали с помощью прибора модели «Реотест 2.1» компании MLW Германия с рабочим узлом конус-плоскость. Определение динамической вязкости АГСВ проводили в диапазоне напряжения сдвига от

200 до 5400 Па. Для определения энергии активации вязкого течения связующего испытания проводили при температурах 22, 40 и 60°C.

На рисунке 1 представлены результаты исследования реологических свойств АГСВ на основе различных марок бутадиен-нитрильного каучука.

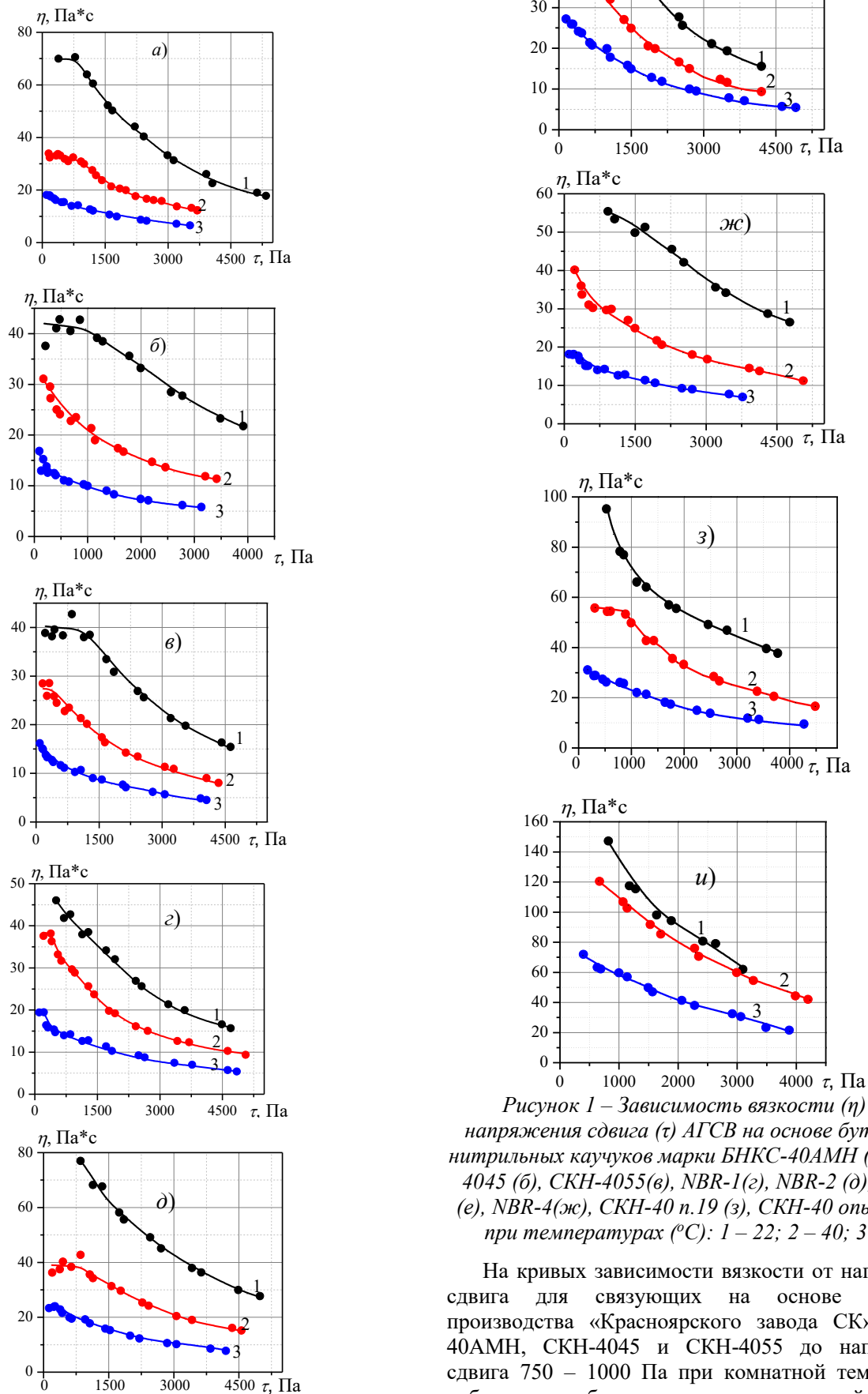


Рисунок 1 – Зависимость вязкости (η) от напряжения сдвига (τ) АГСВ на основе бутадиен-нитрильных каучуков марки БНКС-40АМН (а), СКН-4045 (б), СКН-4055(в), NBR-1(з), NBR-2 (д), NBR-3 (е), NBR-4(ж), СКН-40 п.19 (з), СКН-40 опыт. п.(и) при температурах (°C): 1 – 22; 2 – 40; 3 – 60.

На кривых зависимости вязкости от напряжения сдвига для связующих на основе каучуков производства «Красноярского завода СК» БНКС-40АМН, СКН-4045 и СКН-4055 до напряжений сдвига 750 – 1000 Па при комнатной температуре наблюдается область постоянных значений вязкости

(рисунок 1 (а, б и в)). В этой области напряжений течение связующих происходит с небольшой скоростью, количество разрушенных узлов зацеплений равно количеству вновь образовавшихся, концентрация этих узлов в объеме пластифицированного каучука остается постоянной, и вязкость связующего не меняется. Наибольшая ньютоновская вязкость свидетельствует о неразрушенной надмолекулярной структуре. При дальнейшем увеличении напряжения сдвига количество вновь образующихся узлов зацеплений начинает отставать от количества разрушенных при течении. В этом режиме вязкость связующего уменьшается с ростом напряжения сдвига. На кривых зависимости вязкости от напряжения сдвига для связующих на основе каучуков СКН-40 и опытной партии СКН-40 области наибольшей ньютоновской

вязкости не наблюдается (рисунок 1 (з и и)). Для АГСВ на основе каучуков производства Индии область наибольшей ньютоновской вязкости наблюдается только для композиции на основе NBR-3 (рисунок 1е).

При 40 и 60°C область наибольшей ньютоновской вязкости связующих наблюдается не для всех исследованных композиций. В основном все исследованные АГСВ в широком диапазоне напряжений сдвига ведут себя как неньютоновская жидкость. К сожалению, не удалось определить вязкость связующих при больших напряжениях сдвига, когда сетка зацеплений разрушается, а новые узлы не образуются, вязкость становится низкой и перестает зависеть от напряжения сдвига. В таблице 1 приведены значения вязкости исследованных систем при напряжении сдвига 1000 Па.

Таблица 1. Вязкость АГСВ, на основе бутадиен-нитрильного каучука различных марок при $\tau = 1000$ Па.

Каучук	Вязкость, Па·с		
	Температура, °C		
	22	40	60
<i>Каучуки производства «Красноярского завода СК»</i>			
БНКС-40АМН	65,5	30,2	13,2
СКН-4045	40,5	21,2	9,9
СКН-4055	39,4	21,3	10,6
СКН-40	71,5	50,2	23,2
<i>Каучук производства Воронежского филиала НИИСК</i>			
СКН-40 оп. партия	135,7	108,6	59,4
<i>Каучуки производства Индии</i>			
NBR-1	40,2	28,2	13,0
NBR-2	73,9	36,5	19,0
NBR-3	54,3	31,9	18,6
NBR-4	55,5	28,1	13,1

При комнатной температуре наибольшим значением вязкости обладает связующее на основе опытной партии каучука СКН-40 производства «Воронежского филиала НИИСК». Возможно, этот каучук имеет молекулярную массу существенно большую по сравнению с другими полимерами. При сравнении с вязкостью АГСВ на основе БНКС-40АМН вязкость этого связующего в 2 раза выше. Связующие на основе СКН-4045 и СКН-4055 имеют примерно одинаковую вязкость, которая в 1,5 раза меньше вязкости АГСВ на основе БНКС-40АМН. Аналогичные результаты были получены в работе [3], где исследовали свойства резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков, имеющих в составе молекулы примерно одинаковое содержание акрилонитрила и различающихся способом выделения из латекса. Было показано, что наибольшей вязкостью обладает резиновая смесь на основе каучука СКН-26СНТ, в котором практически не было посторонних примесей, а наименьшей вязкостью смесь на основе СКН-2665, содержащей комплексное соединение ПАВ. Способ выделения из латекса оказывает влияние на поверхностную энергию бутадиен-нитрильных каучуков. В работе [2] было показано, что

наибольшей свободной поверхностной энергией обладает каучук СКН-40СМ и резина на его основе. Присутствие в БНКС-40АМН малорастворимых кальциевых солей, способных мигрировать на поверхность, снижает поверхностное натяжение образцов. В случае каучука СКН-4055Э активное влияние на формирование поверхности оказывает содержащаяся в каучуке в достаточно большом количестве комплекс ПАВ. Связующие на основе каучуков индийского производства также различаются по уровню вязкости. АГСВ на основе NBR-2 имеет вязкость в 1,8 раза больше вязкости связующего на основе NBR-1.

Расчет энергии активации вязкого течения по закону Аррениуса-Френкеля-Эйринга необходимо проводить для композиций, которые ведут себя как ньютоновские жидкости по уравнению:

$$\eta = A \exp(E/RT)$$

где E – энергия активации вязкого течения полимеров, R – универсальная газовая постоянная, A – константа.

В связи с тем, что экспериментально не удалось при всех температурах определить значения наибольшей ньютоновской вязкости для всех исследованных АГСВ, то для расчета энергии

активации вязкого течения использовали значения вязкости при нескольких величинах напряжения сдвига. Для получения значения энергии активации вязкого течения строили зависимость E от напряжения сдвига τ ($E = f(\tau)$) и затем проводили экстраполяцию на нулевое значение τ . В таблице 2 приведены значения энергии активации вязкого течения всех следованных АГСВ. Связующее, содержащее 84% пластификатора, представляет собой концентрированный раствор, в котором имеет место взаимодействие между макромолекулами бутадиен-нитрильного каучука. Значение величины энергии активации вязкого течения служит косвенной характеристикой энергии межмолекулярного взаимодействия. Наибольшими значениями энергии активации вязкого течения обладают АГСВ на основе БНКС-40АМН, NBR-2 и NBR-4. Возможно, это

связано со строением этих каучуков. Известно, что каучуки марки СКН являются статистическими сополимерами, а марки БНКС – микроблочными. В БНКС микроблоки образуются за счет распределения акрилонитрильных звеньев, в которых нитрильные группы склонны к образованию линейных и циклических сопряженных структур. Наличие примесей солей двухвалентных металлов и жирных кислот в БНКС стабилизируют эти структуры. Каучук БНКС имеет повышенную разветвленность полимерных цепей. Упорядочивание неполярных звеньев в БНКС, затруднено формированием акрилонитрильных блоков, распадающихся при температурах более 90°C. В СКН распределение упорядоченных структур по размерам шире и максимальный размер их больше, чем в БНКС [4, 5].

Таблица 2 Энергия активации вязкого течения АГСВ при $\tau = 0$ Па.

Полимерная основа	E_a , кДж/моль
<i>Каучуки производства «Красноярского завода СК»</i>	
БНКС-40АМН	35,9
СКН-4045	24,4
СКН-4055	22,2
СКН-40	22,3
<i>Каучук производства Воронежского филиала НИИСК</i>	
СКН-40 опыт	18,4
<i>Каучуки производства Индии</i>	
NBR-1	24,6
NBR-2	32,6
NBR-3	24,4
NBR-4	30,2

Заключение

Методом ротационной вискозиметрии исследованы реологические свойства АГСВ на основе различных марок бутадиен-нитрильного каучука, содержащего 40 % акрилонитрила. Показано, что уровень вязкости АГСВ на основе опытной партии СКН-40 выше вязкости связующих на основе БНКС-40АМН и СКН-4045 и СКН-4055 в 2 и 1,5 раза, соответственно. Наибольшей энергией активации вязкого течения обладает АГСВ на основе БНКС-40 АМН.

Список литературы

1. Севашко Е.А., Лотменцев Ю.М., Кондакова Н.Н. Термодинамическая совместимость бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40 с нитроэфиром // Успехи в химии и химической технологии – 2016 – Т 30 – N 8 – С. 47-49
2. Дулина О.А., Тарасенко А.Д., Буканов А.М., Ильин А.А. Влияние способа выделения каучука из латекса на свойства эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильных каучуков / Тонкие химические технологии / Fine chemical technologies – 2017- V12 - N 4 – Р. 85-90.

3. Евдокимов А.О., Буканов А.М., Люсова Л.Р., Петроградский А.В. Влияние остаточных количеств эмульгатора в бутадиен-нитрильных каучуках на свойства эластомерных материалов / Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies 2018 том 13 № 5 С. 58-66 DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-58-66

4. Гайдукова Л.В., Агибалова Л.В., Баранец И.В., Надервель Т.А., Курлянд С.К. Эффективность комплексного исследования сополимеров на примере промышленных бутадиен-нитрильных каучуков // Химия и химическая технология. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Известия СПбГТИ(ТУ) – 2021 – N 57(83) С. 46-52 DOI: 10.36807/1998-9849-2020-57-83-46-52

5. Ливанова Н. М., Правада Е. С., Ковалева Л. А., Попов А. А. Доля свободного объема в дефектных структурах сополимеров бутадиена с акрилонитрилом и сорбция низкомолекулярных соединений. // Химическая физика – 2023 – Т. 42 – N 5 – С. 43–50. DOI: 10.31857/S0207401X23050072

УДК 662.35

Жуков М.Ю., Раков А.В.

Модификация пороховых зарядов для стрелкового оружия

Жуков Михаил Юрьевич – старший научный сотрудник лаборатории лазерных технологий центра боеприпасов и спецхимии; m64@yandex.ru .

Раков Алексей Вадимович – научный сотрудник 43 отдела центра боеприпасов и спецхимии ФГУП "Центральный научно-исследовательский институт химии и механики "

Россия, Москва, 115487, ул. Нагатинская 16А.

В статье определены основные направления модификации порохового заряда для стрелкового оружия, обеспечивающие повышение кучности стрельбы, повышение живучести ствола, минимизацию демаскирующих факторов.

Ключевые слова: пороха, модификация, пламегасители, живучесть ствола.

Modification of powder charges for small arms

Zhukov M.Y, Rakov A.V.

Federal State Unitary Enterprise "Central Research Institute of Chemistry and Mechanics", Moscow, Russian Federation

The article defines the main directions of modification of the powder charge for small arms, ensuring an increase in the accuracy of fire, an increase in the survivability of the barrel, and the minimization of unmasking factors.

Keywords: large-caliber sniper rifle, modification, flash suppressors, barrel survivability

Введение

В настоящее время, актуальным для стрелкового оружия является использование в патронах таких порохов, которые обеспечивают высокую кучность и скрытность стрельбы.

Отечественные предприятия постоянно работают как над созданием новых образцов стрелкового вооружения, так и совершенствуют уже имеющиеся.

Основными целями совершенствования стрелкового вооружения являются:

- повышение поражающего действия (увеличение калибра пули, применение новых конструкционных материалов и т.д.);

- повышение кучности стрельбы;

- повышение живучести ствола;

- минимизация демаскирующих факторов.

Для достижения поставленных целей необходимо решить проблему по повышению тактико-технических характеристик (дальность поражения, точность попадания, кучность стрельбы и др.) оружия, которые во многом определяются характеристиками ствола и боеприпаса (масса пули, ее форма, начальная скорость и т.д.), их качеством. Решение этой проблемы должно носить комплексный характер и включать исследования по усовершенствованию технологии изготовления ствола, пули, модернизации метательного заряда. Разработка и выпуск новых марок порохов сопряжены со значительными денежными затратами на разработку нового оборудования и рисками получения неудовлетворительных результатов. Наименее трудозатратной, как с точки зрения производства, так и с точки зрения разработки, является модификация метательного заряда, которая позволяет влиять на факторы, обеспечивающие, в том числе, повышение кучности стрельбы. Одним из способов увеличения живучести ствола и, как следствие, повышения кучности стрельбы, является внесение в метательный заряд износоснижающих добавок.

Экспериментальная часть

Традиционно, в качестве сопластификатора при изготовлении некоторых марок порохов используется дибутилфталат. Однако, его применение снижает кислородный баланс, что при выстреле приводит к образованию продуктов неполного окисления и сажи, которая, откладываясь на стенках ствола, сокращает срок его службы. Кроме того, продукты неполного окисления (угарный газ, водород) увеличивают размер и длительность дульной вспышки. Авторами [1] показана возможность замены дибутилфталата на поли (3-метил-неопентадиол адипина). Более высокая молекулярная масса этого соединения обеспечивает более низкую миграцию пластификатора на поверхность заряда при хранении, что является, с одной стороны, преимуществом, а с другой – приводит к снижению скорости горения заряда. Авторами разработана технология получения двухосновного пороха, которая позволила разрешить данное противоречие.

В качестве износоснижающих добавок для штатных полевых и корабельных артиллерийских систем традиционно используются флегматизаторы различных типов. Разлагаясь в процессе горения метательного заряда, флегматизаторы образуют по поверхности канала ствола слой более холодных газов, защищающих ствол. Применение флегматизаторов увеличивает живучесть ствола в 4...5 раз. Повышение живучести ствола может обеспечиваться введением в метательный заряд соединений (диоксид титана, диоксид кремния, тальк и т.д.), образующих при горении тугоплавкие оксиды, имеющие более низкую теплопроводность, чем оружейная сталь. Минимизация дульной вспышки – одна из важных задач, стоящих перед разработчиками стрелкового вооружения, обусловленная тем, что дульная вспышка является фактором, демаскирующим стрелка. Решение задачи минимизации дульной вспышки может достигаться как за счет применения технических устройств

гашения вспышки различной конструкции (но при этом увеличивается вес и длина оружия), так и за счет внесения специальных добавок в состав метательного заряда. Введение в состав пороха пламегасящих добавок способствует понижению температуры пороховых газов или повышению температуры воспламенения смеси пороховых газов с воздухом (понижение верхнего концентрационного предела воспламенения). В настоящее время ведутся исследования по возможности применения металлоорганических соединений циклодекстринового ряда в качестве перспективных пламегасителей для бездымных порохов [2].

В отечественных порохах, стоящих на вооружении, в качестве пламегасителя традиционно используются канифоль и церезин, однако их эффективность для применения в стрелковом оружии недостаточна. За рубежом (США, Бельгия) в качестве пламегасящей добавки в составе порохов для патронов к стрелковому оружию используется нитрат и сульфат калия. Нанесение на поверхность пороховых зерен нитрата калия в количестве 1 %, для патронов стрелкового оружия, значительно снижает интенсивность дульной вспышки [3]. Кроме пламегасящего эффекта, использование нитрата калия, способствует равномерному воспламенению пороха, что благоприятно сказывается на стабильности характеристик выстрела. Однако, наличие легко ионизирующихся соединений калия в продуктах сгорания порохового заряда позволяет обнаружить вспышку выстрела по характерным спектральным линиям, поэтому использование органических пламегасящих соединений обеспечивает большую скрытность выстрела и его меньшую видимость для средств наблюдения противника.

Важной научно-технической задачей является ввод в состав пороха размеднителей. В процессе движения пули по каналу ствола, на его поверхности наволакивается тяжело удаляемый слой меди, утолщающийся от выстрела к выстрелу. В результате образования слоя меди на поверхности канала ствола увеличивается трение пули, и, следовательно, увеличивается разброс значений начальных скоростей пуль от выстрела к выстрелу, что отрицательно сказывается на повторяемости выстрела и живучести ствола. Как правило, в качестве размеднителей используют добавки, образующие хрупкие сплавы с медью.

В качестве размеднителя для артиллерийских орудий используется металлический свинец в виде проволоки, лент, прокладок, но органические соединения свинца, образующиеся при выстреле, обладают высокой токсичностью. В отечественных порохах для стрелкового оружия размедняющие и пламегасящие добавки до настоящего времени применения не нашли. Авторы [4] предлагают использовать в качестве размедняющей добавки порошок висмута, вводимый в состав пороховой массы непосредственно в процессе производства. Известны размедняющие добавки на основе

эвтектического сплава свинца, висмута и индия [5]. Однако данные добавки имеют сложную и дорогостоящую технологию производства, требующую внесения изменений в технологический процесс производства пороха. Кроме того, размедняющие добавки, указанные в патенте [5] из-за наличия в их составе редких элементов висмута и индия, имеют высокую стоимость. В качестве размеднителя в импортных порохах для стрелковых патронов (США, Бельгия) применяется двуокись олова. В процессе сгорания пороха окись олова восстанавливается до элементарного олова, которое образует с медью, находящейся в канале ствола, оловянные бронзы. Оловянные бронзы – хрупкий материал, имеющий низкую адгезию к оружейной стали, поэтому удаляются из канала ствола при последующем выстреле, что снижает омеднение ствола и положительно влияет на кучность стрельбы. Нанесение модифицирующих добавок на поверхность пороховых зерен не требует значительных изменений в технологию производства пороха. Кроме того, такие соединения, как нитрат калия и двуокись олова, доступны на внутреннем рынке и отличаются низкой стоимостью.

Заключение

ФГУП «ЦНИИХМ» разработал лабораторную технологию по модификации зерновых бездымных порохов. Модификация осуществляется введением добавок размеднителя и пламегасителя в поверхностные слои пороховых зерен, которую можно осуществлять на имеющемся оборудовании и использовать для модификации уже произведенных товарных марок бездымных порохов. Проведены стрельбовые испытания, которые показали эффективность добавок. Зафиксировано снижение омеднения канала ствола, значительное повышение кучности стрельбы, уменьшение площади дульного пламени при выстреле на 92%.

Список литературы

1. Ding Y., Ying S., Xiao Z., Wu W., Li C., He Y. Microcellular Oblate Propellant with Skin-core Structure Deterred by. / Cent. Eur. J. Energ. Mater. –2020, –17(1): P.49-65.
2. W Li W. et al. Regulating the Thermal Behavior of Nitrocellulose by Stable Incorporation of a Green Supramolecular Salt //Polymer Degradation and Stability. – 2024. – Т. 220. – С. 110636.
3. Ball A. M. Solid Propellants. – Headquarters, US Army Materiel Command, 1964. Т. 706. - №. 175. 117 с.
4. Патент № 0805943В1 Европейский Союз, МПК F41A 17/00, C06B 45/00. Composite decoppering additive for propellant: №959436.11: заявл.: 30.11.1995 опубл.:20.06.1996 / H. Raines, S. Canova, J. Williamson; заявитель: «General Dynamics Ordnance and Tactical Systems Inc» 7 с.
5. Патент № 111363950В Китайская Народная Республика, МПК C22C 11/08 (2006.01), B22F 9/04 (2006.01), F41A 29/00 (2006.01), F42B 5/24. Novel alloy copper removing agent for gun and preparation method: № 202010315233.6 : заявл: 21.04.2020 опубл.: 03.07.2021 / заявитель: «North University of China» 4 с.

УДК 547.232:544.421

Терентьева Л.В., Куштаев А.А., Юдин Н.В.

Исходные данные для разработки процесса рекуперации отработанной кислоты производства 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена

Терентьева Любовь Владимировна – студент группы И-53 РХТУ им. Д.И. Менделеева, Luba2002ter@yandex.ru;

Куштаев Александр Александрович – ст. преподаватель каф. ХТОСА РХТУ им. Д.И. Менделеева, kushtaeв.а.а.@muctr.ru;

Юдин Николай Владимирович – доцент каф. ХТОСА РХТУ им. Д.И. Менделеева, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

*В настоящей работе рассмотрено применение спектрофотометрического метода как инструмента для контроля концентрации динитрометана в отработанных серно-азотных кислотных смесях после проведения стадии гидролиза 2-(динитрометилден)-5,5-динитропиримидин-4,6(1H,3H,5H)-диона до 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена.**Ключевые слова: калиевая соль динитрометана, 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен, технология получения, УФ-Вид спектроскопия***Initial data for development of a waste acid recovery process for the 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene production**Terenteva L.V.¹, Kushtaeв A.A.¹, Yudin N.V.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*The present paper suggests the use of the spectrophotometric method as a tool for monitoring the concentration of dinitromethane in sulfuric-nitric acid mixture waste after the hydrolysis stage of 2-(dinitromethylene)-5,5-dinitropyrimidine-4,6(1H,3H,5H)-dione to 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene.***Введение**

1,1-диамино-2,2-динитроэтилен (ДАДНЭ, FOX-7) – перспективное малочувствительное взрывчатое вещество [1]. Замена традиционно используемого 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазадициклогексана (гексоген, RDX) на 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен приводит к значительному снижению чувствительности смесей и взрывчатых составов к различным видам начальных импульсов [2] при сохранении детонационных параметров на высоком уровне. В связи с этим, ДАДНЭ является предметом многочисленных исследований. Несмотря на высокий интерес к ДАДНЭ, его трудно считать доступным соединением из-за высокой стоимости, которая обусловлена

использованием относительно дорогостоящего сырья и небольшим объемом производства. В настоящее время в России идет активная разработка промышленной технологии производства 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена.

В качестве исходных реагентов для получения ДАДНЭ предлагается использовать 2-метилимидазол, 2-метил-2-метоксиимидазолидин-4,5-дион, 2-гидрокси-2-метилимидазолидин-4,5-дион и 6-гидрокси-2-метилпиримидин-4(3H)-он [3]. Анализ литературных данных показывает, что наиболее перспективным исходным веществом для синтеза 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена является 6-гидрокси-2-метилпиримидин-4(3H)-он (схема 1).

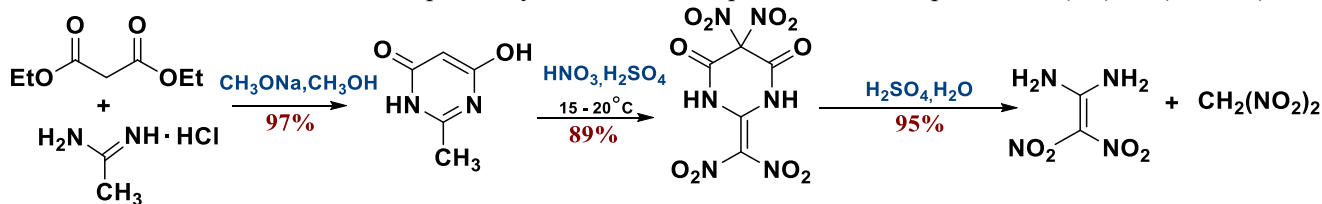


Схема 1. Метод получения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена из 6-гидрокси-2-метилпиримидин-4(3H)-она

Существенным недостатком данного метода является образование на стадии гидролиза 2-(динитрометилден)-5,5-динитропиримидин-4,6(1H,3H,5H)-диона наряду с целевым ДАДНЭ эквимольного количества лабильного и опасного в обращении динитрометана (ДНМ). Присутствие значимых количеств динитрометана в отработанной серно-азотной кислотной смеси (САКС) требует необходимости в разработке метода ее рекуперации.

Целью настоящей работы было подобрать метод контроля концентрации динитрометана в отработанных кислотах и способ его удаления из отработанных САКС. В работе [4] авторами было

показано, что в разбавленной серной кислоте ДНМ разлагается до N_2O , CO_2 и H_2O . В связи с этим, для выполнения поставленной задачи предлагается проводить термическую деструкцию динитрометана в отработанной кислоте. В настоящей работе получены первоначальные исходные данные по гидролизу динитрометана в разбавленной серной кислоте.

Экспериментальная часть

Калиевая соль динитрометана. К нитрующей смеси состава 80 мл (1,5 моль) H_2SO_4 ($\rho=1,84$ г/см³) и 4,17 мл (0,1 моль) HNO_3 ($\rho=1,51$ г/см³) в течение 40 минут при температуре 0-10°C приливают раствор 8,2

г (0,063 моль) ацетоуксусного эфира в 20 массовых частях 1,2-дихлорэтана. Далее, к полученной эмульсии прибавляют 7,52 г (0,188 моль) 40%-го водного раствора гидроксида натрия. Реакционную смесь выдерживают 20 минут при температуре 70-80 °С, затем охлаждают до 0-3 °С и прибавляют из капельной воронки 10 мл (0,188 моль) концентрированной серной кислоты. Выпадает осадок Na_2SO_4 . К дихлорэтановому слою, содержащему динитрометан, прибавляют раствор 4,48 г (0,08 моль) КОН в изопропанол. pH раствора доводят до 7-8 (но не более!). Калиевая соль динитрометана имеет бледно-желтый цвет. Выход 2,89 г (0,022 моль, 52%). ИК (KBr), v/cm^{-1} : 3145; 1616; 1489; 1465; 1368; 1299; 1082; 688. $T_{\text{пл.}} = 216,2 - 224,4^\circ\text{C}$ (с разложением).

Кинетику разложения ДНМ в разбавленной серной кислоте изучали спектрофотометрическим методом на УФ-спектрофотометре ПромЭколаб 6200. Гидролиз проводили в термостатируемой ячейке при температуре от 42 до 82 °С с отбором проб через заданные промежутки времени. Для прекращения реакции пробы вносили в воду, или буферные растворы. После чего регистрировали УФ-Вид спектры полученных растворов.

Первоначально необходимо было получить молярные коэффициенты экстинкции (МКЭ)

динитрометана. В кислой среде ДНМ находится в молекулярной форме и имеет максимум поглощения в области 200 нм. Использование данного диапазона неудобно, так как в нем велико мешающее влияние примесей и иных компонентов смеси, включая азотную кислоту. Напротив, анион динитрометана характеризуется интенсивным пиком поглощения на границе видимой области – 362 нм. При данной длине волны значительно меньшее количество веществ способно помешать количественному определению. Поэтому одной из целей работы являлся подбор условий для корректного применения выбранного нами спектрофотометрического метода, обеспечивающего надежное определения ДНМ. В таблице 1 приведены максимумы поглощения (λ) и величины молярных коэффициентов экстинкции ($\log(\epsilon)$) динитрометана в различных средах. Учитывая значение pK динитрометана, равное 3,6, для перевода его в аналитическую форму аниона необходим pH среды не менее 5,6. В воде калиевая соль ДНМ имеет высокий МКЭ в видимой области, однако при внесении исследуемой пробы, содержащей серную кислоту, среда становится кислой и динитрометан существует в молекулярной форме. Поэтому дальнейшие исследования проводили путем внесения исследуемой пробы в буферные растворы.

Таблица 1. МКЭ динитрометана в разных средах

Среда	1,3% H_2SO_4	H_2O	Ацетатный буфер (pH=6,3)	Фосфатный буфер (pH=8,0)
λ , нм	364	364	364	364
$\log(\epsilon)$	1,75	4,26	4,29	4,28

В связи с тем, что МКЭ динитрометана сильно зависит от pH, для каждой отобранной пробы проводили контроль водородного показателя. На

рис.1 приведено изменение pH отобранных проб при гидролизе ДНМ в разбавленной серной кислоте при 70 °С.

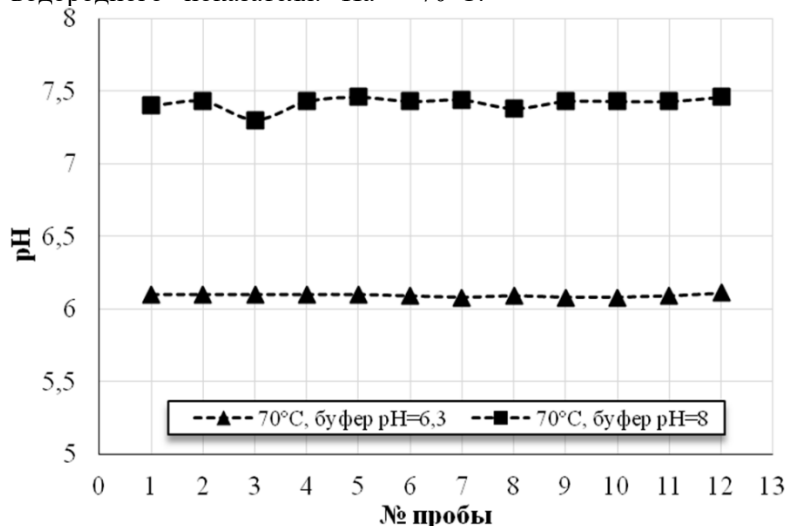


Рис. 1. Изменение pH проб при гидролизе ДНМ в разбавленной H_2SO_4 с использованием ацетатного и фосфатного буферов в качестве среды для спектрофотометрирования

По полученным спектральным данным в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера (1):

$$D = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

где, ϵ – коэффициент молярного поглощения вещества; c – концентрация вещества; l – длина пути светового пучка в растворе;

была рассчитана концентрация динитрометана в каждой пробе и его степень превращения.

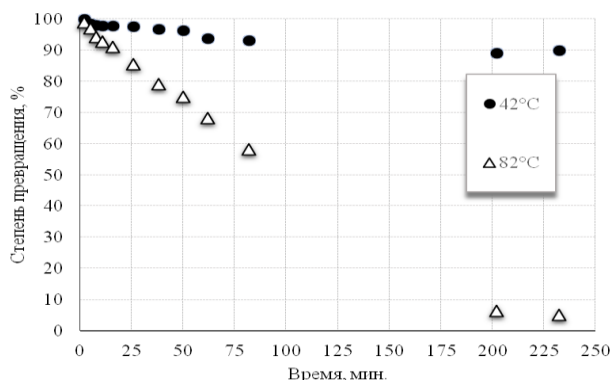


Рис. 2. Изменение степени превращения динитрометана от времени при 42 и 82°C

Это позволило нам рассчитать конверсию динитрометана в каждой отобранной пробе и получить зависимости степеней превращения ДНМ от времени при температурах 42, 50, 65, 70, 75, 78 и 82°C. На рис. 2 приведено изменение степени превращения динитрометана от времени при 42 и 82°C. Следует отметить, что при 42°C за время эксперимента наблюдается довольно низкая конверсия динитрометана. Так при температуре 42°C степень его превращения за 4 часа составила 10%, в то время как при 82°C – 94%.

По полученным данным были оценены величины констант скоростей гидролиза динитрометана в диапазоне температур от 42 до 82°C. Константа скорости гидролиза ДНМ в разбавленной серной кислоте при 42°C значительно ниже, чем при 82°C. Это позволило нам рассчитать энергию активации процесса, которая предварительно оценена нами как 79 ± 15 кДж/моль.

Заключение

В работе получены исходные данные для решения задачи рекуперации отработанных кислот производства 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена. В качестве метода контроля концентрации динитрометана предлагается использовать УФ-Вид спектроскопию. Полученные экспериментальные данные показывают, что разложение динитрометана следует проводить при температурах порядка 80°C. При данной температуре за 4 часа достигаются высокие степени конверсии, в то время как при 42°C конверсия динитрометана остается довольно низкой. Помимо динитрометана и H_2SO_4 отработанная кислотная смесь будет содержать растворенный ДАДНЭ, HNO_3 и возможно незначительные количества тринитрометана. Поэтому на следующих этапах работы нами будут исследованы реальные отработанные кислотные смеси и возможность их рекуперации методом термодеструкции.

Список литературы

1. Жилин В.Ф., Збарский В.Л., Юдин Н.В. Малочувствительные взрывчатые вещества. – 2008.
2. Ильин В.П. и др. Перспективные направления совершенствования характеристик и технологии взрывчатых веществ военного назначения // Боеприпасы и спецхимия. – 2014. - № 4. – С. 107-113.
3. Strokova S.V. et al. Review on synthesis of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene // Chemical Papers. – 2025. – P. 1-13.
4. Ottis J., Jalový Z., Liška F. Gaseous products of dinitromethane decomposition determined by DTA/FTIR // Journal of Energetic Materials. – 2008. – Vol. 26. – №. 4. – P. 220-229.

УДК 547.79

Скаматина Н.Е., Власюк Д.А., Голубев А.А., Куштаев А.А., Юдин Н.В.

Изучение возможности модификации динитрометиленовой группы в ряду азолов до фтординитрометильной

Скаматина Нелли Евгеньевна – студент группы И-53 РХТУ им. Д.И. Менделеева, nskamatina@mail.ru;

Власюк Дарья Александровна – студент группы И-63 РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Голубев Александр Алексеевич – студент группы И-43 РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Куштаев Александр Александрович – ст. преподаватель каф. ХТОСА РХТУ им. Д.И. Менделеева, kushtaev.a.a@muctr.ru;

Юдин Николай Владимирович – доцент каф. ХТОСА РХТУ им. Д.И. Менделеева, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

*В настоящей работе предложен удобный способ получения 5-(фтординитрометил)-1H-тетразола из 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена. Предложенный метод позволяет получать целевое соединение с более высоким выходом и минуя стадии обращения с высоколабильными и опасными в работе соединениями.**Ключевые слова: 5-(фтординитрометил)-1H-тетразол, синтез, производные тетразола, 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен***Study of modification possibility of the dinitromethylene group in azole to fluorodinitromethyl group**Skamatina N.E.¹, Vlasuk D.A.¹, Golubev A.A.¹, Kushtaev A.A.¹, Yudin N.V.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*The present paper suggests a convenient method for preparing 5-(fluorodinitromethyl)-1H-tetrazole from 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene. The proposed method enables the target compound to be obtained in higher yields while eliminating the handling of highly labile and hazardous compounds.**Key words: 5-(fluorodinitromethyl)-1H-tetrazole, synthesis, tetrazole derivatives, 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene***Введение**

Полинитроазолы, а также их фторнитропроизводные являются важными продуктами в химии энергоемких соединений [1]. Одной из стратегий создания новых взрывчатых материалов является синтез полиядерных гетероциклических систем, содержащих тетразолы [2], триазолы [3], фуразаны [4] N-оксиды [5] фуоксаны [6] и тетразины [7]. Высокое содержание азота в этих соединениях приводит к выделению

большого количества N₂ в продуктах при их сгорании. Одновременно повышенное содержание азота вызывает высокие скорости и давления детонации [1]. Среди пятичленных гетероциклов тетразолы содержат максимальное количество азота, благодаря чему представляют особый интерес. На рис. 1 приведены примеры замещенных тетразолов, содержащие различные эксплозифорные заместители в положении 5 гетероциклического ядра.

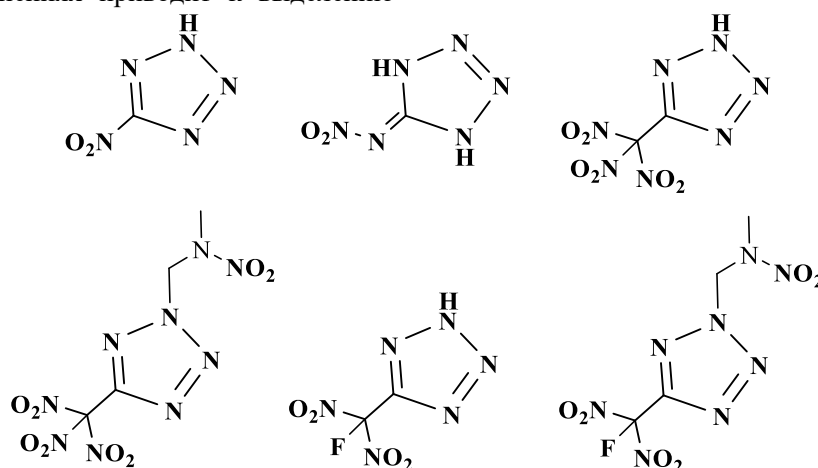


Рис.1. Примеры тетразолов, содержащих различные энергоемкие заместители

На сегодняшний день, 5-замещенные тетразолы не нашли широкого практического применения в качестве энергоемких ввиду своей довольно высокой лабильности и низкой термической стабильности. В последнее время появился интерес к исследованию солей 5-замещенных полинитротетразолов [8,9], которые предлагаются к использованию как окислители для топлив и в качестве экологически чистых иницирующих и быстрогорящих веществ.

При этом, наметилась четкая тенденция на замену тринитрометильной группы на фтординитрометильную, так как считается что она является менее лабильной. Тетразолы являются легкодоступными органическими соединениями, однако для получения 5-полинитропроизводных как правило используется лабильный динитроацетонитрил, работа с которым требует осторожности. В связи с интересом к солям 5-

(фтординитрометил)тетразола нами была опробована возможность его синтеза путем фторирования 5-(динитрометил)тетразола реагентом Selectfluor в среде ацетонитрила.

Экспериментальная часть

5-(Фтординитрометил)тетразол был впервые получен В. Гракаукасасом [10] в 1981 году путем обработки фтординитроацетонитрила азидом натрия в среде тетрагидрофурана и 1,1,2-трихлоро-1,2,2-трифторэтана, а также при обработке фтординитроацетонитрила триметилсилилазидом в среде 1,1,2-трихлоро-1,2,2-трифторэтана с выходами 79% и 85% соответственно.

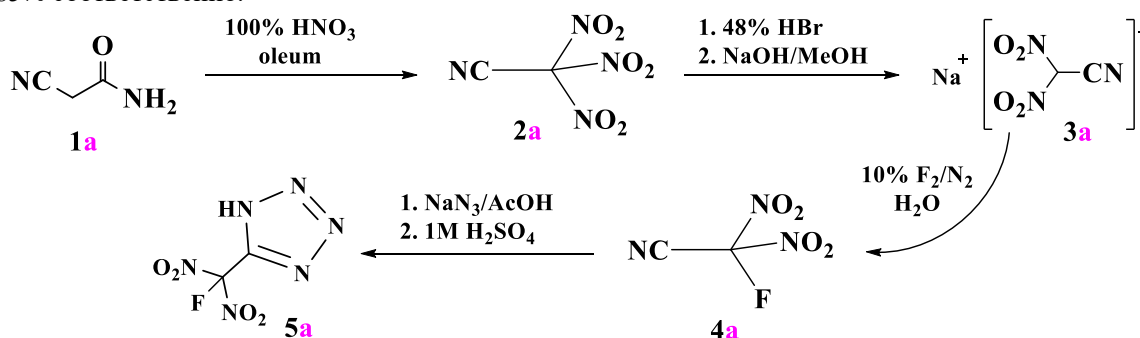


Схема 1. Метод получения 5-(фтординитрометил)тетразола из цианацетамида

М.А. Kettner и Т.М. Klapotke в 2014 [9] при получении 5-(фтординитрометил)тетразола в качестве исходного соединения использовали этилцианоацетат.

Нами был опробован подход, при котором фторирование 2-(динитрометил)тетразола проводят на заключительной стадии (схема 2). В качестве фторирующего реагента использовали Selectfluor.

Реакцию проводили в среде ацетонитрила. Исходным соединением являлся гидрохлорид ацетамида, из которого получали 4,6-дигидрокси-2-метилпиримидин, а далее 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен. 1,1-Диамино-2,2-динитроэтилен переводили в гидразинопроизводное, а далее вводили в реакцию с азидом натрия в среде уксусной кислоты для получения 5-(динитрометил)тетразола [11].

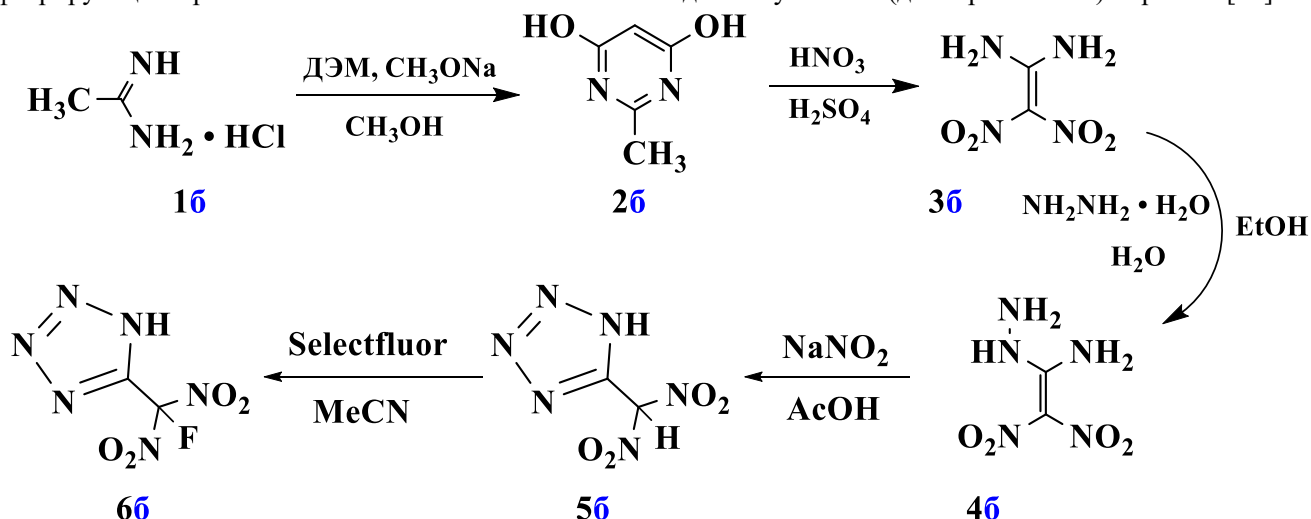


Схема 2. Метод получения 5-(фтординитрометил)тетразола из гидрохлорида ацетамида

Строение и чистота полученного 5-(фтординитрометил)тетразола были подтверждены данными высокоэффективной жидкостной хроматографии масс-спектрометрии, инфракрасной спектроскопии, а также сопоставлением данных ИК-спектроскопии и температуры разложения с

литературными [8,9]. ИК-спектр и температура разложения показали полное совпадение.

На схеме 3 приведено сравнение двух методов получения целевого 5-(фтординитрометил)тетразола – из цианацетамида и гидрохлорида ацетамида.

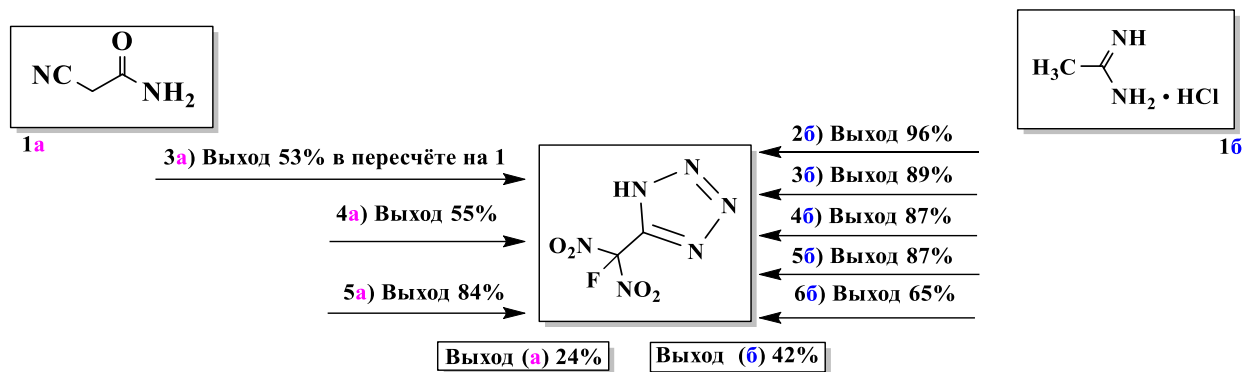


Схема 3. Сравнение 2-х методов синтеза 5-(фтординитрометил)тетразола: из цианацетамида и гидрохлорида ацетамида

При синтезе 5-(фтординитрометил)тетразола из ацетамида гидрохлорида при большем количестве стадий удастся добиться выхода конечного соединения на уровне 42%, в то время как при синтезе из цианацетамида суммарный выход составляет 24%. Выход целевых соединений на каждой отдельной стадии превышает 60%. Кроме того, промежуточный динитроацетонитрил является высоколабильным соединением, а его соли – опасными в обращении химическими продуктами.

Заключение

Предложенный нами метод получения 5-фтординитрометилтетразола позволяет получать 5-(фтординитрометил)тетразол с более высоким выходом и исключить работу с высоколабильными и опасными в обращении соединениями, что в последствии, повышает его синтетическую доступность, а в дальнейшем позволит продолжить исследования, направленные на получение новых энергоемких солей 5-(фтординитрометил)тетразола.

Список литературы

1. Klapotke T.M. Chemistry of High-Energy Materials, 2nd English ed. – 2011.
2. Klapotke T.M., Piercey D.G. 1,1'-Azobis (tetrazole): a highly energetic nitrogen-rich compound with a N10 chain / Inorganic chemistry. – 2011. – Vol. 50. – №. 7. – P. 2732-2734.
3. Dippold A., Klapotke T.M., Martin F.A. Synthesis and Characterization of Bis(triaminoguanidinium)- 5,5' - dinitrimino - 3,3' - azo - 1H - 1,2,4 - triazole–A Novel Insensitive Energetic Material. – 2011.
4. Wang R. et al. Furazan - functionalized tetrazolate - based salts: a new family of insensitive energetic materials / Chemistry–A European Journal. – 2009. – Vol. 15. – №. 11. – P. 2625-2634;

5. Gobel M. et al. Nitrotetrazolate-2-N-oxides and the strategy of N-oxide introduction / Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Vol. 132. – №. 48. – P. 17216-17226.

6. Klapotke T.M., Piercey D.G., Stierstorfer J. The Facile Synthesis and Energetic Properties of an Energetic Furoxan Lacking Traditional «Explosophore» Moieties: (E,E) - 3,4 - bis(oximomethyl)furoxan (DPX1) / Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2011. – Vol. 36. – №. 2. – P. 160-167.

7. a) Gao H. et al. Energetic N,N,N',N' - Tetraaminopiperazinium Salts / ChemSusChem: Chemistry and Sustainability Energy & Materials. – 2008. – Vol. 1. – №. 3. – P. 222-227;

- b) Klapotke T.M., Preimesser A., Stierstorfer J. Thermally Stable 3,6-Disubstituted 1,2,4,5-Tetrazines // Zeitschrift für Naturforschung B. – 2013. – Vol. 68. – №. 12. – P. 1310-1320.

- c) Klapotke T.M. et al. Highly energetic salts of 3,6-bishydrazino-1,2,4,5-tetrazine // Cent Eur. J. Energ. Mater. – 2013. – Vol. 10. – P. 151-170.

8. Haiges R., Christe K.O. 5-(Fluorodinitromethyl)-2H-tetrazole and its tetrazolates–Preparation and Characterization of New High Energy Compounds // Dalton Transactions. – 2015. – Vol. 44. – №. 22. – P. 10166-10176.

9. Kettner M.A., Klapötke T.M. New energetic polynitrotetrazoles // Chemistry–A European Journal. – 2015. – Vol. 21. – №. 9. – P. 3755-3765.

10. Grakauskas V., Albert A.H. Polynitroalkyltetrazoles / Journal of Heterocyclic Chemistry. – 1981. – Vol. 18. – №. 7. – P. 1477-1479.

11. Shastin A.V. et al. Synthesis of 5-dinitromethyltetrazole / Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – Vol. 82. – P. 1802-1804.

УДК 004.9: 303.732.4: 543.06: 625.765:

Зырянова Е.Д., Челноков В.В., Бессарабов А.М.

Системные исследования ассортимента ресурсосберегающих материалов дорожной химии

Зырянова Евгения Денисовна – магистрант 1 курса кафедры логистики и экономической информатики;
zevgenia0304@gmail.com

Челноков Виталий Вячеславович – д.т.н., профессор кафедры логистики и экономической информатики
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9.

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

В структуре целей и задач развития России выделен уровень транспортной инфраструктуры, в которую входит и автодорожная. Определены ключевые факторы, влияющие на качество автодорожной инфраструктуры. Показаны место и роль материалов дорожной химии (противогололедные реагенты и пропиточные композиции) в иерархической системе. Для аналитического мониторинга этих материалов разработаны CALS-системы компьютерного менеджмента качества.

Ключевые слова: системный анализ, CALS-технологии, автотранспортная инфраструктура, компьютерный менеджмент качества, противогололедные материалы, дорожные пропитки, гидрофобизирующие пропитки

Systematic studies of the quality of deicing reagents and impregnation compositions for road infrastructure

Zyryanova E.D.¹, Averina Yu.M.¹, Bessarabov A.M.²

¹ D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

² R&D Centre "Fine Chemicals", Moscow, Russia

The structure of the goals and objectives of Russia's development highlights the level of transport infrastructure, which includes the highway. The key factors influencing the quality of the road infrastructure have been identified. The place and role of road chemistry materials (deicing reagents and impregnation compositions) in the hierarchical system are shown. CALS computer quality management systems have been developed for the analytical monitoring of these materials.

Keywords: system analysis, CALS technologies, road transport infrastructure, computer quality management, deicing materials, road impregnations, hydrophobic impregnations

Введение

Развитие современной экономики и повышение благосостояния общества неразрывно связаны с улучшением состояния транспортной инфраструктуры. Автомобильный транспорт занимает особое место среди видов транспортных коммуникаций благодаря своей универсальности и доступности. Однако его эффективность и надежность зависят от множества факторов, включая состояние дорог, климатические условия, технологии содержания трасс и организацию перевозок. Именно поэтому вопросы оценки и повышения качества автотранспортной инфраструктуры приобретают особую значимость в реализации национальных целей развития России.

Система оценки качества автотранспортной инфраструктуры

Согласно указу Президента Российской Федерации «О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года» [1] были определены следующие национальные цели: сохранение населения, здоровье и благополучие людей; возможности для самореализации и развития талантов; комфортная и безопасная среда для жизни; достойный, эффективный труд и успешное предпринимательство; цифровая трансформация. Все эти перспективные направления развития Российской Федерации на период до 2030 года показаны в

иерархической структуре информационной модели в качестве элементов 1-го уровня (рис. 1).

В качестве элементов 2-го уровня рассматриваются целевые показатели, характеризующие достижение национальных целей к 2030 году. Так, объекту 1-го уровня «комфортная и безопасная среда для жизни» соответствуют следующие целевые показатели: улучшение жилищных условий, создание устойчивой системы обращения с твердыми коммунальными отходами, ликвидация наиболее опасных объектов накопленного вреда окружающей среде, снижение выбросов опасных загрязняющих веществ и улучшение транспортной инфраструктуры. Для улучшения целевого показателя транспортной инфраструктуры необходимо рассматривать инфраструктуру каждого вида транспорта по отдельности. Для этого в иерархическую структуру занесены следующие элементы 3-го уровня: железнодорожный транспорт, воздушный транспорт, автомобильный транспорт и водный транспорт. Для элемента иерархической структуры «автомобильный транспорт» по показателю «качество автотранспортной инфраструктуры» анализ проводился на основе данных, полученных из отчёта о глобальной конкурентоспособности Всемирного экономического форума.



Рис. 1. Системные исследования «Качества автотранспортной инфраструктуры» в Национальных целях развития России

Индекс глобальной конкурентоспособности (The Global Competitiveness Index) – это глобальное исследование и сопровождающий его рейтинг стран мира по показателю экономической конкурентоспособности [2]. Рассчитан по методике Всемирного экономического форума (World Economic Forum), основанной на комбинации общедоступных статистических данных и результатов глобального опроса руководителей компаний – обширного ежегодного исследования, которое проводится Всемирным экономическим форумом совместно с сетью партнёрских организаций – ведущих исследовательских институтов и организаций в странах, анализируемых в отчёте. Исследование проводится с 2004 года и на данный момент представляет наиболее полный комплекс показателей конкурентоспособности по различным странам мира.

С точки зрения экономических выгод, дорожная инфраструктура также важна для развития малых и средних предприятий (МСП) и интеграции отдалённых регионов в экономику страны. МСП составляют значительную часть экономической деятельности страны и часто расположены в отдалённых и слабо развитых регионах, куда менее доступны дороги. Улучшение дорожной инфраструктуры может помочь расширить их доступ к рынкам, что, в свою очередь, может привести к повышению экономической активности и созданию рабочих мест в этих регионах.

Помимо экономических, социальных и экологических выгод, дорожная инфраструктура также играет важную роль в социальном развитии. Доступ к хорошим дорогам повышает уровень жизни граждан за счет расширения доступа к образованию, здравоохранению и другим необходимым услугам. Она также помогает уменьшить социальное и

экономическое неравенство между городскими и сельскими районами, соединяя отдалённые населённые пункты с остальной частью страны.

Кроме того, дорожная инфраструктура также важна для национальной безопасности страны. Адекватные и хорошо обслуживаемые дорожные сети могут помочь повысить мобильность и готовность служб экстренного реагирования страны. Это может помочь обеспечить безопасность граждан и повысить способность страны реагировать на стихийные бедствия и другие чрезвычайные ситуации.

Согласно индексу глобальной конкурентоспособности (The Global Competitiveness Report), к элементу 3-го уровня «автомобильный транспорт» относится 3 основных индивидуальных индикатора: качество автотранспортной инфраструктуры, прямолинейность дорог и средняя скорость движения автотранспорта. Эти показатели рассчитываются по характеристикам взаимосвязи 10 крупнейших городов страны и характеристикам автодорог, соединяющих самые северные, южные, восточные и западные точки страны.

Системы компьютерного менеджмента качества автотранспортной инфраструктуры

На следующем этапе декомпозиции было показано, что качество автодорожной инфраструктуры характеризуется четырьмя факторами: природно-климатические условия; состояние автодорог; уровень технологической культуры; интенсивность транспортной нагрузки [2]. В критерий «Уровень технологической культуры» входят показатели, связанные с обработкой автодорог следующими материалами дорожной химии: противогололедные материалы [3], дорожные пропитки [4] и гидрофобизирующие пропитки [5]. Многофакторный анализ и выбор этих материалов производится на основе систем компьютерного

менеджмента качества, информационная поддержка которых проводится с помощью CALS-технологий (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) [6].

Для автоматизации процедуры системного анализа и выбора химических ПГР в НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА по Госконтрактам с Департаментом ЖКХ и благоустройства г. Москвы разработана КМК-система. Рассматриваемые ПГР сгруппированы по химическим составам, которые представляют следующие 4 подкатегории: хлориды, ацетаты, карбамиды и нитраты. Кроме того, ПГР разделены на 2 подкатегории по фазовому составу: твердые и жидкие.

Каждый из занесенных в КМК-систему химических ПГР 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 (плавающая способность, гигроскопичность, слеживаемость) и экологические (коррозионная активность на металл, показатель агрессивного воздействия на цементобетон, удельная эффективная активность естественных радионуклидов, валовое содержание цинка, свинца, никеля, меди, ртути, молибдена, кобальта, кадмия, хрома, селена, мышьяка). Нормы по этим показателям устанавливаются, исходя из особенностей применения ПГР для обработки дорожных покрытий и предельно допустимых концентраций.

Анализ информации по вопросам защиты дорожного покрытия показал, что одним из наиболее эффективных и экономичных является способ пропитки верхнего слоя дорожного покрытия специальным пропиточным составом. При этом было установлено, что составы различаются между собой как по составу и основным физико-химическим характеристикам компонентов, так и по технологическим и эксплуатационным свойствам. Для компьютерного менеджмента качества (КМК) дорожных пропиток разработана информационная КМК-система по двум целевым классам: восстанавливающие и защитные. Для каждого класса пропиток выделены основные подкатегории, по которым сгруппированы пропитки соответствующих химических составов, характеризующих совокупностью показателей качества. Проведена систематизация показателей качества по предложенным нами информационным кластерам. По каждому рассматриваемому показателю в систему введены наиболее перспективные методы анализа и аналитическое оборудование.

Защита тротуарной плитки и цементных плит от проникновения влаги является актуальной задачей

для автотранспортной инфраструктуры. Решается она путем защитной обработки капиллярно-пористых изделий методом гидрофобизации. В разработанной нами КМК-системе «Гидрофобизирующие покрытия» рассматриваются два типа составов: для гранитной плитки и для бетонной плитки. Например, в подгруппе «Покрытия для бетонной плитки» рассматриваются 5 гидрофобизирующих составов разных производителей, включающие гидрофобизирующую пропитку ТПР-01/07 (НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА [5]. Для каждого состава в КМК-систему вводится 6 основных показателей качества: водопоглощение методом Карстена, выделение соли на поверхности покрытия, капиллярное водонасыщение плитки, коэффициент сцепления, краевой угол смачивания, а также прочность на отрыв «примороженного» образца.

Заключение

Создан комплекс автоматизированных систем компьютерного менеджмента качества, позволяющих более эффективно проводить работы в области создания и применения материалов дорожной химии. Внедрение концепции CALS при разработке систем позволяет увеличить производительность труда, сократить временные и материальные затраты, а также обеспечить повышение качества работ.

Список литературы

1. Указ Президента РФ от 21.07.2020 № 474 «О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года» // Собрание законодательства РФ, 27.07.2020, № 30, ст. 4884.
2. Глушко А.Н., Зырянова Е.Д., Бессарабов А.М. Системный анализ и информационные технологии. Материалы дорожной химии: противогололедные реагенты, дорожные и гидрофобизирующие пропитки. – М.: Издательство «Спутник+», 2025. – 210 с. ISBN 978-5-9973-7061-9
3. Priorov G., Glushko A., Bessarabov A. Ecological Monitoring of Road Chemistry Materials on Highways // Chemical Engineering Transactions. – 2021. – Vol. 88. – P. 1273-1278.
4. Bessarabov A., Priorov G., Glushko A. The life cycle of the development of road impregnations for motor transport infrastructure // Energy Reports. – 2021. – Vol. 7. – P. 8633-8638.
5. Глушко А.Н., Зырянова Е.Д., Бессарабов А.М. Планирование и управление качеством материалов дорожной химии для автотранспортной инфраструктуры // Материалы XXVI Всероссийского симпозиума «Стратегическое планирование и развитие предприятий». Москва, ЦЭМИ РАН, 15–16 апреля 2025 г., с. 412-414.
6. Балыбердин Ю.А., Варибрус Т.В., Пьер Н., Селиванов К.В., Стерликов М.С. CALS-технологии: тенденции развития в промышленности // Информационные технологии в проектировании и производстве. – 2024. – № 3(195). – С. 3-11.

УДК 004.9: 543.06: 615.01: 661.11: 661.12

Стародубцева Н.Ю., Аверина Ю.М., Бессарабов А.М.

Экспресс-методы аналитического контроля энергоресурсосберегающих процессов водоподготовки

Стародубцева Надежда Юрьевна – бакалавр 4 курса кафедры логистики и экономической информатики, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9, стр. 1.

Аверина Юлия Михайловна – к.т.н., доцент, заведующая кафедры логистики и экономической Информатики, averina.i.m@muctr.ru, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, 125047, Миусская пл., д. 9, стр. 1.

Бессарабов Аркадий Маркович – д.т.н., профессор, заместитель директора по науке, bessarabov@nc-mtc.ru АО Научный центр «Малотоннажная химия»,

Россия, Москва, 107564, ул. Краснобогатырская, д. 42.

Для решения задачи энергоресурсосбережения проводится аналитический контроль процессов водоподготовки, применяемых в промышленности. Мониторинг реализуется на основе разработанной CALS-системы компьютерного менеджмента качества. В основу системы положена разработанная информационная модель, включающая 7 уровней иерархии.

Ключевые слова: CALS-система, промышленная водоподготовка, аналитический контроль, методы анализа, мониторинг качества, аналитические приборы, реактивы для водоподготовки

Express methods of analytical control of energy-saving processes of water treatment

Starodubtseva N. Yu¹, Averina Yu.M.¹, Bessarabov A.M.²

¹ D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

² R&D Centre "Fine Chemicals", Moscow, Russia

To solve the problem of resource saving, analytical control of energy-saving water treatment processes used in industry is carried out. Monitoring is implemented on the basis of the developed CALS-system of computer quality management for the assortment of EKOS-1 JSC and four other leading companies in Russia.

Keywords: CALS-system, industrial water treatment, analytical control, analysis methods, quality monitoring, analytical instruments, reagents for water treatment

Введение

Комплексные исследования в области водоподготовки проводились в специализированном отделе Научного центра «Малотоннажная химия» [1]. Эти исследования охватывают три ключевые экологически значимые подсистемы: обратное водоснабжение, производство обессоленной воды, а также процессы генерации пара и обработки конденсата.

Разработанная с участием сотрудников отдела водоподготовки типовая модульная система водного хозяйства АО «ЭКОС-1» [2, 3] обеспечивает эффективное снижение потерь воды, сокращение объемов промышленных и условно-жестких сточных вод, а также уменьшение техногенной нагрузки на окружающую среду. В рамках профильного отдела водоподготовки осуществляется работа по шести ключевым направлениям, основным из которых является промышленная водоподготовка [3].

Разработка информационной модели оперативного мониторинга процессов водоподготовки

Были проведены системные исследования процессов водоподготовки с применением оперативных экспресс-методов. Разработана система декомпозиции (рис.1), позволяющая показать взаимосвязь характеристик информационной модели на всех 7 уровнях иерархии.

На верхнем уровне системного анализа рассматривались 4 предприятия, в которых отдел водоподготовки проводил свои исследования: ПАО «Сургутнефтегаз» (Сургут); ЗАО «Таманьнефтегаз» (п. Волна); ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка» (Волгоград); АО «Востсибнефтегаз» (Красноярск). Рассматриваемое в модели (рис. 1) предприятие ЗАО «Таманьнефтегаз» развивает проект порта Тамань с целью использовать на новом уровне свой широкий опыт железнодорожных перевозок. Конкурентным преимуществом Таманского проекта будет выгодное местоположение и производственные мощности мирового класса, что обеспечивает предоставление безопасных и надежных услуг клиентам нефтяной индустрии.

На следующем уровне анализа рассматриваются 5 основных вида объектов водоподготовки: системы с водогрейным оборудованием, установки обратного осмоса (УОО), пароконденсатный тракт, паровые котлы, теплообменное оборудование. Из перечисленных объектов на ЗАО «Таманьнефтегаз» рассматриваются 3 УОО Zauberos. Установки обратного осмоса – это системы водоочистки, использующие принцип обратного осмоса для удаления из воды растворённых солей, примесей, бактерий и других загрязнителей, обеспечивая высокую степень очистки. [3]



Рис. 1. Иерархическая структура промышленной водоподготовки: ЗАО «Таманьнефтегаз» – YOO2 ZaubерROS – Микробийное загрязнение – АМИНАТ™ – АТФ-люминиметрия – SystemSURE Plus

На 4-м уровне анализа рассматриваются показатели качества: pH, электропроводность, микробийное загрязнение, общая щёлочность, содержание фосфатов. Микробийное загрязнение в водоподготовке нефтегазового комплекса представляет собой наличие и размножение микроорганизмов в технологической воде, используемой для бурения, добычи, транспортировки и переработки нефти и газа. [4]

На 5-м уровне анализа рассматриваются 9 основных реагентов для водоподготовки в данном виде оборудования: АМИНАТ™ БДБ-5, АМИНАТ™ БИТ-7, АМИНАТ™ БК, АМИНАТ™ БДБ, АМИНАТ™ БКА, АМИНАТ™ БКГ, АМИНАТ™ БКу, АМИНАТ™ БП. Для показателя качества «Микробийное загрязнение» был использован АМИНАТ™ БДБ. Это биоцид широкого спектра действия, который подавляет развитие большинства микроорганизмов, включая бактериальные споры, грибковые образования и водоросли.

На 6-м уровне рассматриваются методы анализа микробийного загрязнения: метод прямого подсчёта на чашках Петри, АТФ-люминиметрия, метод мембранной фильтрации. Метод АТФ-люминиметрии – это экспресс-метод определения микробийного загрязнения, основанный на измерении уровня аденозинтрифосфата (АТФ), содержащегося в клетках микроорганизмов.

Для этого метода рассматривались следующие перспективные люминиметры: BIOLUM-III (Китай-

Tialong), Clean-Trace LM1 (США-3М), SystemSURE Plus (Великобритания-Hygiene International Ltd). В рамках нашего исследования измерения проводились на люминиметре SystemSURE Plus. Он представляет собой высокочувствительный и компактный прибор нового поколения для экспресс-мониторинга гигиены. Благодаря применению современных технологий и электроники, устройство обеспечивает высокую точность и надёжность результатов.

Система компьютерного менеджмента качества «Экспресс-методы аналитического мониторинга процессов водоподготовки»

С применением информационной иерархической модели (рис. 1) была разработана система компьютерного менеджмента качества (КМК-система), предназначенная для аналитического мониторинга технологических процессов водоподготовки. Создание системы осуществлялось с использованием CALS-технологий (Continuous Acquisition and Life Cycle Support — непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) [5], обеспечивающих интеграцию информационных потоков на всех этапах жизненного цикла. В рамках CALS-проекта КМК-системы (рис. 2) приведён пример реализации аналитического мониторинга показателя качества — микробийной загрязнённости, выполняемого с использованием экспресс-метода АТФ-люминиметрии и соответствующих переносных измерительных приборов — люминиметров.

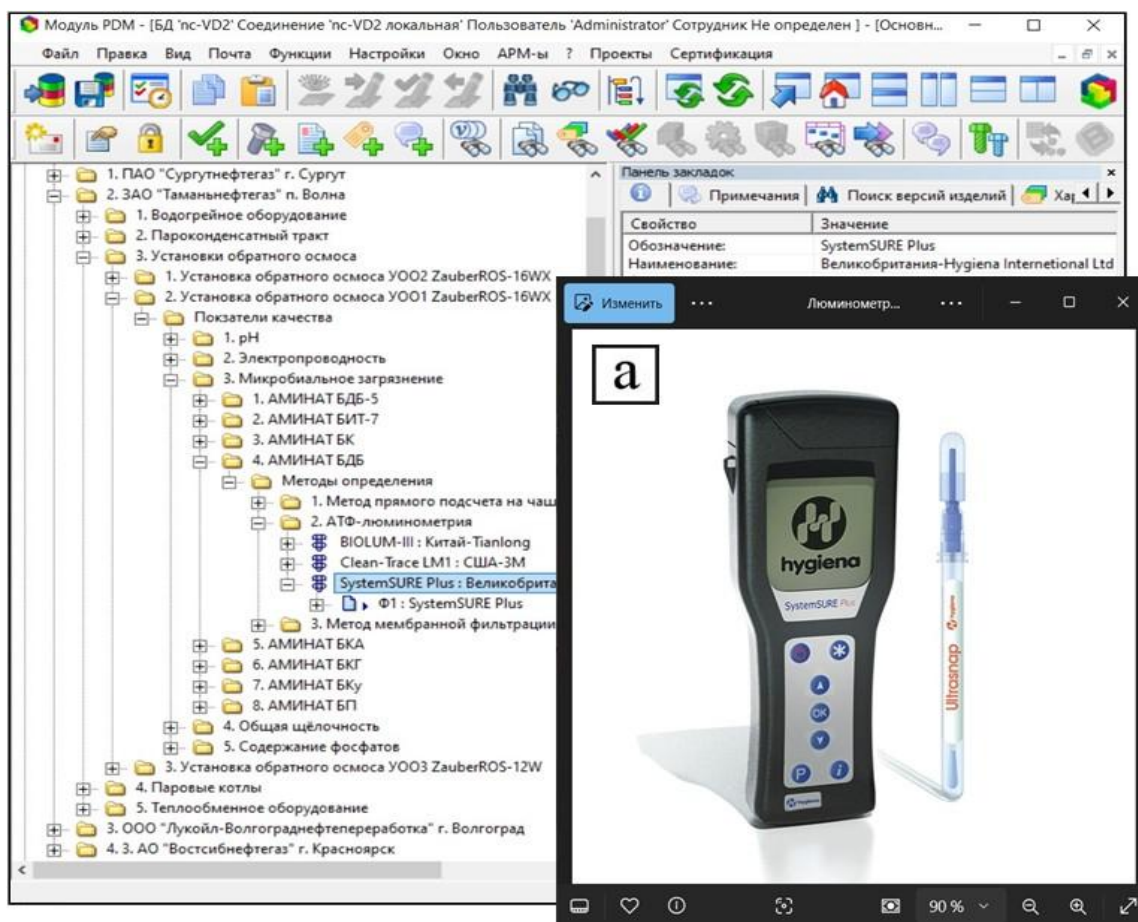


Рис. 2. Элемент КМК-системы «Экспресс-методы аналитического мониторинга процессов водоподготовки». Люминиметрия (а – Люминометр SystemSURE Plus)

CALS-система, предназначенная для автоматизированного управления, обеспечивает ввод, обработку и хранение информации, относящейся к ключевым аспектам аналитического мониторинга. В её функционал входят ведение классификатора контролируемых объектов (веществ), описание применяемых аналитических методов, включая процедуры пробоотбора и подготовки образцов, а также учёт данных по эксплуатации аналитических приборов и их метрологическому обеспечению. Интеграция CALS-технологий способствует значительному сокращению сроков выполнения работ и повышению их качества.

Заключение

Получено научное обоснование принципов построения информационных CALS-проектов по направлению - оперативный аналитический мониторинг ресурсосберегающих процессов водоподготовки. Предложена и создана информационная модель, которая включает в себя ключевые логистические элементы: предприятия, виды и объекты водоподготовки, показатели качества, материалы для водоподготовки (АМИНАТ), методы экспресс-анализа и измерительные приборы. В итоге создана цифровая база для обобщения знаний и различных средств аналитического контроля в области оперативной водоподготовки.

Список литературы

1. Зацепина А.Е. Анализ состояния малотоннажной химии в Российской Федерации // Вестник науки. 2020. Т. 5. № 5 (26). С. 223-230.
2. Bessarabov A., Trokhin V., Stepanova T. Ecological system for water treatment in fine chemicals industry enterprises // Clean Technologies and Environmental Policy. 2022. Vol. 24, No. 2. P. 721-728.
3. Трохин В.Е., Бутакова М.В., Гусева О.В., Бессарабов А.М., Клевцов А.А. Комплексная водоподготовка в экологической CALS-системе водного хозяйства предприятия малотоннажной химии // Экологические системы и приборы. 2023. № 9. С. 28-36.
4. Малахов И. А, Малахов Г. И. Технология утилизации концентрата установок обратного осмоса // Энергосбережение и водоподготовка. 2024. № 1(147). С. 4-7.
5. Анисимов А.Ю., Бураков И.А., Зорин А.О., Никитина И.С., Умирова Н.Р., Федорович С.Д. Новые решения по очистке ливневых вод от микробиологических загрязнений на ТЭС // Турбины и дизели. 2024. № 5(116). С. 112-118.
6. Сумбунов С.А. Методы улучшения технологической дисциплины: стандартизация, CALS-технологии, TQM // Компетентность. 2023. № 8. С. 56-59.

УДК 004.9: 543.06: 615.01: 661.11: 661.12

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

CALS-система компьютерного менеджмента качества материалов реактивной квалификации и особой чистоты для фармацевтики

Татарничева Евгения Вадимовна – студент группы К-45 кафедры химического и фармацевтического инжиниринга, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9.

Трохин Василий Евгеньевич – к.х.н., директор, АО Научный центр «Малотоннажная химия», Россия, Москва, 107564, ул. Краснобогатырская, д. 42.

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

Для решения задач импортозамещения ассортимента продукции для фармацевтики осуществляется аналитический мониторинг материалов реактивной квалификации и особой чистоты. Мониторинг реализуется на основе разработанной CALS-системы компьютерного менеджмента качества, охватывающей продукцию отечественного производителя АО «ЭККОС-1» и четырех ведущих зарубежных фирм: PanReac, Merck, Carl Roth и Clearsynth Labs.

Ключевые слова: CALS-технологии, аналитический мониторинг, лимитирующие примеси, методы анализа, аналитические приборы, химические реактивы, фармацевтическая промышленность, импортозамещение

CALS project computer quality management of reactive grade and high purity materials for pharmaceuticalsTatarniceva E.V.¹, Trohin V.E.², Bessarabov A.M.²¹ D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow² R&D Centre "Fine Chemicals", Moscow, Russia

To solve the problems of import substitution of the range of products for pharmaceuticals, analytical monitoring of materials of reactive qualification and high purity is carried out. Monitoring is implemented on the basis of the developed CALS-system of computer quality management, covering the products of the domestic manufacturer JSC "EKOS-1" and four leading foreign companies: PanReac, Merck, Carl Roth and Clearsynth Labs.

Keywords: CALS technology, analytical monitoring, limiting impurities, methods of analysis, analytical instruments, chemical reagents, pharmaceutical industry, import substitution

Введение

Разработка КМК-системы базируется на продукции АО «ЭККОС-1» – одного из ведущих российских производителей реактивов и высокочистых веществ. Аналитическая служба предприятия разрабатывает унифицированные подходы к анализу реактивов, определяет методы контроля ключевых примесей и создает оптимизированные алгоритмы оценки качества сырья, полупродуктов и готовой продукции [1].

В современных условиях фармацевтическая отрасль предъявляет повышенные требования к качеству химических реактивов и особо чистых веществ (ХР-ОСЧВ). Для эффективного импортозамещения необходим не только поиск функциональных аналогов, но и внедрение современных инструментов контроля качества [2]. В этом контексте особую актуальность приобретают системы автоматизированного компьютерного менеджмента качества (КМК-системы), предназначенные для аналитического мониторинга продукции. Наиболее перспективной технологией в этой области является CALS (Continuous Acquisition and Life cycle Support), обеспечивающая непрерывную информационную поддержку жизненного цикла продукции [3].

Разработанная КМК-система включает анализ органических растворителей производства АО «ЭККОС-1» и четырех ведущих зарубежных компаний.

В качестве примера рассмотрен фармакопейный изопропиловый спирт, для которого проанализированы 9 ключевых показателей качества.

Разработка структуры КМК-системы для фармакопейного ассортимента химических реактивов и особо чистых веществ

Контроль качества фармацевтической продукции в России (и за рубежом) в основном проводится по фармакопейным статьям, включенным в фармакопею. Для решения задачи импортозамещения фармацевтической продукции проведен анализ фармакопейных продуктов, выпускаемых АО «ЭККОС-1» и четырьмя ведущими зарубежными фирмами. При анализе рассматриваются 5 фармакопей: USP, ChP, JP, BP, Ph. Eur (США, Китай, Япония, Британская, Европейская). В качестве примера рассмотрен изопропиловый спирт (ИПС) марки «химически чистый» для фармацевтики (рис. 1).

Система аналитического мониторинга, осуществляющая компьютерный менеджмент качества (КМК-система), включает 4 основных блока: анализируемое вещество, показатели качества, методы анализа, аналитические приборы. В подгруппе «Изопропиловый спирт» рассматриваются 5 наиболее известных производителей (рис. 1): АО "ЭККОС-1", Россия (представлена одна марка); PanReac, Испания (две марки); Merck Group, Германия (две марки); Carl Roth, Германия (одна марка); Clearsynth Labs, Индия (одна марка).



Рис. 1. Структура информационной модели КМК-системы «Фармакопейный ассортимент химических реактивов и особо чистых веществ»

Для каждого производителя в систему добавлено 9 основных показателей качества и проведен их сравнительный анализ. Для всех показателей качества в КМК-систему добавлены основные аналитические методы с указанием наиболее перспективных лабораторных аппаратов.

Разработка CALS-проекта аналитического мониторинга (рис. 2) проводится на основе программы PDM STEP Suite Enterprise Edition (PSS-EE) [3].

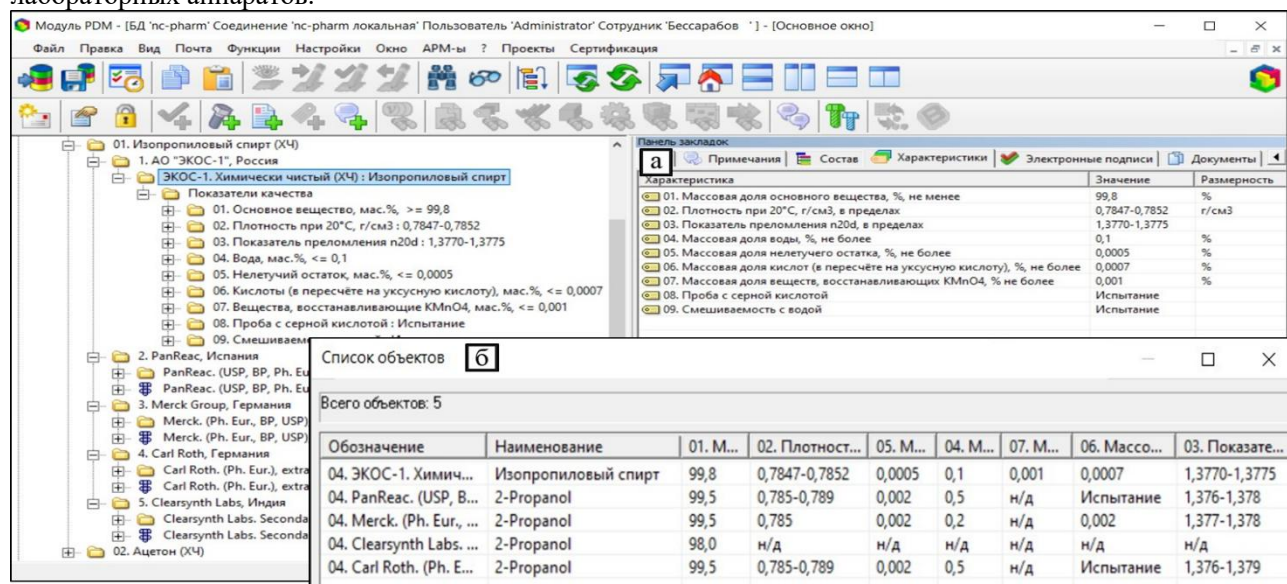


Рис. 2. Элемент КМК-системы «Фармакопейный ассортимент химических реактивов и особо чистых веществ» (а – таблица показателей качества; б – сводная таблица)

Одним из преимуществ данного программного продукта является возможность группировки характеристик и показателей (рис. 2-б) для более удобного управления и организации данных [4]. Также для каждой характеристики в информационной КМК-системе указаны соответствующие единицы измерения (рис. 2-а). Это позволяет унифицировать

выходные данные и оптимизировать контроль качества продукции [5].

Элемент КМК-системы «Массовая доля основного вещества»

В современной наукоемкой промышленности требуются ХР-ОСЧВ с содержанием основного вещества на уровне >99,5 % масс. Чистоты продукта ниже этого уровня приводит к снижению качества

изделий для микроэлектроники, волоконной оптики, фармацевтики и др [6].

Основными методами анализа содержания основного вещества являются: газовая хроматография (ГХ), хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС) и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Все эти 3 метода являются подкатегориями CALS-системы, по которым

сгруппированы соответствующие им аналитические приборы (рис. 3). В приведенном элементе CALS-проекте рассматривается определение основного вещества методом ГХ. Из ассортимента газовых хроматографов приведен российский хроматограф «Кристалл-5000», имеющийся в аналитической лаборатории НЦ «Малотоннажная химия».

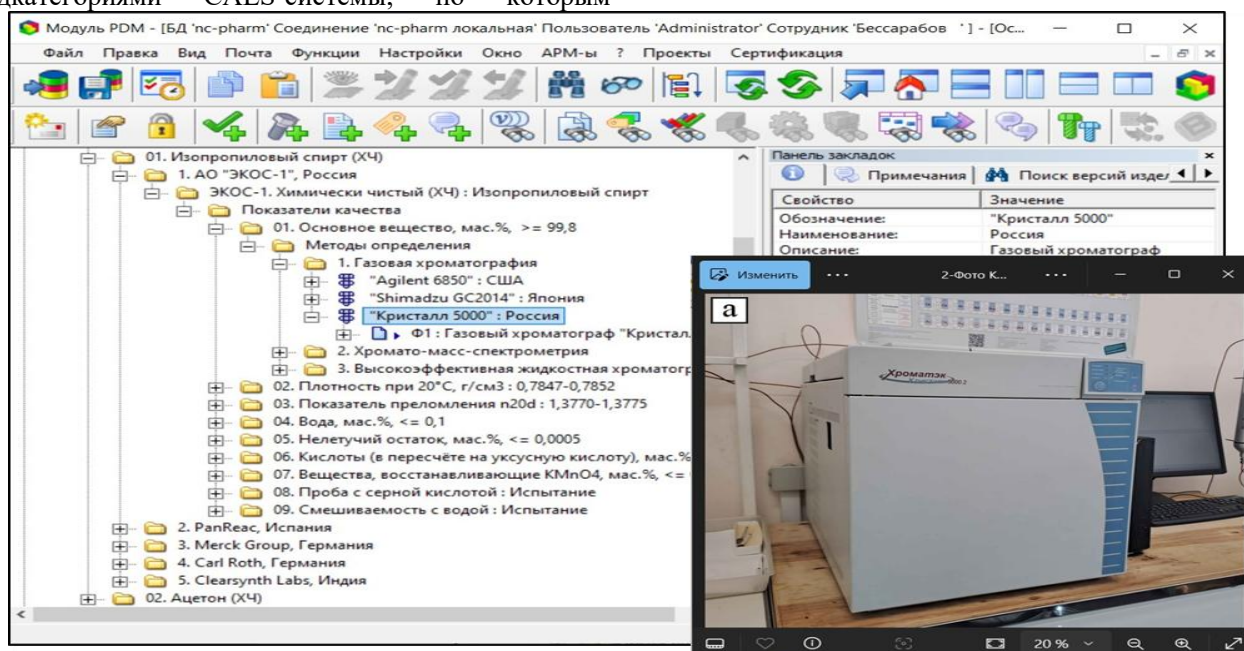


Рис. 3. Элемент КМК-системы «Массовая доля основного вещества» (а – газовый хроматограф Кристалл 5000)

Газовый хроматограф (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), модели «Хроматэк-Кристалл 5000», позволяет осуществлять количественный анализ содержания основного вещества и органических примесей. Он работает под управлением программного обеспечения «Хроматэк Аналитик». Благодаря удобному интерфейсу данного программного обеспечения, у специалистов лаборатории есть возможность быстро и легко менять режимы работы хроматографов и методы обработки хроматограмм.

Заключение

Проведенный аналитический мониторинг и оценка показателей качества с помощью КМК-системы позволяет определить перспективность замещения отечественной продукцией реактивов ведущих зарубежных фирм. Также перспективно дальнейшее развитие КМК-системы с алгоритмами экспертного анализа по доработке технологического процесса (в случае отставания отечественных показателей). В случае совпадения или превышения наших показателей качества предлагается возможность (рекомендация) замены импортного аналога, без коррекции технологического процесса получения, химического реактива и его научно-технической документации, что способствует развитию отечественного производства.

Список литературы

1. Бессарабов А.М., Трохин В.Е., Татарничева Е.В., Клевцов А.А. Система виртуального

моделирования промышленного комплекса малотоннажной химии // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2025. – № 1. – С. 9-17.

2. Татарничева Е.В., Трохин В.Е., Гафитулина Е.М., Бессарабов А.М. CALS-система аналитического мониторинга реактивной продукции для фармацевтики // Математические методы в технологиях и технике. – 2025. – № 3. – С. 109-112.

3. Балыбердин Ю.А., Варибрус Т.В., Пьер Н., Селиванов К.В., Стерликов М.С. CALS-технологии: тенденции развития в промышленности // Информационные технологии в проектировании и производстве. – 2024. – № 3(195). – С. 3-11.

4. Шабалтина Л.В. Исследование процессов управления жизненным циклом продукции // Креативная экономика. – 2024. – Т. 18. – № 10. – С. 2801-2824.

5. Назаренко М.А., Круглова Ю.В. Метод принятий решения при управлении несоответствиями в СМК // Компетентность. – 2024. – № 4. – С. 62-64.

6. Трохин В.Е., Бессарабов А.М., Татарничева Е.В., Трынкина Л.В. Моделирование режимов ректификационной очистки по результатам аналитического мониторинга сырья // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2024. – № 9. – С. 18-25.

УДК 004.9: 303.732.4: 543.07: 628.16

Криворотова С.А., Аверина Ю.М., Бессарабов А.М.

Ресурсосберегающий контроль водоподготовки на промышленных объектах с помощью стационарного аналитического оборудования

Криворотова Софья Андреевна – бакалавр 4 курса кафедры логистики и экономической информатики

Аверина Юлия Михайловна – к.т.н., доцент, заведующая кафедрой логистики и экономической информатики
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9.

Бессарабов Аркадий Маркович – д.т.н., профессор, заместитель директора по науке, bessarabov@nc-mtc.ru

АО Научный центр «Малотоннажная химия»,

Россия, Москва, 107564, ул. Краснобогатырская, д. 42.

Разработана информационная модель процессов промышленной водоподготовки. Полученная модель заложена в структуру системы компьютерного менеджмента качества. Система реализована на основе информационной CALS-технологии. В систему введена информация об основных стационарных методах исследования процессов водоподготовки: спектрофотометрия, масс-спектрометрия и кондуктометрия.

Ключевые слова: CALS-технология, информационная модель, стационарный аналитический мониторинг, процессы водоподготовки.

Resource-saving control of water treatment at industrial facilities using stationary analytical equipment

Krivorotova S.A.¹, Averina Yu.M.¹, Bessarabov A.M.²

¹ D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

² R&D Centre "Fine Chemicals", Moscow, Russia

An information model of industrial water treatment processes has been developed. The resulting model is incorporated into the structure of the computer quality management system. The system is implemented based on the information CALS technology. The system contains information on the main stationary methods of studying water treatment processes: spectrophotometry, mass spectrometry and conductometry.

Keywords: CALS technology, information model, stationary analytical monitoring, water treatment processes.

Введение

В отделе водоподготовки Научного центра «Малотоннажная химия» (ГК «ЭКОС-1») проводились комплексные исследования, связанные с получением соответствующих реагентов и их применением на промышленных объектах [1]. В рамках этих работ были использованы соответствующие реагенты (АМИНАТ) трех ключевых системах водного хозяйства, имеющие важное экологическое значение: замкнутое водоснабжение; обессоливание; парогенерация [2].

Группа компании АО «ЭКОС-1» занимается выпуском реагентов для коррекционной и стабилизационной обработки воды на энергетических объектах [3]. Это позволяет добиться эффективного снижения потерь воды, уменьшить объем выпускаемых промышленных и бытовых сточных вод, а также минимизировать антропогенное воздействие на окружающую среду. Для различных предприятий были проведены опытно-промышленные испытания и разработаны технологии коррекционной обработки водных потоков.

Разработка информационной модели для аналитического мониторинга процессов водоподготовки

Для контроля лимитирующих показателей качества используются две группы основных методов аналитического мониторинга: экспресс-методы (рН-метрия, кислородометрия, люминометрия) и

стационарные методы (спектрофотометрия, масс-спектрометрия, кондуктометрия). Практическая реализация аналитических методов осуществляется с помощью современных отечественных и зарубежных приборов.

На этапе создания новых теоретических подходов были проведены системные исследования стационарного аналитического мониторинга процессов водоподготовки [3]. Разработана многоуровневая система декомпозиции (рис. 1), позволяющая показать взаимосвязь характеристик информационной модели на всех уровнях иерархии.

В рамках системного анализа на стартовом уровне были проанализированы ключевые предприятия, где функционировал отдел водоподготовки и проводил свои исследования: «Пивзавод «Ярпиво» АО ПК «Балтика», «ЭкоНива», «Красный Октябрь» и «Сады Придонья». В нашем анализе внимание было сосредоточено на «Пивзавод «Ярпиво» АО ПК «Балтика». Завод сочетает традиции пивоварения с современными технологиями, что позволяет производить продукцию высокого качества. Также активно реализует экологические инициативы и уделяет внимание локальному сообществу.

На 2-м уровне анализа рассматриваются основные виды объектов водоподготовки: системы с водогрейным оборудованием, установки обратного осмоса, пароконденсатный тракт, паровые котлы, теплообменное оборудование.

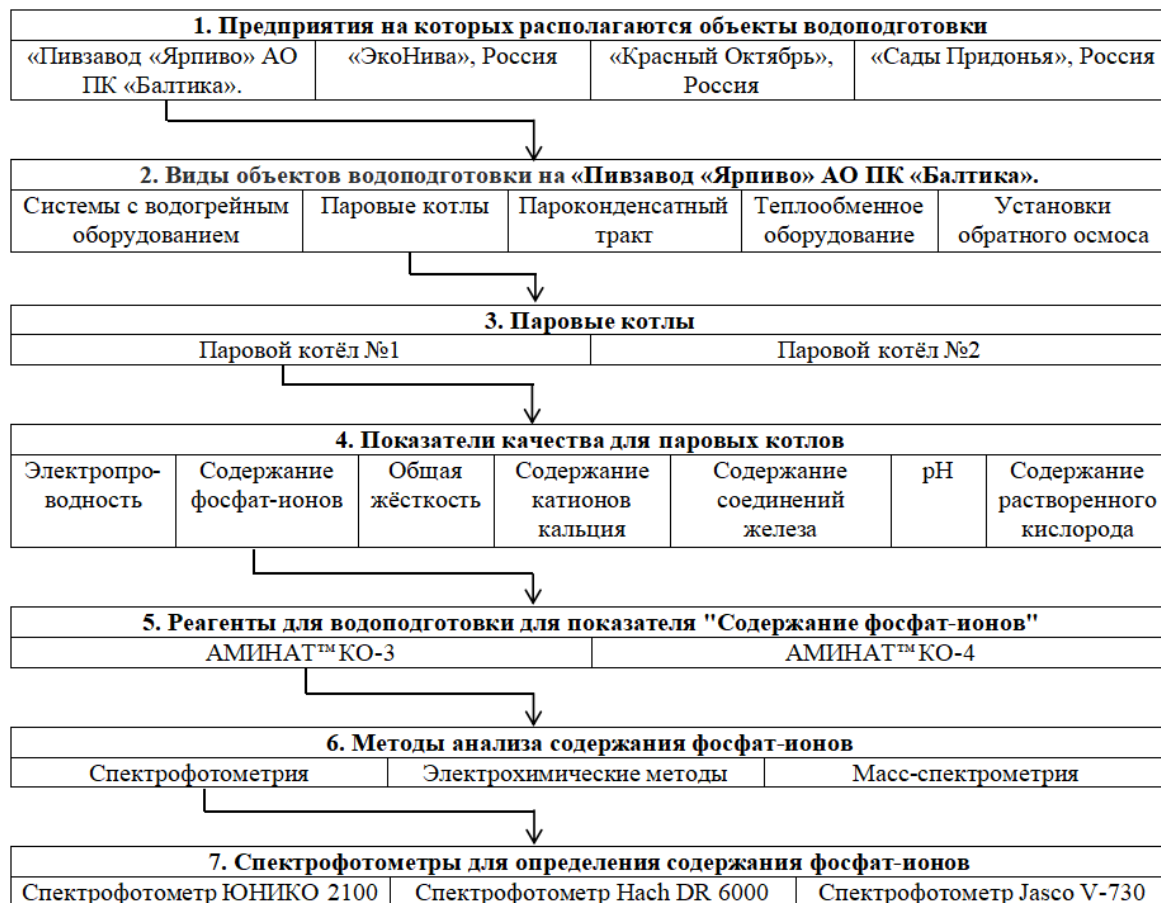


Рис. 1. Иерархическая структура промышленной водоподготовки: «Пивзавод «Ярпиво» - Паровой котёл - Содержание фосфат-ионов – АМИНАТ™ КО-3 – Спектрофотометрия – Спектрофотометр Nach DR 6000

В данной работе на 3-м уровне иерархии внимание сосредоточено на паровых котлах. Это трехходовые котлы, характеризующиеся большим водяным объемом, и предназначенные для использования в перерабатывающей промышленности, коммунальном теплоснабжении в диапазоне средней и высокой мощности.

На 4-м уровне иерархии рассматриваются основные показатели качества: содержание фосфат-ионов, содержание катионов кальция, общая жёсткость, содержание соединений железа, электропроводность, pH и содержание растворенного кислорода. Лимитирующим показателем является содержание фосфат-ионов, которые могут способствовать образованию накипи в водогрейных системах [4].

На следующем уровне анализа рассматриваются основные реагенты для водоподготовки: АМИНАТ КО-3, КО-4. Для показателя "содержание фосфат-ионов", был рекомендован КО-3. Реагент АМИНАТ КО-3 оптимален для предотвращения образования накипи и снижения коррозии на теплопередающих поверхностях паровых котлов низкого и среднего давления.

На 6-м уровне рассматриваются стационарные методы анализа содержания фосфат-ионов: спектрофотометрия, масс-спектрометрия и электрохимические методы. В нашем анализе спектрофотометрический метод позволяет

количественно и качественно оценивать состав примесей, содержащихся в анализируемой пробе. Основа метода – способность химических соединений взаимодействовать с излучением, поглощая его.

Для этого метода на последнем 7-м уровне иерархии рассматривались следующие приборы: спектрофотометр ЮНИКО 2100 (United Products & Instruments, США); спектрофотометр Nach DR 6000 (Nach Company, США); спектрофотометр Jasco V-730 (Jasco, Япония). В рамках нашего исследования измерения проводились на спектрофотометре Nach DR 6000: Nach Company, США. Система выходных зеркал выравнивает измерительный луч, последовательно расположенных фильтра снижают внутреннее рассеяние света и обеспечивают возможность определения измеряемого сигнала [5].

Система компьютерного менеджмента качества «Стационарные методы аналитического мониторинга процессов водоподготовки»

Для стационарного аналитического мониторинга на основе информационной модели (рис. 1) был разработан компьютерный CALS-проект (рис. 2). Разработка осуществлялась на базе перспективной системы компьютерной поддержки – CALS-технология (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта).

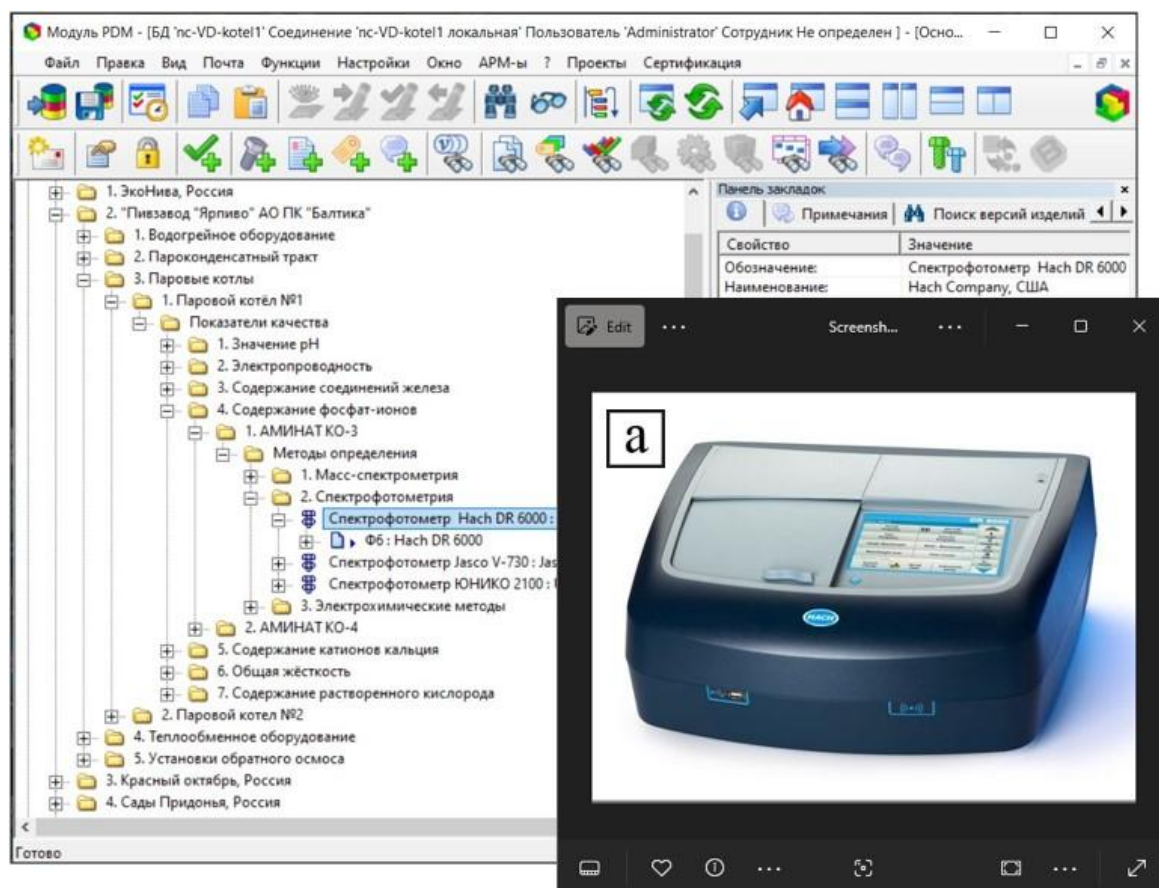


Рис.2. Элемент CALS-проекта «Стационарный аналитический мониторинг ресурсоэнергосберегающих процессов водоподготовки» (а - фото спектрофотометр Hach DR 6000: Hach Company, США)

Цель CALS - проектов — это повышение эффективности за счет использования информационных технологий для управления данными на всех этапах жизненного цикла [6]. Технологии CALS представляют собой эффективный инструмент, используемый на передовых производствах для улучшения процессов. Эффективность увеличивается за счет интегрирования информации от всех участников исследований.

Заключение

Предложено научно обоснованное решение для создания информационных систем (CALS-проектов), позволяющих эффективно контролировать и оптимизировать использование ресурсов аналитической лаборатории при исследовании процессов водоподготовки. Разработанная информационная модель объединяет ключевые элементы логистики водоподготовки: предприятия, типы и объекты водоподготовки, показатели качества, материалы для водоподготовки (АМИНАТ), стационарные методы анализа и приборы. Созданная цифровая база данных предоставляет комплексную платформу для обобщения знаний и аналитического контроля в области промышленной водоподготовки.

Список литературы

1. Родченкова В.В. Научный центр "Малотоннажная химия" Мы занимаемся серьезной

наукой и развиваем успешный бизнес // Аналитика. 2019. Т. 9. № 2. С. 116-120.

2. Трохин В.Е., Вендило А.Г., Бессарабов А.М. Водное хозяйство предприятия. CALS-технология локальной системы получения высокочистой воды // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ. 2016. Т. 9. С. 157-159.

3. Трохин В.Е., Бутакова М.В., Гусева О.В., Бессарабов А.М., Клевцов А.А. Комплексная водоподготовка в экологической CALS-системе водного хозяйства предприятия малотоннажной химии // Экологические системы и приборы. 2023. № 9. С. 28-36.

4. Дониёров С.А., Бекмирзаев А.Ш., Хандамова Д.К., Холикова С.Д., Хандамов Д.А. Изучение изотерм и кинетики адсорбции фосфат-ионов в воде активированными бентонитами // Химия и биология. 2024. № 12-2 (126). С. 27-34.

5. Мкртчян Ф.А., Солдатов В.Ю., Мкртчян М.А. О методах решения обратных задач в спектрофотометрии и спектроэллипсометрии // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. 2024. № 3. С. 159-174.

6. Порсев К.И. Система управления знаниями и инновациями как элемент CALS-технологий // Качество. Инновации. Образование. 2020. № 6 (170). С. 118-122.

УДК 004.588, 004.42

Горбунова М.В., Васецкий А.М.

Реализация игры «Лаборатория» на платформе Unity

Горбунова Маргарита Владимировна – студент группы КС-46 кафедры информационных компьютерных технологий; 210334@muctr.ru

Васецкий Алексей Михайлович – старший преподаватель кафедры информационных компьютерных технологий;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассматривается процесс разработки обучающей игры «Лаборатория», созданной на базе современной платформы Unity. Представлены основные этапы реализации интерактивных элементов, описаны механики мини-игр, направленных на формирование интереса к естественным наукам, развитие внимательности и усвоение правил безопасного поведения в лаборатории.

Ключевые слова: игрофикация, образовательная игра, химические опыты, виртуальная лаборатория, интерактивное обучение, Unity

Implementation of the game «Laboratory» on the Unity platform

Gorbunova M.V., Vasetsky A.M.

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

The article discusses the development process of the educational game “Laboratory”, created using the modern Unity platform. The main stages of implementing interactive elements are presented, along with the mechanics of mini-games aimed at fostering interest in natural sciences, developing attention skills, and reinforcing safe laboratory practices.

Key words: gamification, educational game, chemical experiments, virtual laboratory, interactive learning, Unity

Введение

Развитие цифровых технологий и внедрение интерактивных решений в образовательный процесс открывают широкие возможности для формирования новых форм подачи материала. Одной из таких форм является игрофикация – применение игровых элементов в неигровом контексте [1]. Особенно актуальна игрофикация в условиях дистанционного и смешанного обучения, а также в работе с абитуриентами, которым важно предложить современный и увлекательный способ знакомства с выбранной профессией.

Виртуальные лаборатории являются одним из наиболее перспективных направлений цифровизации образования. Они позволяют проводить моделирование химических и физических процессов без риска для здоровья, при этом обеспечивая высокий уровень наглядности [2, 3].

Выбор платформы Unity обусловлен её широкой функциональностью, удобством визуального редактирования сцен и поддержкой кроссплатформенной сборки [4]. Кроме того, Unity позволяет эффективно сочетать графические и интерактивные элементы, что делает её оптимальной средой разработки для реализации образовательных проектов. Сцена «Лаборатория», разработанная в рамках выпускной квалификационной работы, представляет собой часть игры, направленной на привлечение абитуриентов. Основной акцент сделан на визуализацию лабораторной деятельности, обучение правилам техники безопасности и развитие интереса к химии и науке.

Материалы и методы разработки

Разработка сцены «Лаборатория» проходила на игровом движке Unity с использованием языка программирования C#. Для визуализации применялся пакет инструментов Universal Render Pipeline (URP),

обеспечивающий оптимальный баланс между производительностью и качеством изображения.

Система перемещения реализована с использованием компонента Character Controller, который позволяет игроку свободно передвигаться по лаборатории.

Анимации химических реакций созданы вручную из последовательностей спрайтов и с помощью системы Particle System. Управление анимацией осуществляется через Animator Controller и событийные триггеры, активируемые по нажатию кнопок и таймеру.

Для реализации пользовательского интерфейса применялись компоненты Canvas System и UI Toolkit, обеспечивающие адаптацию под различные разрешения экрана.

Модели лабораторного оборудования создавались как вручную (на базе стандартных объектов и материалов Unity), так и с помощью импортированных ассетов из открытых источников (Sketchfab, Free3D). Все сторонние модели подвергались оптимизации: снижалось количество полигонов, менялись текстуры, убирались лишние коллайдеры.

Звуковое сопровождение выполнено с применением встроенного аудиомикшера Unity.

Описание сцены «Лаборатория»

Игровая сцена «Лаборатория» моделирует учебное помещение с соответствующей обстановкой: лабораторные столы, стеллажи с пробирками, микроскоп, вешалка с халатом, плакаты по технике безопасности. Декоративное оформление выполнено в фирменных цветах вуза, что придаёт сцене узнаваемость и идентичность.

Общий вид сцены в редакторе Unity представлен на рис. 1.



Рис. 1. Обстановка 3D-лаборатории.

Ключевые объекты сцены:

- Вешалка с халатом и очками – интерактивный элемент. При наведении курсора на него появляется подсказка, при клике – проигрывается анимация надевания.
- Стол с колбой – точка запуска мини-игры «Химические опыты».
- Микроскоп – точка запуска мини-игры «Укажи нужное».
- Статичные объекты – мебель, техника, настенные постеры создают реалистичную атмосферу, но не подлежат взаимодействию.

Игровая логика построена на флагах состояния, контролируемых через GameStateManager. Допуск (isReady) обновляется после выполнения обязательного действия – надевания средств индивидуальной защиты. До этого момента перемещение и все мини-игры недоступны. При попытке досрочного запуска появляется предупреждающее сообщение. Алгоритм поведения игрока в сцене представлен на рис. 2.

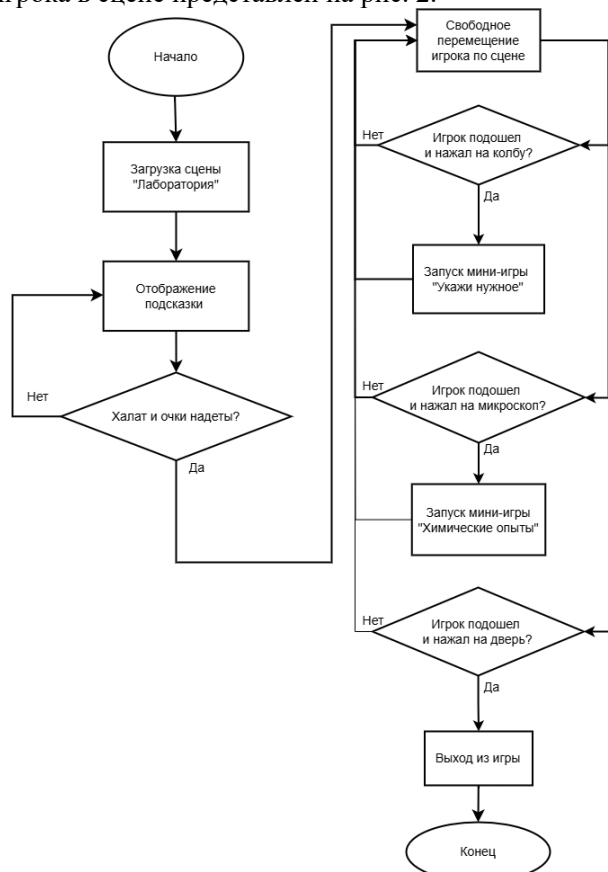


Рис. 2. Блок-схема игры.

Мини-игра «Химические опыты»

Мини-игра «Химические опыты» предназначена для освоения простейших химических реакций. Она активируется при взаимодействии с лабораторной колбой на столе в основной сцене. После запуска игроку предлагается выбрать один из трёх опытов: «Вулкан», «Фараонова змея» или «Лавовая лампа». Каждый опыт представляет собой пошаговую последовательность действий с визуальной и звуковой обратной связью.

Опыт 1. «Вулкан»

Цель: Демонстрация кислотно-щелочной реакции с бурным выделением газа и пенообразованием.

Описание: Игроку предлагается провести известный школьный опыт, моделирующий извержение вулкана. В интерфейсе (рис. 3) отображаются компоненты: сода, уксус, жидкое мыло и краситель. Игрок поочерёдно перетаскивает их в колбу (реализовано с помощью drag-and-drop системы). После запуска начинается реакция: из горлышка колбы стремительно вырывается окрашенная пена, сопровождаемая звуками бурления.

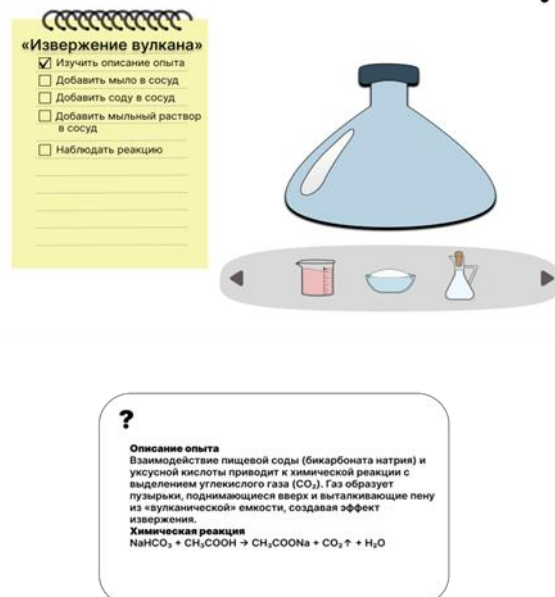
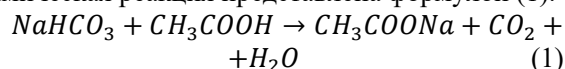


Рис. 3. Визуализация опыта «Вулкан».

Алгоритм опыта:

1. Выбор опыта из меню.
2. Изучение описания опыта.
3. Последовательное добавление компонентов.
4. Активация реакции – триггер запуска Animator Controller и звукового эффекта.
5. Демонстрация вспенивания.
6. Кнопка «Повторить» или возврат в лабораторию.

Химическая реакция представлена формулой (1).



В реакции (1) CO₂ – это углекислый газ, выделяющийся в процессе реакции и создающий эффект «вулканического» извержения.

Мыло не участвует в реакции, но способствует удержанию CO₂ в пузырьках, многократно усиливая объём пены.

Опыт 2. «Фараонова змея»

Цель: Демонстрация экзотермической реакции разложения с образованием пористой углеродистой массы и выделением газа.

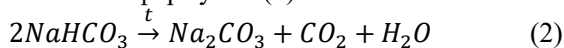
Описание: Этот опыт демонстрирует, как при нагревании смеси сахара (сахарозы) и пищевой соды (NaHCO_3) происходит тепловая реакция, сопровождающаяся вспучиванием массы, напоминающей извивающуюся змею.

Алгоритм опыта:

1. Выбор опыта из меню.
2. Изучение описания опыта.
3. Перетаскивание компонентов в жаропрочную чашу.

4. Нажатие кнопки «Нагреть» – активация анимации. Тёмный углеродный столб медленно вытягивается вверх. Реакция сопровождается выделением дыма и искр, а также шипящим звуком.

При нагревании сахар начинает карамелизоваться и частично разлагаться с выделением углерода, в то время как сода разлагается с выделением газа. Этот процесс описан формулой (2).



CO_2 и H_2O в виде пара расширяют нагретую массу, создавая «змею». Сам сахар подвергается сложной термической деструкции, образуя пористый углерод.

Образование пористой массы происходит за счет выделения углекислого газа и водяного пара, которые «вспучивают» расплавленный сахар.

В игре это реализовано путём создания анимированного объекта SnakeEmitter, который вытягивается и извивается с эффектом дыма.

Опыт 3. «Лавовая лампа»

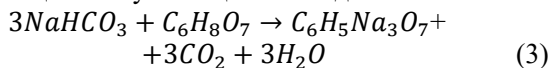
Цель: Наглядное представление различий в плотности жидкостей и образования газовых пузырьков при химической реакции.

Описание: Опыт основан не столько на химической реакции, сколько на физике и визуальных эффектах. Игрок добавляет в колбу воду, растительное масло, пищевой краситель и шипучую таблетку. После этого в жидкости образуются пузырьки газа, которые поднимаются вверх, захватывая окрашенные капли воды и создавая эффект движущихся пузырей, аналогичный работе настоящей лавовой лампы.

Алгоритм опыта:

1. Выбор опыта из меню.
2. Изучение описания опыта.
3. Добавление воды, масла и красителя.
4. Добавление шипучей таблетки (описано реакцией (3)) – начинается реакция с выделением пузырьков CO_2 .

5. Активация эффектов: движущиеся пузыри, всплывающие и опускающиеся в воде.



Физическое явление:

- CO_2 поднимается вверх, увлекая за собой капли воды.
- По мере выхода газа капли опускаются.

Реализация визуальных эффектов в опыте «Лавовая лампа» представлена на рис. 4.

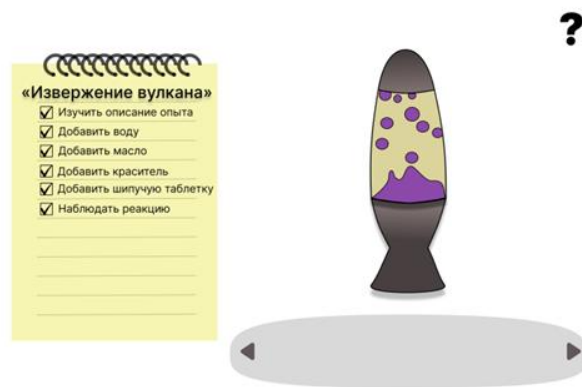


Рис. 4. Визуализация опыта «Лавовая лампа».

Алгоритм каждого опыта представлен в виде чек-листа. После завершения эксперимента игрок может выбрать другой или вернуться в лабораторию.

Мини-игра «Укажи нужное»

Данная мини-игра направлена на развитие внимательности и закрепление базовых знаний по химии и биологии. Игровая механика строится на распознавании изображений и выборе правильного объекта в соответствии с заданием.

Игровой процесс:

При запуске мини-игры пользователю предлагается пройти серию из пяти раундов. На каждом этапе на экране появляются десять изображений, расположенных в случайном порядке. В нижней части интерфейса находится текстовое задание, например: «Найди: колбу Эрленмейера».

Игроку необходимо кликнуть по изображению, которое, по его мнению, соответствует заданию. В случае правильного выбора картинка подсвечивается зелёным цветом, и через короткую паузу загружается следующий раунд. При ошибочном выборе – красным, после чего игроку предоставляется возможность попробовать снова.

Для игрового процесса были отобраны следующие изображения, охватывающие как биологические, так и химические объекты:

- Эритроцит – красное кровяное тельце округлой формы с центральным вдавлением;
 - ДНК – двойная спираль, характерная структура нуклеиновой кислоты;
 - Медный купорос – кристалл ярко-синего цвета;
 - Бюретка – измерительный стеклянный прибор с градуировкой и краном;
 - Молекула воды – классическое изображение молекулы с двумя атомами водорода и одним – кислорода;
 - Колба Бунзена – плоскодонная коническая колба с отводом;
 - Колба Эрленмейера – коническая колба с широким основанием и узким горлом;
 - Этанол – шаростержневая модель $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
 - Перманганат калия – фиолетовый порошок.
- Пример одного из этапов мини-игры «Укажи нужное» приведён на рис. 5.



Рис. 5. Визуализация мини-игры «Укажи нужное».

Мини-игра реализована в Unity с использованием системы Canvas UI. Изображения размещаются в сетке с помощью компонента Grid Layout Group. Выбор игрока обрабатывается через события OnClick, а проверка осуществляется в скрипте QuizManager. Подсветка правильных и неправильных ответов реализована с помощью анимации изменения цвета (ColorAnswer).

Переход между раундами осуществляется автоматически после успешного выбора, а по окончании серии игроку предлагается повторить игру или вернуться в основную сцену. Для увеличения информативности после каждого верного ответа реализовано всплывающее окно с кратким пояснением по выбранному объекту (например, «Эритроциты – клетки крови, переносящие кислород»).

Игра способствует не только тренировке визуального восприятия, но и закреплению теоретических знаний в игровой форме. Использование изображений лабораторного оборудования и веществ расширяет кругозор учащихся и формирует устойчивые ассоциации между объектами и их функциями или химическими свойствами. Таким образом, мини-игра «Укажи нужное» представляет собой эффективный инструмент для визуального запоминания и активного вовлечения в образовательный процесс.

Заключение

Создание сцены «Лаборатория» на платформе Unity показало, как игровые технологии могут успешно применяться в образовательной среде. Благодаря интерактивному подходу, визуальной выразительности и акценту на технику безопасности проект позволяет не только заинтересовать пользователя, но и закрепить базовые знания по химии и биологии.

Мини-игры «Химические опыты» и «Укажи нужное» органично вписаны в игровое пространство, дополняют основную сцену и развивают важные навыки, такие как соблюдение лабораторных правил и внимательность, а также формируют знание базовых химических терминов. Подобная игрофицированная подача делает обучение увлекательным и эффективным, особенно в рамках профориентации и дополнительного образования.

Проект обладает потенциалом для расширения за счёт новых заданий, рейтингов и адаптации под другие научные дисциплины. Таким образом, разработанная сцена не только выполняет развлекательную функцию, но и служит примером того, как современное программное обеспечение может содействовать обучению через игру.

Список литературы

1. Капустина Л. В., Черпакова Н. А. Методы геймификации в образовании // Молодой учёный. – 2023. – № 47 (494). – С. 162–165.
2. Тунгушбек М. Б., Курмет А. К. Применение игровых технологий в преподавании химии: виды химических игр и методические рекомендации // Молодой учёный. – 2024. – № 34 (533). – С. 155–158.
3. Наговицын С. С., Шамшуринов М. А., Смирнов С. В. Виртуальные лабораторные на основе системы Unity // Цифровизация инженерного образования: сборник материалов международной онлайн-конференции. – 2021. – С. 241–246.
4. Шестаков Е. И., Пирматов А. З., Жолдошов Т. М. Применение Unity 3D для развития профессиональных навыков // Вестник Ошского государственного университета. – 2024. – № 2. – С. 369–383.

УДК 004.942, 661.531

Золина П.В., Скичко Е.А., Филиппова Е.Б.

Компьютерное моделирование производства аммиака

Золина Полина Владимировна, студентка 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; polina.zolina@bk.ru;

Скичко Евгения Абдулмуталиповна, старший преподаватель кафедры информационных компьютерных технологий,

Филиппова Елена Борисовна, к.т.н., доцент кафедры информационных компьютерных технологий,

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

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

Проведено моделирование технологической линии синтеза аммиака в прикладном пакете. Разработана модель технологической схемы, включающая стадии сероочистки, предриформинга, первичного и вторичного риформинга, конверсии СО, очистки от СО₂, метанирования, а также цикл синтеза аммиака. Рассчитанные параметры процесса соответствуют заявленным в литературе.

Ключевые слова: производство аммиака, компьютерное моделирование, подготовка синтез-газа.

Computer simulation of ammonia production

Zolina P.V., Skichko E.A., Filippova E.B.

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

The ammonia synthesis process line was modeled in the application package. A process flow chart model was developed, including the stages of desulphurization, pre-reforming, primary and secondary reforming, CO conversion, CO₂ purification, methanation, and the ammonia synthesis cycle. The calculated process parameters correspond to those stated in the literature.

Keywords: ammonia production, computer modeling, synthesis gas preparation.

Введение

При создании нового производства является важным этап его моделирования в виртуальной среде для того, чтобы посмотреть предполагаемое функционирование, учесть различные факторы, оценить производительность, рассчитать необходимые вложения.

В данной работе осуществляется проектирование производства аммиака. Аммиак является важным производственным компонентом: он применяется для производства более чем 76% всех азотосодержащих продуктов (производство бикарбоната аммония, аммиачной селитры, сульфата аммония, кальция, аммиачной селитры, мочевины, карбамидо-аммиачных удобрений (КАС), диаммонийфосфат удобрений на основе фосфата (DAP), удобрений на основе моноаммонийфосфата (MAP) и других удобрения прямого действия) [1].

Смоделированная схема

Работа выполнялась в два этапа. В ходе первого этапа был смоделирован процесс подготовки синтез-газа. В ходе второго этапа – цикл синтеза аммиака.

Подготовка синтез-газа состоит из нескольких последовательных стадий. Природный газ, поступающий из сети под давлением 34-42 бар, сжимается до давления не более 47 бар центробежным двухступенчатым компрессором с приводом от паровой конденсационной турбины. Далее подогретая до 380 °С газовая смесь проходит стадию сероочистки для предотвращения коррозии трубопроводов и оборудования, а также для обеспечения безопасности и экологической чистоты. Сероочистка происходит в два этапа: каталитическое гидрирование серосодержащих соединений до сероводорода (катализатор NiMo, температура 380 °С, давление 33 бар) и последующая адсорбция сероводорода на катализаторе ZnO. Моделирование данных процессов представлено на рис. 1.

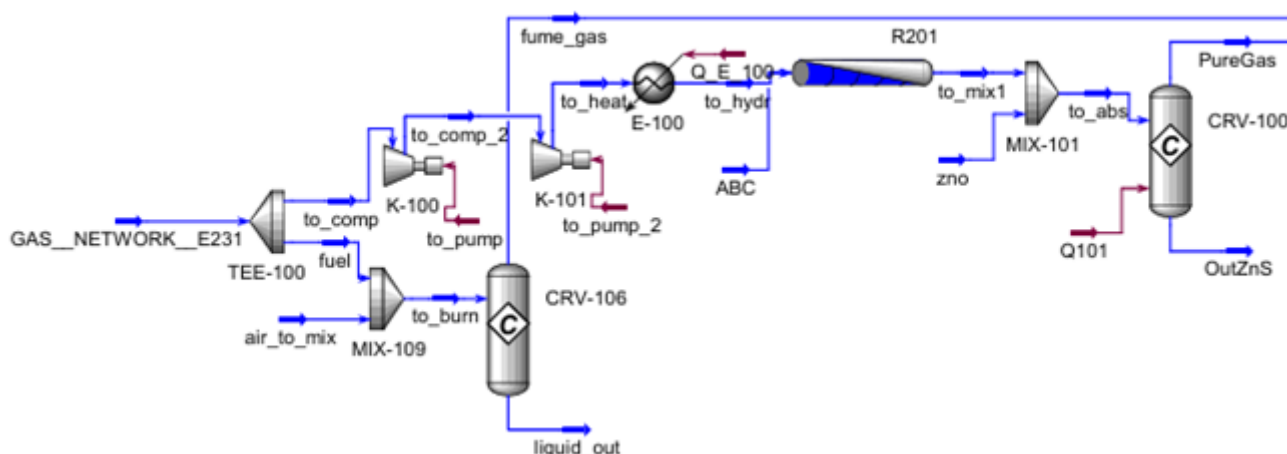
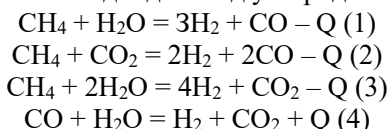
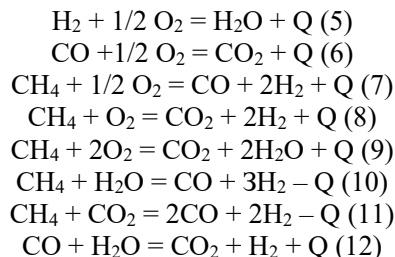


Рис. 1. Компримирование, подогрев и сероочистка природного газа.

После сероочистки газовая смесь проходит стадии риформинга (рис. 2). Адиабатический предрифформинг – паровая конверсия высших углеводородов и частично метана (катализатор Ni, температура 520 °С, давление 29,5 бар). После предрифформинга природный газ смешивают с перегретым паром под давлением 40 бар, и парогазовая смесь поступает в трубы многоярядной печи первичного риформинга, где происходит процесс паровой каталитической конверсии природного газа. При прохождении парогазовой смеси по трубам через слой никелевого катализатора протекают реакции, в результате которых образуются водород, монооксид и диоксид углерода:



Вторичный риформинг, представляющий собой паровоздушную конверсию остаточного метана, содержащегося в конвертированном газе после первичного риформинга, осуществляется паром и кислородом воздуха на никелевом катализаторе по следующим реакциям:



Вторичный риформинг проводят в шахтном конвертере, представляющем собой вертикальный аппарат со смесительной камерой. Воздух, необходимый для процесса вторичного риформинга, подается с помощью центробежного шестиступенчатого компрессора с приводом от паровой конденсационной турбины. После стадии вторичного риформинга конвертированная парогазовая смесь направляется для охлаждения в котлы-утилизаторы. Остаточное содержание метана после стадий риформинга 0,1851 мол.-%.

Для моделирования стадии предрифформинга на схему добавлен реактор идеального вытеснения, для моделирования стадий первичного и вторичного риформинга – конверсионные реактора (рисунок 2).

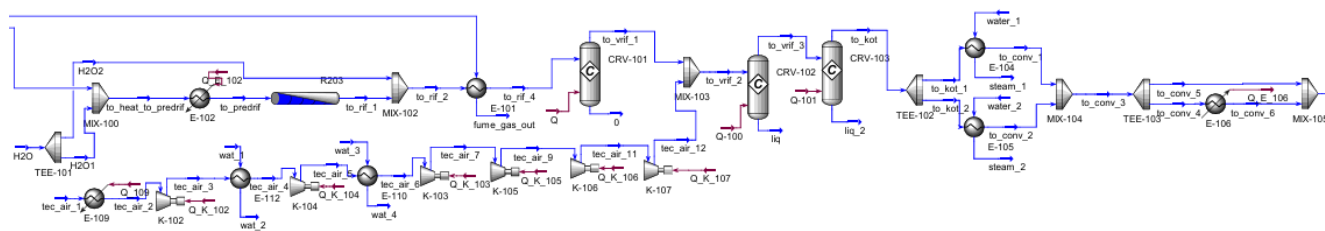


Рис. 2. Риформинг.

Важным этапом подготовки синтез-газа является очистка от CO и CO₂, поскольку эти газы отравляют катализатор синтеза аммиака, а также приводят к образованию побочных продуктов, что снижает эффективность процесса. Сначала проводят конверсию CO с образованием CO₂, затем очистку синтез-газа от CO₂, тонкую очистку проводят в метанаторе. Конверсия CO протекает в вертикальных полочных реакторах по двухступенчатой схеме (рис. 3):

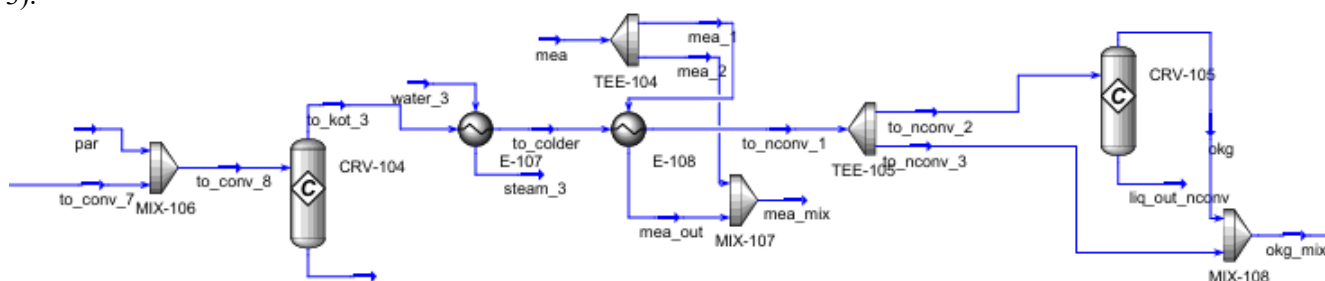
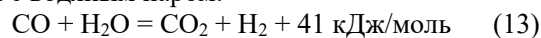


Рис. 3. Конверсия оксида углерода.

Очистку конвертированного газа от диоксида углерода проводят абсорбцией раствором моноэтаноламина. Очистка состоит из двух блоков – блока абсорбции, где происходит поглощение углекислого газа, и блока регенерации, где при

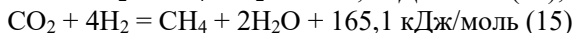
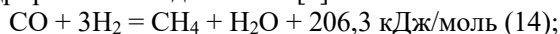
- I ступень — на высокотемпературном или среднетемпературном катализаторе (железохромовом).

- II ступень — на низкотемпературном катализаторе. В конвертере CO II ступени на низкотемпературном (цинк-медном) катализаторе происходит более глубокая конверсия оксида углерода с водяным паром.



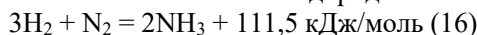
низком давлении из раствора моноэтаноламина выделяют диоксид углерода и направляют на дальнейшую переработку или на сброс. Тонкая очистка конвертированного газа от оксида и диоксида

производится в метанаторе путем каталитического гидрирования их до метана [2]:



Остаточное содержание оксидов углерода в синтез-газе перед подачей в цикл синтеза аммиака составило 0 об. %.

Сжатый синтез-газ направляется в цикл синтеза аммиака. В колонне синтеза аммиака на катализаторе (промотированное железо) при температурах $320 \div 530^\circ\text{C}$ протекает экзотермическая реакция образования аммиака из азотоводородной смеси [3]:



Колонна синтеза аммиака имеет 4 полки, на которых происходит реакция. При моделировании колонна представляется четырьмя последовательными реакторами идеального вытеснения, между которыми располагаются теплообменники для охлаждения.

Конденсация аммиака производится в две ступени. При этом охлаждение газа проводят водой, воздухом, испаряющимся аммиаком. Сконденсировавшийся аммиак отделяется в сепараторе, а газ направляется на всас циркуляционного компрессора и обратно в колонну синтеза (рис. 4).

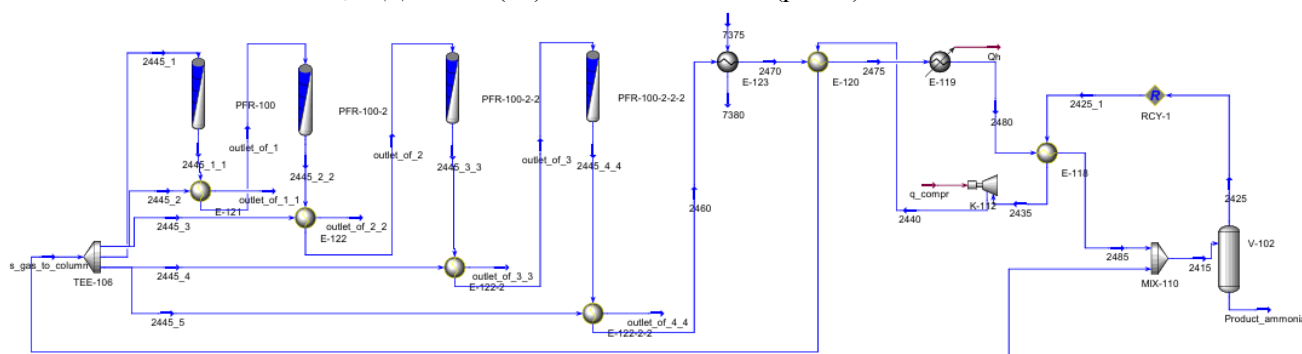


Рис. 4. Цикл синтеза аммиака.

Результаты моделирования

В результате моделирования на выходе из сепаратора получаем поток сжиженного аммиака со следующим составом (рисунок 5).

Component	Mole Fractions
Nitrogen	0.001069
Hydrogen	0.005155
Oxygen	0.000000
Ammonia	0.966073
Methanol	0.000000
CO	0.000000
CO2	0.000000
H2S	0.000000
H2O	0.025092
Argon	0.000403
Methane	0.001879
Ethane	0.000000
Propane	0.000000
i-Butane	0.000000
n-Butane	0.000000
n-Pentane	0.000000
Ethanol	0.000000
dM-Ether	0.000000
M-Formate	0.000000
Acetone	0.000000
M-E-Ketone	0.000000
1-Hexanol	0.000000
E-Mercaptan	0.000215
COS	0.000114
Refrig-170	0.000000
ZnO*	0.000000
ZnS*	0.000000
Total	1.00000

Рис. 5. Состав выходного потока аммиака.

Итоговый выход жидкого аммиака в мольных долях составил 96,6%.

Заключение

В результате работы осуществлено проектирование производства аммиака в прикладном пакете в статическом режиме работы. Итоговый выход жидкого аммиака в мольных долях составил 96,6%, что является довольно хорошим показателем. Схема, может быть, в дальнейшем дополнительно оптимизирована и использована при проектировании реальных производств.

Список литературы

1. Amhamed, A.I. et al. Ammonia Production Plants—A Review// Fuels. – 2022. – V.3 – P. 408–435.
2. Семенов В.П. Производство аммиака. М.: Химия, 1985. – 368 С.
- Янковский Н.А. Аммиак. Вопросы технологии. Г.: ОАО «Концерн Стирол», 2001. – 122 С.

УДК 004.89

Кривошеин М.Е., Лебедев И.В.

Использование Самоорганизующихся карт Кохонена для кластеризации и прогнозирования свойств пористых материалов

Кривошеин Михаил Евгеньевич – студент группы К-37 факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; greychloric@gmail.com.

Лебедев Игорь Витальевич – к.т.н., доцент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, улица Героев Панфиловцев, дом 20.

В данной работе рассматривается возможность применения искусственной нейронной сети под названием Самоорганизующаяся карта Кохонена для кластеризации экспериментальных образцов нанопористых материалов – аэрогелей по их структурным свойствам. Было проведено исследование влияния гиперпараметров на качество кластеризации, а также возможность предсказания недостающих свойств на основе кластеризации.

Ключевые слова: нейронные сети, кластеризация, аэрогели, структурные свойства.

Researching of aerogels by their structural properties using Kohonen Self-Organizing map

Krivoshein M.E., Lebedev I.V.

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

This article examines the possibility of using an artificial neural network called the Kohonen self-organizing map for clustering experimental samples of nanoporous materials - aerogels according to their structural properties. A study of quality hyperparameters based on clustering was conducted, as well as the possibility of predicting defective properties based on clustering.

Keywords: neural networks, clustering, aerogels, structural properties.

Актуальность

Актуальность исследования обусловлена возрастающим интересом к уникальным свойствам аэрогелей. В условиях научной работы одним из первостепенных факторов является сложность обработки большого количества экспериментальных данных, связанных с характеристиками материала и условиями получения. В связи с активным развитием искусственных нейронных сетей (ИНС) в последние годы, стал возможен анализ свойств материалов с их помощью. Одной из важных задач при исследовании материалов является их распределение по кластерам, в которых находятся образцы с похожими свойствами. Это позволяет выявить ключевые свойства материалов и установить фундаментальные связи между структурой образца и его параметрами. В связи с тем, что задачу кластеризации материалов по их свойствам достаточно тяжело формализовать и оценить адекватность полученной модели, перспективным подходом в данном случае может быть использование ИНС с обучением без учителя. В рамках работы для решения задачи кластеризации была использована Самоорганизующееся карта Кохонена.

Описание модели

Самоорганизующаяся карта Кохонена – архитектура ИНС, обучающаяся без учителя. Это означает, что для обучения ИНС не нужно создавать выборки данных, включающие в себя множества примеров, состоящих из соответствующих друг другу пар входных и выходных векторов. Сигнал в данной архитектуре ИНС распространяется в прямом направлении, и никогда в обратном, что часто бывает при использовании свёрточных и персептронных ИНС. Структура ИНС содержит входной слой и слой

нейронов без коэффициентов смещения - слой Кохонена. [1]

Каждый нейрон во входном слое отвечает за уникальный признак, характеризующий объект исследования. Нейроны в слое Кохонена отвечают за кластеры, среди которых будет распределяться объекты исследований.

Помимо самой структуры нейронной сети, немаловажную роль играют гиперпараметры:

- 1) критическое значение расстояния – обновление окрестных нейронов рядом с нейроном-победителем во время обучения;
- 2) коэффициент скорости обучения – интенсивность обновления окрестных нейронов рядом с нейроном-победителем;
- 3) количество эпох обучения – время, за которое нейронная сеть будет обучаться.

Кластеризация при помощи нейронной сети Кохонена происходит следующим образом:

- 1) задание структуры ИНС и гиперпараметров;
- 2) случайная инициализация весовых коэффициентов;
- 3) подача на входы сети случайного обучающего примера текущей эпохи обучения и расчет евклидовых расстояний от входного вектора до центров всех кластеров (1):

$$R_j = \sqrt{\sum_{i=1}^M (x_i - w_{ij})^2} \quad (1)$$

где M – Количество характеристических признаков объекта; x_j – нормированная координата входного вектора; w_{ij} – весовой коэффициент нейрона;

- 4) нейрон-победитель выбирается по наименьшему из значений R_j . Этот нейрон победитель в наибольшей степени близок по

значениям к входному вектору, и для него проводится наибольшее изменение весовых коэффициентов (2):

$$w_{ij}^{(q+1)} = w_{ij}^{(q)} + v(x_i - w_{ij}^{(q)}) \quad (2)$$

где v – коэффициент скорости обучения; q – номер эпохи обучения.

Для других нейронов тоже проводится изменение весовых коэффициентов, но в меньшей степени из-за убывающего коэффициента обучения (3):

$$v_j = v_0 \left(1 - \frac{1}{1 + e^{-\beta(R_j - R_{кр})}} \right) \quad (3)$$

где $R_{кр}$ – критическое значение расстояния; v_0 – максимально возможное значение коэффициента скорости обучения; β – степень нелинейности влияния расстояния на коэффициент скорости, был равен 3;

5) повторение пунктов 3-4, пока не исчерпано заданное количество эпох обучения. [1]

Характерной особенностью Самообучающихся карт Кохонена является простота архитектуры: такая нейронная сеть может быть описана массивом весов слоя Кохонена.

Используемые данные и средства

Предметом исследования являются аэрогели и изучение их структурных свойств. Кластеризация экспериментальных образцов различных типов, обладающих различными структурными характеристиками, позволит выявить ключевые свойства аэрогелей и, в дальнейшем, закономерности между параметрами процесса получения и конечными характеристиками материала.

ИНС была разработана с использованием облачного сервиса Google Collaboratory, предоставляющий среду разработки для Python, а также вычислительные мощности серверов Google. Для реализации ИНС было решено использовать пакет MiniSOM. Для ввода и вывода данных был использован пакет Gspread.

В качестве данных для кластеризации были использованы следующие структурные свойства: материал, кажущаяся плотность, удельная площадь поверхности, средний диаметр пор, пористость экспериментальных образцов аэрогелей из открытых источников. Всего было собрано 82 аэрогеля, у 56 из которых не хватало одного или двух свойств. Из 82 аэрогелей 47 неорганических, 4 полупроизводственных (SiO_2 +лигносульфонат) и 31 органических. Аэрогели из используемой выборки обладали характеристиками в следующих диапазонах:

- кажущаяся плотность, г/см^3 : $0.003 \div 1.8$;
- удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$: $23 \div 1600$;
- диаметр пор, нм: $1 \div 150$;
- пористость, %: $50 \div 99.8$;

При обучении ИНС те параметры, которые были неизвестны, имели значение 0.

Слой Кохонена состоял из 100 нейронов, а варьирование гиперпараметров проводилось в следующих пределах:

- коэффициент скорости обучения: $0.1 \div 1$;

- критическое значение расстояния: $0.2 \div 2$;
- количество эпох обучения $200 \div 800$.

По взаимному расположению аэрогелей в кластерах стало возможно предсказание неизвестных свойств аэрогелей, которые не были указаны в используемых источниках. Для определения недостающих данных использовались следующие эмпирические правила:

- неизвестное значение свойства рассчитывается как среднее от имеющихся значений у аэрогелей в кластере;
- у аэрогелей в кластере должно быть строго больше половины имеющихся данных;
- для предсказания свойств брались кластеры, в которых было от пяти до девяти аэрогелей;
- для предсказания свойств использовались уже предсказанные раньше свойства.

Выборка аэрогелей состояла из широкого спектра аэрогелей: были собраны органические и неорганические виды с большим диапазоном структурных характеристик. Для организации данных перед кластеризацией свойства аэрогелей подвергались минимаксной нормализации.

Обработанные данные

В результате работы было получено 2200 вариантов кластеризаций с использованием разработанной ИНС. В результате анализа полученных кластеров были сделаны следующие выводы:

1. По влиянию гиперпараметров на количество кластер и их наполнение:

- Критическое значение расстояния влияет на прямое разбиение выборки на кластеры по их уникальным признакам, чем больше значение расстояния, тем больше уникальных кластеров;
- Коэффициент обучения, аналогично критическому значению расстояния, разбивает выборку на кластеры, но в таких кластерах преимущественно 1-2 аэрогеля;
- При изменении количества эпох обучения количество кластеров существенно не изменяется.

2. По кластеризации аэрогелей были достигнуты следующие выводы:

- По расположению кремниевого аэрогеля, созданного при помощи ИПС и муравьиной кислоты, вместе с армированными углеродными нанотрубками аэрогелями было сделано предположение, что армированные аэрогели были сделаны при помощи ИПС, что и было доказано из статьи по армированным аэрогелям;
- В кластер с двумя кремниевыми аэрогелями, созданными с использованием этанола, был также определен гидрофильный кремниевый аэрогель, тоже сделанный при помощи этанола;
- В один и тот же кластер были определены гибридные аэрогели на основе хитозана и лигнина и алгината и хитозана.

Ниже приведён пример кластеризации (Табл. 1).

Таблица 1. Пример кластеризации

Наименование	Номер кластера	Наименование	Номер кластера
ZrO ₂ (макс) [2]	1	SiO ₂ -0,1-13	10
Hydrophilic TEOS/Ethanol (SCEB) pH8	1	Крезол-формальдегид (макс) [2]	11
SiO ₂ -УНТ 7.85% [4]	1	Резорцин-формальдегид (макс) [2]	11
Чистый силикатный аэрогель (мин) [2]	2	Меламин-формальдегид (мин) [2]	11
PbO/TiO ₂ (мин) [2]	2	Фенолмеламин (макс) [2]	11
Al ₂ O ₃ (мин) [2]	3	Альгинат:хлорид кальция 1–2 [3]	12
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (мин) [2]	3	Альгинат:хлорид кальция 1–1 [3]	12
V ₂ O ₅ /GeO ₂ [2]	3	Альгинат:хлорид кальция 2–2 [3]	12
Silica Second	3	Гибрид хитозан-лигнин А1	12
Our Silica	3	Резорцин-формальдегид (мин) [2]	12
ИПС-муравьиная [5]	4	Поливинилхлорид (макс) [2]	13
SiO ₂ -УНТ 0% [4]	4	Фенол-фурфурол (макс) [2]	13
SiO ₂ -УНТ 0.08% [4]	4	Полимерный изоцианат (макс) [2]	13
SiO ₂ -УНТ 0.77% [4]	4	Фенолмеламин (мин) [2]	13
Hydrophilic TEOS/Ethanol (SCEA) pH1	8	Альгинат:хитозан 1:0.25	14
Этанол-муравьиная [5]	8	Гибрид хитозан-лигнин А3	14
Этанол-лимонная [5]	8	ЛСNa–ХТ (мин)	14
Этанол-соляная [5]	8	Альгинат:хитозан 1:1.00	14
SiO ₂ -1-1	9	Гибрид хитозан-лигнин А2	15
Hydrophobic TEOS/Ethanol+Hexane (AP)	9	Фенол-фурфурол (мин) [2]	15
Hydrophobic TEOS/TBA (CG)	9	Полимерный изоцианат (мин) [2]	15
ИПС-лимонная [5]	9	АЛNa–ХТ (макс)	15
SiO ₂ -0.1-1	10	SiO ₂ -лигносульфонат 60%	16
SiO ₂ -0.1-7	10	SiO ₂ -лигносульфонат 10%	16
SiO ₂ -0.1-5	10	SiO ₂ -лигносульфонат 30%	16
SiO ₂ -0.1-9	10	SiO ₂ -лигносульфонат 50%	16

Представлено 52 аэрогеля из 82, остальные 30 были исключены, так как не вошли ни в один кластер либо просто наполняли кластеры, но не давали какой-либо специфической информации. Условия проведения кластеризации: коэффициент скорости обучения: 0.4; критическое значение расстояния: 1; Количество эпох обучения: 600. Количество кластеров: 14; в среднем в кластере: 5 аэрогелей. В таблице 1 «макс» и «мин» обозначаются образцы аэрогелей одного и того же типа, обладающих максимальными и минимальными значениями свойств соответственно.

По расположению аэрогелей в кластерах были полностью предсказаны свойства для 37 аэрогелей, для трех аэрогелей свойства предсказаны частично, для 16 аэрогелей не удалось предсказать свойства. Было предсказано 4 из 4 недостающих свойств кажущейся плотности, 16 из 20 свойств диаметра пор,

25 из 31 свойств пористости. Удельная поверхность отсутствовала у 9 аэрогелей и не была предсказана, причиной этому является включение этих 9 кремниевых аэрогелей в отдельный кластер во всех кластеризациях, в таблице 1 эти аэрогели находятся в кластере под номером 3.

Закключение

В ходе работы было рассмотрено использование Самоорганизующейся карт Кохонена для изучения аэрогелей по их структурным свойствам. Уникальная способность Самоорганизующейся карт Кохонена к кластеризации без учителя позволила эффективно обработать и кластеризовать большой объем выборки. Были получены результаты кластеризации, в которых было выделено 14 кластеров для 52 из 82 аэрогелей, в которые были определены образцы со схожими характеристиками.

Анализ влияния гиперпараметров выявил их важную роль в формировании структуры кластеров и распределении аэрогелей, что даёт ценную информацию по дальнейшему развитию модели.

Есть возможность прогнозировать недостающие данные на базе схожести структурных свойств аэрогелей при наличии большого количества экспериментальных данных для образцов из кластера.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на расширение базы данных, включение новых аэрогелей, а также дополнительных структурных, механических и функциональных характеристик.

Список литературы

1. Дударов, С. П. Теоретические основы и практическое применение искусственных нейронных сетей : учеб. пособие / С. П. Дударов, П. Л. Папаев ; Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева. – Москва, 2014. – 104 с. – ISBN 978-5-7237-1222-5.

2. Karaaslan, M. A. Lignin-Based Aerogels / M. A. Karaaslan, J. F. Kadla, F. K. Ko // Lignin in Polymer Composites. – 2016. – С. 67–92. – ISBN 978-0-08-100868-3.

3. Гордионов, И. А. Физико-химические и структурные характеристики аэрогелей, полученных с применением процесса гелеобразования под давлением / И. А. Гордионов, Е. Н. Сулова, А. Е. Лебедев // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, № 13. – С. 3–7.

4. Кислинская, А. Ю. Исследование электропроводящих свойств аэрогелей с внедрёнными углеродными нанотрубками / А. Ю. Кислинская [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32, № 11. – С. 96–98.

5. Цыганков, П. Ю. Влияние условий получения на структурные характеристики кремниевого аэрогеля / П. Ю. Цыганков [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. Т. 31, № 6. - С. 54-56.

УДК 004.942:004.02:620.179.152.1:66.023

Сударев А.В., Ковшов Е.Е.

Математическое моделирование и алгоритмизация для оценки качества радиографических изображений сварных соединений технологического оборудования химического производства

Сударев Андрей Владимирович – магистрант 1-го года обучения ПИШ ХИМ; a_sudarev2002@mail.ru.

Ковшов Евгений Евгеньевич – д.т.н., профессор, профессор ПИШ ХИМ;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Рассматривается научно-практическая задача повышения эффективности обучения нейронных сетей для оценки растровых изображений радиационного неразрушающего контроля сварных соединений технологического оборудования, используемого в крупнотоннажном химическом производстве. Предложен метод снижения вычислительной нагрузки на нейронную сеть путем повышения качества данных в обучающих выборках. Рассмотрены вопросы математического моделирования алгоритмов оценки качества радиографических изображений, выполнены вычислительные эксперименты для оптимизации параметров разработанной математической модели.

Ключевые слова: неразрушающий контроль, компьютерное зрение, математическое моделирование, технологическое оборудование, химическое производство

Mathematical Modeling and Algorithmization for the Quality of Welded Joints Radiographic Images Evaluation in Technological Equipment of Chemical Production

A.V. Sudarev, E.E. Kovshov

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

The scientific and practical challenge of improving the efficiency of training neural networks for evaluating raster images from radiographic non-destructive testing of welded joints in technological equipment used in large-scale chemical production is addressed. A method for reducing the computational load on the neural network by improving the quality of data in the training samples is proposed. The issues of mathematical modeling of algorithms for evaluating the quality of radiographic images are considered, and computational experiments are performed for parameter optimization of the developed mathematical model.

Keywords: non-destructive testing, computer vision, mathematical modeling, technological equipment, chemical production

Введение

В современной химической промышленности обеспечение надежности и долговечности технологического оборудования является одной из важнейших задач. В связи с этим, развитие и совершенствование видов и методов неразрушающего контроля (НК), в частности радиационного, приобретает особую актуальность. Цифровизация, предоставляя возможности для автоматизации и оптимизации контрольных операций, вносит значительный вклад в повышение достоверности результатов. В неразрушающем контроле уже используются открытый формат структурированных данных DICONDE (Digital Imaging and Communication in Nondestructive Evaluation) для сбора результатов контроля и система PACS (Picture Archiving and Communication System) для их хранения и архивирования [1, 2]. Становится возможным применение нейронных сетей (НС), позволяющих сократить время и трудоемкость работ [3]. Несмотря на широкое применение радиационного неразрушающего контроля, оценка качества радиографических изображений часто не получает должного внимания. Нормативная документация предлагает ручную обработку и интерпретацию [4, 5], что снижает точность и воспроизводимость результатов и может привести к пропуску важных дефектов. Следует также отметить, что эффективность нейронных сетей, обученных на

радиографических данных, напрямую зависит от качества этих данных. Это ставит под вопрос надежность результатов, полученных с использованием недостаточно качественных изображений.

Постановка задачи исследования

Учитывая вышеизложенное, основной задачей исследования является математическое моделирование, алгоритмизация и дальнейшая разработка инструментальных средств для повышения качества информационного контента обучающих выборок. Алгоритмический подход к оценке качества радиографических изображений позволит устранить как субъективность при их ручной обработке, так и вероятностный характер нейронных сетей, обеспечивая детерминированное решение о пригодности снимка к дальнейшему анализу.

Математическое моделирование

Ключевым аспектом решения задачи является формализация процесса оценки качества радиографических изображений с использованием математических методов. Это позволяет точно описать входные и выходные данные, а также преобразования, применяемые к изображениям. Разработанная количественная математическая модель представлена в виде блок-схемы (рис. 1), где каждый блок соответствует определенному этапу обработки изображения.

1. Чтение DICONDE-файла. Входные данные – изображение в формате DICONDE (D). Выходные данные – словарь тегов ($tags$), одномерный массив 16-битных пиксельных значений (P).

$$P(i) = D.\text{pixels}[i] \quad (1)$$

где i – индекс пикселя в одномерном массиве.

2. Проверка наличия необходимых тегов и корректности их значений. Входные данные – словарь тегов ($tags$), словарь необходимых тегов ($tags_{required}$). Выходные данные – логическое значение ($tags_{quality}$): 0 – необходимые теги отсутствуют либо заполнены некорректно; 1 – необходимые теги заполнены корректно.

$$tags_{quality} = \text{AND}(\text{tag in tags for tag in tags}_{required}) \quad (2)$$

где tag – определенный тег из словаря $tags$.

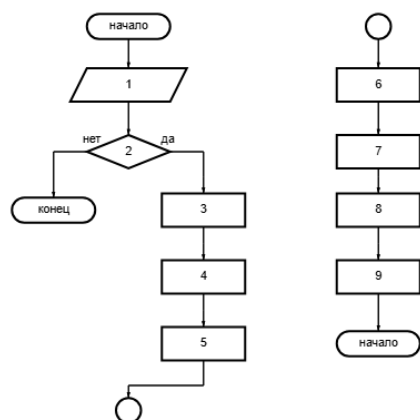


Рис. 1. Математическая модель алгоритмов оценки качества радиграфических изображений.

3. Оконтурирование и нахождение медианы изображения. Входные данные – массив пиксельных значений изображения (P), словарь тегов ($tags$). Выходные данные – массив пиксельных значений после оконтурирования (P_{window}), медиана оконтурированного изображения ($median$).

$$WC = tags["(0028,1050)"]$$

$$WW = tags["(0028,1051)"]$$

$$P_{window}(i) = \max\left(P(i), WC - \frac{WW}{2}\right) + \min\left(P(i), WC + \frac{WW}{2}\right) - P(i) \quad (4)$$

где WC – центр окна оконтурирования, WW – ширина окна оконтурирования.

$$median = \text{sorted}(P)\left(\frac{\text{len}(P)}{2}\right) \quad (5)$$

где $\text{sorted}(P)$ – отсортированный массив пиксельных значений,

$\text{len}(P)$ – длина одномерного массива пиксельных значений.

4. Коррекция инверсии. Входные данные – массив оконтурированных пиксельных значений изображения (P_{window}), медиана изображения ($median$), центр окна оконтурирования (WC). Выходные данные – массив обработанных пиксельных значений (I).

$$I(i) = 2WC - P_{window}(i) + \text{inverted} \cdot (2P_{window}(i) - 2WC) \quad (6)$$

где inverted – логическое значение: 0 – изображение не инвертировано; 1 – изображение инвертировано (требуется обратная инверсия).

5. Построение гистограммы изображения и производной гистограммы изображения. Входные данные – массив обработанных пиксельных значений (I). Выходные данные – гистограмма пиксельных значений (H), производная гистограммы пиксельных значений (H_d).

$$H(\text{value}) = \text{count}(I(i) == \text{value for all } i) \quad (7)$$

где value – определенное значение пикселя на изображении,

i – индекс пикселя в одномерном массиве.

$$H_d(i) = \text{Sobel}(H(i)) \quad (8)$$

где i – значение пикселя,

Sobel – оператор Собеля для вычисления производной.

6. Бинаризация изображения. Входные данные – массив обработанных пиксельных значений (I), гистограмма изображения (H), производная гистограммы изображения (H_d). Выходные данные – массив бинарных пиксельных значений (B).

$$\text{threshold} = f(I, H, H_d) \quad (9)$$

$$B(i) = I(i) > \text{threshold} \quad (10)$$

где threshold – значение порога бинаризации, f – ансамбль методов обработки, устойчивый к шуму и перепадам освещенности,

i – индекс пикселя в одномерном массиве.

7. Обнаружение индикатора качества изображения (ИКИ) и определение класса чувствительности изображения. Входные данные – массив бинарных пиксельных значений (B), радиационная толщина ($thickness$). Выходные данные – класс чувствительности изображения ($class$): принимает значения «А», «В», «С» и «N/A». Оценка «С» является неудовлетворительной, а оценка «N/A» соответствует отсутствию ИКИ на изображении.

$$thickness = tags["(0014,0030)"]$$

$$class = g(B, thickness) \quad (11)$$

где g – ряд алгоритмов для обнаружения, оценки ИКИ и определения класса чувствительности в соответствии с [4, 5, 6, 7].

8. Расчет отношения сигнал-шум и контраст-шум. Входные данные – массив обработанных пиксельных значений (I), базовое пространственное разрешение прибора (SR_b), медиана изображения ($median$). Выходные данные – нормализованное отношение сигнал-шум (SNR_N), нормализованное отношение контраст-шум (CNR_N).

$$SR_b = tags["(0028,0030)"]$$

$$\bar{I}_{mean}, \bar{\sigma}_{corr} = h(I) \quad (12)$$

$$SNR_N = \frac{\bar{I}_{mean}}{\bar{\sigma}_{corr}} * \frac{88,6 \text{ мкм}}{SR_b} \quad (13)$$

$$CNR_N = \frac{|\bar{I}_{mean} - median|}{\bar{\sigma}_{corr}} * \frac{88,6 \text{ мкм}}{SR_b} \quad (14)$$

где h – функция, возвращающая среднее значение сигнала ($\bar{I}_{mean}$) и скорректированное среднее значение стандартного отклонения шума ($\bar{\sigma}_{corr}$) в соответствии с [8].

9. Принятие детерминированного решения о пригодности снимка для дальнейшего анализа. Входные данные – класс чувствительности

изображения (*class*), нормализованное отношение сигнал-шум (SNR_N), нормализованное отношение контраст-шум (CNR_N). Выходные данные – логическое значение (*quality*): 0 – изображение непригодно для дальнейшего анализа; 1 – изображение пригодно для дальнейшего анализа.

$$quality = k(class, SNR_N, CNR_N) \quad (15)$$

где k – функция, сравнивающая класс чувствительности и нормализованные метрики изображения с минимально допустимой нормативной документацией значениями [4].

Программная реализация алгоритмов осуществлена на языке программирования C#. Для определения функций f , g , h и k проводились вычислительные эксперименты с различными радиографическими изображениями. В тестовую выборку входили изображения, содержащие ИКИ, не содержащие ИКИ, а также изображения с разной степенью освещенности. Основные этапы обработки изображения представлены на рис. 2 и 3.

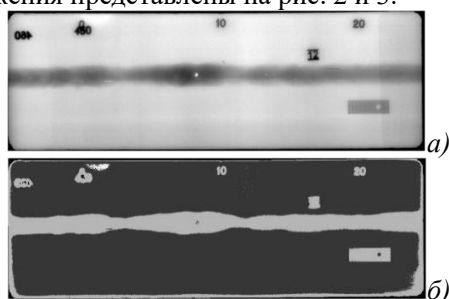


Рис. 2. а) – исходное изображение; б) – бинарное изображение.

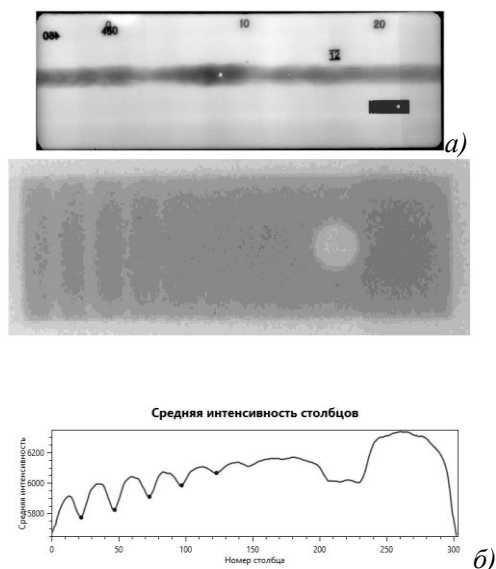


Рис. 3. Обнаружение а) и анализ б) ИКИ.

Пример бинаризации изображения с использованием оптимизированной функции f представлен на рисунке 2. Эффективность бинаризации оценивалась на основе двух критериев: субъективной визуальной оценки и объективной способности алгоритма к обнаружению ИКИ. Алгоритм должен обеспечивать надежное обнаружение ИКИ при его наличии и не допускать ложных срабатываний в случае его отсутствия.

Оптимизированная функция g позволяет алгоритму с высокой точностью обнаруживать ИКИ

на бинарном изображении (рис. 3а). Автоматизированный подход к оценке с использованием средств компьютерного зрения, в отличие от традиционных методов визуального анализа, обеспечивает объективность и воспроизводимость результатов (рис. 3б).

Заключение

Разработанная и верифицированная математическая модель строго формализует требования к алгоритмам оценки качества радиографических изображений [4, 5], обеспечивая точность и воспроизводимость полученных результатов. Дальнейшая эволюция программных разработок связана с формированием структур данных для эффективного хранения и использования фактографической информации, а также обучением нейронных сетей с использованием размеченных данных для различных схем радиационного неразрушающего контроля согласно ГОСТ 7512-82 [5].

Список литературы

1. ASTM E2339-21. Standard Practice for Digital Imaging and Communication in Nondestructive Evaluation (DICONDE). – West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2021. – 36 p.
2. Huang, H. K. Short history of pacs. part i: Usa / H. K. Huang // European journal of radiology. – 2011. – Vol. 78. – № 2. – pp. 163-176.
3. Косач, А. А. Автоматизация обработки данных неразрушающего контроля на основе искусственной нейронной сети / А. А. Косач, Е. Е. Ковшов // Cloudscience. – 2018. – Т. 5. – № 3. – С. 524-531.
4. ГОСТ ISO 17636-2-2017 Контроль неразрушающий сварных соединений. Радиографический контроль. Часть 2. Методы рентгеновской и гаммаграфической съемки с использованием цифровых технологий. – Введ. 2018-11-01. – Москва : Стандартинформ, 2017. – 49 с.
5. ГОСТ 7512-82. Контроль неразрушающий. Сварные соединения. Радиографический метод. – Москва : Издательство стандартов, 1982. – 28 с.
6. ГОСТ Р ИСО 19232-1-2024 Контроль неразрушающий. Качество изображений на радиографических снимках. Часть 1. Определение значения показателя качества изображения с использованием индикаторов качества изображения проволоочного типа (ISO 19232-1:2013). – Введ. 2024-06-19. – Москва : Российский институт стандартизации, 2024.
7. ГОСТ Р ИСО 19232-2-2024 Контроль неразрушающий. Качество изображений на радиографических снимках. Часть 2. Определение значения показателя качества изображения с использованием индикаторов качества изображения типа ступень/отверстие (ISO 19232-2:2013). – Введ. 2024-06-19. – Москва : Российский институт стандартизации, 2024.
8. ISO 16371-1 Non-destructive testing — Industrial computed radiography with storage phosphor imaging plates — Part 1: Classification of systems. – Geneva : ISO, 2011.

УДК 66.017

Горшенин М.А.¹, Меньшутина Н.В.²**Влияние терморасширенного графита на теплопроводность в полимерных композиционных материалах на основе графитопластов**

Горшенин Михаил Артемович – заместитель начальника производства ООО «НИАГАРА»: gorshenin94g5@yandex.ru.

Меньшутина Наталья Васильевна – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Кафедра химического и фармацевтического инжиниринга»: menshutina.n.v@muctr.ru

¹ ООО «НИАГАРА», г. Москва, ул. Донская, д. 6, стр. 2² ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной статье рассмотрены разные материалы для увеличения теплопроводности в полимерных композиционных материалах на основе графитопласта. Основные исследования были проведены на материалах, с добавлением терморасширенного графита. В следствии были рассмотрены зависимости коэффициента теплопроводности в полимерных композиционных материалах на основе графитопластов от процентного массового содержания терморасширенного графита.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, графитопласт, терморасширенный графит, теплопроводность

Effect of thermally expanded graphite on thermal conductivity in polymer composite materials based on graphitoplasticsGorshenin M.A.¹, Menshutina N. V..²¹ LLC «NIAGARA», Moscow, Russian Federation² D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

This article examines various materials for increasing thermal conductivity in polymer composite materials based on graphite plastic. The main studies were conducted on materials with the addition of thermally expanded graphite. As a result, the dependences of the thermal conductivity coefficient in polymer composite materials based on graphite plastics on the percentage mass content of thermally expanded graphite were examined.

Keywords: polymer composite material, graphitoplast, thermally expanded graphite, thermal conductivity.

Введение

Конструкции корпусов приборных отсеков современных и перспективных летательных аппаратов (ЛА) следует оснащать панелями для отвода тепла с повышенной теплопроводностью и минимальной удельной плотностью. Эффективный прием создания высокотеплопроводных конструкций — применение полимерных композиционных

материалов (ПКМ) с малыми значениями коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) и высокой теплопроводностью [1]. Так же важно отметить, что использование неметаллических материалов является перспективным по ряду причин: антикоррозионные свойства материала, меньшая удельная плотность, химическая стойкость и др.

Таблица 1. Сравнение основных характеристик распространенных теплопроводящих наполнителей.

Наполнитель	Тепл-сть, Вт/(м·К)	Оптимальная концентрация, мас. %	Прирост тепл-сти	Преимущества	Недостатки
Терморасширенный графит (ТРГ)	5–300 (в плоскости)	10–20	До 10–15 Вт/(м·К)	Высокая анизотропия, низкая плотность, хорошая диспергируемость	Агломерация при высоких концентрациях
Графен	2000–5000 (в плоскости)	1–5	До 20–30 Вт/(м·К)	Максимальная теплопроводность, высокая механическая прочность	Высокая стоимость, сложность равномерного распределения
Углеродные нанотрубки (УНТ)	3000–6000 (осевая)	0,5–3	До 5–10 Вт/(м·К)	Высокая прочность, электропроводность	Трудности диспергирования, высокая цена
Нитрид бора (BN)	300–400 (в плоскости)	10–30	До 5–10 Вт/(м·К)	Высокая термическая стабильность, диэлектрические свойства	Хрупкость, сложность ориентации
Оксид алюминия (Al ₂ O ₃)	30–40	30–60	До 2–5 Вт/(м·К)	Низкая стоимость, химическая стойкость	Высокая плотность, требуется большая концентрация
Микрографит	100–150 (в плоскости)	15–25	До 5–8 Вт/(м·К)	Умеренная стоимость, хорошая обрабатываемость	Менее эффективен, чем ТРГ и графен

В таблице 1 представлены основные характеристики терморасширенного графита (ТРГ) и других распространенных теплопроводящих наполнителей, используемых в полимерных композиционных материалах.

Исходя из показателей данной таблицы, можно сделать следующие выводы:

1. ТРГ является оптимальным наполнителем по соотношению цена/эффективность, особенно при необходимости умеренного повышения теплопроводности (5–15 Вт/(м·К)).

2. Графен и УНТ обеспечивают максимальную теплопроводность, но их применение ограничено высокой стоимостью и сложностью диспергирования.

3. BN и Al_2O_3 подходят для специализированных применений (например, электроизоляционные материалы), но уступают углеродным наполнителям по теплопроводности.

4. Гибридные системы (например, ТРГ + графен) могут сочетать преимущества разных наполнителей, обеспечивая синергетический эффект.

ТРГ характеризуется иерархической пористой структурой, где увеличение объема происходит преимущественно вдоль кристаллографической оси. В результате терморасширения материал приобретает стойкость к истиранию, ударным нагрузкам, а также сохраняет гибкость и прочность. При этом теплопроводность ТРГ примерно на два порядка ниже, чем у обычного графита, но значительно выше, чем у большинства полимеров [2, 3].

Введение ТРГ в полимерные матрицы позволяет существенно повысить теплопроводность композиционных материалов за счет формирования эффективных теплопроводящих путей. Высокая удельная поверхность ТРГ обеспечивает улучшенный контакт с полимерной матрицей, что способствует эффективному переносу тепла. Однако, из-за пористой структуры и межслойных зазоров, теплопроводность ТРГ ниже, чем у графена или углеродных нанотрубок, что ограничивает максимальный эффект усиления теплопроводности композита [2].

Экспериментальная часть

В рамках эксперимента по повышению теплопроводности ПКМ был выбран терморасширенный графит (ТРГ) в следующих процентных массовых соотношениях: 2,5%, 5%, 7,5 %, 10%.

Основная технология по получению ПКМ с добавлением ТРГ является горячее прессование. Подготовительными операциями по получению данных материалов являются измельчение и смешивание. Операция по смешиванию основного компонента и ТРГ является одной из основных операций. В данной операции необходимо получить равномерную интеграцию чешуек ТРГ в основной материал. После тщательного перемешивания происходит процесс прессования.

После получения необходимого количества образцов, выполняется операция механической обработки для дальнейшего исследования материала

на теплопроводность. Стоит отметить, что данный материал обрабатывается стандартными для данного типа материала режимами.

Результаты теплопроводности образцов с различным процентным содержанием ТРГ в ПКМ представлены в таблице 2, гистограмме 1.

Таблица 2. Оценка теплопроводности ПКМ с добавлением ТРГ

% содержание ТРГ	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Значение, на которое увеличился показатель тепл-ти относительно ПКМ не содержащий ТРГ, %
0	20	0
2,5	26	30
5	35	75
7,5	44	220
10	50	250

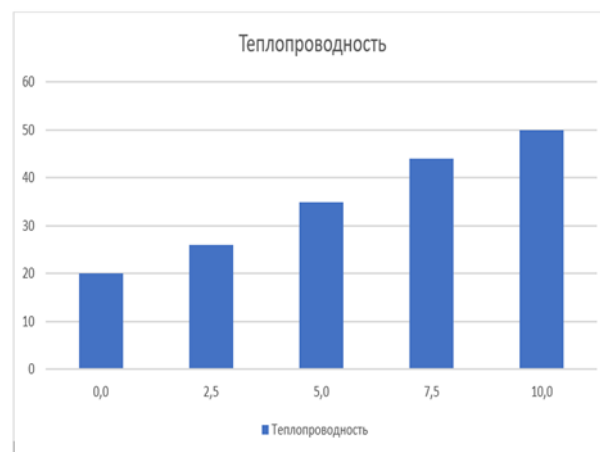


Рис. 1. Зависимость показателя теплопроводности от процентного массового соотношения ТРГ в ПКМ.

Исследования по измерению коэффициента теплопроводности проводились по толщине образца — в направлении Z. Данное направление совпадает с направлением прессования. В данных исследованиях выдерживалась одинаковая температура прессования с погрешностью $\pm 5\%$, а также с равным давлением прессования с погрешностью $\pm 2\%$.

Результаты и обсуждения

При введении 5–10 мас.% ТРГ теплопроводность композита возрастает в 1,5–2 раза. Дальнейшее увеличение содержания ТРГ (>20 мас.%) приводит к образованию агломератов и ухудшению дисперсности, что снижает эффективность теплопереноса.

Роль морфологии ТРГ. Теплопроводность композита зависит от:

- Размера чешуек ТРГ — крупные частицы формируют более протяженные теплопроводящие пути.
- Ориентации — при ориентации слоев графита в направлении теплового потока теплопроводность увеличивается в 1,5–2 раза.

Межфазное взаимодействие. Адгезия между ТРГ и полимерной матрицей влияет на теплоперенос. Модификация поверхности ТРГ (например, окисление) улучшает смачиваемость и снижает термическое сопротивление на границе раздела фаз.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на разработку гибридных наполнителей (ТРГ + углеродные нанотрубки, графен) для синергетического усиления теплопроводности.

Заключение

Получены полимерные композиционные материалы на основе графитопласта с разной массовой долей добавления терморасширенного графита. Материал, полученный смешением сухих ТРГ и графитопласта, характеризуется повышенной теплопроводностью. Показано, что коэффициент теплопроводности меняется от процентного содержания ТРГ в ПКМ. При увлечении процентного содержания ТРГ в графитопласте, коэффициент теплопроводности увеличивается, что позволяет получить более совершенный материал для дальнейшего использования в сфере приборо- и авиастроении: более эффективный сброс тепла с высокотеплонагруженных приборов и датчиков.

Выполнено при финансовой поддержке ООО «НИАГАРА».

Список литературы

1. Материалы и покрытия в экстремальных условиях. Взгляд в будущее: В 3 т. – Т. 1. Прогнозирование и анализ экстремальных воздействий / Ю.В. Полежаев, С.В. Резник, Э.Б. Василевский и др.; Под ред. С.В. Резника. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. – 224 с.
2. Теплофизические свойства веществ. Т. 60. Теплофизические свойства терморасширенного графита /С. Н. Каллаев, А. Г. Бакмаев¹, А. А. Бабаев, А. Р. Билалов, З. М. Омаров, Е. И. Теруков.: ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР, 2022, том 60, № 1, с. 19–22.
3. Терморасширяющиеся полимерные композиционные материалы / Р. В. Кропачев, В. В. Новокшенов, С. И. Вольфсон, С. Н. Михайлова: Вестник технологического университета. 2015. Т.18, №5.

УДК 543.42

Беляев Ю.И., Саксонов М.И.

Обнаружение веществ с использованием цветовой идентификации состава воздуха

Саксонов Михаил Игоревич – студент 2 курса магистратуры кафедры химическая технология;

Беляев Юрий Иванович – д.т.н., профессор кафедры, teplofon@bk.ru;

ФГБОУ ВО «Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Новомосковск, 301665, ул. Дружбы, дом 8

В статье рассматривается метод обнаружения веществ при помощи цветовой идентификации состава воздуха, который позволяет сделать анализ получаемого изображения спектра и получить количественный и качественный состав воздуха. Приведены и обоснованы формулы, реализующие метод. Приведён интерфейс программы, реализующей метод, и результаты экспериментов по определению составу воздуха.

Ключевые слова: пламенно-колориметрический, хроматография, состав воздуха, метод

Detection of substances using color identification of air composition

Belyaev Yu.I., Saksonov M.I.

Novomoskovsk university of MUCTR, Novomoskovsk, Russian Federation

The article discusses a method for detecting substances using color identification of air composition, which allows you to analyze the resulting spectrum image and obtain quantitative and qualitative air composition. Formulas implementing the method are given and substantiated. The interface of the program implementing the method and the results of experiments to determine the air composition are given.

Key words: flame-colonometric, chromatography, air composition, method

Введение

Существующие подходы к анализу состава воздуха: хроматография и различные газоанализаторы достаточно громоздки [1, 2].

Известен эффект окрашивания вещества при его сгорании в воздухе [3, 4]. В данной статье на его основе предлагается оперативно определять многокомпонентный состав воздуха. Экспресс метод позволяет быстро установить природу вещества, определяя количественный состав воздуха после соответствующей калибровки [5].

Разрабатываемый метод предполагает формирование цветового спектра веществ компонентов контрольных образцов компонентов нагретой в воздухе до свечения поверхности, подсчитывая количество пикселей с цветом горения каждого компонента, путём расчёта соответствующих долей красного и синего в каждом пикселе изображения поверхности, а по относительному числу подсчитанных для каждого компонента пикселей, судят о его концентрации и составе композиции в воздухе.

стекло; 3 — насос; 4 — компрессор; 5 — КМОП-матрица; 6 — подаваемый воздух; 7 — ЭВМ

Работа установки, для получения цветового спектра композиции в воздухе, представленной на рис. 1, происходит следующим образом: нагревают поверхность 1, расположенную в воздухе, до белого каления и измеряют интенсивность цвета сгорания определяемого компонента. При помощи насоса 3 заполняют камеру, через патрубки 6, с нагретой до свечения поверхностью 1, и порциями заполняют камеру газом, после чего измеряют интенсивность цвета горения каждой определяемой летучей примеси путём подсчёта событий появления импульсов цвета горения определяемой примеси во флуктуациях свечения за фиксированный интервал времени, при помощи КМОП-матрицы 5. Затем, ЭВМ 7 рассчитывает долю красного и синего в каждой точке изображения по формулам (1) и (2). Одновременно могут сгорать несколько веществ.

$$R / (R + G + B) \quad (1)$$

$$B / (R + G + B) \quad (2)$$

Далее подсчитываются количества попаданий красного и синих цветов в соответствующие ячейки цветового треугольника, на котором откладываются доли синего цвета по оси X и доли красного цвета по оси Y. По этому цветовому треугольнику можно определить как состав сгораемого вещества, так и его концентрацию, поскольку каждая ячейка сотового треугольника имеет определённую «яркость», в зависимости от количество попавших в неё пикселей, согласно формулам (1) и (2). Разрешение цветового спектрометра определяется количеством идентифицируемых цветов, т. е. размером грани сотовой ячейки в виде квадрата. Общее количество цветов согласно формуле (3) равно:

$$N = (1 + n) \cdot \frac{n}{2} \quad (3)$$

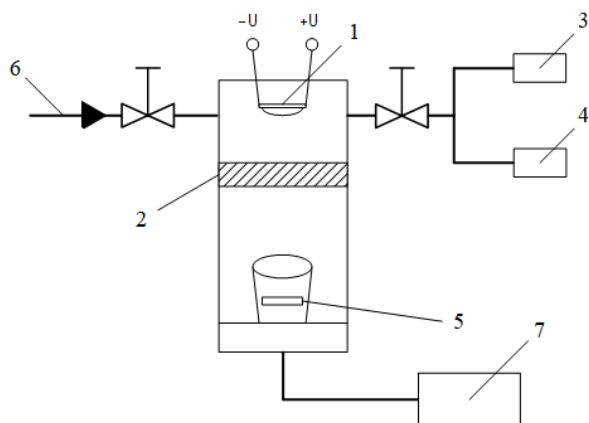


Рис. 1. Установка для получения цветового спектра композиции в воздухе: 1 — электронагреватель; 2 —

Все цвета, идентифицируемые прибором, показаны на рис 2.

$$H = \frac{1}{n} \quad (4)$$

где H – размер грани цветового ij -ого квадрата для подсчёта попаданий из полученного изображения, n – число разбиений на доли красного и синего цветов.

Все координаты центров ячеек цветового треугольника рассчитываются независимо.

$$X_i = \frac{x}{n} - \frac{H}{2} \quad (5)$$

$$Y_j = \frac{y}{n} - \frac{H}{2} \quad (6)$$

где X_{ij} – это координаты центра сотового квадрата красного,

Y_{ij} – координаты центра синего квадрата.

Затем, находим зелёный цвет по формуле

$$Z_{ij} = H(1 - X_{ij} - Y_{ij}) \quad (7)$$

После чего рассчитываем яркость ячейки в сотовом квадрате по формуле (8).

$$C = A(X_{ij} + Y_{ij} + Z_{ij}) \quad (8)$$

где A – яркость отображаемых цветов спектра.

Далее, вычисляются координаты, по условию ((9) – координаты учёта попаданий красного цвета по оси Y , а по условию ((10) – координаты учёта попаданий синего цвета по оси X , учёта попаданий пикселей изображения в сотовый квадрат и рассчитываются независимо друг от друга.

$$X_i - 0.5H < X_i \leq X_i + 0.5H \quad (9)$$

$$Y_j - 0.5H < Y_j \leq Y_j + 0.5H \quad (10)$$

Анализ сохранённых изображений осуществляется путём суммирования попавших в каждую сотовую ячейку по неравенству (9-10).

От количества попаданий в определённые сотовые ячейку зависит то, какое вещество, при его сгорании попало на сенсор. Сумма попавших за время экспозиции точек зависит от концентрации компонента в композиции, таким образом мы можем определить и количество этого вещества.

Последний этап анализа формирования результатов подразделяется на следующие этапы:

- таблица попаданий;
- цветовой треугольник попаданий соответствующих цветов изображения в его сотовых ячейках;
- цветовой спектр попаданий.

Цветовой треугольник попаданий соответствующих цветов изображения в его сотах представляет собой график, в котором по оси X откладывается график значения синего цвета, по оси Y красного. В зависимости от этих долей, ячейки занимают определённое положение на этом графике. Далее, эти ячейки закрашиваются определённым цветом согласно выбранной палитре, в зависимости от

количество попавших в них данных, например, количество попаданий в сотовую ячейку, обозначает яркость этой ячейки на графике.

Цветовой спектр попаданий в сотовые точки спектра представляет собой транспонированный график полученного спектра, который был в виде сотовых ячеек треугольника попаданий, и показывает амплитуду каждого участка с долей красного и синих цветов. Каждая интенсивность (амплитуда) этих цветов показывает количество попаданий в сотовую точку спектра одинаковых цветов. По этому графику можно определить концентрацию сгоревшего вещества на сенсоре.

Таблица попаданий содержит:

- номер линии спектра;
- долю красного цвета в процентном соотношении;
- долю синего цвета в процентном соотношении;
- значение красного цвета в определённом участке спектра;
- значение синего цвета в определённом участке спектра;
- количество попаданий (амплитуда) точек изображения в данный номер линии спектра.

Для обнаружения веществ была создана база данных с таблицей попаданий воздуха, по которой сравнивались таблицы попаданий для веществ, которые требовалось обнаружить. По разности значений попадания (амплитуд) точек изображения в определённые номера линий спектра и определяется присутствие вещества в воздухе, если разность этих значений из таблиц попаданий больше определённого заданного порога.

Экспериментальная часть.

Была проведена серия экспериментов, один из результатов которой приведён на рис. 2.

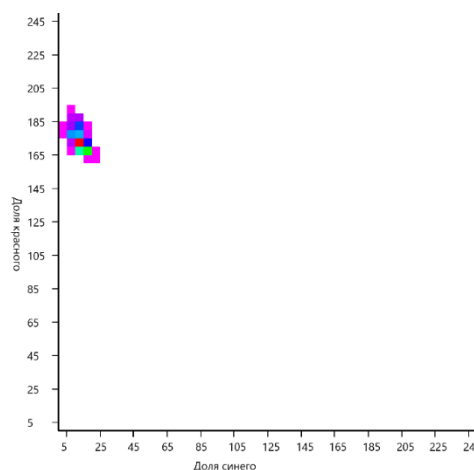


Рис. 2. Результаты эксперимента для камфоры в виде цветового треугольника попаданий

Результаты эксперимента, приведённого на рис. 2 могут быть представлены в табличном виде в таблице 1. Транспонированный график спектра, с обозначенными обнаруженными веществами представлен на рис 3.

Таблица 1. Результат эксперимента для камфоры

№	Красный %	Синий %	Кол-во красного	Кол-во синего	Кол-во
67	0	76	0	194	2
68	2	76	5	194	21
69	4	76	10	194	1
79	0	74	0	189	1
80	2	74	5	189	136
81	4	74	10	189	172
92	0	72	0	184	3
93	2	72	5	184	344
94	4	72	10	184	677
95	6	72	15	184	5
107	2	70	5	178	601
108	4	70	10	178	1058
109	6	70	15	178	44
122	2	68	5	173	192
123	4	68	10	173	3074
124	6	68	15	173	423
125	8	68	20	173	1
138	2	66	5	168	8
139	4	66	10	168	1598
140	6	66	15	168	1709
141	8	66	20	168	4
157	6	64	15	163	6

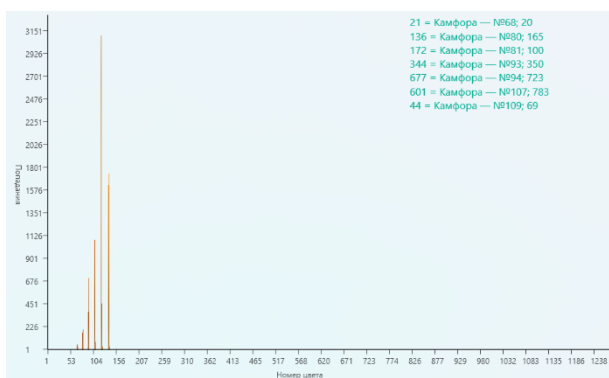


Рис. 3. Результаты эксперимента для камфоры в виде графика цветового спектра попаданий.

Другой результат, для этилового спирта, приведён на рис. 4.

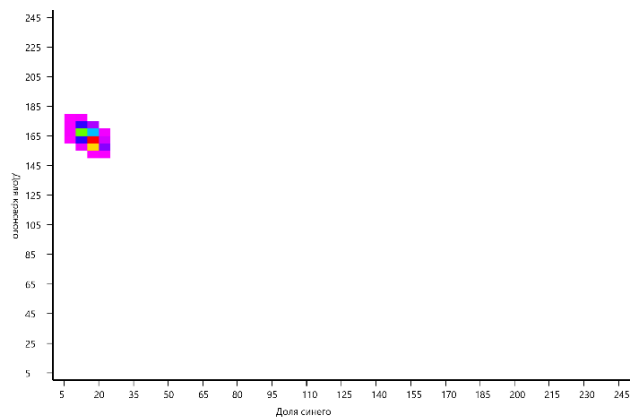


Рис. 4. Результаты эксперимента для этилового спирта в виде цветового треугольника попаданий.

Результаты эксперимента, приведённого на рис. 4 могут быть представлены в табличном виде в таблице 2. Транспонированный график спектра, с обозначенными обнаруженными веществами представлен на рис. 5.

Таблица 2. Результат эксперимента для этилового спирта

№	Красный %	Синий %	Кол-во красного	Кол-во синего	Кол-во
107	2	70	5	178	1
108	4	70	10	178	7
122	2	68	5	173	30
123	4	68	10	173	298
124	6	68	15	173	97
138	2	66	5	168	7
139	4	66	10	168	1470
140	6	66	15	168	819
141	8	66	20	168	58
156	4	64	10	163	436
157	6	64	15	163	2359
158	8	64	20	163	135
174	4	62	10	158	29
175	6	62	15	158	1879
176	8	62	20	158	147
194	6	60	15	153	3
195	8	60	20	153	1

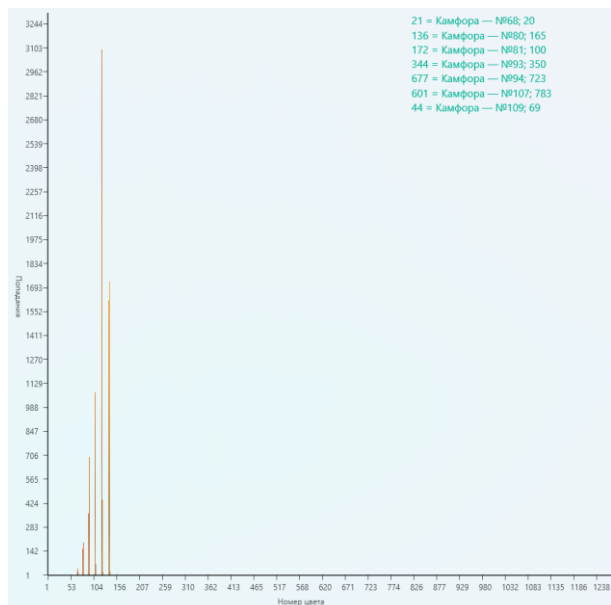


Рис. 5. Результаты эксперимента для этилового спирта в виде графика цветного спектра попаданий.

Теперь мы можем сравнить по таблицам, спектрам и цветовым треугольникам результаты эксперимента с воздухом и определить природу вещества, путём подсчёта количество попавших в участок спектра точек в определённые доли красного и синего цвета.

Заключение

Сравнивая результаты экспериментов данный метод показал свою работоспособность, так как помимо природы вещества позволит определить концентрацию вещества.

Этот метод позволяет:

- удешевить конструкцию прибора;

- повысить оперативность идентификации состава воздуха;

- опробовать несколько методов анализа изображения спектра излучения.

Список литературы.

1. НПО Прибор ГАНК [Электронный ресурс] // ГАНК-4 (А), (Р), (АР) газоанализатор переносной: сайт. — URL:

<https://www.gank4.ru/product/gazoanalizatory/gank-4fex-gazoanalizator-statsionarnyy/>

2. Платонов, И. А. Хроматографические методы анализа: учебное пособие / И. А. Платонов, Е. А. Новикова, В. И. Платонов. — Самара: Самарский университет, 2021. — 96 с. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/257048> (дата обращения: 29.05.2024)

3. Тидеман, Б. Г. Химия горения: Учебник для пожарных техникумов / Проф. Б. Г. Тидеман и Д. Б. Сциборский. - Изд. 3-е. - Ленинград: ОГИЗ. Гострансиздат, Ленингр. отд., 1935. - 356 с.

4. Матерова, С. И. Химия процессов горения: учебное пособие / С. И. Матерова. — Железногорск: СПСА, 2017. — 63 с. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/170752> (дата обращения: 29.05.2024)

5. Абдурагимов, И. М. Сборник статей по физике и химии горения и взрыва: сборник научных трудов / И. М. Абдурагимов. — Москва: МГТУ им. Баумана, 2011. — 159 с. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/106460> (дата обращения: 29.05.2024)

УДК 004.94: 66.011: 66.021

Никитин Е.В., Индейкина В.А., Шишканова К.И., Гайдамавичюте В.В., Василенко В.А., Филиппова Е.Б.

Компьютерное моделирование технологических линий обезвреживания промышленных отходов I-II классов опасности

Никитин Егор Владимирович – студент группы МК-20 факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, eornikitin2222@gmail.com;

Индейкина Виктория Александровна – студент группы МК-20 факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Шишканова Ксения Игоревна – студент группы МК-20 факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Гайдамавичюте Виктория Вlado – студент группы МК-20 факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Василенко Виолетта Анатольевна – к.т.н., доцент кафедры информационных компьютерных технологий;

Филиппова Елена Борисовна – к.т.н., доцент кафедры информационных компьютерных технологий;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Проведены работы по компьютерному проектированию и моделированию технологических линий обезвреживания промышленных отходов, а также по их последующей интеграции в единую технологическую схему. Проведена оптимизация по потокам реагентов и оборотной воды. Разработано оптимизированное решение для обработки опасных отходов – объединенное представление всех технологических линий обезвреживания, функционирующих как единая система.

Ключевые слова: утилизация, обезвреживание, опасные отходы, компьютерное моделирование, 3D-проектирование

Computer modeling of technological lines for industrial waste disposal of hazard classes I-II

Nikitin E.V., Indeykina V.A., Shishkanova K.I., Gaydamavichute V.V., Vasilenko V.A., Filippova E.B.

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

Computer design and modelling of process lines for industrial waste neutralization and their subsequent integration into a general technological scheme were implemented. Optimization of reagent and recycled water flows was carried out. An optimized solution for hazardous waste treatment was developed - a unified representation of all decontamination process lines functioning as a single system.

Key words: disposal, neutralization, hazardous waste, computer modeling, 3D design

Введение

Утилизация отходов I-II классов опасности – одна из наиболее актуальных экологических проблем вследствие их высокой токсичности и способности накапливаться в экосистемах. К таким отходам относятся ртутьсодержащие приборы, аккумуляторы, химические реактивы и пестициды, требующие особых методов переработки. Современные технологии, включая термическую обработку и химическую нейтрализацию, помогают снизить их опасное воздействие [1]. Однако высокая стоимость утилизации, нехватка инфраструктуры и низкая экологическая грамотность предприятий затрудняют решение этой проблемы. Внедрение эффективных методов переработки остается критически важным для защиты окружающей среды и здоровья населения.

Для решения этой задачи разработана компьютерная термодинамическая модель технологических линий обезвреживания промышленных отходов I-II классов опасности. К ним относятся линии: реагентной подготовки, утилизации кислотно-щелочных, хромсодержащих, циансодержащих, медно-аммиачных отходов, линия утилизации отходов, содержащих органические компоненты и линия очистки и обессоливания воды.

Для обезвреживания промышленных отходов используются общепринятые в мировой практике методы, а именно реагентная обработка и утилизация отходов с переводом загрязняющих веществ в форму малорастворимых соединений [2]. Для отделения взвешенных веществ осадков используют методы фильтрации, декантации и флотации. С целью обессоливания воды и получения ценных компонентов используют выпарные и кристаллизационные установки [3]. Кроме этого, специалисты РХТУ имени Д.И. Менделеева разработали, испытали и внедрили целый ряд систем регенерации отработанных растворов травления чёрных и цветных металлов, высокотоксичных электролитов хромирования и кадмирования [4].

Расчетная часть

1. 3D проектирование технологической схемы

На первом этапе проектирования трехмерных моделей технологических линий выбран AutoCAD Plant 3D, так как в этом программном обеспечении есть основа миникаталогов для создания 3D-моделей компонентов технологического оборудования. Оно позволяет выполнять трассировку труб, добавлять оборудование и прочие компоненты, а также включать опорные конструкции. Также достоинством данного приложения является интеграция 3D-моделей с AutoCAD Inventor.

Первым шагом проектирования трехмерных моделей технологических линий является составление спецификации необходимого оборудования. Затем осуществляется планирование сетки с геометрическими размерами моделируемого объекта, на которой размещаются фундамент и металлоконструкция, выполняющие функцию площадки обслуживания, на которой также проектируются лестница и перила. В программном обеспечении AutoCAD Inventor создано технологическое оборудование для каждой линии. К смоделированному оборудованию добавляются штуцеры, в том числе смотровые люки. Трехмерные модели оборудования расставляются в соответствии с ранее разработанным двумерным планом размещения. На заключительном шаге выполняется трассировка трубопроводов с установкой насосов и вентилялей.

В результате спроектированы: линия реagentной подготовки (рис. 1), линия утилизации органических отходов (рис. 2), линия утилизации медно-аммиачных отходов (рис. 3) и линия очистки и обессоливания воды (рис. 4).



Рис.1. Линия подготовки реагентов.

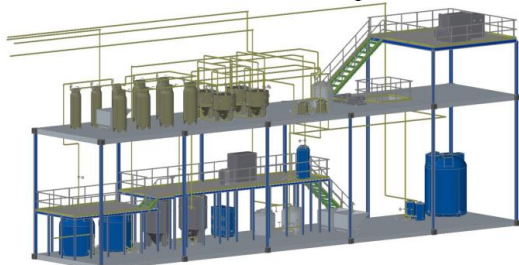


Рис.2. Линия утилизации органических отходов.



Рис.3. Линия утилизации медно-аммиачных отходов.

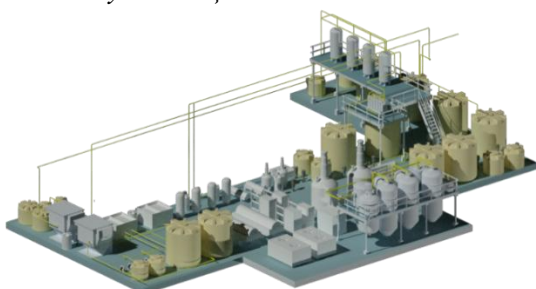


Рис.4. Линия очистки и обессоливания воды.

Объединение технологических линий в общую модель предприятия было осуществлено в отечественном программном комплексе nanoCAD. Итоговая трехмерная модель предприятия по утилизации особо опасных техногенных промышленных отходов представлена на рисунке 5.

Всего построено 175 единиц оборудования (реакторы (с коническим и эллиптическим днищем) и емкости, различного объема (от 3 м³ до 30 м³); декантерные центрифуги; пресс-фильтры; хемосорбционные фильтры; электрофлотатор; фильтрационная колонна; абсорберы; теплообменники; электролизер; вакуумная коническая сушка; установка микроультрафильтрационная; установка обратноосмотическая; испаритель; шнековый обезживатель; насосы; компрессоры; вентиляторы; сборники). Построены металлоконструкции, трубопроводная обвязка и КИП.



Рис.5. Итоговая трехмерная модель предприятия.

2. Компьютерное моделирование технологической схемы

Вторая часть работы посвящена созданию компьютерных моделей технологических линий. Для математического моделирования выбран программный комплекс для термодинамических расчетов Aspen Hysys.

Компонент	Тип
H ₂ O	Стандартный компонент
NaOH	Стандартный компонент
H ₂ SO ₄	Стандартный компонент
Na ₂ SO ₄	Стандартный компонент
FeCl ₃	Стандартный компонент
NaCl	Стандартный компонент
C (актив. уголь)	Тв. гипотетический компонент
Органический отход	Гипотетический компонент
Fe(OH) ₃	Гипотетический компонент
Al ₂ (SO ₄) ₃	Гипотетический компонент
Al(OH) ₃	Гипотетический компонент

Рис.6. Список компонентов (на примере линии утилизации органических отходов).

В данном программном обеспечении могут выполняться расчёты, связанные с материальными балансами, энергетическими балансами, парожидкостным равновесием и химической кинетикой. Для работы в программном пакете Aspen Hysys первым делом необходимо составить материальный баланс, и тогда на его основе будут рассчитаны все параметры и настройки системы.

В первую очередь с использованием списков компонентов Aspen Hysys и Aspen Properties были созданы базы данных компонентов, которые участвуют в процессе переработки отходов (рис.6). Компоненты, отсутствующие в данных библиотеках, заданы как гипотетические. Для каждого гипотетического компонента вручную задавались свойства, такие как молекулярная масса, плотность и теплота образования, остальные параметры

компонента рассчитывались программой на основе этих данных. Для расчетов системы был выбран термодинамический пакет – Extended NRTL.

Используя компоненты, задействованные в линии очистки отходов, были созданы наборы реакций, проходящие в каждом реакторе. Для моделирования реакции необходимо было указать используемые в ней компоненты и их стехиометрические коэффициенты. Все реакции были выбраны конверсионного типа, что позволило указывать долю прореагировавшего компонента.

После завершения всех подготовительных этапов смоделирована каждая из ранее перечисленных линий. На каждой линии реализован процесс очистки от различных промышленных отходов, а также произведен расчет мощностей всех насосов (рис. 7).

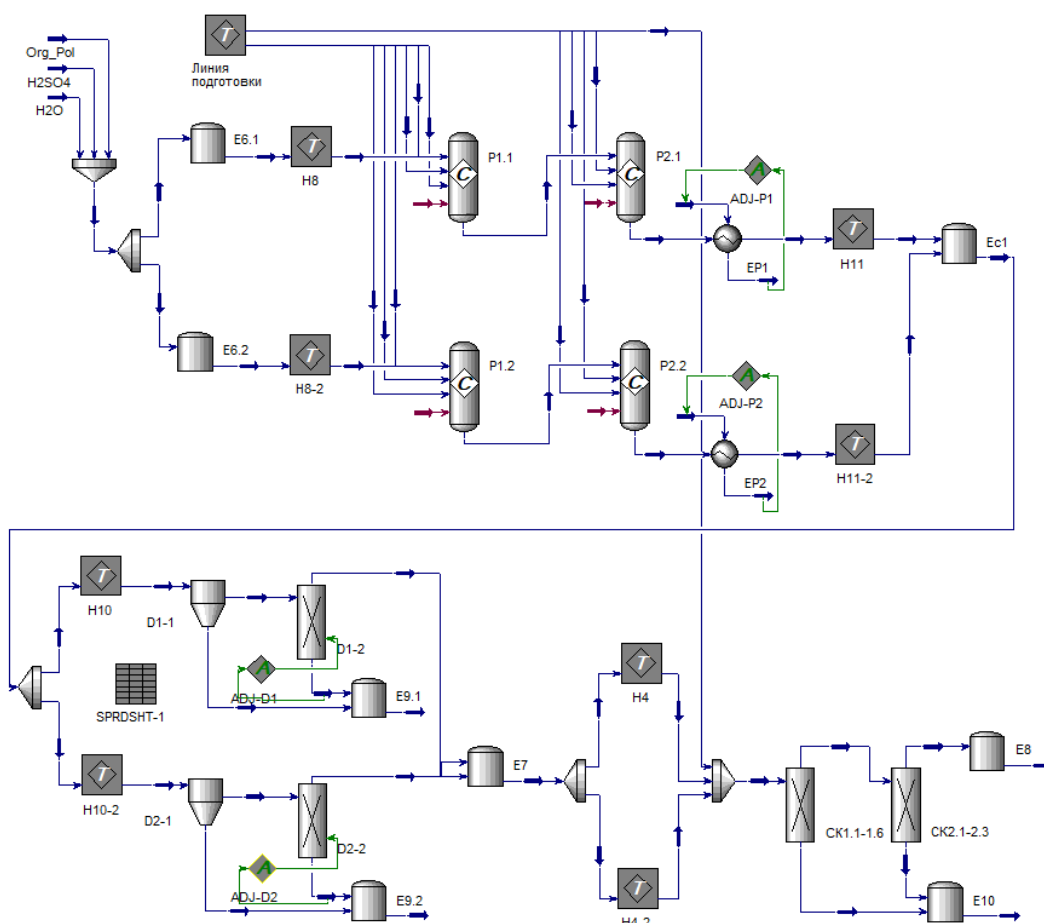


Рис. 7. Термодинамическая модель технологической линии (на примере линии утилизации органических отходов).

Для интеграции всех разработанных участков в единую технологическую схему, каждая из линий утилизации представляется в виде подсхемы и подключается на вход линии очистки и обессоливания воды. Выход очищенной оборотной воды направлен рециклом на линию приготовления реагентов. Результатом выполненной работы стала разработка единой модели обработки опасных отходов и ее оптимизация по массовым потокам реагентов.

После прохождения всех стадий очистки содержащиеся в потоке опасные вещества переходят в класс менее опасных и более ценных соединений, например: оксиды тяжелых и цветных металлов, оксид хрома (III), катодная медь, смесь солей натрия, хлорид аммония и сульфат аммония. Часть очищенной и обессоленной воды возвращается в производство на водопотребление и промывку, а часть для отведения в водоемы. Все технологические линии функционируют как часть единой системы, что упрощает управление их работой, а также

увеличивает прозрачность производственных процессов.

Заключение

В статье представлены этапы 3D проектирования и компьютерного моделирования технологической схемы процесса утилизации промышленных отходов при использовании инструментальной системы AutoCAD Plant 3D и программного пакета Aspen Hysys. Получены трехмерные модели линий утилизации различных промышленных отходов, а на основе материального и теплового балансов технологической схемы, соответствующего набора химических реакций и моделирования линии подготовки потоков создана термодинамическая модель линии утилизации цианосодержащих отходов. Проведенная работа позволила создать оптимизированное решение для обработки опасных отходов, представляющее собой интеграцию всех технологических линий утилизации.

Список литературы

1. Outstanding performance of electro-Fenton process for efficient decontamination of Cr (III)

complexes via alkaline precipitation with no accumulation of Cr (VI): Important roles of iron species / Jiang B. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. С. 41.

2. Галиакберов Р.А. Методы и способы утилизации отходов I и II классов опасности / Галиакберов Р.А., Янников И.М. // ИГТУ им. М. Т. Калашникова. 2020.

3. Техногенные отходы I-II классов опасности - ресурс для получения вторичных продуктов / А.Г. Мажуга, В.А. Колесников, Д.А. Сахаров, М.В. Корольков // *Теоретическая и прикладная экология*. – 2020. – № 4. – С. 61-67.

4. Проблемы обезвреживания и утилизации высокотоксичных техногенных промышленных отходов, их переработка с получением ценных компонентов / В. А. Бродский, Д. А. Сахаров, А. В. Колесников [и др.] // *Теоретическая и прикладная экология*. 2022. № 4. С. 88-95.

УДК 66.048.3.069.835, 004.942

Акчури И.И., Скичко Е.А.

Определение состава выходящих продуктовых потоков процесса деэтанзации с использованием статистического моделирования

Акчури Ильядар Ильясович – студент группы КС-40 факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; 210034@muctr.ru.

Скичко Евгения Абдулмуталиповна – старший преподаватель кафедры Информационных компьютерных технологий;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрен метод получения выходящих продуктовых потоков процесса деэтанзации с использованием статистического подхода. Основная концепция основывается на наборе статистики и нахождения параметра сигмoиды процесса, исходя из уравнения сигмoиды, с возможностью интерполяции и экстраполяции данных при различных параметрах системы.

Ключевые слова: деэтанзация, статистическое моделирование, продуктовые потоки, статистика, интерполяция, экстраполяция.

Determination of the composition of the outgoing product flows of the deethanization process using statistical modeling

Akchurin I.I., Skichko E.A.

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

The article discusses a method for obtaining the outgoing product flows of the deethanization process using a statistical approach. The basic concept is based on a set of statistics and finding the sigmoid parameter of the process, based on the sigmoid equation, with the possibility of interpolating and extrapolating data for various system parameters.

Keywords: deethanization, statistical modeling, product flows, statistics, interpolation, extrapolation.

Введение

Когда заходит речь о моделировании процесса ректификации, чаще всего прибегают к методам материального баланса, но если требуется одновариантный расчет с возможностью быстрого получения результата для дальнейшего прогнозирования, то большинство систем заведомо используют динамическую модель расчета материального баланса процесса ректификации, на что требуется время для расчета всего технологического процесса. Для решения данной проблемы можно использовать подход статистического моделирования с использованием уравнения сигмoиды.

Для набора статистики требуется либо существующий, либо заранее построенный технологический процесс ректификации, далее проводится моделирование/тестирование системы при различных фиксированных параметрах (число тарелок, флегмовое/рефлюксное число) и снимаются составы выходящих потоков. На основе данных определяется коэффициент отбора веществ по уравнению (1):

$$KO_{i\text{ж}} = G_{i\text{ж}} \times \frac{1}{G_{i\text{ж}} + G_{i\text{г}}}, \quad (1)$$

где $KO_{i\text{ж}}$ – Коэффициент отбора жидкой фазы одного из компонентов

$G_{i\text{ж}}$ – массовый расходы жидкой фазы одного из компонентов

$G_{i\text{г}}$ – массовый расходы газовой фазы одного из компонентов

После получения необходимых коэффициентов отбора фракций, можно приступить к получению сигмoид по уравнению (2):

$$S_i = \frac{\ln \frac{1}{1 - KO_i} - 1}{T_{ki} - T_{k50}}, \quad (2)$$

Где T_{ki} температура кипения одного из компонентов жидкой фазы

T_{k50} – Температура кипения одного из компонентов при 50% коофециенте отбора

Для решения данного уравнения необходимо также найти T_{k50} , в свою очередь, для нахождения данного параметра необходимо сопоставить все ранее найденные коэффициенты отбора жидкой фазы с их температурами кипения и найти необходимую температуру, при которой $KO_{i\text{ж}}$ будет равен 50% (при необходимости можно провести интерполяцию полученной выборки, пример графика такой выборки на рисунке 1) [1-2].

После нахождения T_{k50} можно приступить к постепенному заполнению таблицы исходных данных, стоит уточнить что параметр T_{k50} находится в рамках одного состояния процесса, а следовательно, его следует находить заново при новых настройках системы (таблица 1).



Рис. 1. Пример построения выборки температур с их коэффициентами отгона (долями отгона)

Таблица 1. Пример формирование набора данных системы исходя из двух ключевых параметров

Число теоретических тарелок	3	5	8	12	18	25
Доля орошения	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Компоненты	Фактор наклона сигмоиды					
Метан	0,0732	0,08	0,1077	0,1391	0,1619	0,2118
Этан	0,0576	0,08	0,1077	0,1391	0,1619	0,2118
Пропан	0,0482	0,0662	0,0893	0,1176	0,1619	0,2118
Изобутан	0,043	0,0576	0,0754	0,0966	0,1343	0,1835
Норм. бутан	0,0421	0,0563	0,0726	0,0909	0,1251	0,1724

Для анализа метода статистического моделирования было принято решение использовать процесс деэтанализации нестабильного конденсата. Процесс деэтанализации – это один из двух процессов переработки газа и конденсата. Весь процесс состоит из стабилизации и деэтанализации, технологическая схема установки стабилизации конденсата представлена на рисунке 2

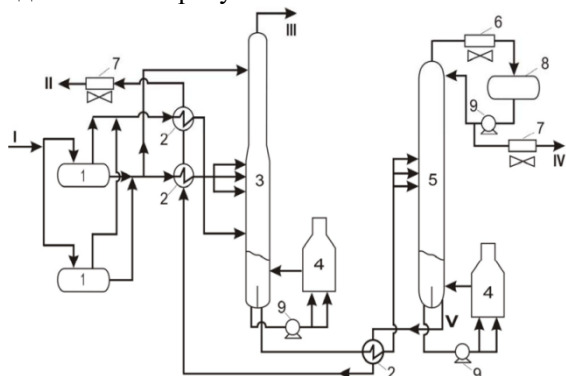


Рис. 2. Принципиальная технологическая двухколонная схема УСК: 1 – входной сепаратор; 2 – теплообменники; 3 – абсорбционно-отпарная колонна; 4 – трубчатые печи; 5 – стабилизационная колонна; 6 – конденсатор-холодильник; 7 – холодильники воздушного охлаждения; 8 – ёмкость ректификата; 9 – насосы; I – нестабильный конденсат; II – стабильный конденсат; III – сухой газ ($C_1 + C_2$); IV – пропан-бутановая фракция

Первой ступенью стабилизации по этой схеме является дегазация конденсата в сепараторе 1. Сепарированная жидкость из сепаратора разделяется на два потока. Один из них нагревается в теплообменнике 2 и поступает в питательную секцию абсорбционно-отпарной колонны 3 (АОК), другой в качестве орошения подается на верхнюю тарелку АОК. Технологический режим в АОК следующий: давление 1,9–2,5 МПа; температура вверху 15–20 °С; внизу – 170–180 °С. Ректификатом (верхним продуктом) АОК является фракция, состоящая в основном из метана и этана (III), остатком – деэтанализованный конденсат. Обычно газ сепарации из сепаратора 1 объединяют с верхним продуктом

АОК и после дожатия в компрессоре направляют в магистральный газопровод. Деэтанализованный конденсат из АОК направляют в стабилизатор 5, работающий по схеме полной ректификационной колонны. С верха стабилизатора 5 отбирают пропан-бутановую фракцию (ПБФ) или широкую фракцию легких углеводородов (ШФЛУ) IV, а из куба колонны отводят стабильный конденсат II. Давление в стабилизаторе составляет 1,0–1,6 МПа. Для подвода тепла в кубы колонн 3 и 5 используют трубчатые печи [3]. Простейшая схема процесса деэтанализации рассмотрена на рисунке 3.

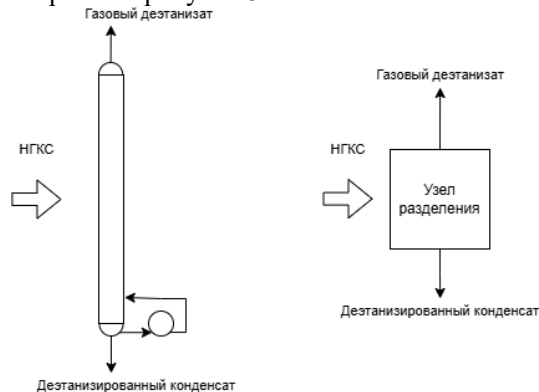


Рис. 3. Процесс деэтанализации в технологической и структурной моделях: НГКС – Нестабильное газ конденсатное сырье

В качестве исходных данных для составления таблицы были взяты экспериментальные данные ООО НИИгазэкономика, дополнительно были определены ключевые параметры поиска конечного набора решений, ими стала концентрация C_5+ в газовом деэтанизате, как ключевой параметр качества разделений метода статистического моделирования.

Статистическое моделирование процесса проводилось на трех видах различного сырья, что показывает дополнительную динамику конечного газового деэтанизата и позволяет более точно оценить качество разделения. Также проводились две итерации изменения ключевых параметров системы, когда меняется КПД, но неизменно число тарелок, и когда число тарелок меняется, но КПД не сильно изменяется. После проведения моделирования и поиска решения с требуемым качеством были получены следующие результаты (таблицы 2, 3):

Таблица 2. Зависимость качества выходящих потоков от количества тарелок

Число тарелок	38	40	42
КПД, %	37	37	37
Легкий НГКС, C_5+ %	2,38	2,16	1,97
Средний НГКС, C_5+ %	1,96	1,77	1,61
Тяжелый НГКС, C_5+ %	1,85	1,67	1,52

Таблица 3. Зависимость качества выходящих потоков от КПД тарелок

Число тарелок	40	40	40
КПД, %	34	37	40
Легкий НГКС, C_5+ %	2,54	2,16	1,87
Средний НГКС, C_5+ %	2,1	1,77	1,52
Тяжелый НГКС, C_5+ %	1,97	1,67	1,44

Исходя из зависимости можно определить, что содержание компонентов выше C5+ при увеличении тарелок или КПД начинает падать, что в свою очередь указывает на улучшение очистки газового деэтанизата от излишков веществ, выше пентана.

Заключение

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что метод статистического моделирования хорошо показал себя как метод поиска одновариантных расчетов, стоит отметить, что данный подход подходит для систем, в которых формируется определенный режим и он поддерживается различными способами и имеется не слишком большое число выходов, так как увеличение число выходов может приводить к усложнению

общего расчета, что не подходит для уравнения сигмоиды.

Список литературы

1. Касперович А. Г., Магарил Р. З. Балансовые расчеты при проектировании и планировании переработки углеводородного сырья газоконденсатных и неф-газоконденсатных месторождений : учебное пособие. - М.: КДУ, 2008. - 412 с.
2. Касперович А.Г., Овсянкин М.В., Рычков Д.А., Омельченко О.А. Комплексное моделирование добычи и переработки жидких углеводородов северных месторождений ОАО «Газпром» в Западной Сибири. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – С. 99 – 105.
3. Патент РФ RU2446854C1, 10.04.2012.

УДК 004.94

Мишачев А.Ю., Лебедев И.В.

Виртуальный тренажер распылительной установки Büchi Mini-Spray Dryer B-290

Мишачев Алексей Юрьевич, студент группы К-41 факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; alexklimpit@gmail.com.

Лебедев Игорь Витальевич, к.т.н., доцент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В данной статье описывается виртуальный тренажер распылительной сушки Büchi Mini-Spray Dryer B-290, который предназначен для обучения студентов. Разработанная программа включает в себя имитационную модель процесса и визуализацию в трехмерном пространстве. Использование игрового движка позволяет отображать процесс в реальном времени.

Ключевые слова: виртуальный тренажер, распылительная сушка, игровой движок.

Training simulator of spray dryer Büchi Mini-Spray Dryer B-290

Mishachev A.Y., Lebedev I.V.

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

This article describes the Büchi Mini-Spray Dryer B-290 virtual simulator, which is designed for student training. The developed program includes a simulation model of the process and visualization in three-dimensional space. The use of a game engine allows displaying the process in real time.

Keywords: virtual simulator, spray drying, game engine.

Распылительную сушку используют для обезвоживания жидких и пастообразных систем. Данный процесс был впервые описан в 1860 году. С тех пор технология распылительной сушки многократно модифицировалась и улучшалась. Установки распылительной сушки используются в пищевой, фармацевтической и других промышленных областях. В процессе распылительной сушки есть возможность контролировать различные параметры, такие как состав исходной системы, скорость подачи раствора, размер капель и температура.

Процесс распылительной сушки изображен на схеме (рис. 1). Он представлен тремя основными этапами [2]. Первый этап включает в себя распыление исходного раствора небольшими каплями при помощи форсунки. Второй этап — преобразование капель в частицы в сушильной камере. Когда обезвоживание системы завершено, наступает третий этап. Он заключается в сборе частиц.

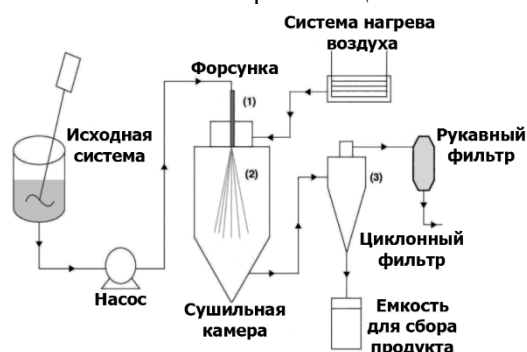


Рис. 1. Схематичное представление процесса распылительной сушки [2]; (1) атомизация; (2) превращение капли в частицу; (3) сбор частиц.

Современное высокотехнологичное оборудование требует высокой точности работы с ним, уязвимо для поломок и чувствительно к ошибкам. Это ведет к повышению требований к квалификации персонала и,

одновременно с этим, накладывает ограничения на возможность его обучения.

Введение в образовательный и рабочий процессы виртуального тренажера (ВТ) позволит восполнить отсутствие практического опыта. ВТ представляют собой компьютерную программу, позволяющую проводить опыты на компьютере без непосредственного контакта с реальной лабораторной установкой [1]. ВТ нашли широкое применение в химическом производстве. Крупные химические предприятия, такие как ПАО «НЛМК» и ПАО «Северсталь» используют ВТ для обучения производственного персонала.

Создание ВТ — это сложный процесс, включающий разработку реалистичной графики, точного моделирования технологических процессов и обеспечения интерактивного взаимодействия с пользователем. Тренажер, моделирующий реальные технологические процессы, позволяет обучающимся отрабатывать сценарии аварийных ситуаций, улучшая их способность быстро адаптироваться и принимать правильные решения. ВТ способствует углубленному пониманию принципов работы химических установок, предоставляя интерактивный опыт и визуализацию процессов в реальном времени.

В качестве платформы для разработки и создания интерактивной лабораторной установки и ее визуализации был использован игровой движок Unity, который в настоящее время широко применяется в различных областях человеческой деятельности от кинематографа до разработки ВТ и программ для визуализации физико-химических процессов.

Игровой движок — программное обеспечение, которое расширяемо и может применяться в качестве основы для различных программ без значительных модификаций [3]. Игровые движки предоставляют обширный функционал для работы с двух- или трехмерным пространством, чем значительно упрощают разработку ВТ.

С помощью программных комплексов Blender и Substance Painter была создана трехмерная полигональная модель установки распылительной сушки. Далее файлы были помещены в Unity, затем установка была помещена на сцену (рис. 2).

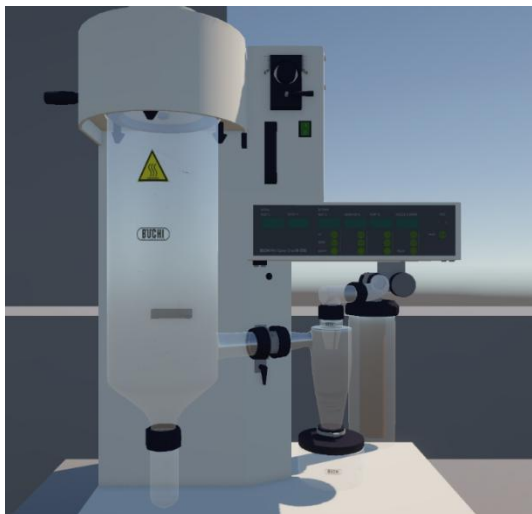


Рис. 2. Отображение установки в Unity в выключенном состоянии.

Затем на установку были помещены визуальные компоненты, которые являются стандартными предустановленными компонентами Unity. С их помощью воссоздается работа панели управления (рис. 3).

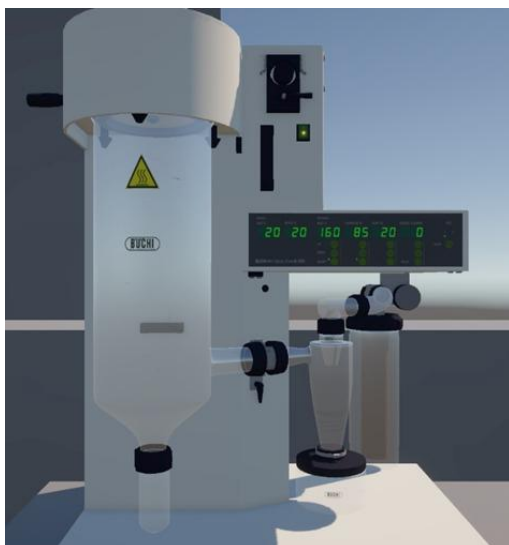


Рис. 3. Отображение установки в Unity во включенном состоянии.

Далее для работы установки была разработана простейшая имитационная модель. Программный код написан на языке программирования C#. Для работы с компонентами трехмерного мира в Unity были использованы такие библиотеки как:

1. Unityengine ();
2. Unityengine.Audio;
3. Unity.Mathematics;
4. TmPro.

Для обеспечения работы установки были созданы три класса. Первый из них отвечает за звуковое

сопровождение работы установки. Второй позволяет взаимодействовать с панелью управления. Третий отвечает за имитационную модель установки. В процессе работы установка визуально изменяется: сушильная камера и циклонный фильтр теряют прозрачность (рис. 4), из форсунки вылетают частицы.

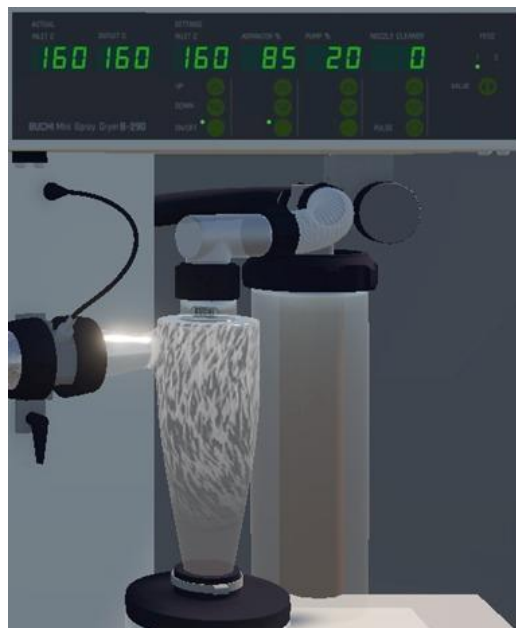


Рис. 4. Внешний вид циклонного фильтра во время проведения эксперимента.

Также реализована возможность перемещения по пространству виртуальной лаборатории. Есть возможность осмотреть установку с разных сторон.

В результате проведенной работы был разработан виртуальный тренажер распылительной сушилки Buchi B-290, предназначенный для обучения студентов основам работы с установкой. Тренажер позволяет проводить виртуальные эксперименты с возможностью изменения начальных условий процесса, что способствует лучшему пониманию влияния различных параметров на конечный результат.

Созданное программное средство обладает высокой наглядностью и интерактивностью, что делает процесс обучения более увлекательным и эффективным. Использование тренажера позволяет проводить обучение без необходимости физического доступа к оборудованию, что особенно актуально при ограниченных ресурсах или в дистанционном формате.

Список литературы

1. Егоров А.Ф. Интегрированные системы управления химическими производствами: Учебное пособие / А. Ф. Егоров, 2020. – 199 с.
2. Santos D. et al. Spray drying: an overview //Biomaterials-Physics and Chemistry-New Edition. – 2018. – С. 9-35. Reverchon E., Adami R. Nanomaterials and supercritical fluids //The Journal of supercritical fluids. – 2006. – Vol. 37. – №. 1. – pp. 1-22.
3. Грегори Д. Игровой движок. — Санкт-Петербург: Изд-во «Питер», 2024.

УДК 533.21

Иванов А.А., Васецкий А.М.

Сравнительный анализ уравнений состояния при расчёте плотностей углекислого газа

Иванов Артемий Андреевич – студент группы МК-22 кафедры информационных компьютерных технологий факультета ЦИТХИИ; ghostsmans@gmail.com

Васецкий Алексей Михайлович – старший преподаватель кафедры информационных компьютерных технологий;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»;

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В данной статье произведено обзорное сравнение простейших уравнений состояния – Ван дер Ваальса и его температурные и барометрические модификации – а также рассмотрена их пракτικότητα применения для расчёта физико-химических свойств газов на примере расчёта плотности углекислого газа.**Ключевые слова: термодинамика, плотность, углекислый газ, уравнение состояния, реальный газ, расчёт***Comparative analysis of equations of state for calculating carbon dioxide densities**

Ivanov A. A., Vasetsky A.M.

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

*The article discusses the practicality of using various equations of state to calculate the physicochemical properties of gases on the example of calculating the density of carbon dioxide.**Key words: thermodynamics, density, carbon dioxide, equation of state, real gas, calculation***Введение**

Расчёт физико-химических свойств имеет большой смысл в химическом производстве, позволяя узнать состояние вещества внутри производственной аппаратуры и предотвратить возможные поломки. Для расчёта свойств веществ используются различные уравнения состояния, как более продвинутые как GERG-2008 или уравнения для высоких давлений, так и более простые, такие как Редлиха-Квонга, Соаве-Редлиха-Квонга и Пенга-Робинсона, которые рассматриваются в данной работе.

Экспериментальная часть

Одним из самых простых уравнений состояния является уравнение Ван-дер-Ваальса, записывающегося как

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1)$$

Несмотря на свою простоту, данное уравнение до сих пор используется для расчёта физико-химических свойств различных веществ, например, аргона [3].

Повышенную точность по сравнению с уравнением Ван-дер-Ваальса представляет уравнение Редлиха-Квонга, имеющему формулу

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} + \alpha(T) \quad (2)$$

Данное уравнение также активно применяется для расчёта свойств веществ [4]

Также стоит упомянуть модификация этого уравнения, уравнения Соаве-Редлиха-Квонга:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T} V_m (V_m + b)} \quad (3)$$

Последним уравнением, затронутым в этом исследовании, является уравнение Пенга Робинсона, записываемого как

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (4)$$

Данное уравнение показывает большую точность по плотности из-за повышенного влияния

барометрического параметра на вычитаемое и благодаря такой точности используется не только для систем из одного компонента, но и для многокомпонентных систем [5]

Используя каждое из уравнений (1-4) и эталонные критические параметры и ацентрический фактор для углекислого газа, взятые из [6], были рассчитаны значения плотности в 10 равноудалённых точках при $T_r = \frac{T}{T_c} \in [1.1, 1.25]$ и при $P_r = \frac{P}{P_c} \in [0.75, 0.9]$. Результатом данных расчётов представлены на графиках среднеквадратичных отклонений от эталонных значений рассчитанных по формуле (5), взятых из [6], представленные на рис. 1-4 и средние значения точности по всей плоскости расчётов, представленные в табл. 1.

$$MAPE = \frac{\sum_{i=1}^n |\rho_{calc} - \rho_{exp}|}{n} * 100\% \quad (5)$$

где:

 ρ_{calc} – расчётное значение плотности, ρ_{exp} – эталонное значение плотности,

n – количество точек.

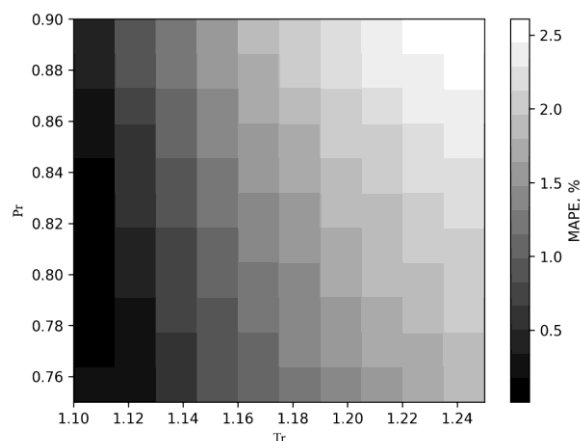


Рис.1. Отклонения расчётов методом Ван-дер-Ваальса для углекислого газа.
 $T_r = 1.1-1.25$, $P_r = 0.75-0.9$

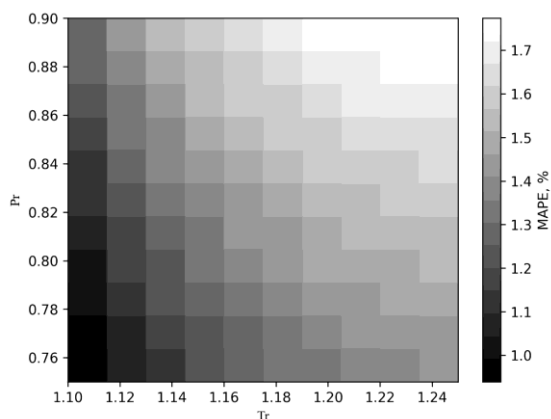


Рис.2. Отклонения расчётов методом Редлиха-Квонга для углекислого газа.

$$T_r=1.1-1.25, P_r=0.75-0.9$$

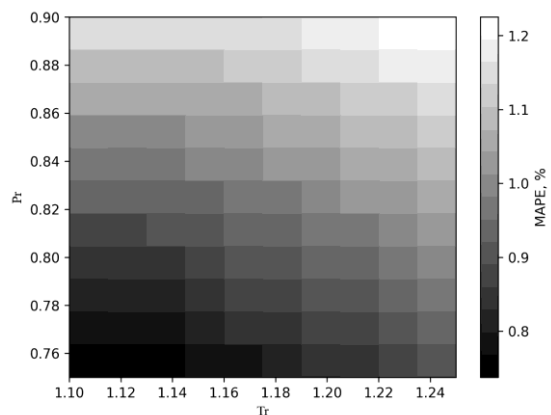


Рис.3. Отклонения расчётов методом Соаве-Редлиха-Квонга для углекислого газа.

$$T_r=1.1-1.25, P_r=0.75-0.9$$

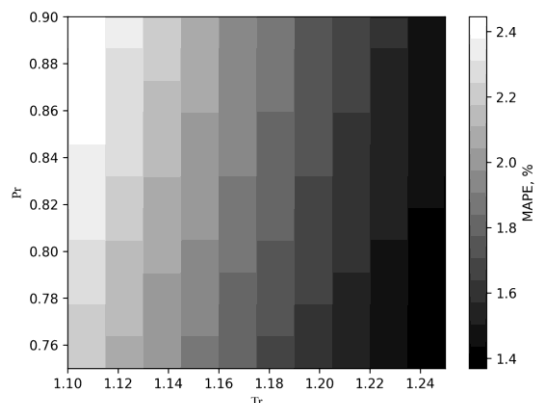


Рис.4. Отклонения расчётов методом Пенга Робинсона для углекислого газа.

$$T_r=1.1-1.25, P_r=0.75-0.9$$

Таблица 1. Средние отклонения расчетных значений от эталонных значений из [5]

Метод	Среднее отклонение
Ван-дер-Ваальс	1,39%
Редлих-Квонг	1,43%
Соаве-Редлих-Квонг	0,98%
Пенг-Робинсон	1,86%

Заключение

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы: наибольшую пригодность для расчёта плотности углекислого газа показало уравнение Соаве-Редлиха-Квонга (3). При работе с низким давлением большую точность показало уравнение Ван-дер-Ваальса, однако оно резко понижается в точности с повышением давления (от <1% до ~4%). Уравнение Пенга-Робинсона показало наименьшую точность из рассмотренных уравнений, потенциально показывая низкую барометрическую зависимость плотности углекислого газа.

Обозначения

P – давление газа (МПа),

V_m – молярный объем газа (моль/м³),

T – температура газа (К),

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

a – эмпирический параметр, зависящий от температуры,

b – эмпирический параметр, зависящий от молярного объема,

$\alpha(T)$ – температурозависимый член, введенный в модификацию для учета дополнительных эффектов, таких как молекулярные взаимодействия или зависимость от плотности,

T_c – критическая температура, (К),

P_c – критическое давление, (МПа).

Список литературы

1. Немиров М. С. и др. Использование уравнения состояния GERG-2008 для расчета термодинамических свойств природного и попутного нефтяного газов // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности. – 2015. – №. 6. – С. 45-49.

2. Черепанов Г. П., Закиров К. Р. Уравнение состояния при высоких давлениях: метод DU-диаграмм // Физическая мезомеханика. – 2014. – №. 4. – С. 13-28.

3. Медведев А. Б. Уравнение состояния и коэффициенты переноса аргона на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса до давлений 100 ГПа // Физика горения и взрыва. – 2010. – Т. 46. – №. 4. – С. 116-126.

4. Дей Е. А., Новикова О. В., Тюменков Г. Ю. Расчет параметров изоэнтальпического охлаждения газов Редлиха-Квонга. – 2012.

5. Акберов Р. Р. Особенности расчета фазового равновесия пар жидкость многокомпонентных систем при использовании уравнения Соаве Редлиха-Квонга // Теоретические основы химической технологии. – 2011. – Т. 45. – №. 3. – С. 329-335.

6. NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://webbook.nist.gov/>, свободный. – Загл. с экрана. – Дата обращения: 21.05.2025.

УДК 004.942

Глебов М.Б., Ильина С.И., Касаткин А.М.

Унифицированная модель адсорбции лития и связанные с ней проблемы

Глебов Михаил Борисович – д.т.н., профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов; Ильина Светлана Игоревна – к.т.н., доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии; Касаткин Александр Михайлович – студент группы К-41 факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; sasha.kasatkin@inbox.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной статье приведена простейшая математическая модель процесса адсорбции. Проведен анализ и сравнение применяемых кинетических моделей по точности и обоснованности. Синтезированная модель адсорбции сопоставлена с внешними экспериментальными данными, на основе которых дана оценка точности и адекватности полученной модели. Обозначены проблемы применяемой модели и способы их устранения.

Ключевые слова: математическая модель, адсорбция, литий, ДГАЛ, уравнение псевдо-первого порядка, уравнение псевдо-второго порядка.

Unified lithium adsorption model and related problems

Glebov M.B., Iina S.I., Kasatkin A.M.

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

This article presents the simplest mathematical model of the adsorption process. The analysis and comparison of the applied kinetic models in terms of accuracy and validity is carried out. The synthesized adsorption model is compared with external experimental data, on the basis of which an assessment of the accuracy and adequacy of the obtained model is given. The problems of the applied model and ways to eliminate them are outlined.

Keywords: mathematical model, adsorption, lithium, Li/Al-LDHs, pseudo-first-order equation, pseudo-second-order equation

Введение

За последние десятилетия технологии на основе лития стали доминирующими в области электроники, в связи с чем значительно вырос спрос на этот металл [1]. За последний год общее производство лития составило около 240 000 тонн, из которых: 87% используется для аккумуляторов, 5% – для керамики и стекла, 2% – для смазочных материалов, 1% – для регенерации кислорода, 1% – для нужд металлургии, 1% – для нужд медицины и 3% - прочее [2]. Именно производство литиевых аккумуляторов стало основным источником спроса за последние 5 лет, являясь при этом ограничивающим фактором на многих линиях производства электроники.

Основными странами поставщиками по-прежнему являются Австралия, Чили и Китай. Однако именно для производства энергоносителей требуется карбонатная форма литиевого сырья (Li_2CO_3), которую получают преимущественно из рассолов в Китае и странах Южной Америки [3]. При этом доминирующим способом извлечения лития из сырьевых солевых растворов остается выпаривание на просторных неглубоких искусственных водоемах с помощью энергии солнца. Данный метод оказывает существенное влияние на экологическую обстановку в местах добычи и на баланс водных ресурсов в частности, что приводит к деградации флоры, повышению температуры и засушливых условий [4].

Из-за опасности данного метода для окружающей среды разрабатываются альтернативные методы добычи лития из растворов. Одним из наиболее перспективных оказался метод адсорбции. На данный момент основными для изучения приняты сорбенты на основе титана, марганца и алюминия. Адсорбенты на основе двойного гидроксида алюминия-лития

(ДГАЛ) проявляют наименьшую сорбционную емкость, однако отлично регенерируются и крайне слабо теряют сорбционные характеристики по сравнению с сорбентами на основе титана и марганца.

Однако независимо от типа сорбента главной проблемой внедрения адсорбционной технологии добычи лития является необходимость проведения экспериментов для обоснования выбора сорбционного материала и условия проведения процесса. Данная проблема обусловлена отсутствием унифицированной модели расчета процесса адсорбции лития из растворов, которая позволяет при расчете учитывать унифицированные характеристики сорбентов, параметры адсорбционной установки и исходного раствора.

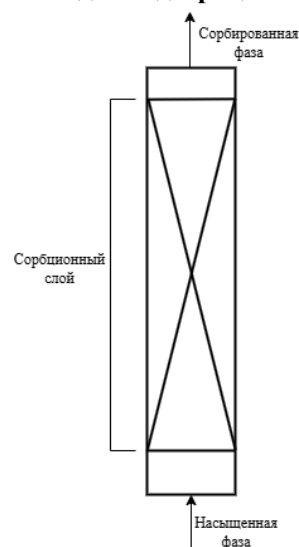
Простейшая модель адсорбции

Рис. 1. Схематическое изображение сорбционной колонны.

Адсорбция – это, в первую очередь, массообменный процесс, который воспроизводится в сорбционных колоннах, которые представляют из себя полые цилиндры, внутреннее пространство которых заполняют сорбционными материалами. Через слой адсорбента пропускают поток жидкой или газовой фазы, насыщенной сорбируемым компонентом. Схематичное изображение сорбционной колонны представлено на рисунке 1.

При этом движущей силой процесса адсорбции является разность между текущей и равновесной концентрацией, однако использовать для расчетов можно 2 типа концентрации: концентрация вещества в растворе и концентрация вещества на сорбенте (сорбционная емкость). Для удобства расчетов и обработки внешних экспериментальных данных в данной работе за движущую силу процесса принимается разность сорбционных емкостей сорбента.

Таким образом, поток вещества в процессе будет определяться как функция от равновесной и текущей сорбционной емкости.

$$\frac{da}{dt} = f(a, a^*) \quad (1)$$

где $\frac{da}{dt}$ – изменение концентрации на сорбенте (поток процесса), a – текущая сорбционная емкость (мг/г), a^* – равновесная сорбционная емкость (мг/г).

При этом необходимо отметить, что функция f описывает кинетическую характеристику сорбента. С помощью кинетической составляющей описывается общий поток лития в системе – не только приращение на сорбенте, но и убывание ионов из соляного раствора. Однако при рассмотрении как движущей разности концентрации на сорбенте, необходимо добавить к кинетической функции множители, преобразующие поток к размерности концентрации в растворе, а именно: α (объемная доля частиц сорбента в сорбционной емкости) и ρ (плотность частиц сорбента).

Помимо изменения концентрации в растворе по времени необходимо учесть и изменение данного параметра вдоль оси адсорбера. Это связано с конструктивными особенностями сорбционной колонны, где через неподвижный слой сорбента прокачивается с некоторой начальной концентрацией под постоянной скоростью u . Поэтому уравнение, описывающее изменение концентрации в растворе принимает следующий вид:

$$\frac{dc}{dt} + u \frac{dc}{dx} = f(a, a^*) \alpha \rho \quad (2)$$

где $\frac{dc}{dt}$ – изменение концентрации во времени, $\frac{dc}{dx}$ – изменение концентрации по оси адсорбера, u – скорость прокачки раствора, α – объемная доля сорбента в сорбционной емкости, ρ – плотность сорбента, a – текущая сорбционная емкость, a^* – равновесная сорбционная емкость.

Равновесие в процессе адсорбции описывается с помощью изотермы Ленгмюра. Для удобства расчетов равновесной сорбционной емкости изотерма преобразуется в следующую форму:

$$a^* = \frac{a_{\infty} K_L c}{1 + K_L c} \quad (3)$$

где a^* – равновесная сорбционная емкость, K_L – константа Ленгмюра, c – текущая концентрация в растворе.

Именно системой уравнений (1-3) математически описывается процесс адсорбции в колонне. Важно отметить, что данная система не учитывает другие ионы в растворе и их влияние на процесс, но при использовании ultrasелективных сорбентов (ДГАЛ, марганцевые сорбенты) соотношение лития к другим ионам увеличивается во множество раз, что достаточно для допущения о незначительности концентрации других ионов в растворе десорбции, который и будет использоваться в дальнейшем технологическом процессе [5].

Кинетика процесса адсорбции

Основополагающей характеристикой сорбента является кинетическая, которая нередко становится главной проблемой при описании процессов. Первое приближение описания кинетики процесса адсорбции принял шведский химик Лагергрэн еще в XIX веке. Его уравнение в дальнейшем получило наименование кинетического уравнения псевдо-первого порядка, которое имеет следующий вид:

$$\frac{da}{dt} = K_1 (a^* - a) \quad (4)$$

где $\frac{da}{dt}$ – изменение сорбционной емкости во времени, K_1 – константа псевдо-первого порядка с размерностью сек^{-1} , a – текущая сорбционная емкость, a^* – равновесная сорбционная емкость.

Однако с 1970-х получает распространение усложненная модель, которая лучше описывает адсорбцию в жидких средах. Данная модель получило наименование кинетического уравнения псевдо-второго порядка [6]. Дифференциальная форма этого уравнения имеет следующий вид:

$$\frac{da}{dt} = K_2 (a^* - a)^2 \quad (5)$$

где $\frac{da}{dt}$ – изменение сорбционной емкости во времени, K_2 – константа псевдо-второго порядка с размерностью $\text{г}/(\text{мг} \cdot \text{сек})$, a – текущая сорбционная емкость, a^* – равновесная сорбционная емкость.

Данные псевдо-кинетические модели не единственные формы представления кинетики. Дополнительные модели кинетики отталкиваются от непостоянства константы процесса, и представляют её как некую полиномиальную функцию от текущей концентрации.

$$\frac{da}{dt} = K_{\text{адс}} (a^* - a) \quad (6)$$

$$K_{\text{адс}} = f(a, k_0, k_1, k_2 \dots k_n) \quad (7)$$

где $K_{\text{адс}}$ – функция от a ; $k_0, k_1, k_2 \dots k_n$ – коэффициенты функции, a – текущая сорбционная емкость, a^* – равновесная сорбционная емкость.

Адекватность и точность модели

Для анализа адекватности и точности модели был выбран эксперимент [7]. Данный эксперимент был выбран по нескольким причинам: подробно охарактеризованный сорбент с высокой селективностью, вариативный кинетический

эксперимент и описание опыта с колонной. Кинетическая характеристика сорбента описывалась с помощью статического метода, когда навеску сорбента помещают в ограниченный необновляемый объем раствора и перемешивают до установления равновесия в системе.

Для определения равновесных параметров была проанализирована изотерма Ленгмюра, полученная из эксперимента при 288°K. Экспериментальные данные и их аппроксимация представлены на рисунке 2.

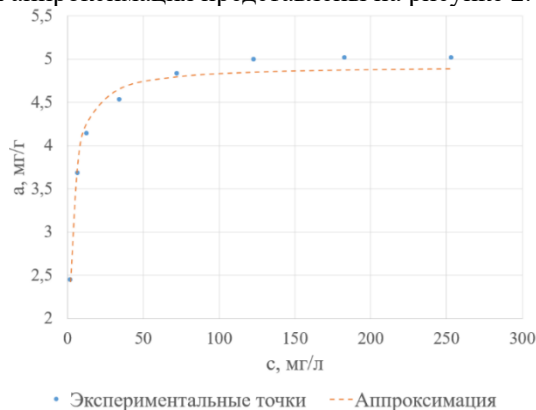


Рис. 2. Изотерма Ленгмюра при 288°K.

Согласно расчетам, максимальная сорбционная емкость (a_{∞}) составила 4,931 мг/г, а константа Ленгмюра (K_L) 0,503 л/мг. Расчетные значения были получены с помощью псевдо-линеаризации (представления координат экспериментальных величин как обратных значений), что позволяет получить прямую, которая отсекает на оси ординат величину равную обратной максимальной сорбционной емкости, а тангенс угла наклона

соответствует обратному произведению константы Ленгмюра и максимальной сорбционной емкости.

Для обработки кинетических данных был выбран эксперимент с гранулированным ДГАЛ, при этом применялись все вышеописанные кинетические модели. В качестве критерия оптимальности была выбрана наименьшая сумма квадратов (R), сущность которого заключается в минимизации критерия. Критерий рассчитывался по формуле 8.

$$R = \sum_{n=1}^N (a_n^{\text{эксп}} - a_n^{\text{расчет}})^2 \quad (8)$$

где R – критерий точности, N – количество экспериментальных точек, $a_n^{\text{эксп}}$ – значение достигнутой сорбционной емкости в n -ой экспериментальной точке, $a_n^{\text{расчет}}$ – значение сорбционной емкости, соответствующее экспериментальной точке, полученное по расчетной модели.

В случае зависимости от одного параметра (псевдо-кинетические модели) поиск совершался решением системы уравнений, описывающей экспериментальные данные и удовлетворяющей $\frac{\partial R}{\partial K} \rightarrow 0$. Для поиска оптимума в случае зависимости от нескольких параметров (полиномиальные модели) использовался метод сканирования с переменным шагом.

Более подробные данные о полученных результатах представлены в таблице 1. Аппроксимация псевдо-кинетических моделей представлена на рисунке 3, аппроксимация моделей с помощью полиномиальной зависимости $K_{\text{адс}}$ представлена на рисунке 4.

Таблица 1. Результаты обработки кинетической кривой.

Псевдо-кинетические модели	Значение константы			R
Псевдо-первый	0,000069			3,514
Псевдо-второй	0,000028			0,851
Полиномиальные модели (порядок полиномиальной функции)	Значение коэффициентов			R
	k_0	k_1	k_2	
Нулевой порядок	0,000069	-	-	3,514
Первый порядок	0,00008558	-0,00009936	-	2,211
Второй порядок	0,0000936	-0,0000118	-0,0000014	1,424

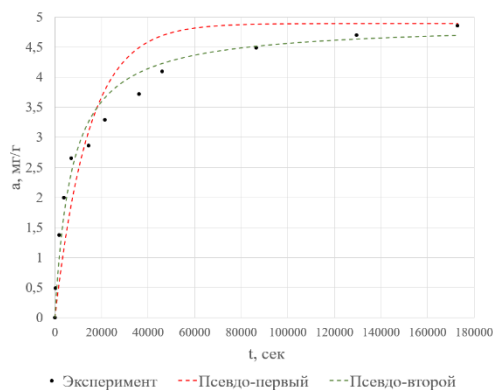


Рис. 3. Кинетические кривые псевдо-моделей

Важно отметить следующее: математически, модели псевдо-второго порядка и нулевого полинома идентичны друг другу; несмотря на меньшую приведенную точность, модели псевдо-второго и

параболического полинома сопоставимы друг с другом. Меньшая точность модели полинома второго порядка обусловлена сложностью поиска оптимума в трехмерной системе и её медленной сходимостью.

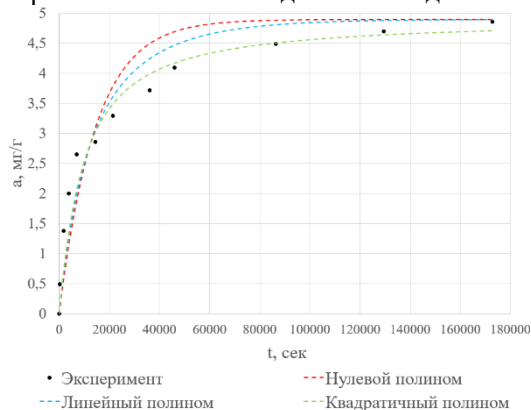


Рис. 4. Кинетические кривые полиномиальных моделей.

Как видно по графикам и критериям оптимальности наиболее точной моделью является модель псевдо-второго порядка, однако нельзя однозначно утверждать о её верности для данного процесса. Согласно анализу, проведенному в [8] данная модель может полноценно применяться к обрабатываемому эксперименту, но опираясь на [9], её применение относительно эксперимента в колонне весьма ограничено. Также необходимо помнить о том, что указанные параметры модели псевдо-второго порядка являются крайне оптимальными, и дальнейшее уточнение константы не влияет существенно на точность аппроксимации. В то время как полиномиальная модель второго порядка имеет множество локальных оптимумов с медленным сходимостью.

Для расчета колонны уравнение (2) было преобразовано в разностную схему [10]. На примере использования кинетической модели псевдо-второго порядка, оно приняло следующий вид:

$$\frac{c_{i+1,j+1} - c_{i,j+1}}{\Delta t} + \frac{c_{i+1,j+1} - c_{i+1,j}}{\Delta x} = K_2(a_{ij}^* - a_{ij})^2 \alpha \rho \quad (9)$$

где i – порядковый номер итерации расчета по времени, j – порядковый номер итерации расчета по длине адсорбера, Δt – шаг по времени, Δx – шаг по длине адсорбера, K_2 – константа псевдо-второго порядка с размерностью г/(мг·сек), a – текущая сорбционная емкость, a^* – равновесная сорбционная емкость, c – концентрация в растворе.

При расчете колонны с параметрами, идентичными экспериментальным, было обнаружено несоответствие с приведенной экспериментальной концентрацией во времени в сторону недостаточной сорбции. Экспериментальные данные о степени извлечения лития из конечного раствора и расчетные значения представлены на рисунке 5.

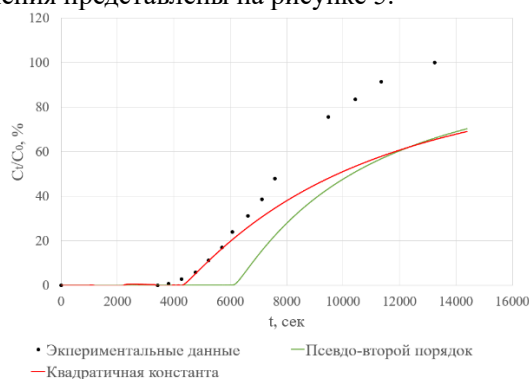


Рис. 5. График изменения отношение конечного состава раствора к начальному от времени протекания процесса.

Однако при этом конечные значения насыщенности сорбента совпадают несколько точнее (экспериментальное – 2,6 мг/г; псевдо-второй порядок – ~3мг/г; квадратичная константа – ~2,75 мг/г), но указывает на избыточную сорбцию.

Заключение

Предложенная модель описывает процесс адекватно с точки зрения представленных

экспериментальных данных, составляя схожие зависимости, однако точность модели требует большего уточнения кинетической составляющей или усложнения самой модели. Экспериментальные данные ограничено воспроизводимы.

Данная модель унифицирована и для расчетов требует кинетические и равновесные характеристики адсорбента, определяемые независимо от типа сорбента, параметры аппарата, к которым относятся толщина сорбционного слоя, диаметр колонны и объемный расход раствора, и характеристика сырьевого раствора.

Однако для большего уточнения и определения сложности модели требуются многочисленные эксперименты для определения характеристик сорбентов и составления тестовых кривых в экспериментах с колонной. Эти данные находятся в ограниченном доступе, что существенно усложняет процесс разработки модели и анализа процесса как целого.

Список литературы

1. Deetman S., Pauliuk S., van Vuuren D.P. et al. Scenarios for demand growth of metals in electricity generation technologies, cars, and electronic appliances // Environ. Sci. Technol. 2018. Vol. 52. P. 4950–4959.
2. Schulz K.J., DeYoung J.H., Jr., Seal R.R., Bradley D.C. Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply. 2025. P. 110–111.
3. Choubey P.K., Kim M.-S., Srivastava R.R. et al. Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources // Minerals Engineering. 2016. Vol. 89. P. 119–137.
4. Пяткова И.А., Клюкман М.В. Литий в современном мире. Ущерб, переработка, утилизация // АКТУАЛЬНЫЕ НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ : сб. ст. II Междунар. науч.-практ. конф. (Пенза, 05 окт. 2021 г.). Пенза : Наука и Просвещение (ИП Гуляев Г.Ю.), 2021. С. 46–50.
5. Zhong J., Lin S., Yu J. Li⁺ adsorption performance and mechanism using lithium/aluminum layered double hydroxides in low grade brines // Desalination. 2021. Vol. 505. Art. 114983.
6. Ho Y.-S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods // Water Research. 2006. Vol. 40, № 1. P. 119–125.
7. Zhong J., Lin S., Yu J. Lithium recovery from ultrahigh Mg²⁺/Li⁺ ratio brine using a novel granulated Li/Al-LDHs adsorbent // Separation and Purification Technology. 2021. Vol. 256. Art. 117780.
8. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis // J. Colloid Interface Sci. 2004. Vol. 276, № 1. P. 47–52.
9. Хамизов Р.Х. О кинетическом уравнении псевдо-второго порядка в сорбционных процессах // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94, № 1. С. 125–130.
10. Самарский А.А. Введение в теорию разностных схем. М. : Наука, 1971. 552 с.

УДК 66.012-52.001.2:004.42(75)

Купцова А.С., Михайлова П.Г.

Разработка учебно-методических материалов по использованию методов искусственного интеллекта языка программирования R для решения задач химии и химической технологии

Купцова Ангелина Сергеевна – студент группы МК-21; 190960@muctr.ru.

Михайлова Павла Геннадьевна – к.т.н., доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов; mikhailova.p.g.@muctr.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье приведены результаты разработки учебно-методических материалов для дисциплины «Методы искусственного интеллекта в управлении химическими производствами», преподаваемой на кафедре кибернетики химико-технологических процессов в РХТУ в рамках магистерской программы «Кибернетика для инновационных технологий» направления подготовки 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии. В них подробно рассматривается применение методов искусственного интеллекта, в частности, нейронных сетей и генетических алгоритмов.

Ключевые слова: искусственный интеллект, машинное обучение, нейронные сети, генетические алгоритмы, язык программирования R, химическая технология.

Development of educational and methodological materials for using artificial intelligence methods in the R programming language to solve problems in chemistry and chemical technology

Kuptsova A.A., Mikhaylova P.G.

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

This article presents the results of developing educational materials for the course «Artificial Intelligence Methods in Chemical Production Management», taught at the Department of Cybernetics of Chemical-Technological Processes at the D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR) within the Master's program «Cybernetics for Innovative Technologies» in the field of study 18.04.02 Energy and Resource-Saving Processes in Chemical Technology, Petrochemistry, and Biotechnology. These materials detail the application of artificial intelligence methods, specifically neural networks and genetic algorithms.

Key words: artificial intelligence, machine learning, neural networks, genetic algorithms, R programming language, chemical technology.

Введение

Улучшение планирования и сокращения сроков подготовки производства, повышение времени бесперебойной работы оборудования и сокращение его простоев за счет предиктивного обслуживания, сокращение производственного цикла выпуска продукции, повышение качества выпускаемой продукции и уменьшение отклонений – все это достижимо с использованием таких цифровых технологий как промышленный интернет вещей, большие данные, машинное обучение и искусственный интеллект (ИИ) [1].

С развитием цифровизации и технологического прогресса особенно остро стоит вопрос подготовки специалистов, способных эффективно работать с новейшими технологиями. В этом контексте разработка учебно-методических материалов становится приоритетной задачей: такие программы должны базироваться на анализе требований работодателей и учитывать междисциплинарный подход, объединяя знания из разных областей для развития инновационного мышления [2].

Кроме того, для успешной подготовки специалистов необходимо постоянное обновление учебных программ с учетом новейших научных достижений и тенденций в мире технологий [3].

Программное обеспечение в области искусственного интеллекта

Инструменты разработки ИИ – это программное обеспечение, позволяющее создавать эффективные системы, способные обрабатывать большие объемы данных, выявлять закономерности и принимать решения. Они ускоряют разработку, предоставляя готовые библиотеки и фреймворки для решения задач в бизнесе, науке, промышленности и других сферах [4].

Основными языками программирования в области ИИ являются Python, Java и R. Python благодаря удобочитаемости и богатой экосистеме (TensorFlow, PyTorch, Scikit-learn, Keras) используется в машинном обучении, обработке естественного языка и компьютерном зрении [5]. Java обеспечивает безопасность, масштабируемость и гибкость, позволяя разрабатывать сложные ИИ-приложения с использованием инструментов типа Apache Hadoop, Spark и TensorFlow [6]. R, ориентированный на статистический анализ, эффективен в работе с большими данными, что делает его важным для исследования и построения моделей в ИИ, особенно в академической среде [7]. R имеет простой синтаксис, большое количество пакетов расширения, реализующих различные функции (в настоящее время (на май 2025 г.) в репозитории пакетов CRAN имеется более 20000 доступных пакетов), к тому же его можно бесплатно загрузить с сайта <https://www.r-project.org> [8].

В РХТУ в рамках магистерской программы «Кибернетика для инновационных технологий» направления подготовки 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии, изучается дисциплина «Методы искусственного интеллекта в управлении химическими производствами».

Цель дисциплины – научить магистрантов теоретическим знаниям и практическим умениям и навыкам использования методов искусственного интеллекта для решения задач прогнозирования, классификации, оптимизации и управления химико-технологическими процессами, системами и предприятиями в целом.

Дисциплина включает 4 раздела:

Раздел 1. Системы искусственного интеллекта.

Раздел 2. Методы машинного обучения.

Раздел 3. Построение систем искусственного интеллекта на основе теории нечётких множеств.

Раздел 4. Использование искусственных нейронных сетей (ИНС) для решения задач распознавания образов, прогнозирования и управления в химической технологии.

В рамках учебного процесса студент выполняет 4 лабораторные работы:

Лабораторная работа №1. Синтез и моделирование работы автоматических систем регулирования в задачах управления химико-технологическими процессами на основе нечётких регуляторов.

Лабораторная работа №2. Решение задач прогнозирования и распознавания образов с использованием современных программных средств нейросетевого моделирования (Deductor Academic).

Лабораторная работа №3. Разработка и моделирование в среде MATLAB (ППП Neural Network Toolbox и Simulink) автоматических систем регулирования с использованием нейронных сетей прямого распространения.

Лабораторная работа №4. Решение задач оптимизации в химии и химической технологии с

использованием эволюционных алгоритмов пакета Genetic Algorithms языка R.

Реализация задач с использованием языка программирования R

Для лабораторной работы «Решение задач прогнозирования и распознавания образов с использованием современных программных средств нейросетевого моделирования» разработаны 4 задачи:

Задание 1. Построение сети прямого распространения с использованием языка программирования R.

Задание 2. Прогнозирование технологических параметров процессов с использованием языка программирования R.

Задание 3. Прогнозирование температуры воздуха с помощью нейронной сети.

Задание 4. Сравнительный анализ методов прогнозирования липофильности.

Для лабораторной работы «Решение задач оптимизации в химии и химической технологии с использованием эволюционных алгоритмов пакета Genetic Algorithms языка R» разработаны 4 задачи:

Задание 1. Тестирование генетических алгоритмов.

Задание 2. Оптимизация с помощью генетических алгоритмов в R.

Задание 3. Оптимизация параметров нейронной сети для предсказания расхода топлива с помощью генетического алгоритма.

Задание 4. Оптимизация структуры нейронной сети с помощью генетического алгоритма на основе данных липофильности.

Для всех перечисленных задач приведены исходные данные, постановка задачи, затем решение с использованием языка R. Кроме того, используемые теоретические положения (формулы).

Рассмотрим более подробно задание 4 «Сравнительный анализ методов прогнозирования липофильности».

Таблица 1. Данные о липофильности

№ п/п	Уникальный идентификатор, присваиваемый химическим соединениям в базе данных ChEMBL (ChEMBLID)	Липофильность (экспериментальные значения)	Упрощенная система ввода линейной записи молекул (SMILES)
1	CHEMBL596271	3.54	Cn1c(CN2CCN(CC2)c3ccc(Cl)cc3)nc4ccccc14
2	CHEMBL1951080	-1.18	COc1cc(OC)c(cc1NC(=O)CSCC(=O)O)S(=O)(=O)N2C(C)CCc3ccc23
3	CHEMBL1771	3.69	COC(=O)C@([H])(N1CCc2sc2C1)c3ccccc3Cl
...	...	...	...
4198	CHEMBL234951	3.37	OC[C@H](O)CN1C(=O)C(Cc2ccccc12)NC(=O)c3cc4cc(Cl)sc4[nH]3
4199	CHEMBL565079	3.10	Cc1cccc(C[C@H])(NC(=O)c2cc(mn2C)C(C)(C)C)C(=O)NCC
4200	CHEMBL317462	3.14	OC1(CN2CCC1CC2)C#Cc3ccc(cc3)c4ccccc4

В данной задаче рассматриваются такие методы, как рекуррентные нейронные сети (Recurrent Neural Networks, RNN), линейная регрессия (Linear Regression), метод опорных векторов (Support Vector

Machine, SVM), метод ближайших соседей (k-nearest neighbors, KNN) и градиентный бустинг (Extreme Gradient Boosting, XGBoost). Обучение сети проводилось на наборе данных о липофильности,

взятом из общедоступного ресурса MoleculeNet, специально разработанного для тестирования методов машинного обучения молекулярных свойств [9]. Он включает в себя 4200 молекул, закодированных строками SMILES (Таблица 1).

На вход модели принимают два входных параметра: logP (коэффициент распределения октанол-вода) и TPSA (Topological Polar Surface Area – топологическая площадь полярной поверхности), которые также рассчитываются с использованием кода на языке R. Выходом является экспериментальное значение коэффициента распределения октанол/вода (logD при pH 7.4) (рис. 3).

Далее данные в каждом столбце нормализуются в диапазоне от 0 до 1 и разделяются на обучающую (80%) и тестовую (20%) выборки.

Далее представлен вывод результатов в R прогнозирования липофильности с использованием различных методов (рис. 1 – 2).

```
> # Вывод результатов
> print(results)
```

	Model	MSE	RMSE
1	RNN	0.03848370	0.1961726
2	Linear Regression	0.03343188	0.1828439
3	kNN	0.03077124	0.1754173
4	SVM	0.03359888	0.1833000
5	XGBoost	0.02882063	0.1697664

Рис.1. Результаты прогнозирования липофильности

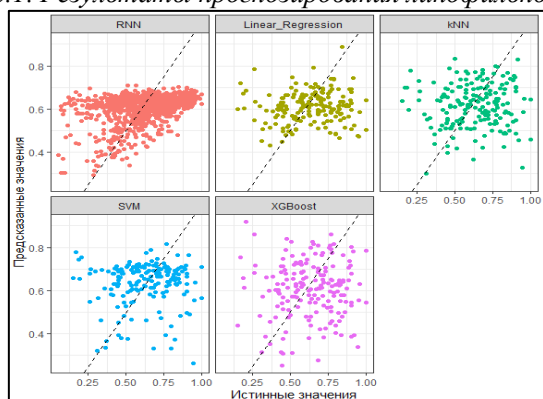


Рис.2. Сравнение моделей машинного обучения

Исходя из результатов обучения, можно сделать вывод о том, что градиентный бустинг (XGBoost) показал лучшую прогнозирующую способность, так как имеет наименьшее значение среднеквадратичной

ошибки (Mean Squared Error, MSE) (0,0288) и корня квадратного из среднеквадратичной ошибки (Root Mean Square Error, RMSE) (0,1698), что указывает на наименьшую ошибку предсказания среди всех рассмотренных моделей. Рекуррентная НС показала наихудшие результаты, поэтому далее варьировались её параметры (Таблица 2 – 6).

Оптимизаторы, используемые в данной задаче для нахождения лучшей нейронной сети (Таблица 5):

- стохастический градиентный спуск (Stochastic gradient descent, Sgd);
- адаптивная оценка момента (Adaptive Moment Estimation, Adam);
- среднеквадратичное распространение (Root Mean Square Propagation, Rmsprop);
- адаптивный градиентный алгоритм (Adaptive Gradient Algorithm, Adagrad);
- адаптивная «дельта» (Adaptive delta, Adadelta). Здесь «дельта» обозначает разницу между текущим и обновленным весом;
- ускоренный адаптивный момент Нестерова (Nesterov-accelerated Adaptive Moment Estimation, Nadam).

Таблица 2. Значения среднеквадратичной ошибки при варьировании количества нейронов в скрытых слоях

№ п/п	Структура НС	Среднеквадратичная ошибка (MSE)
1	2x50x1	0,0379
2	2x56x9x4x1	0,0337
3	2x32x16x9x1	0,0334
4	2x42x16x3x1	0,0323
5	2x45x16x3x1	0,0325
6	2x280x1	0,0377
7	2x270x1	0,0378
8	2x120x5x1	0,0383
9	2x170x5x1	0,0384
10	2x32x18x8x1	0,0385

Таблица 3. Значения среднеквадратичной ошибки при изменении размера пакета

Размер пакета (batch size)	8	16	32	64	128	200	150	20
Среднеквадратичная ошибка (MSE)	0,0325	0,0338	0,0320	0,0333	0,0375	0,0430	0,0356	0,0338

Таблица 4. Значения среднеквадратичной ошибки при использовании различных оптимизаторов

Оптимизатор	sgd	adam	rmsprop	adagrad	adadelta	adamax	nadam
Среднеквадратичная ошибка (MSE)	0,0323	0,0390	0,0320	0,2048	0,3910	0,0385	0,0378

Таблица 5. Значения среднеквадратичной ошибки при изменении скорости обучения

Скорость обучения (learning rate)	0,01	0,1	0,001	0,0001
Среднеквадратичная ошибка (MSE)	0,0321	0,0414	0,0384	0,0389

Таблица 6. Значения среднеквадратичной ошибки при изменении количества эпох

Эпохи (epochs)	1	10	100	1000
Среднеквадратичная ошибка (MSE)	0,0422	0,0320	0,0422	0,0517

В ходе варьирования оптимальными параметрами модели, обеспечивающими минимальное значение среднеквадратичной ошибки, являются: оптимизатор – *sgd* или *rmsprop*, скорость обучения – 0,01, 10 эпох и размер пакета – 32. Далее представлена структура наилучшей НС и графики сравнения предсказанных и исходных данных (рис. 3, 4).

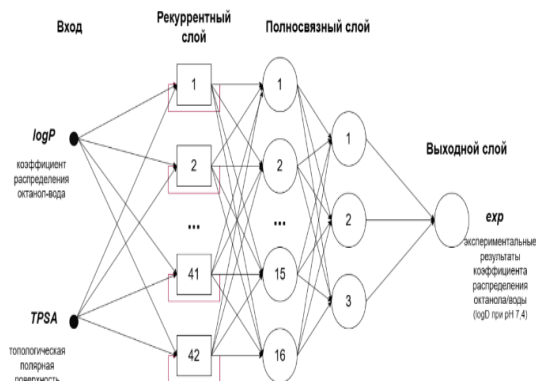


Рис.3. Структура наилучшей рекуррентной нейронной сети

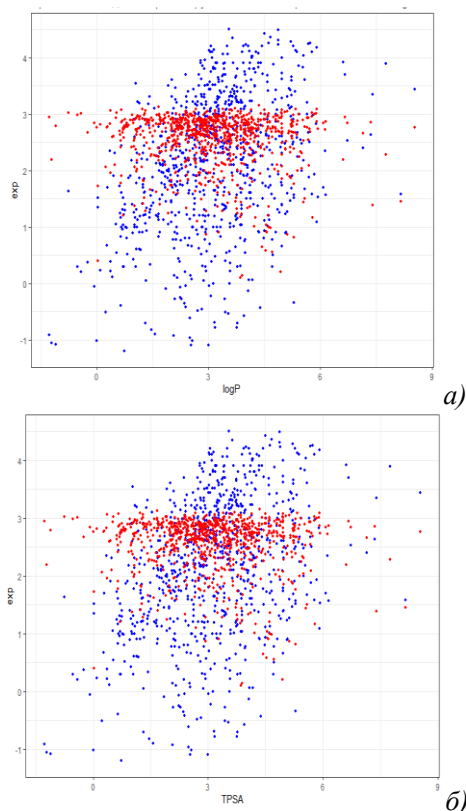


Рис.4. Графики сравнения исходных (синих) и прогнозируемых (красных) экспериментальных значений коэффициента распределения октанол-вода: а) в зависимости от расчетных значений коэффициента распределения октанол-вода, *logP*; б) в зависимости от топологической полярной поверхности, *TPSA*

Учитывая, что рекуррентная НС (RNN) не превосходит более простые модели (рис. 4), и даже после оптимизации показывает результат хуже, чем

градиентный бустинг (XGBoost), необходимо исследовать другие архитектуры нейронных сетей, а также уделить внимание более глубокому анализу данных и предварительной обработке.

Заключение

Искусственный интеллект стремительно развивается и становится неотъемлемой частью самых разных областей, включая химию и химическую технологию. Учитывая растущий спрос на специалистов, владеющих навыками применения ИИ для решения химических задач, разработка учебно-методических материалов, направленных на использование методов искусственного интеллекта в языке программирования R, приобретает особую актуальность.

Список литературы

1. Морозова В.И. Прогнозирование методом машинного обучения // Молодой ученый: научный журнал. – 2022. – №21(416). – С.202–204.
2. Петровский А. М. Непрерывное профессиональное образование специалистов химического производства: тенденции и решения // Проблемы современного педагогического образования. – 2022. – №75(4). – С.103–106.
3. Трусова Е. В. Интеграция искусственного интеллекта в образовательный процесс // Ученые записки. Электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2024. – №2(70). – С.102–108.
4. Лучшее программное обеспечение для разработки искусственного интеллекта [Электронный ресурс] // Geeksforgeek: сайт. – URL: <https://www.geeksforgeeks.org/best-ai-development-software-2023/> (дата обращения: 20.05.2024).
5. Зулунов Р.М., Солиев Б.Н. Использование Python для искусственного интеллекта и машинного обучения // Al-Farg'oni avlodlari. – 2023. – №4. – С. 18–24.
6. 5 языков программирования для начинающих [Электронный ресурс] // Kata academy: сайт. – URL: <https://kata.academy/article/5-yazykov-programmirovaniya-II-dlya-nachinayushchikh> (дата обращения: 20.05.2024).
7. Суязова С.А., Введение в язык статистической обработки данных R: учеб.-пособие. – М. Институт информационных систем: Издательский дом ГУУ, 2018 – 62 с.
8. Kuptsova A., Mikhaylova P., Dementienko A. Experience in Using Modern Universal Software, Information and Internet Technologies in the Training of Chemical Technologists // 2024 7th International Conference on Information Technologies in Engineering Education (Inforino). – 2024. – №7. – С. 1–7.
9. Zhenqin Wu, Bharath Ramsundar, Evan N. Feinberg, Joseph Gomes, Caleb Geniesse, Aneesh S. Pappu, Karl Leswing, Vijay Pande, MoleculeNet: A Benchmark for Molecular Machine Learning, arXiv preprint, arXiv: 1703.00564, 2017 [Электронный ресурс] // Datasets: сайт. – URL: <https://moleculenet.org/datasets-1> (дата обращения: 13.05.2025).

УДК 621.352: 519.688

Лебедев И.Д., Василенко В.А., Кольцова Э.М.

Моделирование тепловых явлений в твердооксидном топливном элементе

Лебедев Илья Дмитриевич – студент группы КС-40 факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; ilya-lebedev007@yandex.ru.

Василенко Виолетта Анатольевна – к.т.н., доцент кафедры информационных компьютерных технологий; Кольцова Элеонора Моисеевна – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой информационных компьютерных технологий;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрено математическое моделирование теплового баланса на катоде твердооксидного топливного элемента. Приведена разностная схема решения уравнений математической модели. Разработаны алгоритм решения уравнений математической модели и программный модуль на его основе. Получены профили изменения температуры окислителя (воздуха) и интерконнектора вдоль линейного канала. Ключевые слова: математическое моделирование, твердооксидный топливный элемент, тепловой баланс

Modeling of thermal phenomena in solid oxide fuel cell

Lebedev I.D., Vasilenko V.A., Koltsova E.M.

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

The article considers mathematical modeling of heat balance on the cathode of a solid oxide fuel cell. A difference scheme for solving the equations of the mathematical model is given. An algorithm for solving the equations of the mathematical model and a software module based on it have been developed. The temperature profiles of the oxidizer (air) and interconnector along the linear channel have been obtained.

Key words: mathematical modeling, solid oxide fuel cell, heat balance

Введение

Топливные элементы являются перспективной технологией в области генерации электроэнергии. Это устройства, преобразующие химическую энергию топлива (например, водорода) и окислителя (воздуха) в электрическую энергию в результате электрохимической реакции. Топливные элементы можно применять как для обеспечения энергией различных стационарных приборов и электростанция, так и для питания портативных устройств малой мощности. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) работают при температурах в диапазоне 600–1000°C. Низкие требования к чистоте водородного топлива, возможность использования метана, аммиака, метанола, (био-)этанола и другие углеводороды непосредственно в качестве носителей водорода является одним из главных преимуществ ТОТЭ [1]. Эти виды топлива подвергаются реакциям риформинга на аноде для получения водорода. Однако высокие рабочие температуры ТОТЭ предъявляют особые требования к материалам. Для достижения оптимальной работы ТОТЭ важно обеспечить равномерное распределение температуры. Это может быть достигнуто путем использования эффективной геометрии элемента, управления тепловыми потерями и оптимизации материалов и процессов работы. Моделирование теплового баланса является одной из составляющей частей общей модели явлений, протекающих в высокотемпературных топливных элементах.

Теоретические и численные методы

При разработке математической модели теплового баланса была принята модель, опубликованная Куликовским А. [2]. Рассматривается часть элемента, состоящая из

пластины интерконнектора с прямым линейным каналом для подачи окислителя (воздуха) (рис. 1).

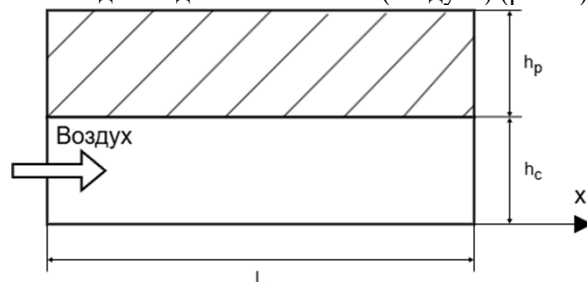


Рис. 1. Схема расчётной области части топливного элемента

Модель состоит из двух дифференциальных уравнений: распределение тепла в интерконнекторе и воздуха в газовом канале.

Уравнение для температуры интерконнектора имеет вид:

$$\rho_P c_{P_P} \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda_P \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \left(\frac{T \Delta S}{2F} + \eta \right) \frac{j}{h_P} - H_a \frac{T - T_a}{h_c}, \quad (1)$$

где, ρ_P – плотность материала интерконнектора, кг/м³;

c_{P_P} – теплоемкость материала интерконнектора, Дж/(кг·К);

λ_P – теплопроводность материала интерконнектора, Вт/(м·К);

ΔS – изменение энтропии общей электрохимической реакции, Дж/(моль·К);

η – перенапряжение, В;

j – локальная плотность тока, А/м²;

h_P – толщина интерконнектора, м;

H_a – коэффициент теплопередачи между воздухом в канале и интерконнектором, Вт/(м²·К);

T_a – температура воздушного потока, К;

h_c – высота канала, м.

Уравнение, описывающее изменение температуры воздуха в газовом канале, имеет вид:

$$\frac{\partial(\rho_a c_{pa} T_a)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_a v_a c_{pa} T_a)}{\partial x} = H_a \frac{T - T_a}{h_c}, \quad (2)$$

где, ρ_a – плотность воздушного потока, кг/м³;

v_a – скорость воздушного потока, м/с;

c_{pa} – теплоемкость воздуха, Дж/(кг·К).

Перенапряжение η может быть выражено как произведение локального удельного сопротивления R (Ом·м²) на плотность тока. В свою очередь в [2] отмечается, что температурная зависимость удельного сопротивления следует «обратному закону Аррениуса» с линейным по температуре предэкспоненциальным множителем:

$$R(T) = R_* \left(\frac{T}{T_*} \right) \exp \left(\frac{T_*}{T} \right) \quad (3)$$

где индекс «*» соответствует характеристическим значениям.

Ниже приведены начальные и граничные условия

$$\begin{cases} T(t=0, x) = T_0 \\ \frac{\partial T}{\partial x}(t, x=0) = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial x}(t, x=L) = 0 \end{cases} \quad (4)$$

Уравнения (1–2) решали разностным методом. Разностным аналогом уравнения (1) является абсолютно устойчивая неявная схема Кранка-Николсона:

$$\frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} = \Lambda_A \frac{T_{i+1}^{n+1} - 2T_i^{n+1} + T_{i-1}^{n+1}}{(\Delta x)^2} + F \cdot I \cdot T_i^{n+1} + I j R^* \left(\frac{T_i^{n+1}}{T_*} \right) \exp \left(\frac{T_*}{T_i^{n+1}} \right) - \tilde{H}_P (T_i^{n+1} - T_{a_i}^n), \quad (5)$$

где, Λ_A , $\tilde{F}$, I , $\tilde{R}$, $\tilde{H}_P$ – комплексы для сокращения записи:

$$\Lambda_A = \frac{\lambda_p}{\rho_p c_p} \quad (6)$$

$$\tilde{F} = \frac{\Delta S}{F} \quad (7)$$

$$I = \frac{j}{\rho_p c_p h_p} \quad (8)$$

$$\tilde{H}_P = \frac{H_a}{\rho_p c_p h_c} \quad (9)$$

Разностный аналог уравнения (2) представлен в явном виде:

$$\frac{T_{a_i}^{n+1} - T_{a_i}^n}{\Delta t} + v_a \frac{T_{a_i}^{n+1} - T_{a_i}^{n+1}}{\Delta x} = \tilde{H}_a (T_i^{n+1} - T_{a_i}^{n+1}), \quad (10)$$

где $\tilde{H}_a$ – комплекс для сокращения записи:

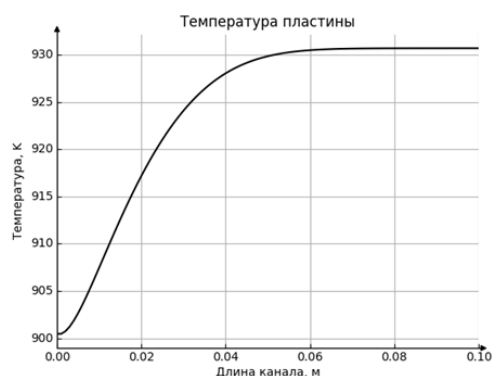
$$\tilde{H}_a = \frac{H_a}{\rho_a c_{pa} h_c} \quad (11)$$

Программный модуль для расчета уравнений математической модели реализован на языке Python. В результате расчетов получены значения распределения температур воздуха и пластины интерконнектора по длине воздушного канала и во времени (рис. 2).

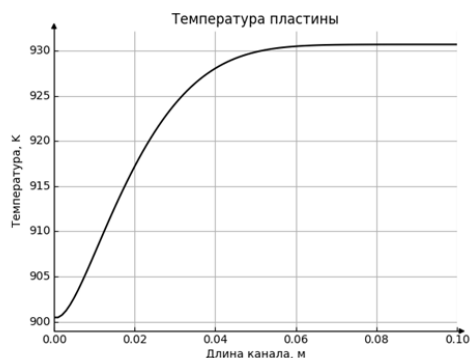
В таблице 1 приведены значения физических параметров, используемых при расчете [2].

Таблица 1. Значения параметров, используемых при расчете теплового баланса

Наименование параметра	Обозначение, размерность	Значение
Начальное значение температуры	T_0 , К	873
Толщина интерконнектора	h_p , м	1×10^{-3}
Высота газового канала (характеристическая длина для теплообмена)	h_c , м	1×10^{-3}
Длина газового канала	L , м	1×10^{-1}
Теплопроводность материала интерконнектора	λ_p , Вт/(м·К)	12
Теплопроводность воздуха	λ_a , Вт/(м·К)	0.073
Изменение энтропии в реакции взаимодействия водорода и кислорода	ΔS , Дж/(моль·К)	44.3
Удельная теплоемкость воздуха при 700°C	c_{pa} , Дж/(кг·К)	1160
Плотность воздуха при 700°C	ρ_a , кг/м ³	0.32
Удельная теплоемкость стали (материал интерконнектора)	c_{pP} , Дж/(кг·К)	500
Плотность стали	ρ_P , кг/м ³	7900
Скорость потока в канале	v_a^0 , м/с	6
Характеристическое значение температуры	T_* , К	3280
Характеристическое значение удельного сопротивления	R_* , Ом·м ²	0.116×10^{-4}
Перенапряжение	η , В	0.3
Характеристическое значение плотности тока,	j_* , А/м ²	10^4



а)



б)

Рис.2. Изменение температуры интерконнектора (а) и воздуха(б) по длине канала через 100 секунд после начала работы

Рост температуры интерконнектора составил 30 градусов, нагрев воздуха – 50 градусов. Данные значения согласуются с расчетными данными, полученными в работах [1, 3].

Закключение

Проведено математическое моделирование тепловых эффектов, образующихся при работе твердооксидного топливного элемента. Выведены соотношения на основе неявной разностной схемы для решения уравнения теплопереноса. В дальнейшем планируется сращивание данной модели расчета тепловых балансов с моделью для расчета массовых балансов и электрохимических параметров.

Список литературы

1. Sarkar B. et al. Hybrid 1+1D Model for Direct Ammonia-Fed Planar SOFCs: Simulation and Analysis // Fuel – 2025. – V. 392. – 134780
2. Kulikovskiy A. A. Thermal Waves in SOFC Stacks // Journal of The Electrochemical Society. – 2008. – V. 155. – № 9. – P. A693-A698.
3. Xiong X. et al. Three-dimensional multi-physics modelling and structural optimization of SOFC large-scale stack and stack tower // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – V. 48. – № 7. – P. 2742-2761.

УДК 681.384

Гавриленко А.И., Глухов Д.К., Предместин В.Р.

Применение метода оперативного контроля распределения температуры в каталитическом аппарате с неподвижным каталитическим слоем

Гавриленко Александр Игоревич – студент 2 курса магистратуры кафедры химической технологии;

Глухов Дмитрий Константинович – студент группы А-21-1; eell-ff@mail.ru

Предместин Владимир Рудольфович – к.т.н., доцент кафедры автоматизации производственных процессов ФГБОУ ВО «Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Новомосковск, 301665, ул. Дружбы, дом 8

В статье рассмотрена реализация метода стохастической интерполяции для контроля температуры «горячей точки» и ее положения в каталитической коробке. Обоснована важность высокой активности катализатора, контроля его активности и факторы, влияющие на его активность. Приведено краткое описание метода определения износа катализатора на основе данных о положении горячей точки.

Ключевые слова: активность катализатора, контроль, метод, катализ, горячая точка.

Application of the method of operational control of temperature distribution in a catalytic apparatus with a fixed catalytic bed

Gavrilenco A.I., Glukhov D.K., Predmestin V.R.

Novomoskovsk university of MUCTR, Novomoskovsk, Russian Federation

The article discusses the implementation of the stochastic interpolation method for monitoring the temperature of the "hot spot" and its position in the catalytic box. The importance of high catalyst activity, monitoring its activity and the factors affecting its activity are substantiated. A brief description of the method for determining catalyst wear based on hot spot position data is given.

Key words: catalyst activity, monitoring, method, catalysis, hot spot.

Введение

В данной статье рассматривается применение метода оперативного контроля активности, а также частично затрагивается написание вспомогательных программ для реализации алгоритма реализующего метод оперативного контроля.

Контроль активности катализатор является важной задачей в процессе большинства химических производств. Поскольку без применения катализаторов большинство процессов в химической промышленности проводимые за сравнительно небольшие периоды времени проводились на протяжении месяцев или вообще были невозможны [1].

Основное требование, предъявляемое к катализатору в каталитическом процессе – высокая активность. Однако активность катализатора может зависеть от множества факторов, влияющих на протекание процесса. Также следует отметить, что большинство тепловых каталитических процессов проводятся при физических условиях, граничащих с критическими [2].

Активность зависит от количества активных центров в составе катализатора. Активность катализаторов при гетерогенных каталитических процессах также сильно зависит от геометрических параметров и состояния поверхности, поэтому также важен способ производства катализатора [3].

Активность катализатора может значительно измениться под действием температуры [4]. Каталитические процессы в современных производствах нередко производят при температурах близких к критическим для повышения эффективности использования катализатора, что делает более повышает требования точности контроля максимальной температуры.

В статье будет рассмотрено применение метода оперативного контроля температуры каталитического аппарата для аппаратов с неподвижным каталитическим слоем.

Теоретическая часть

Большинство промышленных процессов на крупнотоннажных производствах проводят на реакторах, работающих по принципу идеального вытеснения, с отводом тепла из зоны реакции, если последняя идет с выделением тепла или подводом его - в случае эндотермической реакции. В общем случае для расчета реакторов с внутренним теплообменом необходимо решать уравнение материального баланса и уравнение теплового баланса.

$$U \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} = K_U(x) \cdot r_T(C, T) \quad (1)$$

$$V \cdot U \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = K_U(x) \cdot r_T(C, T) - q(T, T_0) \quad (2)$$

где U – скорость перемещения потока; x – продольная координата реактора; r_i – скорость образования i -го вещества; r_T – скорость тепловыделения в единице объема реактора; V – теплоемкость единицы объема реагирующей смеси; q – скорость теплоотвода от единицы объема реакционной зоны, зависящая от температуры в зоне реакции T и температуры теплоносителя; $K_U(x)$ – степень износа катализаторного слоя с начальными условиями:

$$\begin{aligned} C_i(0) &= C_{0i}; \\ T(0) &= T_0, \end{aligned}$$

где C_{0i} – начальная концентрация i -го компонента; T_0 – начальная температура реакции. Уравнение (1) достаточно записать только для ключевых веществ, так как концентрацию всех остальных реагентов можно выразить через ключевые с помощью линейных соотношений.

Практическая часть

Рассмотрим реактора идеального вытеснения с неподвижным каталитическим слоем, работающего в установившемся технологическом режиме (рис. 1) [5].

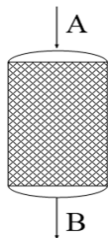


Рис. 6 Реактор идеального вытеснения

Для решения задачи определения зависимости износа каталитического слоя $K_U(x)$ и распределения температуры в реакторе $T(x)$ принимаем следующую задачу, которая принимает вид:

$$K_U(x) = \kappa\{T(x)\} \quad (3)$$

В результате исследования данных по тепловому распределению можно сделать вывод что процессы, протекающие при синтезе винилхлорида и синтезе аммиака, близки к модели реактора идеального вытеснения и имеют следующее распределение теплового поля, рис. 2.

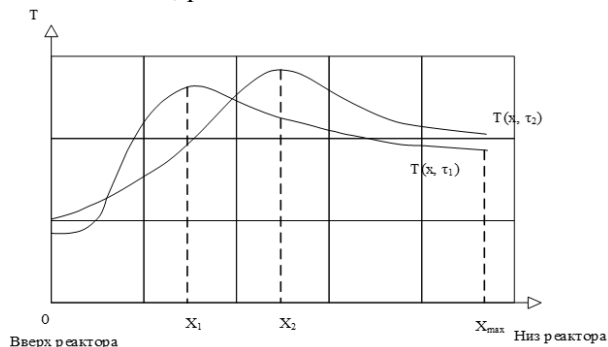


Рис. 7 Распределение температуры

На приведенном выше графике распределение температуры имеет выраженный экстремум, который соответствует высоте максимальной скорости каталитического процесса, также экстремум называют «горячей точкой», которая смещается по высоте реактора из-за постепенного снижения активности каталитического слоя. Таким образом, степень износа каталитического слоя можно оценивать следующим образом:

$$K_U(x_{max}) = \frac{x_{max}}{x} \quad (4)$$

где, x_{max} – текущее положение "горячей точки", а графически это будет ступенчатая.

Величина $K_U(x_{max})$ представляет собой степень износа каталитического слоя.

Допустим, что модель объекта получена в следующем виде:

$$T(x) = \sum_{m=1}^{r-1} C_m(\tau) \cdot B_m(x) \quad (5)$$

где, $C_m(\tau)$ – коэффициенты разложения $T(x, \tau)$, $B_m(x)$ – пространственные моды разложения, $r - 1$ – количество элементов разложения.

Используя метод анализа функции на экстремум продифференцируем (8) по высоте и решим уравнение:

$$\frac{\partial T(x, \tau)}{\partial x} = 0 \quad (6)$$

Для реализации данного метода была написана программа с консольным интерфейсом на языке C++. Данные для работы программ представляются в табличном виде без ограничений по количеству точек измерения и количества измерений в формате csv. Она использовалась для обработки исходных данных и оптимизации количества датчиков необходимых для работы системы. Также в программе присутствует возможность задания погрешности в измерениях, а также возможность задания количества и групп датчиков для реализации алгоритма оптимизации их количества и нахождения коэффициентов пространственного разложения. На основе данных коэффициентов выбирается количество и высоты расположения датчиков.

Определяя положение «горячей точки», а затем исходя из ее положения и степень износа получаем устройство со следующей структурной схемой, представленной на рис. 4.

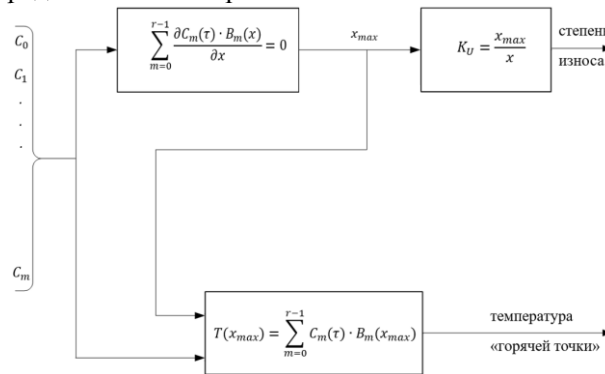


Рис. 8 – Структурная схема метода оперативного контроля температуры

Экспериментальная часть

Для эксперимента были взяты данные по распределению температур в реакторах синтеза винилхлорида, снятые в различные временные отрезки эксплуатации на предприятии ОАО НАК «АЗОТ» представленные на рис. 5.

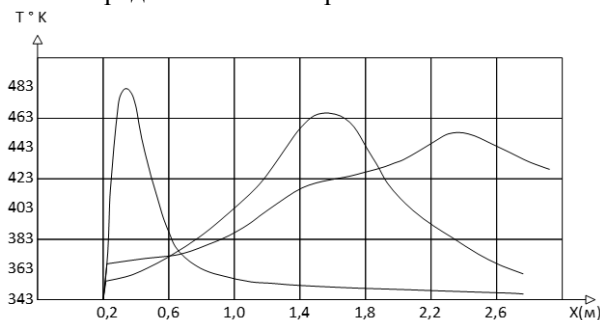


Рис. 9 Кривые распределения температуры в реакторе

В процессе рабочего цикла постепенно падает активность каталитического слоя и происходит

смещение реакционной зоны ("горячей точки") от точки входа исходных веществ в реактор к выходу.

Сбор данных происходил на протяжении 160 дней при помощи скользящей термопары в пяти установках синтеза винилхлорида. Для большей

информативности измерения производились через случайные отрезки времени и при различных режимах работы реакторов. Результаты наблюдений приведены в табл. 1.

Таблица 3. Результаты экспериментов

№ реактора	Время работы (дни) X_{max}									
1	τ	1	7	16	43	44	56	81	114	152
	X_{max}	0,35	0,4	0,48	0,77	1	0,9	1,1	1,53	2,2
2	τ	2	8	12	22	71	85	115	137	160
	X_{max}	0,37	0,4	0,48	0,63	0,88	1,2	1,55	1,65	1,8
3	τ	2	5	18	28	32	40	61	104	158
	X_{max}	0,38	0,42	0,52	0,65	0,63	0,5	0,64	0,97	1,27
4	τ	4	14	16	20	26	30	33	62	74
	X_{max}	0,36	0,54	0,65	0,97	1,08	1,52	1,79	2,09	2,44
5	τ	1	6	14	32	58	72	98	115	159
	X_{max}	0,39	0,49	0,6	0,94	1,25	1,18	1,57	1,91	2,27

Данные были обработаны по методу наименьших квадратов. В качестве аппроксимирующего уравнения была принята зависимость следующего вида [6]:

$$x_{max} = A_0 + A_1 \cdot \tau \quad (7)$$

Поскольку до катализатора заложено 0,25 метров активированного угля и средняя высота составляла 0,36 м делаем вывод, что положение реакционной

зоны (горячей точки) было на высоте 0,11 м от границы разделения катализатора и активированного угля.

Измерения происходили в 21 точке с шагом 0,12 м от 0,2 м до 2,5 м по высоте каталитической коробки. Всего было получено 81 измерение с различными положениями «горячей точки», частота нахождения которой на каждой кривой представлена в табл. 2.

Таблица 4. Положение температурного максимума

Расстояние (м)	0,32	0,43	0,56	0,66	0,78	0,89	1,01	1,32	1,24	1,35
Количество кривых	4	4	11	7	6	5	8	4	3	4
Расстояние (м)	1,47	1,56	1,70	1,81	1,93	2,04	2,15	2,27	2,38	2,50
Количество кривых	2	1	6	3	2	1	4	2	1	3

На этих экспериментальных данных методом, было построено интерполяционное уравнение восстановления температурного поля [7]:

$$\hat{T}(x) = \sum_{i=1}^N \hat{T}_u(a_i) \cdot \varphi_i(x), x \in [0, L] \quad (8)$$

При построении уравнения (8) целевым было принято среднее квадратичное отклонение средств измерения равное 2°C. В процессе создания уравнения (8) оценка исходных данных с помощью среднее квадратичного отклонения шума $\sqrt{\mu^2}$ оказалась равной 1°C, что соответствует погрешности измерения термопары.

Оказалось, что для определения максимальной температуры с среднее квадратичным отклонением равным 2°C необходимо установить 17 термопар, что является сложно реализуемой и дорогостоящей задачей, учитывая размеры реактора. При построении уравнения (8) и учета шумовой составляющей в экспериментальных данных были выбраны точки для установки термопар.

Дальнейшие опыты показали, что установки всего 11 термопар по высоте от уровня засыпки активированного угля (0,25 м) достаточно и при использовании разделения их на четыре отдельных участка со своим интерполирующим базисом среднее квадратичное отклонение определения температуры «горячей точки» будут равны: 1,9°C,

1,75°C, 2,04°C и 1,46°C для 1, 2, 3 и 4 участков соответственно.

Первая группа из 6 термопар установлена на высоте от 0,25 до 1,05 м и 5 на высоте 1,05 – 2,55 м от уровня закладки катализатора, что составляет всего 11 термопар по сравнению с необходимыми 17.

В дальнейшем для каждой из 4 групп отдельно был проведен расчет в программе и получены значения интерполирующего базиса, которые легли в основу последующих расчетов. На основе результатов было проведено моделирование процесса, в результате которого были получены значения распределения температур, совпадающие с результатами измерений производственного процесса (рис.6).

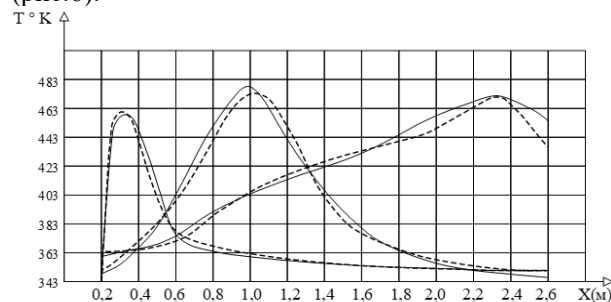


Рис. 10 Экспериментальная проверка

Заключение

В статье рассмотрено применение метода оперативного контроля распределения температуры, основанного на методе стохастической интерполяции, в каталитической коробке реактора и определения температуры и положения «горячей точки».

Данный метод позволяет оперативно проводить контроль за горячей точкой катализатора, что необходимо для более точного проведения процессов близких к экстремальным и повышения их эффективность. Кроме того, метод оперативного контроля распределения температуры позволяет преждевременно определять срок выхода катализатора из строя, что позволит улучшить планирование технологического оборудования и уменьшит затраты времени на обслуживание.

Список литературы

1. Крутский Ю.Л. Общая химическая технология, Электронная книга Новосибирский государственный технический университет, 2021 г. 127 с.

2. Решетников С.И., Быков В.И. Управляемый катализ. Задачи оптимального регулирования каталитических процессов и реакторов, Монография, Новосибирский государственный технический университет, 2021 г. 387 с

3. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов, Перевод с английского к.х.н. Лунина В.В. под редакцией доктора хим. наук профессора Плата А.Ф. Издательство «Мир», 1981 г. 550 с.

4. Аветисов А.К., Л.Г. Брук Прикладной катализ, Электронная книга Лань, 2021 г. 198 с.

5. Смирнова Д. А., Сибаров Д. А. Катализ, каталитические процессы и реакторы, Электронная книга Лань, 2024 г. 199 с.

6. Жидков Е.Н. Вычислительная математика. Учебник, 2013 г. 208 с.

7. Беляев Ю.И. «Синтез линейных схем оценивания скалярного поля методом стохастической интерполяции.» Киев, Автоматика № 4, 1987. с. 37-43.

УДК 004.91

Прописнова А.В., Михайлова П.Г.

Разработка программно-алгоритмического обеспечения для информационной поддержки процессов безопасного обращения и транспортировки грузов с опасными химическими веществами

Прописнова Анна Владиславовна – студент группы МК-21; 190918@muctr.ru.

Михайлова Павла Геннадьевна – к.т.н., доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов; mikhailova.p.g.@muctr.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье приведены предпосылки создания и результаты разработки информационной системы для поддержки процессов безопасного обращения и транспортировки грузов с опасными химическими веществами. Указанная система будет позволять пользователям (грузоотправителю, грузополучателю, перевозчику) формировать и редактировать электронные перевозочные документы, в частности, электронную транспортную накладную.

Ключевые слова: опасные грузы, информационная система, фреймворк Django, электронная транспортная накладная.

Development of software and algorithmic support for information management in safe handling and transportation of goods containing hazardous chemicals.

Propisnova A.V., Mikhaylova P.G.

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

The article presents the rationale for creating and the results of developing an information system to support the safe handling and transportation of hazardous chemical goods. The system will enable users (shippers, consignees, and carriers) to generate and edit electronic shipping documents, including electronic consignment notes.

Key words: dangerous goods, information system, Django framework, electronic consignment note.

Введение

С каждым годом растет количество химических соединений, и прямо пропорционально этому увеличиваются число опасных веществ, достигая почти 100 тысяч наименований, не всегда подвергающихся детальному исследованию [1]. Контроль на производстве опасных веществ, безусловно, важен, но не менее критичен и надзор за транспортировкой этих опасных соединений. В России доля опасных грузов составляет около 1/5 от общего объема перевозок, что на 2023 год равняется примерно 1,812 млрд тонн [2]. Для снижения вероятности аварий необходимо строгое соблюдение правил безопасности на всех этапах работы с опасными грузами, так как воздействие таких факторов, как удар, утечка или перепад температур, может привести к взрыву, пожару, токсическому поражению людей, загрязнению окружающей среды и, соответственно, экономическому ущербу. Наиболее опасными с точки зрения потенциальных аварий и угрозы окружающей среде являются этапы погрузки, разгрузки и непосредственно сама транспортировка [3].

Регулирование автомобильной перевозки опасных грузов

Согласно информации, предоставленной Росстатом, в 2023 году самыми аварийно-опасными являются автомобильные перевозки грузов, в ходе которых произошло 132,5 тыс. происшествий [4]. Поэтому в настоящей статье будет уделено особое внимание данному способу транспортировки грузов с опасными химическими веществами. Информирование потребителей об опасных свойствах химической продукции осуществляется

посредством маркировки и паспорта безопасности, в котором [5], кроме всего прочего, приводятся меры по предотвращению и ликвидации аварийных и чрезвычайных ситуаций и их последствий; правила хранения и обращения с ней при погрузочно-разгрузочных работах и информация при перевозках.

Условия и правила перевозки опасных грузов зависят от того к какому классу опасности он относится в соответствии с ГОСТ Р 57478-2017 [6]. Принято выделять 9 классов опасных грузов, в зависимости от их физических и химических свойств и того уровня вреда, который могут нанести эти вещества. Помимо класса опасный груз имеет собственную группу транспортной упаковки, которая в свою очередь тоже определяет степень его опасности. ГОСТ 26319-2020 устанавливает общие требования, предъявляемые к видам, основным параметрам и испытаниям тары, предназначенной для транспортирования опасных грузов всеми видами транспорта [7]. В нем прописаны особые условия транспортировки, чтобы избежать негативных последствий, и создать необходимые меры для устранения угроз, что отображается в маркировке по ГОСТ Р 57479-2017 [8].

Ключевым нормативным актом, регулирующим транспортировку опасных грузов по автодорогам, является Европейское соглашение о международной дорожной перевозке опасных грузов (ДОПОГ) [9]. Этот документ разделен на две взаимосвязанные части (А и В), каждая из которых детализирована разделами и подразделами. Часть А посвящена характеристикам опасных веществ и специфике их перевозки. Часть В фокусируется на требованиях к транспортным средствам и процессу перевозки.

Структурная схема последовательных этапов перевозки опасного груза

Выделяют следующие стадии перевозки опасного груза: хранение, подготовку к отправке, погрузку и транспортировку, отгрузку (рис.1).

Безопасность при перевозке опасных грузов напрямую зависит от тщательной подготовки: правильного выбора упаковки, нанесения маркировки и проверки соответствия паспорту безопасности. Любая ошибка на этом этапе может привести к авариям, утечкам, взрывам и катастрофическим последствиям.

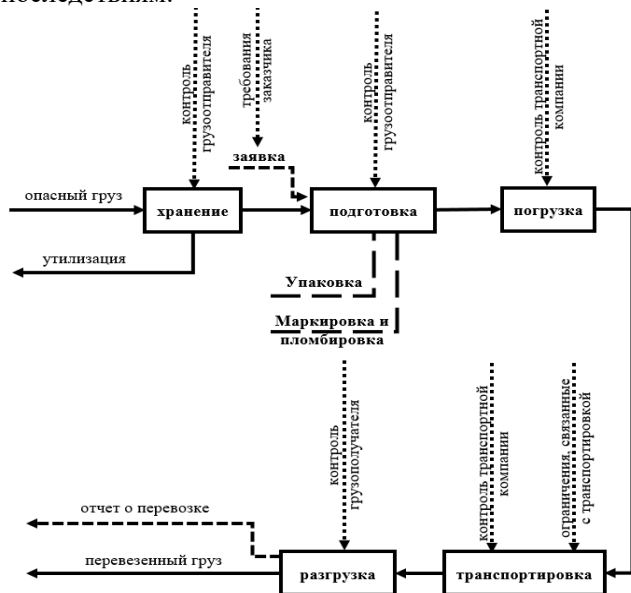


Рис.1. Структурная схема стадий транспортировки опасного груза.

Переход на электронные перевозочные документы

Электронный документооборот в сфере грузоперевозок был запущен в 2022 году и уже с 1 сентября 2022 года Министерство транспорта

перевело его в режим полноценной и добровольной эксплуатации [10]. На базе данного проекта создана новая государственная информационная система электронных перевозочных документов – ГИС ЭПД, которая позволяет участникам транспортных перевозок, с помощью операторов ЭПД, обмениваться документами и подписывать их в режиме реального времени, а также оперативное представление таких документов контролирующим органам.

В настоящий момент утверждено шесть форматов электронных перевозочных документов, которые теперь составляют нормативную базу при осуществлении процесса транспортировки грузов: электронная транспортная накладная; электронный заказ-наряд; электронная сопроводительная ведомость; электронная заказ-заявка; электронный путевой лист; электронный договор фрахтования.

Электронная транспортная накладная

Из всех шести электронных перевозочных документов именно электронная транспортная накладная (ЭТрН) отражает характеристики перевозимого груза. ЭТрН представляет собой пакет файлов, каждый из которых отражает определённый этап перевозки и содержит необходимую информацию. Всего в состав электронной транспортной накладной входит восемь файлов обмена информацией, которые называются титулами (Таблица 1): четыре из них обязательны, так как формируют основной сценарий: подготовку, погрузку и выгрузку; два из них являются опциональными, грузоотправитель с перевозчиком могут их заполнить, если хотят использовать документ в качестве первичного учётного; два последних титула являются дополнительными и заполняются в случае переадресации, изменения водителя и/или транспортного средства.

Таблица 1. Файлы обмена ЭТрН

Этап	№ титула	Кто подписывает	Какие сведения включает
Обязательные титулы			
Подготовка/ Погрузка	1	Грузоотправитель	О сторонах перевозки, условиях договора, сведения о водителе, грузе и сопроводительных документах
	2	Перевозчик	О состоянии груза на его приёме к перевозке
Выгрузка	3	Грузополучатель	О приёме товара от перевозчика, состоянии груза
	4	Перевозчик	О сдаче груза получателю
Опциональные титулы			
Фиксация стоимости	5	Перевозчик	О финальной стоимости перевозки
	6	Грузоотправитель	
Дополнительные титулы			
	7	Перевозчик	Об изменении грузополучателя либо его адреса
	8		О смене водителя или транспортного средства

Создание информационной системы

В качестве программно-алгоритмического обеспечения для информационной поддержки процессов безопасного обращения и транспортировки грузов с опасными химическими веществами будет разработана информационная система для эффективного составления электронных перевозочных документов. В работе более подробно

будет рассматриваться ЭТрН, в формировании которой участвуют несколько ключевых сторон (участников (actor)), выполняющих определённые функции в системе и создающих соответствующие обязательные файлы обмена (прецеденты (варианты)), что показано на диаграмме вариантов использования UseCase diagram (рис.2).

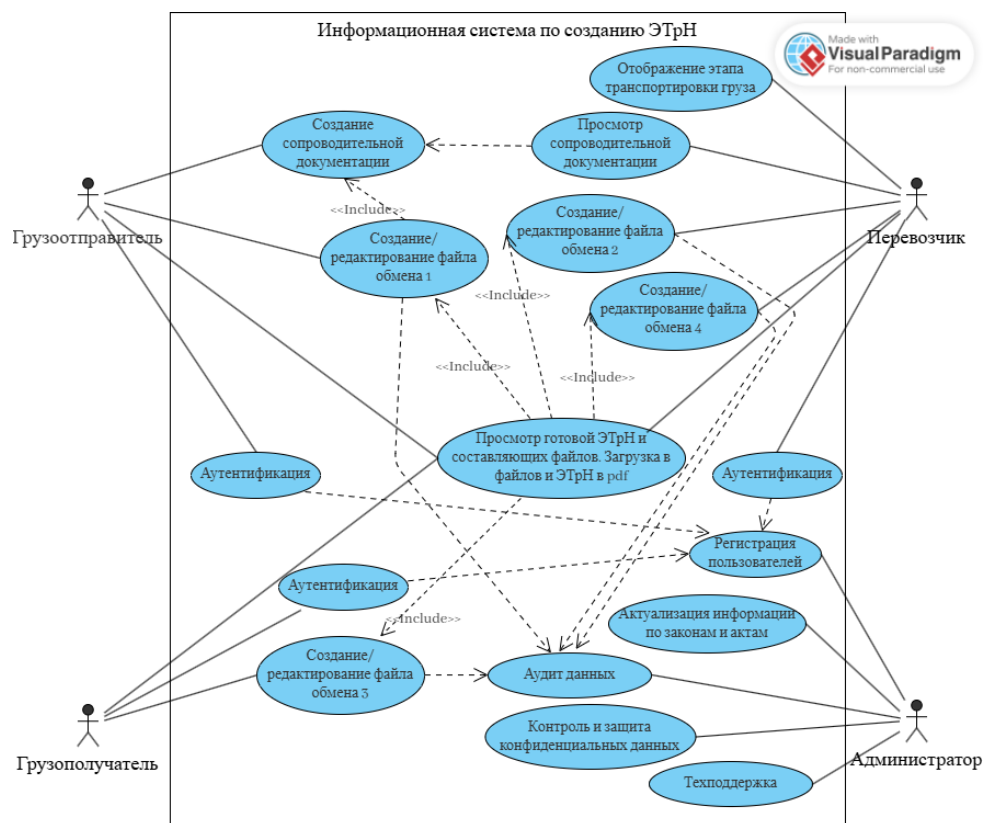


Рис. 2. Диаграмма UseCase.

Создание базы данных основных разделов по опасным грузам из документа от грузоотправителя

В электронной транспортной накладной на этапе подготовки создается грузоотправителем титул 1 – файл обмена, который содержит сведения об участниках перевозки, условиях договора, транспортном средстве, водителе, грузе и сопроводительных документах.

Частью

разрабатываемой информационной системы является база данных. Вся информация, относящаяся к опасному грузу в выделенном файле обмена, содержится в разделах под названиями «Описание груза», «Сведения об опасном грузе» и «Сведения о сопроводительных документах». Все эти разделы взаимосвязаны через «ID груза» и будут составлять единую структуру базы данных, которая представлена на рис. 3-5.

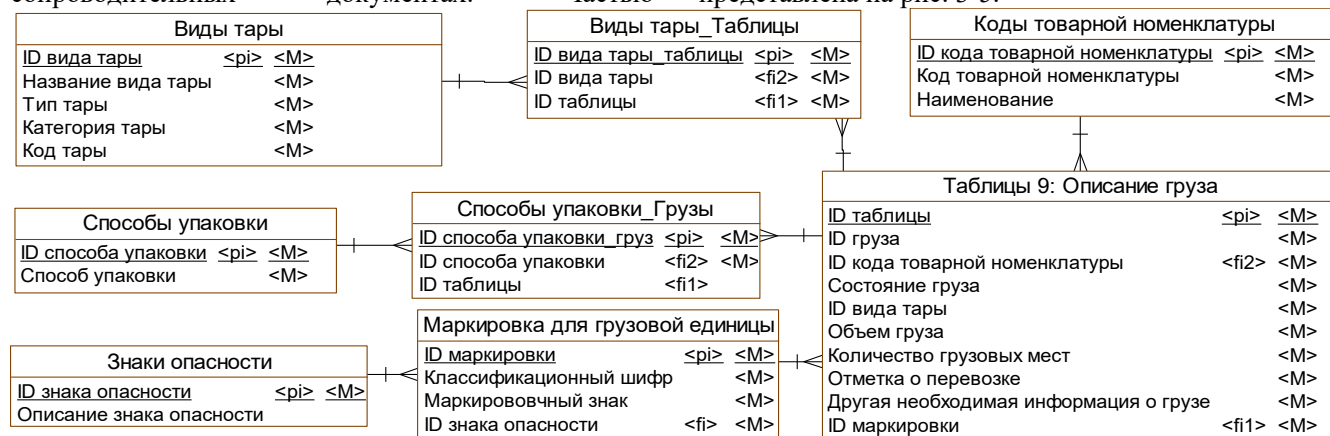


Рис. 3. Раздел «Описание груза» базы данных».

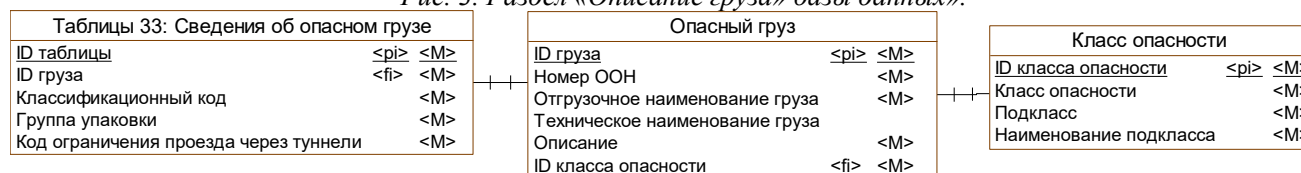


Рис. 4. Раздел «Сведения об опасном грузе».

В базе данных в разделе «Сведения о сопроводительных документах» представлены

сведения о паспорте безопасности и аварийной карточке опасного груза.

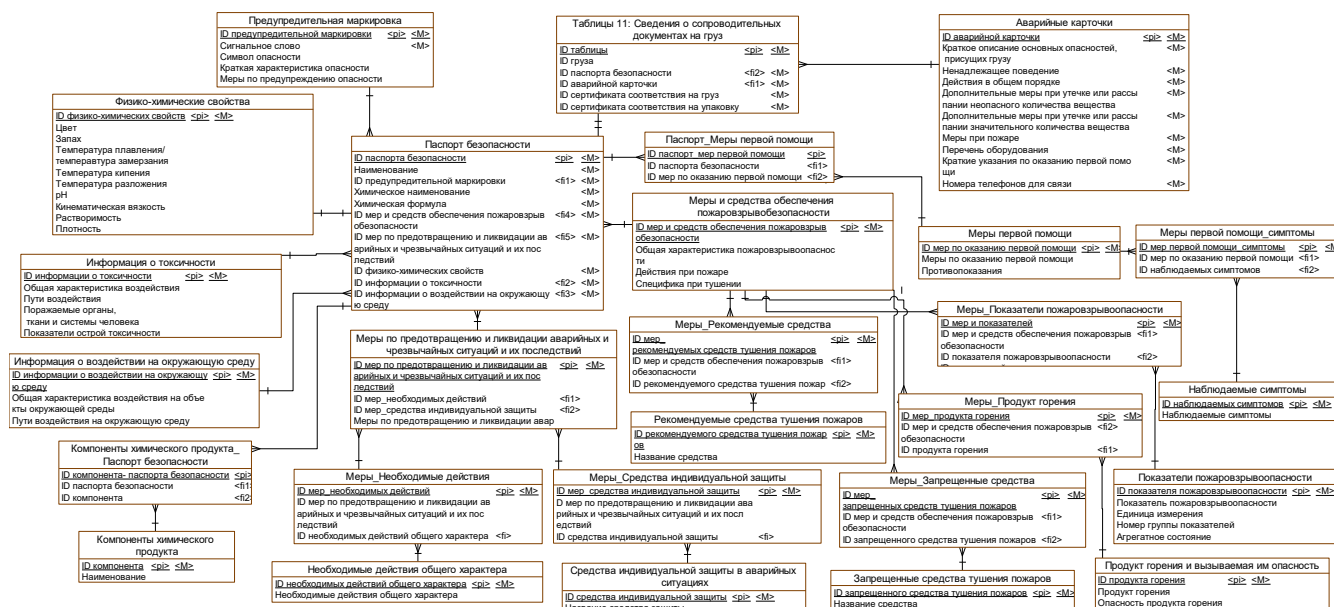


Рис. 5. Раздел «Сведения о сопроводительных документах».

Создание информационной системы

Информационная система будет разрабатываться на Django – высокоуровневом фреймворке Python, предназначенном для быстрой и масштабируемой веб-разработки, в текстовом редакторе Visual Studio Code, которая взаимодействует с Django в терминале, редакторе и отладчике. Для создания адаптивного веб-интерфейса использован CSS-фреймворк Bootstrap.

Работа с информационной системой

Незарегистрированный пользователь информационной системы имеет возможность просматривать все примеры электронных перевозочных документов, узнавать, что они из себя представляют и их составные части.

Авторизированные пользователи помимо вышеупомянутых возможностей могут создавать и редактировать определенные файлы из электронных перевозочных документов в зависимости от их роли: так, грузоотправитель в электронной транспортной накладной имеет доступ к титулу 1, где он может увидеть 53 раздела, посмотреть примеры заполнения и попробовать самому их заполнить.

Работа грузоотправителя с информационной системой для составления 33 раздела представлена ниже: при вводе «Номера ООН» (рис.6) и выборе «Надлежащего отгрузочного наименования» в соответствии с номером ООН (рис.7) форма заполнения раздела «Сведения об опасном грузе» автоматически заполняется (рис.8).

Рис.6. Ввод номера ООН для создания раздела «Сведения об опасном грузе».

Рис.7. Выбор отгрузочного наименования груза для создания раздела «Сведения об опасном грузе».

Рис.8. Автоматически заполненная форма раздела «Сведения об опасном грузе».

По окончании заполнения всех разделов грузоотправитель будет иметь возможность загрузить полностью оформленный титул 1 и отправить его перевозчику, чтобы тот смог выполнить следующий шаг – оформить титул 2.

Заключение

Использование разрабатываемой информационной системы даст возможность эффективно управлять процессами безопасного обращения и транспортировки грузов с опасными химическими веществами. Система обеспечивает создание и редактирование электронных перевозочных документов, таких как электронная транспортная накладная, что позволит участникам транспортных перевозок обмениваться информацией в режиме реального времени и, следовательно, повысит прозрачность и контроль за процессом. Хранение и обработка информации о характеристиках опасных грузов, их упаковке, маркировке, сопроводительных документах и мерах по локализации и ликвидации аварийных ситуаций позволит повысить оперативность принятия решений при нештатных ситуациях, возникающих при транспортировке таких веществ.

Дальнейшая работа будет направлена на разработку генерации сопроводительных документов для файла обмена 1, предоставление грузоотправителю возможности просмотра и редактирования полностью заполненного титула 1, а также создание файлов обмена 2, 3 и 4 для грузополучателя и перевозчика. Завершающим этапом станет формирование и вывод готовой электронной транспортной накладной (ЭТрН) в формате PDF.

Список литературы

1. Стожко Н. Ю., Судакова Н. П. Химическое загрязнение среды обитания человека и вопросы развития экологической культуры // Человек и культура. – 2023. – №. 4. – С. 64-75.
2. Грузооборот [Электронный ресурс] // Федеральная служба Государственной статистики: сайт. — URL: <https://rosstat.gov.ru/statistics/transport> (дата обращения: 23.01.2025).
3. Неустроев Н. А. Об организации перевозки опасных грузов автомобильным транспортом в России // Вестник науки. – 2022. – Т. 1. – №. 2 (47). – С. 124-130.
4. Перевозки грузов [Электронный ресурс] // Федеральная служба Государственной статистики: сайт. — URL: <https://rosstat.gov.ru/statistics/transport> (дата обращения: 23.01.2025).
5. ГОСТ 30333-2022 Паспорт безопасности химической продукции [Электронный ресурс] // Официальный портал «Кодекс» Электронного фонда правовых и нормативно-технических документов: сайт. — URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200189294> (дата обращения: 23.01.2025).
6. ГОСТ Р 57478-2017. Грузы опасные. Классификация и маркировка [Электронный ресурс] // Официальный портал «Кодекс» Электронного фонда правовых и нормативно-технических документов: сайт. — URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200145665> (дата обращения: 15.04.2025).
7. ГОСТ 26319-2020 Грузы опасные. Упаковка [Электронный ресурс] // Официальный портал «Кодекс» Электронного фонда правовых и нормативно-технических документов: сайт. — URL: <https://docs.cntd.ru/document/573115898> (дата обращения: 23.01.2025).
8. ГОСТ Р 57479-2017 Грузы опасные. Маркировка [Электронный ресурс] // Официальный портал «Кодекс» Электронного фонда правовых и нормативно-технических документов: сайт. — дата обращения: 23.01.2025).
9. ДОПОГ Соглашение о международной дорожной перевозке опасных грузов Том 1 [Электронный ресурс] / UNECE: сайт. — URL: https://unece.org/sites/default/files/2023-01/ADR2023_Vol1r_reduced.pdf (дата обращения: 23.01.2025).
10. Постановление Правительства РФ от 21.12.2020 N 2200 (ред. от 30.12.2022) «Об утверждении Правил перевозок грузов автомобильным транспортом и о внесении изменений в пункт 2.1.1 Правил дорожного движения Российской Федерации» [Электронный ресурс] / КонсультантПлюс: сайт. — (дата обращения: 23.01.2025).

УДК 616-073:004.9

Карцева В.И., Лобанов А.В.

Разработка программного модуля для оценки магниточувствительности человека при медицинских исследованиях

Карцева Василиса Ивановна – студент группы КС-46 факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; 210571@muctr.ru.

Лобанов Алексей Владимирович – ассистент кафедры информационных компьютерных технологий; lobanov.a.v@muctr.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Статья посвящена описанию программного модуля, разработанного для анализа временных рядов сигналов магнитного поля и длительности кардиоинтервалов. Приложение, разработанное в среде WinForms, позволяет проводить кросс-спектральный анализ сигналов с целью исследования механизма влияния магнитных бурь на человека.

Ключевые слова: магниточувствительность, магнитная буря, спектральный анализ, WinForms

Development of a software module for assessing human magnetic sensitivity in medical research

Kartseva V.I., Lobanov A.V.

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

The article describes a software module designed to analyze the time series of magnetic field signals and the duration of cardiac intervals. The application, developed in the WinForms environment, allows for cross-spectral analysis of signals in order to study the mechanism of influence of magnetic storms on humans.

Key words: magnetic sensitivity, magnetic storm, spectral analysis, WinForms

Магнитные бури оказывают сильное негативное влияние на человека, но механизм их действия изучен недостаточно. Магниточувствительность – способность живых организмов реагировать на влияние внешних магнитных полей [1].

В период магнитных бурь магниточувствительные люди подвержены не только легкому недомоганию, но и серьезным заболеваниям, например, инфарктам миокарда, сопровождаемым отеком легких, разрывом миокарда [2].

Именно поэтому необходимо разработать методику анализа влияния изменяющихся внешних магнитных полей на живые организмы, а также внедрить ее в программный модуль для выполнения автоматизированной обработки больших массивов данных.

Опираясь на медицинскую статистику [3], можно сказать, что примерно 17% населения считают себя магнитозависимыми, 69% – среднечувствительными к магнитным бурям, а оставшиеся 14% вовсе не реагируют на магнитные бури.

С некоторой периодичностью на Солнце происходят выбросы солнечной массы, сопровождаемые вспышками, которые образуют поток заряженных частиц – солнечный ветер. Эти частицы могут преодолеть расстояние от Солнца до Земли за 1 – 3 суток и вызвать геомагнитное возмущение. Именно это явление и называется магнитной (или геомагнитной) бурей.

Магнитные бури происходят достаточно часто и могут длиться от нескольких часов до нескольких суток, а отклик организма человека может сохраняться до трех дней после воздействия.

Во время магнитной бури амплитуда колебаний магнитного поля не постоянна. Следовательно, плохое самочувствие может возникать не только из-

за абсолютной величины магнитного поля, но и из-за частоты его изменений.

Наиболее сильно влиянию на магнитные бури подвержена сердечно-сосудистая система человека. Поэтому для последующего анализа был проведен эксперимент по сбору данных по вариабельности сердечного ритма (длительность кардиоинтервалов) в условиях спокойного магнитного поля, а также магнитной бури для сравнения. Величина текущего магнитного поля регистрировалась при помощи трехосного датчика (компоненты X, Y, Z). Впоследствии необходимо будет провести сравнительное исследование по каждой компоненте для определения ее степени влияния.

Для определения характера взаимосвязи двух сигналов использован кросс-спектральный анализ. Такая обработка направлена на получение ответа на вопрос: действует ли частотная составляющая магнитного поля на частотную составляющую вариабельности сердечного ритма в результате воздействия записанной геомагнитной бури.

Алгоритм [4]:

- Предобработка сигналов:
 - Усреднение сигналов МП и ДКИ по 60 секунд;
- Спектральный анализ:
 - Быстрое преобразование Фурье;
 - Вычисление спектральной плотности мощности для сигналов магнитного поля и длительности кардиоинтервалов;
- Кросс-анализ:
 - Расчет кросс-спектра;
 - Расчет когерентности;
 - Определение доминирующих частот;
 - Вычисление временной задержки и фазы;
 - Расчет доли совпадающих частот.

Описанная методика обработки помогает избавиться данные от шума (случайных выбросов), выявить значимые частотные компоненты, установить статистическую связь сигналов, а также предоставляет способ количественной оценки влияния одного сигнала на другой.

В соответствии с описанным алгоритмом был разработан программный модуль в среде WinForms на языке программирования C#.

Интерфейс главной формы представлен на рис. 1.

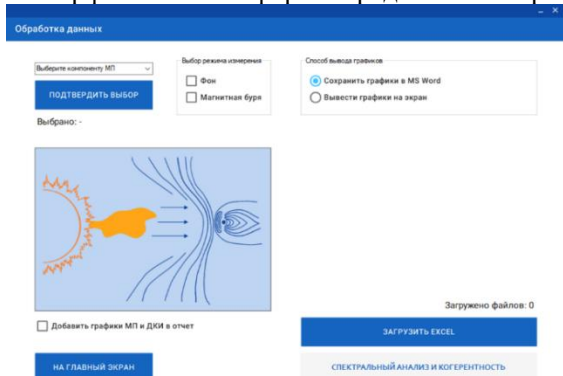


Рис. 1. Главная форма программного модуля.

Интерфейс реализован с использованием сторонней библиотеки MaterialSkin.

Среди интерактивных элементов формы присутствуют как стандартные компоненты WinForms (Panel, ComboBox, CheckedListBox и т.д.), так и компоненты MaterialSkin (например, MaterialRaisedButton, MaterialCheckBox).

Пользователю доступны выбор компоненты магнитного поля (в том числе абсолютное значение), режима изменения («Фон» – спокойная геомагнитная обстановка) и «Магнитная буря»), а также способа вывода данных (на экран или сохранение в текстовый редактор MS Word). При экспорте графики сохраняются в формате *.png.

Картинка на форме показывает границы панели, на которые будут добавлены графики сигналов магнитного поля и длительности кардиоинтервалов (в зависимости от времени) после загрузки файла, хранящего необходимые показатели (рис. 2).

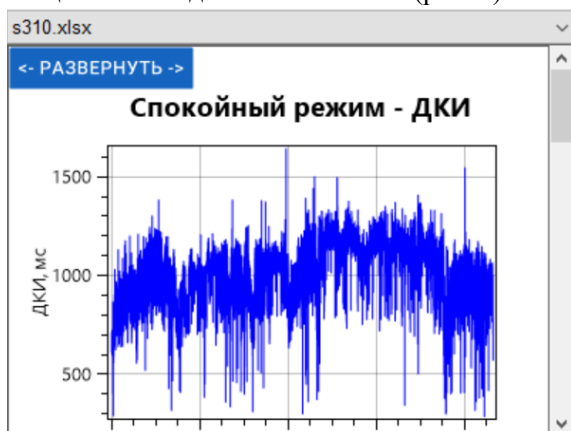


Рис. 2. Отображение графиков сигналов на панели.

Для построения всех графиков в приложении была использована библиотека OxyPlot.

В свернутом режиме невозможно детально изучить графики сигналов, так как они слишком сильно сжаты. По этой причине при отображении графиков на панели также появляется кнопка «Развернуть» для растяжения графика в ширину.

Данные для обработки хранятся в Excel-таблицах. Длительность кардиоинтервалов и величина магнитного поля по обоим режимам (спокойное поле и магнитная буря) хранятся в едином файле. Для загрузки таблицы нужно нажать на кнопку «Загрузить Excel», а для начала обработки – на «Спектральный анализ и когерентность».

Результатами анализа являются три графика и таблица, расположенные на отдельных вкладках. При выводе результатов анализа на экран, открывается дополнительная пользовательская форма (рис. 3). На ней присутствует ComboBox со списком загруженных файлов. Результаты анализа появляются на форме в соответствии с выбранным файлом. Быстрое переключение между файлами делает удобным процесс сравнительного анализа по испытуемым. Среди графиков: спектры сигналов магнитного поля и длительности кардиоинтервалов, а также когерентность.

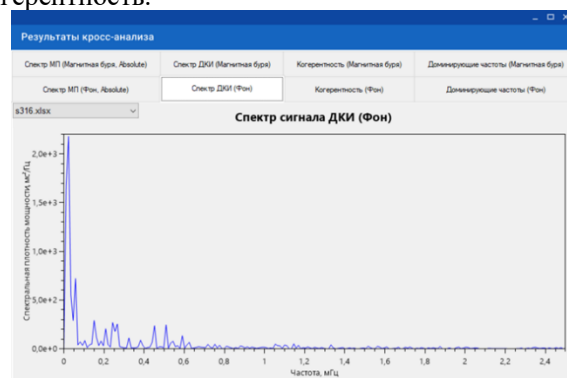


Рис. 3. Форма результатов программного анализа.

Таблица, представленная на рис. 4, содержит перечень доминирующих частот (они имеют максимальную спектральную плотность мощности) для сигналов магнитного поля и длительности кардиоинтервалов. Они соответствуют наиболее выраженным пикам на графиках спектров. Помимо частот в таблице приведены значения соответствующих им спектральной плотности мощности, фазы и временной задержки между сигналами.

Результаты кросс-анализа						
Спектр МП (Фон, Абсолют)		Спектр ДКИ (Фон)		Когерентность (Фон)		Доминирующие частоты (Фон)
Спектр МП (Магнитная буря, Абсолют)		Спектр ДКИ (Магнитная буря)		Когерентность (Магнитная буря)		Доминирующие частоты (Магнитная буря)
Доля совпадающих частот (ДСЧ) = 68,0% (68 из 100)						
						s316.xlsx
№	Частота МП (мГц)	СЧМ МП (мВ/Гц)	Частота ДКИ (мГц)	СЧМ ДКИ (мВ/Гц)	Фаза (град)	Задержка (с)
62	1.296296	4.17E-6	1.296296	3.98E-1	0.765	98.429
63	1.527778	1.11E-6	1.527778	4.19E-1	0.765	61.819
64	1.666667	8.03E-6	1.666667	2.91E-1	0.765	75
65	1.944444	5.61E-6	1.944444	1.22E-1	0.765	64.296
66	1.990741	1.06E-5	1.990741	4.01E-1	0.765	62.791
67	2.037037	1.47E-5	2.037037	3.1E-1	0.765	61.364
68	2.129630	5.06E-6	2.129630	1.96E-1	0.765	58.696
69	0.162037	2.61E-9	0.196759	1.66E-2	0.765	771.429
70	0.277778	7.66E-5	0.300926	9.93E-1	0.765	450
71	0.543981	3.86E-10	0.613426	5.24E-1	0.765	229.787
72	0.555556	9.68E-6	0.625000	1.92E-1	0.765	225
73	0.648148	1.71E-5	0.775463	1.98E-1	0.765	192.857
74	0.671296	2.19E-10	0.651389	2.83E-1	0.765	186.207
75	0.694444	3.99E-5	0.914352	6.26E-1	0.765	180
76	0.752315	5.19E-10	0.960648	3.16E-1	0.765	166.584
77	0.787037	2.12E-6	0.995370	2.34E-1	0.765	158.824
78	0.810785	2.96E-10	1.053241	2.14E-1	0.765	154.286

Рис. 4. Таблица доминирующих частот.

Главная цель анализа таблицы заключается в нахождении одинаковых доминирующих частот магнитного поля и длительности кардиоинтервалов. Для удобства строки с совпадающими частотами выделяются зеленым цветом.

Также на данной вкладке приводится рассчитанный коэффициент доли совпадающих частот (ДСЧ), выраженный в процентах. В будущем он может использоваться для классификации людей по степени чувствительности к магнитным бурям.

В рамках изучения данных по одному испытуемому важно учитывать не только величину коэффициента ДСЧ в режиме магнитной бури, но и его изменение по отношению к ДСЧ спокойного режима.

Таким образом, было разработано специализированное программное обеспечение для автоматизированной обработки данных по вариабельности сердечного ритма в условиях магнитных бурь.

Программный модуль поможет производить оценку магниточувствительности людей при медицинских исследованиях. Кроме того, с использованием описанного в статье программного

обеспечения станет возможным найти особенности и закономерности в реакциях организма человека на магнитную бурю, что позволит разработать методику для защиты людей от изменяющихся внешних магнитных полей для обеспечения хорошего самочувствия и сохранения здоровья.

Список литературы

1. Летута У.Г., Шайлина Д.М. Магниточувствительность бактерий *E. Coli* в присутствии изотопов цинка // Доклады Академии наук. – 2018. – Т. 479. – № 5. – С. 585–588.
2. Эфендиева Л.Г., Азизов В.А., Етирмишли Г.Д. Влияние геофизических параметров на организм человека // Медицинские новости. – 2020. – №1. – С. 43 – 47.
3. Пеньковская Р.М., Момоток С.А. Влияние магнитных бурь на сердечно-сосудистую систему // Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2012. – № 1. – С. 89 – 105.
4. Павлов А.Н. Методы анализа сложных сигналов: Учеб. Пособие для студ. физ. фак. // Саратов: Научная книга. – 2008. – 120с.

УДК 004.942

Рылькова А.Ю., Гусева Е.В.

Исследование и моделирование процесса получения PDLG-наночастиц на микрофлюидной установке

Рылькова Анастасия Юрьевна – аспирант 4-го года обучения кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; rylkovanas@mail.ru;

Гусева Елена Владимировна – к.т.н., доцент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; guseva.e.v@muctr.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье представлены результаты экспериментального исследования среднего размера полимерных наночастиц, получаемых методом нанопреципитации в микрофлюидном реакторе с последующим удалением остаточного растворителя. Рассмотрены 15 вариантов зависимостей таких параметров, как объёмные скорости подачи потоков двух несмешивающихся фаз и их концентрации. Разработаны математические модели процесса образования полимерных капель в каналах микрофлюидного элемента при помощи метода Volume of Fluid в пакете программ ANSYS Fluent и процесса испарения остаточного растворителя с образованием наночастиц методом Discrete Phase Model.

Ключевые слова: микрофлюидные технологии, полимерные наночастицы, математическое моделирование

Research and modeling of the process of obtaining PDLG-nanoparticles on a microfluidic device

Rylkova A.U., Guseva E.V.

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

The article presents the results of an experimental study of the average size of polymer nanoparticles obtained by nanoprecipitation in a microfluidic reactor with subsequent removal of residual solvent. Fifteen variants of dependencies of such parameters as volumetric feed rates of two immiscible phases and their concentrations are considered. Mathematical models of the process of polymer droplet formation in the channels of a microfluidic element using the Volume of Fluid method in the ANSYS Fluent software package and the process of residual solvent evaporation with the formation of nanoparticles using the Discrete Phase Model method are developed.

Key words: microfluidic technologies, polymer nanoparticles, mathematical modeling

Введение

В настоящее время исследование процесса получения полимерных наноразмерных частиц с использованием микрофлюидных технологий является перспективным и актуальным направлением в изучении систем доставки лекарственных веществ противоопухолевых препаратов. В данной работе для синтеза наночастиц был использован полимер PDLG 5004, являющийся сополимером DL-лактида/гликолида в молярном соотношении 50/50, обладающий биоразлагаемостью и биосовместимостью и имеющий возможность парентерального введения. Использование микрофлюидных технологий позволяет обеспечить точный контроль над размером образующихся наночастиц с учётом варьирования таких переменных процесса, как скорости подачи потоков в каналы микрофлюидного реактора и состав контактирующих фаз.

Экспериментальная часть

Для получения полимерных наночастиц была использована микрофлюидная установка eduFLOSYS компании Wingflow AG (Швейцария), состоящая из четырех высокоточных насосных модулей neMESYS LP для двух потоков, трубок-капилляров, двух смесителей, одного микрореактора и программного обеспечения для управления процессом с помощью ПК. В синтезе полимерных наноразмерных частиц были использованы растворенный в ацетоне полимер PDLG 5004 и водный раствор поливинилового спирта (ПВС), применяющийся в качестве поверхностно-

активного вещества (ПАВ), который является механическим стабилизатором и предотвращает агрегацию получаемых частиц. Механизм получения наночастиц заключается в смешивании раствора полимера с раствором стабилизатора, в результате чего происходит диффузия молекул ацетона из полимерного потока в водный через границу раздела фаз. По мере перехода растворителя концентрация полимера резко возрастает и превышает предел растворимости, приводя систему в состояние перенасыщения, в которой полимерные цепи начинают агрегацию, формируя зародыши капель до достижения термодинамического равновесия [1]. Данное диффузионное смешивание в микрореакторе предопределяет высокую избирательность и чистоту реакции и, как следствие, значительное снижение образования побочных и промежуточных продуктов. Далее полученная система упаривается на роторном испарителе при 55 °С в течение 45 минут для удаления из неё ацетона, который может выступить в качестве растворяющего фактора для наночастиц, а также для предотвращения их слипания.

В таблице 1 приведены результаты размеров наночастиц, полученных с помощью анализатора субмикронных частиц Delsa Nano Z компании Beckman Coulter, в зависимости от концентраций смешиваемых растворов в микрореакторе и от объёмной скорости потока раствора полимера. Раствор стабилизатора подавался с постоянной объёмной скоростью $Q_{\text{ПВС}}$, равной 1 мл/мин.

Таблица 1. Экспериментальные значения средних диаметров наночастиц в зависимости от концентраций растворов и объёмных скоростей их смешения

Концентрации смешиваемых растворов		Объёмная скорость потока раствора полимера Q_{PDLG} , мл/мин		
C_{PDLG} , мг/мл	$C_{ПВС}$, мг/мл	0,05	0,10	0,15
2,5	125	220,5 нм	229,2 нм	260,1 нм
5,0	250	239,5 нм	245,7 нм	262,0 нм
10,0	500	369,5 нм	379,9 нм	400,0 нм

Из результатов установлено, что, как и увеличение концентраций растворов полимера и стабилизатора, так и увеличение объёмной скорости полимерного потока, приводит к укрупнению наночастиц, что связано с кинетикой самоорганизации полимерных цепей [2].

Расчетная часть

Для моделирования гидродинамики потоков в каналах микрофлюидного реактора в пакете программ ANSYS Fluent 16.1 была построена трёхмерная геометрия каналов по размерам и характеристикам использованного в эксперименте чипа и сгенерирована конечно-элементарная расчётная сетка на основе тетраэдров (Рисунок 1).

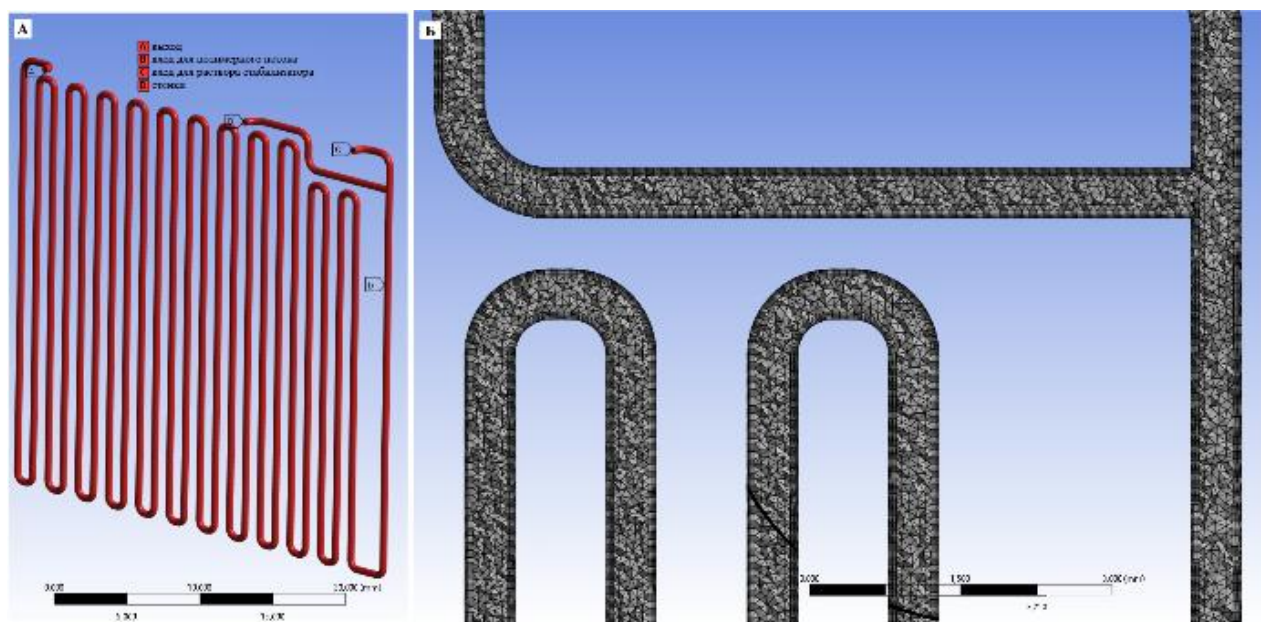


Рисунок 1. Трёхмерная геометрия каналов микрофлюидного чипа: А — с обозначением граничных условий входов и выхода потоков; Б — с отображением расчётной сетки тетраэдрической формы.

Был использован метод конечных объёмов Volume of Fluid, который решает единый набор уравнений сохранения для обеих фаз, отслеживая объёмную долю сплошной (раствора стабилизатора) и дисперсной (полимерный раствор) фаз во всей расчётной области. Кроме того, было использовано уравнение импульса для сплошной и дисперсной фаз и уравнение сохранения. Для моделирования процесса испарения остаточного ацетона из капель с образованием наночастиц был использован метод Discrete Phase Model (уравнение 1):

$$\frac{dm_{ac}}{dt} = A M_{ac} \rho_{ac} K_{ac} (C_d - C_s), \quad (1)$$

где m_{ac} — масса ацетона в каплях, кг;
 A — площадь поверхности капель, м²;
 M_{ac} — молекулярная масса ацетона, кг/кмоль;
 ρ_{ac} — плотность ацетона, кг/м³;
 K_{ac} — коэффициент массопередачи для ацетона, м/с;
 C_d — концентрация ацетона в капле, кмоль/м³;
 C_s — концентрация ацетона в системе, кмоль/м³.

На рисунке 2 представлен результат моделирования гидродинамики двух потоков

сплошной и дисперсной фаз с концентрациями 5,0 и 250 мг/мл, соответственно, и при объёмной скорости полимерного потока 0,15 мл/мин.

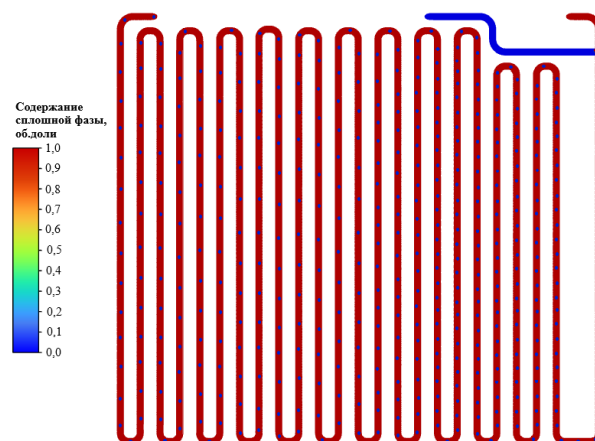


Рисунок 2. Результат моделирования гидродинамики потоков двух фаз в ANSYS Fluent 16.1.

Было проведено моделирование 9-ти вариантов соотношений объёмных скоростей потоков растворов полимера и стабилизатора и их концентраций. Программой ImageJ определены размеры образующихся капель (Таблица 2). Средний размер капель увеличивается с ростом скорости потока полимера. Наблюдается слабый рост размера при повышении концентрации растворов: увеличение

концентрации полимера повышает вязкость дисперсной фазы и способствует укрупнению капель, а увеличение концентрации стабилизатора снижает межфазное натяжение, уменьшая размер. На основе размеров капель и содержания 30% масс. ацетона в них [3] рассчитаны средние размеры наночастиц (Таблица 2).

Таблица 2. Расчётные значения средних диаметров капель (мкм) и наночастиц (нм) в зависимости от концентраций растворов и объёмных скоростей их смешения

Концентрации смешиваемых растворов		Объёмная скорость потока раствора полимера Q_{PDLG} , мл/мин		
C_{PDLG} , мг/мл	$C_{ПВС}$, мг/мл	0,05	0,10	0,15
2,5	125	111 мкм	115 мкм	129 мкм
		217,5 нм	252,7 нм	252,7 нм
5,0	250	118 мкм	121 мкм	130 мкм
		291,3 нм	298,7 нм	320,9 нм
10,0	500	120 мкм	124 мкм	131 мкм
		373,2 нм	385,6 нм	407,4 нм

Относительная погрешность между экспериментальными и расчётными значениями составила 1,7 %, что допускает применение данных математических моделей для планирования дальнейших экспериментов.

Заключение

Экспериментальное исследование с использованием микрофлюидной установки для синтеза полимерных наночастиц с контролируемым размером позволило установить чёткую зависимость между такими параметрами процесса, как объёмные скорости потоков двух несмешивающихся фаз и их концентрации, и размерами получаемых наночастиц. Результаты математического моделирования, описывающего гидродинамику и физико-химические процессы в каналах микрофлюидного реактора, адекватно согласуются с экспериментальными данными, что даёт возможность прогнозировать дальнейшие исследования. Полученные результаты имеют практический потенциал в области систем

доставки лекарственных веществ, где точный размер наночастиц напрямую влияет на их биораспределение и эффективность.

Список литературы

1. Ding S., Anton N., Vandamme T.F., Serra C.A. Microfluidic nanoprecipitation systems for preparing pure drug or polymeric drug loaded nanoparticles: an overview //Expert opinion on drug delivery. – 2016. – Т. 13, №. 10. – P. 1447-1460.
2. Shokoohinia P., Hajialyani M., Sadrjavadi K. et al. Microfluidic-assisted preparation of PLGA nanoparticles for drug delivery purposes: Experimental study and computational fluid dynamic simulation //Research in Pharmaceutical Sciences. – 2019. – Т. 14, №. 5. – P. 459-470.
3. Kızılbey K. Optimization of rutin-loaded PLGA nanoparticles synthesized by single-emulsion solvent evaporation method //Acs Omega. – 2019. – Т. 4, №. 1. – P. 555-562.

УДК 004.942

Рачкова М.Ю., Сорокин С.В., Гусева Е.В.

Исследование процесса микрофлюидной инкапсуляции экстракта мятного масла в двойном X-чипе

Рачкова Мария Юрьевна, студент 4 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; maryrachkova@yandex.ru;

Сорокин Сергей Валентинович, студент 1 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Гусева Елена Владимировна, к.т.н., доцент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В рамках исследования был изучен процесс инкапсуляции мятного масла в микросферы альгината натрия. С помощью CFD моделирования была создана математическая модель микрофлюидного чипа для получения альгинатных микросфер с целью инкапсуляции биоактивных молекул. С использованием аддитивных технологий был напечатан микрофлюидный чип для аналитического исследования процесса инкапсуляции. Микрофлюидное устройство обеспечивает контроль скоростей фазовых потоков и варьирование параметров процесса. Разработанная модель позволяет прогнозировать процесс формирования микросфер для инкапсуляции биоактивных молекул при разных условиях.

Ключевые слова: микрофлюидный чип, инкапсуляция биоактивных молекул, микросферы, математическое моделирование.

Investigation of the process of microfluidic encapsulation of mint oil extract in a double X-chip

Rachkova M.U., Sorokin S.V., Guseva E.V.

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

The encapsulation process of mint oil into the microspheres of sodium alginate has been investigated. Using CFD modelling, the mathematical model of microfluidic chip channels was created to obtain alginate microspheres for encapsulation of bioactive molecules. Using additive technologies, the microfluidics chip was printed for analytical investigation of the encapsulation process. The microfluidic chip provides control of phase flow velocities and variation of process parameters. The developed model allows to predict the microsphere formation process for encapsulation of bioactive molecules.

Keywords: microfluidics chip, encapsulation of bioactive molecules, microspheres, mathematical modeling.

Введение

Микросферы перспективны для доставки лекарств, поскольку позволяют эффективно высвобождать биологически активные вещества, продлевать срок их годности и безопасно направлять их в нужные участки организма. Для достижения максимального лечебного эффекта крайне важно точно контролировать процесс инкапсуляции. Микрофлюидные системы позволяют добиться такого контроля, обеспечивая точную настройку размера, количества и состава капель эмульсии для оптимальной инкапсуляции каждого компонента лекарственного препарата [1].

Экспериментальная часть

В рамках исследования было проведено проектирование трехмерной модели микрофлюидного чипа, предназначенного для проведения процесса инкапсуляции.

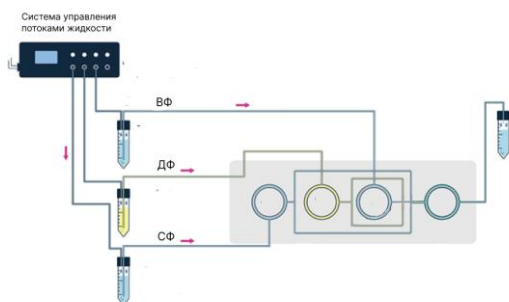


Рис. 1. Геометрия микрофлюидного устройства для инкапсуляции БАВ

Разработка модели осуществлялась на основе [2]. На рисунке 1 представлена схема чипа, на которой видно, как организованы каналы для подачи жидкостей, зоны смешивания и формирования капель. Конструкция чипа позволяет достичь высокой точности управления размерами капель и их однородности, что критически важно для обеспечения стабильности и функциональности конечного продукта.

Чип имеет конструкцию двойного X-инжектора с пересечением каналов под углом 90 градусов (Рисунок 2). Во время эксперимента одновременно протекает формирование первичных капель и инкапсуляция внутренней фазы. С помощью программного комплекса Autodesk Inventor было проведено проектирование геометрии чипа, что представлено на рисунке 2.

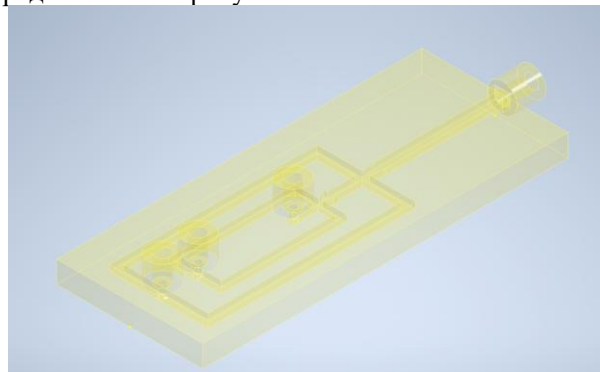


Рис. 2. Геометрия микрофлюидного чипа

Данная версия представляет собой увеличенную копию, созданную для упрощения процесса изготовления и тестирования устройства. Увеличенные масштабы позволяют более точно и удобно работать с конструкцией на этапе разработки, что особенно важно для отладки технологических процессов, проверки характеристик устройства и наглядности проведения эксперимента в лабораторных условиях. Экспериментальный прототип чипа был изготовлен методом стереолитографической 3D-печати из биосовместимого фотополимера – полидиметилсилоксана, что позволило визуализировать процесс образования капель и контролировать формирование альгинатных микрокапсул (рисунок 3).

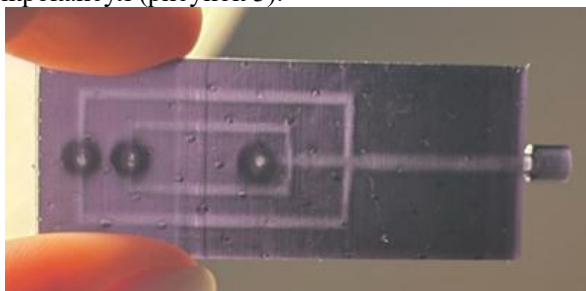


Рис. 3. Микрофлюидный чип

Расчётная часть

Математическое моделирование различных задач позволяет с помощью набора уравнений заменять полноценные исследования на реальном объекте. В данном исследовании было проведено математическое моделирование процесса инкапсуляции мятного масла в микросферы альгината натрия с помощью микрофлюидного модуля, рассмотренного выше. Для расчета был выбран пакет программ Ansys Fluent.

Для моделирования процесса в ANSYS Fluent была создана геометрическая модель исследуемого объекта, точно воспроизводящая его размеры и особенности. Путем разбиения на множество маленьких элементов была создана конечно-элементная сетка, необходимая для получения численного решения (Рисунок 4). В результате

моделирования в микрофлюидном чипе были получены микросферы альгината натрия с инкапсулированным мятным маслом, представленные на рисунке 5.

Физико-химические свойства материалов и параметры процесса, используемые в расчетах, приведены в таблице 1. В качестве фаз были выбраны: сплошная фаза – вазелиновое масло, дисперсная фаза – 1% раствор альгината натрия, внутренняя фаза – мятное масло. Межфазное натяжение между сплошной и дисперсной фазой составляет 0,045 Н/м, а между дисперсной и внутренней – 0,03 Н/м.

Размеры полученных частиц были получены путем обработки изображений с помощью программы ImageJ. После обработки изображения программа выдает результат в виде площади частицы. Для расчета диаметра использовалась следующая формула:

$$A = \pi r^2, (1); r = \sqrt{\frac{A}{\pi}}, (2); D = 2r, (3)$$

где A – площадь частицы, вычисленная программой;

r – радиус исследуемой частицы;

D – диаметр исследуемой частицы.

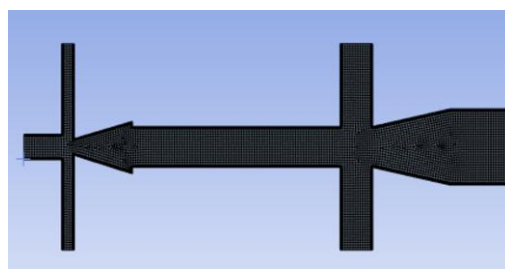


Рис. 4. Конечно-элементная сетка модели микрофлюидного чипа

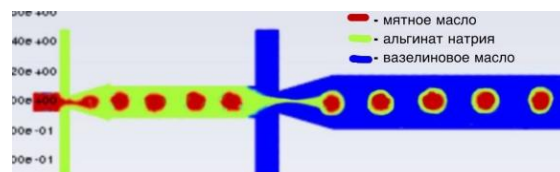


Рис. 5. Результат математического моделирования процесса инкапсуляции мятного масла в микрофлюидном устройстве

Таблица 1. Параметры для исследования процесса формирования микросфер альгината натрия с инкапсулированным мятным маслом

Фаза \ Параметр	Сплошная	Дисперсная	Внутренняя
Плотность, кг/м ³	890	1020	920
Вязкость, кг/м·с	0,065	0,14	0,01
Объемная скорость потока, мкл/мин	50	15	10

В результате расчетов средний диаметр образовавшихся микросфер составил 48,9±2,1 мкм.

Заключение

В рамках данного исследования была разработана комплексная методика создания микрофлюидной системы для инкапсуляции биологически активных соединений, объединяющая компьютерное

моделирование, аддитивное производство и экспериментальную верификацию. Первоначально с помощью программного комплекса Autodesk Inventor было проведено проектирование трехмерной модели микрофлюидного чипа, обеспечивающей эффективное формирование монодисперсных микросфер. Для наглядной демонстрации процесса и

последующего экспериментального подтверждения расчетных данных методом стереолитографической 3D-печати был изготовлен масштабированный прототип устройства. Гидродинамическое моделирование в пакете ANSYS Fluent позволило детально изучить процесс инкапсуляции мятного масла в альгинатную матрицу, выявив ключевые закономерности формирования микросфер. Результаты численного моделирования показали возможность получения частиц со средним диаметром $48,9 \pm 2,1$ мкм при заданных параметрах потока, что подтверждает эффективность предложенной конструкции чипа для создания монодисперсных систем. Полученные данные демонстрируют перспективность комбинированного подхода, сочетающего современные методы

компьютерного проектирования, аддитивные технологии и вычислительную гидродинамику, для разработки микрофлюидных платформ целевого назначения с контролируемыми характеристиками получаемых микрокапсул.

Список литературы

1. Du Y. et al. Preparation of mint oil microcapsules by microfluidics with high efficiency and controllability in release properties // Microfluidics and Nanofluidics. – 2020. – V. 24, №. 6. – P. 1-11.
2. Petit J., Baret J.-C., Polen Z., Herminghaus S. Vesicles-on-a-chip: A universal microfluidic platform for the assembly of liposomes and polymersomes // The European Physical Journal E. – 2016. – Vol. 39, No. 8. – P. 85.

УДК 004.942, 542.06

Цензура Е.В., Сорокин С.В., Гусева Е.В.

Получение микрочастиц сополимера молочной и гликолевой кислот в микрофлюидной системе х-типа в качестве матрицы-носителя

Цензура Елизавета Владиславовна, студент группы К-47 факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; liza.tsenzura@gmail.com;

Сорокин Сергей Валентинович, студент группы МК-16 факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Гусева Елена Владимировна, к.т.н., доцент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Микрофлюидные технологии являются перспективным инструментом для получения наночастиц с высокой однородностью и узким распределением по размеру. В рамках работы разработана 3D-модель X-чипа в Autodesk Inventor и реализована его печать методом жидкокристаллической стереолитографии. Проведены эксперименты по синтезу частиц ПЛГА с различной концентрацией ПВП. Для моделирования в ANSYS Fluent построены геометрия и расчетная сетка устройства. CFD-анализ позволит оптимизировать параметры получения частиц, которые могут быть использованы в качестве матрицы-носителя лекарственных веществ.

Ключевые слова: микрофлюидное устройство, ПЛГА частицы, моделирование, ANSYS Fluent.

Production of poly(lactic-co-glycolic acid) microparticles in an X-type microfluidic system for use as a carrier matrix

Tsenzura E.V., Sorokin S.V., Guseva E.V.

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

Microfluidic technologies are a promising tool for producing nanoparticles with high uniformity and narrow size distribution. In this study, a 3D model of an X-type chip was developed using Autodesk Inventor and fabricated by liquid crystal stereolithography. Experiments were conducted to synthesize PLGA particles with varying concentrations of PVP. For simulation in ANSYS Fluent, the geometry and computational mesh of the device were constructed. CFD analysis will allow optimization of particle formation parameters for use as drug carrier matrices.

Keywords: microfluidic device, PLGA particles, modeling, ANSYS Fluent.

В последние десятилетия нанотехнологии приобрели ключевое значение в области биомедицины, особенно в разработке систем таргетной доставки лекарств. Одним из наиболее перспективных полимеров для создания таких систем является сополимер молочной и гликолевой кислот — PLGA (poly(lactic-co-glycolic acid)) (ПЛГА). Он обладает высокой биосовместимостью и биоразлагаемостью, а также способен эффективно инкапсулировать широкий спектр терапевтических агентов, включая малые молекулы, белки и нуклеиновые кислоты. Однако получение наночастиц с узким распределением по размеру и стабильными характеристиками остаётся технологически сложной задачей при использовании традиционных методов [1].

Использование современных программных средств проектирования и моделирования, таких как Autodesk Inventor и ANSYS Fluent, значительно расширяет возможности при разработке и оптимизации микрофлюидных систем. Autodesk Inventor позволяет с высокой точностью создавать 3D-модели микрочипов, учитывая особенности геометрии, сопряжения каналов, размещения входов и выходов, что особенно важно для достижения ламинарного режима течения и эффективного смешивания фаз. Точная визуализация устройства на этапе проектирования помогает выявить потенциальные конструктивные недостатки ещё до изготовления прототипа. В свою очередь, ANSYS

Fluent предоставляет инструменты CFD-моделирования, позволяющие количественно оценить распределение скоростей, давления и поведения границы раздела фаз в микроканалах. Это особенно ценно при работе с многокомпонентными жидкостями и эмульсиями, где небольшие изменения в параметрах потока могут существенно повлиять на результат. Таким образом, сочетание CAD-проектирования в Autodesk Inventor и CFD-моделирования в ANSYS Fluent обеспечивает комплексный подход к созданию и валидации микрофлюидных систем до проведения физического эксперимента.

В данной работе проведены исследования получения наночастиц ПЛГА в микрофлюидном чипе, напечатанном методом жидкокристаллической стереолитографии. Экспериментальные исследования были проведены на основе [2], где рассматривалось влияние концентрации поливинилпирролидона (ПВП) на размер и полидисперсность наночастиц ПЛГА, получаемых в микрофлюидном чипе.

Для изготовления микрофлюидного чипа была разработана его трёхмерная модель с помощью системы автоматизированного проектирования Autodesk Inventor (Рисунок 1). Геометрические параметры микрофлюидного устройства включали каналы с диаметром 0,8 мм, что обеспечивало оптимальное соотношение между скоростью потока и контролем над формированием капель. Диаметр

входных портов составил 2 мм, что соответствовало стандартным соединениям для подачи реагентов с помощью шприцевых насосов. Общие габариты чипа составляли 50 мм в длину и 40 мм в ширину, что обеспечивало удобство монтажа в лабораторной

системе и стабильность потока при проведении экспериментов. Высота микрофлюидного чипа составила 5 мм. Созданная 3D-модель использовалась для последующего численного моделирования гидродинамики внутри каналов.

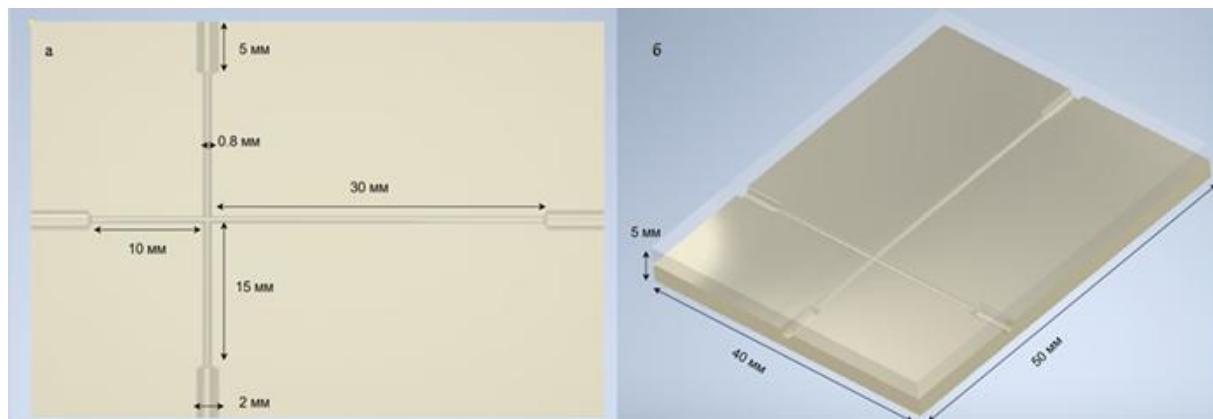


Рис. 1. Геометрия микрофлюидного чипа: а- вид сверху, б- вид сбоку.

Схематическое представление этапов эксперимента приведено на рисунке 2. В рамках эксперимента в качестве дисперсной (внутренней) фазы использовался 2% раствор ПЛГА в диметилсульфоксиде (ДМСО), в качестве сплошной (внешней) фазы применялся водный раствор ПВП с

различными концентрациями: от 2% до 0% (т.е. чистая вода). Изменение концентрации ПВП позволяло контролировать межфазное натяжение и стабилизацию образующихся наночастиц, оказывая влияние на их морфологические характеристики.

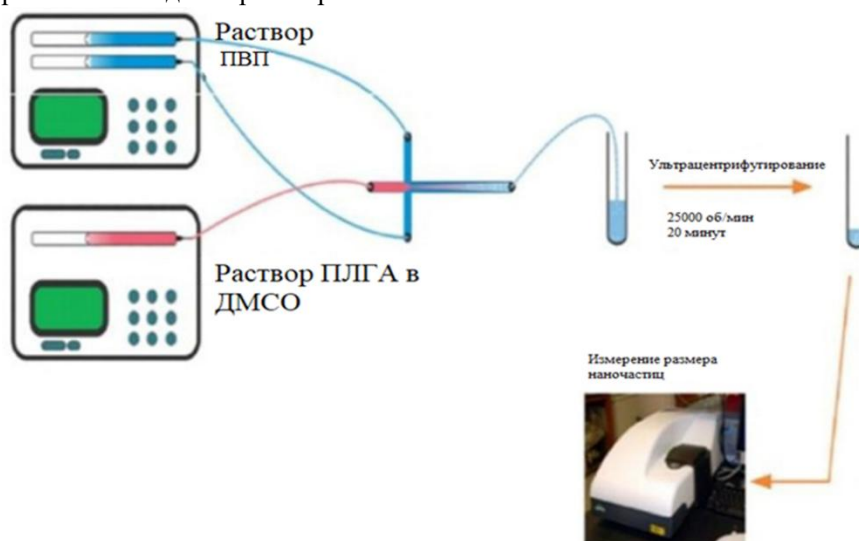


Рис. 2. Схема процесса получения наночастиц ПЛГА.

Эксперимент проводился на микрофлюидной установке, представленной на рисунке 3. Установка включала в себя три шприцевых насоса и микрофлюидный чип Х-типа, обеспечивающий перекрестное течение фаз (использовались только 2 шприца). В качестве экспериментальных параметров были заданы следующие скорости подачи: для дисперсной фазы — 5 мкл/мин, для непрерывной фазы — 80 мкл/мин.

В результате эксперимента наночастицы ПЛГА оседали в виде аморфного, нестабильного осадка с характерным розоватым оттенком, размер частиц был в среднем от 20 до 40 мкм.

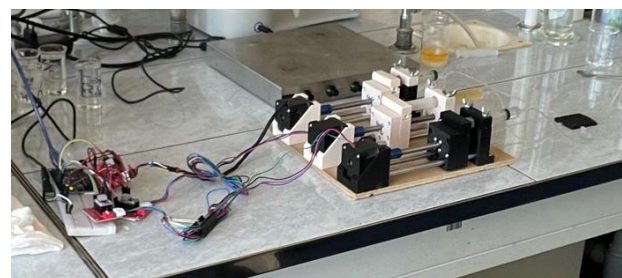


Рис. 3. Микрофлюидная установка для проведения эксперимента

Процесс моделирования в программе ANSYS Fluent начинается с построения геометрии исследуемого устройства, максимально точно отражающей его реальные размеры и конструктивные

особенности. На следующем этапе осуществляется генерация конечно-элементной (или конечно-объемной) сетки, которая необходима для численного решения задачи (рисунок 4).

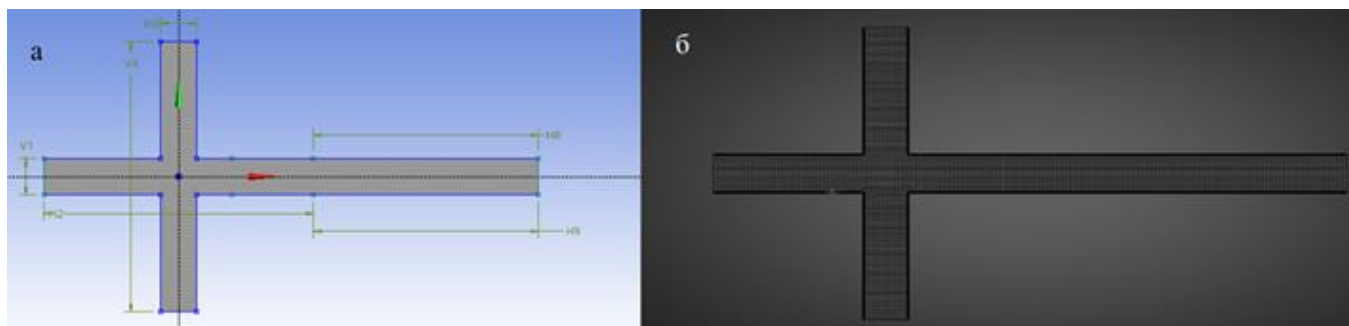


Рис. 4. Моделирование чипа в Ansys Fluent (а - геометрическая модель микрофлюидного чипа; б - конечно-элементарная сетка модели).

Этот этап включает разбиение расчетной области на множество мелких ячеек, обычно имеющих многогранную форму. После построения сетки задаются физико-химические свойства рабочих сред и параметры материалов. Затем выбираются подходящие модели течения и уравнения решателя. В процессе подготовки расчета задаются граничные условия, такие как скорость потока на входе, давление на выходе и условия на стенках. После этого проводится численное решение задачи с использованием выбранного алгоритма расчета. Следующим этапом работы будет являться моделирование процесса гидродинамики в созданном чипе и сравнение с экспериментальными данными.

Заключение

В рамках данного исследования была реализована методика создания микрофлюидной системы для получения наночастиц ПЛГА, основанная на сочетании трёхмерного проектирования, аддитивного производства и экспериментальных исследований. В Autodesk Inventor была разработана 3D-модель чипа Х-типа с заданной геометрией каналов, обеспечивающей стабильное ламинарное течение. Прототип, изготовленный методом жидкокristаллической стереолитографии,

использовался для проведения экспериментов с различными концентрациями стабилизатора ПВП. Дополнительно были построены геометрическая модель и сетка устройства в ANSYS Fluent, что создаёт основу для последующего численного анализа гидродинамики. Представленный подход демонстрирует потенциал для создания микрофлюидных систем с контролируемыми характеристиками, применимых в технологиях адресной доставки лекарств. Завершение гидродинамического расчёта позволит дополнительно оптимизировать параметры потока и повысить эффективность всего процесса.

Список литературы

1. Hashem O Alsaab. et al. PLGA-Based Nanomedicine: History of Advancement and Development in Clinica Applications of Multiple Diseases //Pharmaceutics. – 2022. – V.14, №12. – P. 1-30.
2. Shokoohinia Parisa. et al. Microfluidic-assisted preparation of PLGA nanoparticles for drug delivery purposes experimental study and computational fluid dynamic simulation //Research in Pharmaceutical Sciences. – 2019. – V.14, №5. – P. 459-470.

УДК 658

Лавданский А.М., Аверина Ю.М., Юркин М.Е.

Управление организационной системой через социо-психологический фактор эффективности команд

Лавданский Анатолий Максимович – аспирант; t.lavd@ya.ru.

Аверина Юлия Михайловна – к.т.н., доцент кафедры;

Юркин Максим Евгеньевич – аспирант; iurkin.m.e@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрен социо – психологический фактор, способы управления, лидерство в команде, исследуются методы достижения наибольшей эффективности команды, взаимодействие команд, поведенческие особенности управляющего и стратегии управления.

Ключевые слова: психология производственной деятельности, лидерство, поддерживающее руководство, совместное руководство, сплоченность и эффективность команды

A look at the socio-psychological factor in the context of team effectiveness from the perspective of organizational system management

Lavdanskiy A.M.¹, Averina U.M.¹, Yurkin M.E.

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the socio-psychological factor, methods of management, leadership in a team, and explores methods of achieving the greatest team efficiency, team interaction, managerial behavior, and management strategies.

Keywords: industrial psychology, leadership, supportive leadership, collaborative leadership, team cohesion, and team efficiency.

Введение

В современном мире эффективность организаций во многом определяется качеством взаимодействия внутри команд и уровнем их социальной и психологической сплоченности. В условиях постоянных изменений и высокой конкуренции управление организационной системой требует учета не только формальных структур и процессов, но и социо-психологических факторов, влияющих на мотивацию, коммуникацию и коллективное принятие решений. В рамках данной работы рассматривается роль социо-психологических аспектов в формировании эффективных команд, а также их влияние на общую производительность и адаптивность организации. Анализ современных теоретических подходов и эмпирических исследований позволяет выявить ключевые механизмы взаимодействия внутри команд и определить направления повышения их эффективности через развитие управленческих стратегий, ориентированных на укрепление социально-психологического климата

Понятие и роль социо-психологических факторов в управлении

Социо-психологические факторы представляют собой совокупность межличностных отношений, мотивационных аспектов, уровня доверия и коммуникации внутри организации, которые оказывают существенное влияние на эффективность управленческих процессов. Эти факторы формируют социальный климат, создают условия для формирования командного духа и способствуют достижению организационных целей [1]. Исследования показывают, что положительный социально-психологический климат способствует повышению мотивации сотрудников, снижению конфликтов и улучшению командной работы [2]. В

современном управлении особое значение приобретает учет этих факторов для формирования эффективных управленческих стратегий [3].

Модели эффективности команд и организационных систем

Модели эффективности команд включают различные подходы, основанные на взаимодействии структурных, процессуальных и личностных аспектов. Например, модель командной эффективности Тукмана [4] выделяет стадии формирования, шторминга, нормализации и выполнения, что позволяет оценивать динамику развития команды. В рамках организационных систем широко используются модели, подчеркивающие важность межличностных отношений и социального климата, такие как модель системной эффективности [5]. Эти модели подчеркивают, что успех организации зависит не только от технических и структурных факторов, но и от уровня взаимодействия и психологического комфорта внутри команд [6].

Взаимосвязь между социально-психологическим климатом и результативностью

Исследования подтверждают, что социально-психологический климат является одним из ключевых факторов, определяющим уровень результативности команд и организаций в [7]. Высокий уровень доверия, открытая коммуникация и поддержка внутри коллектива способствуют повышению мотивации, снижению конфликтов и улучшению качества выполнения задач [8]. В то же время, негативный климат, характеризующийся недоверием и конфликтами, ведет к снижению производительности.

Эффективность командной работы в современных организациях

Успешное выполнение большинства проектов невозможно без разработки научной основы,

касающейся формирования, функционирования и совершенствования командной работы. В российском бизнес-сообществе этому аспекту уделяется недостаточно внимания, что приводит к ряду организационных сложностей, которые часто трудно быстро решить. Этот недостаток в проектном управлении подчеркивает необходимость проведения исследований и разработки теоретических знаний для развития и укрепления отечественной промышленности. Анализ команды как функциональной единицы является ключевым элементом для достижения успеха в проектной деятельности.

Эффективность управления командой определяется способностью достигать поставленных целей в кратчайшие сроки [9].

Зачастую в эффективных командах присутствуют следующие факторы [9]:

- Четко сформулированные задачи
- Совместное обсуждение проблем
- Высказывание своих мыслей и выражение чувств
- Конфликтность вокруг идей, а не способностей
- Неформальная атмосфера

Для повышения эффективности команды в проектной работе важно создать сбалансированную систему распределения ролей среди сотрудников. Необходимо также организовать управление командой в рамках оптимального временного периода, соответствующего требованиям проекта. Особое внимание следует уделить развитию активного лидерства и формированию гибкой структуры команды.

Идея и значение командного интеллекта

Командный интеллект – это способность группы людей работать вместе эффективно, решать проблемы и принимать решения. Этот термин описывает способность команды адаптироваться к изменяющимся условиям, управлять конфликтами, обмениваться информацией и использовать свои знания и навыки для достижения общих целей. Согласно позициям авторов [11] у команды, как единого организма, возникают свои обособленные мыслительные процессы, образующие «командный интеллект». Именно в особенностях функционирования интеллекта команды, авторы видят причину ее эффективности или неэффективности. Условием достижения командой эффективности считают включение «командного интеллекта», именно коллективное размышление отделяет эффективные команды от неэффективных [12]. Чем выше уровень сложности и инновационности проекта, тем выше потребность команды в адаптации и согласованности мышления, так как подобные проекты требуют высокого уровня концентрации внимания [10].

Командный интеллект охватывает не только когнитивные способности каждого участника, но и общую способность команды эффективно использовать свои ресурсы. Это включает в себя

коммуникацию, координацию действий и управление конфликтами. Командный интеллект тесно связан с эмоциональным интеллектом, так как умение понимать и контролировать как свои эмоции, так и эмоции других членов команды играет ключевую роль в достижении успеха. Высокий уровень командного интеллекта способствует более инновационным и креативным решениям, улучшает производительность и создаёт благоприятную рабочую атмосферу. Управление командным интеллектом требует применения различных стратегий, таких как развитие навыков командной работы, повышение эмоциональной интеллигентности и формирование структуры, которая способствует эффективной совместной деятельности.

Для реализации проектов с высоким уровнем риска, особенно инновационных, требуется тщательная подготовка сотрудников. Это необходимо для формирования общего понимания и согласованности в команде. Основное внимание следует уделить ключевым адаптационным процессам: укреплению доверия, достижению консенсуса и созданию единой социальной идентичности. Эти элементы играют решающую роль в эффективном управлении неопределенностью, которая неизбежно сопровождает инновационные инициативы [10].

Роль лидера и концепция распределенного лидерства

Роль лидера в организации традиционно рассматривается как ключевой фактор, определяющий направление деятельности команды, мотивацию сотрудников и достижение стратегических целей [13]. Лидерство включает в себя не только управление ресурсами и процессами, но и создание доверительной атмосферы, развитие командного духа и формирование организационной культуры [14]. В современных условиях особое значение приобретает трансформационный стиль лидерства, ориентированный на вдохновение, развитие и вовлечение сотрудников в процессы принятия решений [15]. Такой подход способствует повышению мотивации, инновационности и адаптивности команд [19].

Однако в последние годы все больше исследователей подчеркивают необходимость перехода от традиционной модели «один лидер — множество последователей» к концепции совместного лидерства (shared leadership). Эта модель предполагает распределение лидерских функций внутри команды, где ответственность за достижение целей разделяется между участниками [20]. Совместное лидерство способствует развитию командной ответственности, повышает уровень вовлеченности и способствует более гибкому реагированию на изменения внешней среды. Исследования показывают, что такие команды демонстрируют более высокую эффективность, инновационность и устойчивость в условиях сложных и динамичных задач [21].

Научные работы подчеркивают, что успешное внедрение совместного лидерства требует развития у участников навыков саморегуляции, коммуникации и доверия, а также формирования культуры совместного принятия решений. В целом, роль лидера в современных организациях трансформируется от централизованного руководства к более демократическим и распределенным формам лидерства, что способствует повышению эффективности команд и организации в целом.

Согласно теоретическому аргументу, выдвинутому Энсли, Пирсоном и Пирсом [16], более активное участие, общение и сотрудничество членов команды могут улучшить производительность команды. Исследуя японские промышленные команды, Исигава [17] обнаружил, что совместное лидерство положительно связано с производительностью команды. Метаанализ, проведенный Д'Иноценцо [18] поддержал утверждение о том, что совместное лидерство и эффективность команды положительно коррелируют. Хотя исследования совместного лидерства все еще находятся в зачаточном состоянии, очевидно, что этот стиль лидерства может быть успешным в повышении производительности команды.

Выводы

Эффективность команд играет важную роль в достижении успеха предприятий, что подчеркивает значимость дальнейших исследований в этой области. Данное исследование направлено на развитие теоретических основ, объясняющих механизмы успешной работы команд. В процессе работы были изучены ключевые принципы, подходы и концепции управления командной деятельностью, что способствует обновлению и углублению понимания внутренних процессов в коллективе. Анализ научной литературы позволил сделать несколько важных выводов. Во-первых, формирование и развитие коллективного интеллекта, при активной поддержке руководства, является важным условием для повышения аналитических способностей, адаптивности к изменениям и способности принимать обоснованные решения. Команды с высоким уровнем интеллектуального развития демонстрируют более высокую эффективность при решении сложных задач. Во-вторых, социо-психологические факторы в коллективе не менее важны, чем профессиональные компетенции. Создание благоприятного социально-психологического климата, основанного на позитивных поведенческих нормах и здоровых межличностных отношениях, способствует формированию продуктивной рабочей среды, в которой каждый сотрудник может реализовать свой потенциал. В-третьих, руководители должны уделять особое внимание развитию лидерских качеств своих подчиненных. Правильное поведение и действия лидера, основанные на эмоциональном и когнитивном взаимодействии, способствуют достижению целей и укреплению доверия в коллективе. В-четвертых, внедрение концепции совместного лидерства, предполагающее

делегирование ответственности членам команды, способствует их более активному вовлечению в решение задач, обмену информацией и улучшению коммуникации. В целом, эти факторы положительно влияют на продуктивность и эффективность команд, что подчеркивает необходимость дальнейших исследований для оптимизации управленческих практик и повышения конкурентоспособности предприятий.

Список литературы

1. Kozlowski, S. W. J., & Ilgen, D. R. (2006). Enhancing the Effectiveness of Work Groups and Teams. *Psychological Science in the Public Interest*, 7(3), 77-124.
2. Liden, R. C., Wayne, S. J., & Sparrowe, R. T. (2004). An Examination of the Mediating Role of Psychological Empowerment on Trust and Employee Engagement. *Journal of Applied Psychology*, 89(5), 1014-1024.
3. Schein, E. H. (2010). *Organizational Culture and Leadership*. Jossey-Bass.
4. Tuckman, B. W. (1965). Developmental Sequence in Small Groups. *Psychological Bulletin*, 63(6), 384-399.
5. Senge, P. M. (1990). *The Fifth Discipline: The Art & Practice of The Learning Organization*. Doubleday.
6. Hackman, J. R. (2002). *Leading Teams: Setting the Stage for Great Performances*. Harvard Business Review Press.
7. George, J. M., & Brief, A. P. (1992). Feeling good and doing good: A conceptual analysis of the mood at work-organizational citizenship relationship. *Research in Organizational Behavior*, 14, 1-37.
8. Dirks, K. T., & Ferrin, D. L. (2001). The Role of Trust in Organizational Settings. *Organization Science*, 12(4), 450-467.
9. Квартальнова Д.А., Рассохина Т.В., Лагусева Н.Н. Эффективность проектной команды и ее влияние на ключевые показатели эффективности проекта // Международный научный журнал «ВЕСТНИК НАУКИ». - 2024 г. - № 3 (72) Том 3.
10. И.А. Мостовщикова, И.А. Соловьева Методическое обеспечение управления человеческими ресурсами инновационных проектов предприятия // Вестник ЮУрГУ. Серия «Экономика и менеджмент». - 2021. - № 2.- С. 140–151.
11. Weick K.E., Roberts K.H. Collective mind in organizations: Heedful interrelating on flight decks. *Administrative Science Quarterly*, 1993, vol. 38, no. 3, pp. 357–381.
12. Schippers M.C., Den Hartog D.N., Koopman P.L. Reflexivity in teams: A measure and correlates. *Applied Psychology*, 2007, vol. 56, no. 2, pp. 189–211.
13. Northouse, P. G. (2018). *Leadership: Theory and Practice*. Sage Publications.
14. Yukl, G. (2013). *Leadership in Organizations*. Pearson Education.
15. Bass, B. M., & Avolio, B. J. (1994). Improving Organizational Effectiveness through Transformational Leadership. *SAGE Publications*.

16. Ensley, M. D., Pearson, A., & Pearce, C. L. (2003). Top management team process, shared leadership, and new venture performance: A theoretical model and research agenda. *Human Resource Management Review*, 13(2), 329-346
17. Ishikawa, J. (2012). Transformational leadership and gatekeeping leadership: The roles of the norm for maintaining consensus and shared leadership in team performance. *Asia Pacific Journal of Management*, 29(2), 265-283
18. D'Innocenzo, L., Mathieu, J.E. and Kukenberger, M.R. (2016), "A meta-analysis of different forms of shared leadership-team performance relations", *Journal of Management*, Vol. 42 No. 7, pp. 1964- 1991, doi: 10.1177/0149206314525205.
19. Avolio, B. J., & Bass, B. M. (2004). *Multifactor Leadership Questionnaire Manual*. Mind Garden.
20. Pearce, C. L., & Conger, J. A. (2003). *Shared Leadership: Reframing the Hows and Whys of Leadership*. Sage
21. Carson, J. B., Tesluk, P. E., & Marrone, J. A. (2007). "Shared Leadership in Teams: An Investigation of Antecedent Conditions and Performance." *Academy of Management Journal*, 50(5), 1217–1234.

В структуру экологической системы входят 6 локальных подсистем: оборотного водоснабжения; генерации пара, сбора и обработки конденсата; получения обессоленной воды; получения высококачественной воды; сбора и очистки загрязненных вод; горячего водоснабжения. Анализируются 9 видов водных потоков: магистральная вода, концентрат, оборотная вода (прямая), оборотная вода (возвратная), осмотическая вода, насыщенный пар, горячая вода, особо чистая вода, бытовые и промстоки.

Водоподготовка в экологической подсистеме генерации пара

Подсистема генерации пара включает в себя 2 автономных узла: собственно генерацию пара и подсистему сбора и обработки конденсата. CALS-проект подсистемы сбора и обработки конденсата (рис. 2) включает 6 узлов [1]: сборник конденсата, насос, сборник конденсата (основной), дозирующий насос, насосная станция и сборник раствора ингибитора.

Подсистема подготовки питательной воды – это важнейший компонент в системе обеспечения

производства паром [2]. Тщательно спроектированная, контролируемая система обеспечивает бесперебойное и экономичное производство пара. Уменьшая потери при продувке по шламу, предотвращая коррозию паро- и конденсатопроводов и препятствуя накипеобразованию в парогенераторе, она способствует продлению срока службы парогенератора, паро- и конденсатопроводов и соответствующей арматуры. Для обеспечения надежной работы паровых котлов качество теплоносителя должно соответствовать нормам правил технической эксплуатации (ПТЭ). В случае невозможности выполнения норм ПТЭ, для организации безаварийной работы энергетического оборудования необходимо предусмотреть организацию коррекционного водно-химического режима с дозированием реагентов. Ввод тех или иных реагентов направлен на ограничение и предотвращение процессов накипеобразования и коррозии.

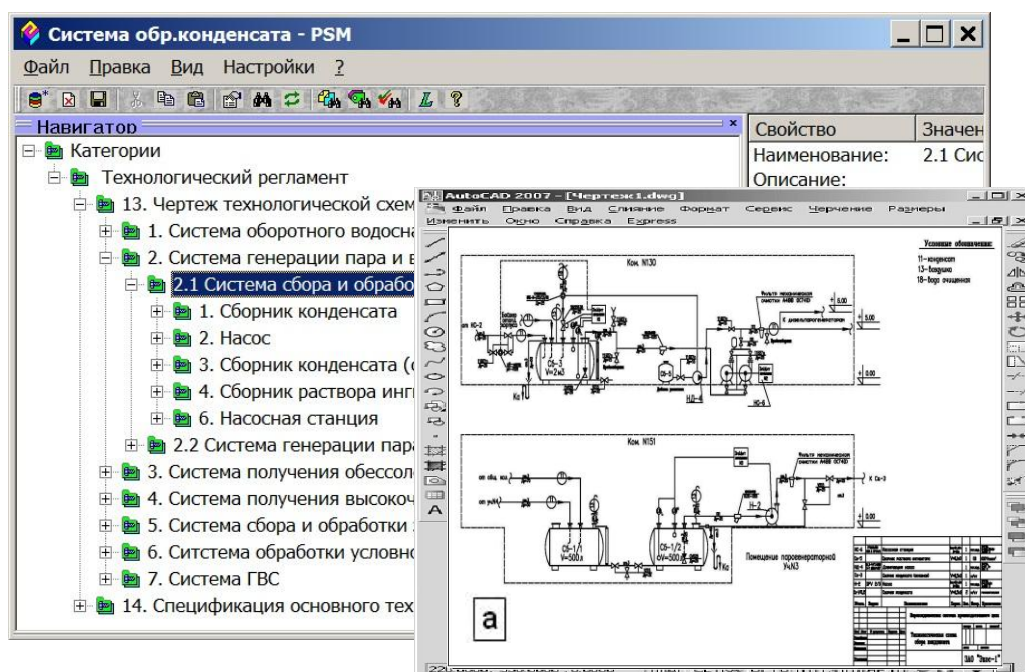


Рис. 2. CALS-проект локальной подсистемы сбора и обработки конденсата (а – чертеж технологической схемы).

К основным факторам, влияющим на скорость коррозии оборудования, относят прежде всего наличие в теплоносителе кислорода (O_2) и углекислоты (CO_2). В паровом пространстве конденсаторов через неплотности в соединениях присасывается атмосферный воздух. С ним в теплоноситель поступают такие коррозионные газы, как кислород и углекислота. Конденсаты паровых котлов различных рабочих параметров не являются буферными растворами, поэтому их обогащение углекислотой сопровождается смещением pH среды в кислую область. Коррозия конденсатно-питательного тракта вызывает не только повреждения

оборудования, но и обогащает питательную воду продуктами коррозии. С увеличением их выноса в котел усиливаются процессы подшламовой коррозии и железоокисного накипеобразования. Эти процессы со временем могут привести к повреждениям, требующим аварийного останова котла.

Для предотвращения углекислотной коррозии оборудования питательного и пароконденсатного трактов применяются различные способы связывания свободной углекислоты путем ввода в питательную воду или пар различных щелочных реагентов [3]. На заводе АО «ЭКОС-1» эта задача решена вводом реагента на основе нейтрализующих аминов

АМИНАТТМ ПК-1. Дозирование АМИНАТТМ ПК-1 позволило повысить pH пара и конденсата котлов, обеспечило уменьшение содержания железа и продуктов коррозии в производственных конденсатах более чем на 80% по сравнению с режимом без обработки питательной воды. Для контроля качества теплоносителя и оценки поведения реагента по тракту разработана и сертифицирована методика измерения массовой концентрации реагентов АМИНАТТМ ПК (свидетельство № 205-01/RA.RU.311787-2016[2018]). С учетом того, что реагенты АМИНАТТМ ПК могут дозироваться в тракты, где предусмотрена очистка конденсата на ионообменных фильтрах, были проведены масштабные испытания по их влиянию на катионообменные смолы. В результате испытаний установлена селективность сорбции нейтрализующих аминов и композиций на их основе на сильнокислотном катионите [4].

Для предотвращения кислородной коррозии в отсутствие деаэратора предусмотрена обработка питательной воды реагентом-деоксидантом АМИНАТТМ ДГ-2 на основе диэтилгидроксиламина. Контроль дозирования осуществляется штатными кислородомерами, включенными в систему CALS-

проекта (технологический регламент, раздел 8 «Контроль производства и управление технологическим процессом»).

Разработка информационной модели аналитического мониторинга процессов водоподготовки

Были проведены системные исследования процессов водоподготовки. Разработана система декомпозиции (рис.3), позволяющая показать взаимосвязь характеристик информационной модели на всех уровнях иерархии. На верхнем уровне системного анализа рассматривались предприятия, в которых проводились исследования: ЗАО «Татнефть», ПАО «Новатек», АО «Иркутская нефтяная компания», ООО «Газпром переработка». В разработанной структуре (рис. 3) на верхнем уровне в качестве примера рассматривается предприятие ЗАО «Татнефть». На следующем уровне анализа рассматриваются 5 видов объектов водоподготовки: системы очистки сточных вод, паровые котлы, оборудование для умягчения воды, теплообменное оборудование, установки обратного осмоса. Из перечисленных объектов на ПАО «Татнефть» рассматриваются 2 марки паровых котлов.



Рис. 3. Иерархическая структура промышленной водоподготовки: ЗАО «Татнефть» – Паровые котлы – Содержание фосфат-ионов– АМИНАТ™ КО-3 – Спектрофотометрия – Nach DR 6000

На 4-м уровне анализа рассматриваются показатели качества для паровых котлов: содержание железа и фосфат-ионов, общая жесткость, катионы кальция, pH, электропроводность, растворенный кислород. На следующем уровне иерархии приводятся 2 основных инновационных реагента (выпускаются АО «ЭКОС-1») для водоподготовки по содержанию фосфат-ионов: АМИНАТ™ КО-3, АМИНАТ™ КО-4.

На следующем уровне рассматриваются методы анализа содержания фосфат-ионов: спектрофотометрия, электрохимические методы, ионная хроматография. Для метода

спектрофотометрии на 7-м уровне иерархии рассматривались следующие перспективные спектрофотометры: Nach DR 6000 (США), Lovibond MD600 (Германия), Thermo Scientific Aquakem 600 (США).

Система аналитического мониторинга содержания фосфат-ионов в паровых котлах методом спектрофотометрии

На основе информационной модели (рис. 3) была разработана система компьютерного менеджмента качества (КМК-система), предназначенная для аналитического мониторинга технологических процессов водоподготовки. Создание системы

осуществлялось с использованием CALS-технологий (Continuous Acquisition and Life Cycle Support — непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) [5], обеспечивающих интеграцию информационных потоков на всех этапах

жизненного цикла. В рамках CALS-проекта КМК-системы (рис. 4) приведён пример реализации аналитического мониторинга показателя качества «Содержание фосфат-ионов», выполняемого с использованием метода спектрофотометрии [6].

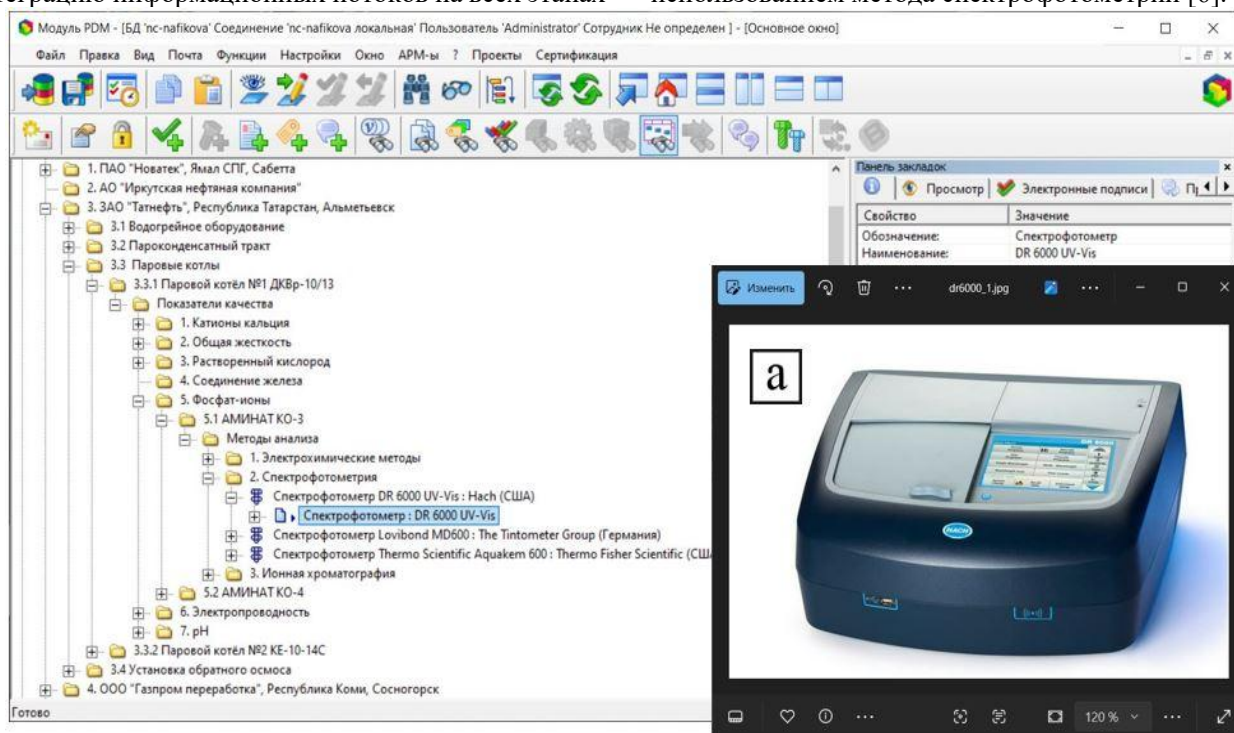


Рис. 4. Элемент КМК-системы «Аналитический мониторинг процессов водоподготовки»

Спектрофотометрический метод анализа — один из наиболее распространенных методов как количественного, так и качественного анализа в современной химии. Использование спектрофотометра позволяет количественно и качественно оценивать состав примесей, содержащихся в анализируемой пробе. В приведенном элементе КМК-системы для определения содержания фосфат-ионов применяется спектрофотометр Hach DR 6000.

Заключение

Проанализировано значение процессов водоподготовки в типовой многостадийной системе водного хозяйства промышленного предприятия. Рассмотрены основные элементы водоподготовки на примере стадии генерации пара, включающей подсистему сбора и обработки конденсата. Проведенные исследования позволили разработать методологические основы системного анализа процессов водоподготовки на следующих уровнях иерархии: промышленные предприятия, виды и объекты водоподготовки, показатели качества, реагенты для водоподготовки, методы анализа и измерительные приборы. Полученная иерархическая структура имплементирована в качестве информационной модели системы компьютерного менеджмента качества ресурсосберегающих процессов водоподготовки.

Список литературы

1. Bessarabov A.M., Trokhin V.E., Popov A.K., Radetskaya A.S. CALS project: hardware and

technological design of a modular water management system for industrial applications // Chemical and Petroleum Engineering. 2022. Vol. 58. No. 9-10. P. 855-864.

2. Трохин В.Е., Бутакова М.В., Гусева О.В., Бессарабов А.М., Клевцов А.А. Комплексная водоподготовка в экологической CALS-системе водного хозяйства предприятия малотоннажной химии // Экологические системы и приборы. 2023. № 9. С. 28-36.

3. Гусева О.В., Бутакова М.В., Губин Д.В., Орлов К.А. Опыт внедрения коррекционного водно-химического режима на ГТУ-ТЭС с использованием реагентов АМИНАТ // Энергосбережение и водоподготовка. 2019. № 2 (118). С. 16-20.

4. Гусева О.В., Бутакова М.В., Прорехин С.М. Результаты лабораторных и промышленных испытаний по влиянию реагентов АМИНАТ серии ПК на динамическую обменную емкость катионита КУ-2-8 // Энергосбережение и водоподготовка. 2021. № 5 (133). С. 45-49.

5. Круглова Ю.В. Интегрированный подход к стандартизации при внедрении CALS-технологий // Компетентность. 2025. № 4. С. 11-15.

6. Зевацкий Ю.Э., Лысова С.С., Скрипникова Т.А., Ворона С.В., Мызников Л.В. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Спектрофотометрия в растворах электролитов // Журнал физической химии. 2024. Т. 98. № 2. С. 84-91.

УДК 622.765

Лавриненко А.А., Кузнецова И.Н., Лусинян О.Г., Гольберг Г.Ю., Корзинова А.С.

Флотация образцов медно-никелевой руды с применением полианионной целлюлозы

Лавриненко Анатолий Афанасьевич – д.т.н., главный научный сотрудник, заведующей лабораторией "Комплексная переработка нетрадиционного минерального сырья" ФГБУН "Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В.Мельникова Российской академии наук"

Россия, Москва, 111020, Крюковский тупик, дом 4.

Кузнецова Ирина Николаевна – к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории "Комплексная переработка нетрадиционного минерального сырья" ФГБУН "Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В.Мельникова Российской академии наук"

Россия, Москва, 111020, Крюковский тупик, дом 4.

Лусинян Оганес Георгиевич – к.т.н., ведущий инженер лаборатории "Комплексная переработка нетрадиционного минерального сырья" ФГБУН "Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В.Мельникова Российской академии наук"

Россия, Москва, 111020, Крюковский тупик, дом 4.

Гольберг Григорий Юрьевич – д.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории "Комплексная переработка нетрадиционного минерального сырья" ФГБУН "Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В.Мельникова Российской академии наук"

Россия, Москва, 111020, Крюковский тупик, дом 4.

gr_yu_g@mail.ru.

Корзинова Анастасия Сергеевна – старший инженер лаборатории "Комплексная переработка нетрадиционного минерального сырья" ФГБУН "Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В.Мельникова Российской академии наук"

Россия, Москва, 111020, Крюковский тупик, дом 4.

В настоящей статье представлены экспериментальные данные по флотации двух образцов медно-никелевой руды с применением полианионной целлюлозы марки ПАЦ-Н в качестве депрессора флотоактивных силикатных минералов. Показано, что наибольшая эффективность процесса достигается при расходе ПАЦ-Н порядка 400 г/т: выход концентрата снижается примерно на 30-45 % (относительных), содержание в концентрате меди и никеля возрастает соответственно на 46-69 и 38-66 % (относительных). Также возрастает эффективность обогащения по Ханкоку-Луйкену по меди и никелю примерно на 37-53 %.

Ключевые слова: медно-никелевая руда, флотация, депрессия флотоактивных силикатных минералов, полианионная целлюлоза.

Flotation of copper-nickel ore samples using polyanionic cellulose

Lavrinenko A.A.¹, Kuznetsova I.N.¹, Lusinyan O.G.¹, Golberg G.Yu.¹, Korzinova A.S.¹

¹ Research Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation.

This article presents experimental data on the flotation of two samples of copper-nickel ore using polyanionic cellulose grade PAC-N as a depressant for flotation-active silicate minerals. It has been shown that the greatest efficiency of the process is achieved with a PAC-N consumption of about 400 g/t: the concentrate yield decreases by approximately 30-45% (relative), the content of copper and nickel in the concentrate increases by 46-69 and 38-66% (relative), respectively. The efficiency of Hancock-Luyken beneficiation for copper and nickel also increases by approximately 37-53%.

Key words: copper-nickel ore, flotation, depression of flotation-active silicate minerals, polyanionic cellulose.

Введение

В связи с вовлечением в переработку сравнительно бедных медно-никелевых руд сложного вещественного состава актуализируется проблема снижения содержания в концентрате флотации минералов пустой породы, в том числе флотоактивных силикатов (ФС), таких, как тальк, серпентин и др., оказывающих отрицательное влияние на последующую пирометаллургическую переработку концентрата за счёт увеличения затрат тепловой энергии и возрастания количества вредных выбросов в атмосферу [1]. Снижение содержания ФС в концентрате флотации достигается применением реагентов-депрессоров, главным образом полисахаридов [2]. При адсорбции макромолекул депрессоров на поверхности ФС уменьшается

краевой угол смачивания и возрастает абсолютное значение электрокинетического потенциала, что, в свою очередь, увеличивает отталкивание между пузырьками воздуха и частицами ФС, то есть приводит к уменьшению извлечения этих минералов в концентрат флотации. Одним из перспективных реагентов-депрессоров является полианионная целлюлоза, эффективность депрессирующего действия которой выше по сравнению с обычной карбоксиметилцеллюлозой благодаря более высокой степени замещения, составляющей примерно 0,9 [3]. Цель настоящей работы: выявление действия полианионной целлюлозы на флотацию медно-никелевых руд различного состава.

Экспериментальная часть

В настоящей работе были выполнены экспериментальные исследования по флотации двух образцов медно-никелевой руды Кольского полуострова: АМ-1 и АМ-2. Элементный состав указанных проб приведен в таблице 1.

Таблица 1. Элементный состав исследованных проб медно-никелевой руды

Наименование элемента	Содержание, %	
	АМ-1	АМ-2
Медь (Cu)	0,25	0,39
Никель (Ni)	0,44	0,60
Кремний (Si)	17,2	14,4
Сера (S)	1,13	2,1
Железо (Fe)	12,9	16,7
Алюминий (Al)	2,5	5,3

По данным рентгенофазового анализа, в составе руд были выявлены следующие минералы: пентландит, виоларит, пирротин, халькофиллит, антигорит, флогопит, хлорит, амфибол, оливин, минералы группы шпинели и другие.

В качестве депрессора применяли полианионную целлюлозу производства ЗАО "Полицелл" (г. Владимир) марки ПАЦ-Н с средневязкостной молекулярной массой порядка 116000 кг/кмоль и степенью замещения 0,9; в качестве собирателя применяли бутиловый ксантогенат калия.

Опыты были выполнены на лабораторной флотационной машине с объёмом камеры 150 см³ по схеме, предусматривающей последовательное проведение основной и контрольной флотации исходной пробы руды с раздельной подачей реагентов и соответствующей агитацией. При этом расход реагентов в операции контрольной флотации составлял 40 % от расхода в операции основной флотации. Эффективность применения композиций реагентов определяли по значениям следующих параметров:

- выход концентрата, % (γ);
- содержание в концентрате меди и никеля, % (соответственно β_{Cu} и β_{Ni});
- эффективность по Ханкоку-Луйкену (ХЛ): этот параметр учитывает значения извлечения в концентрат (ε), выхода, а также содержание меди и никеля в исходной руде (α):

$$ХЛ = \frac{\varepsilon - \gamma}{100 - \alpha} \quad (1)$$

Было установлено, что для обеих проб руды с увеличением расхода ПАЦ-Н от 0 до 700 г/т наибольшие значения ХЛ достигаются при расходе примерно 400 г/т:

- АМ-1: 0,54 и 0,49 соответственно по меди и никелю (без депрессора – соответственно 0,40 и 0,36);
 - АМ-2: 0,55 и 0,33 соответственно по меди и никелю (без депрессора – соответственно 0,40 и 0,21);
- При увеличении расхода ПАЦ-Н от 400 до 700 г/т значения ХЛ как по меди, так и по никелю монотонно убывают.

На рис. 1 приведены значения относительного изменения названных параметров флотации руд АМ-1 и АМ-2 (в %) при расходе ПАЦ-Н примерно 400 г/т по сравнению с опытами без применения депрессоров, обозначенные $\Delta\gamma$, $\Delta\beta_{Cu}$, $\Delta\beta_{Ni}$, $\Delta ХЛ_{Cu}$ и $\Delta ХЛ_{Ni}$ ("+" – увеличение, "-" – уменьшение)

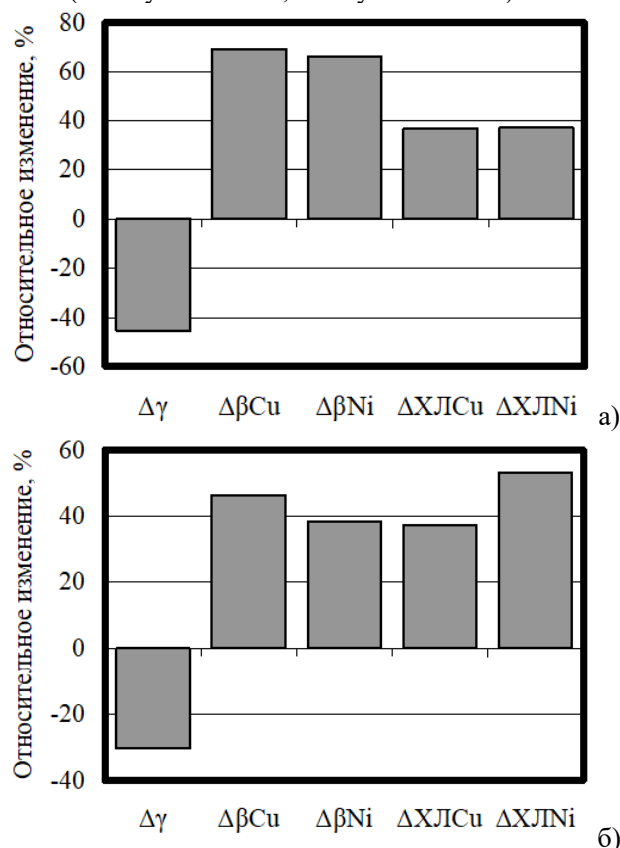


Рис. 1. Влияние ПАЦ-Н (расход примерно 400 г/т) на относительное изменение параметров флотации руд АМ-1 и АМ-2 по сравнению с опытами без применения депрессора: а – руда АМ-1; б – руда АМ-2

На рис. 1 видно, что добавление ПАЦ-Н с расходом примерно 400 г/т по сравнению с опытами без депрессора снижает выход концентрата на 30-45 % (относительных), увеличивает содержание в концентрате меди и никеля соответственно на 46-69 и 38-66 % (относительных). Также возрастает эффективность обогащения по Ханкоку-Луйкену по меди и никелю примерно на 37-53 %. Значения указанных параметров для АМ-1 и АМ-2 в целом сопоставимы. Несколько более высокие значения этих показателей для АМ-2 по сравнению с АМ-1 обусловлены, вероятно, более высоким содержанием флотоактивных силикатов в АМ-1.

Полученные экспериментальные данные указывают на перспективность применения полианионной целлюлозы в качестве депрессора флотоактивных силикатных минералов при флотации медно-никелевых руд различного состава.

Заключение

На основании выполненных экспериментальных исследований по флотации двух образцов медно-никелевой руды с применением в качестве депрессора флотоактивных силикатов полианионной целлюлозы

марки ПАЦ-Н установлено, что наибольшие значения эффективности обогащения по Ханкоку-Луйкену для этих руд достигаются при расходе ПАЦ-Н 420 г/т: выход концентрата снижается примерно на 30-45 % (относительных), содержание в концентрате меди и никеля возрастает соответственно на 46-69 и 38-66 % (относительных). Также возрастает эффективность обогащения по Ханкоку-Луйкену по меди и никелю примерно на 37-53 %.

Список литературы

1. Fengxiang Yin, Chengxu Zhang, Yao Yu, Chenyang Lv, Zhengbo Gao, Bingang Lu, Xiaohui Su, Chunhua Luo, Xiangang Peng, Belinda McFadzean and Jian Cao. Review on the Challenges of Magnesium Removal in Nickel Sulfide Ore Flotation and Advances in Serpentine Depressor // Minerals. – 2024. – V. 14, № 965.
2. Красавцева Е.А., Горячев А.А. Обзор способов депрессии талька при флотации медно-никелевых руд // Труды Кольского научного центра РАН. – 2019, № 6 (1). – С. 149-154.
3. Лавриненко А.А., Кузнецова И.Н., Лусинян О.Г., Гольберг Г.Ю. Применение отечественных полимерных анионоактивных депрессоров при флотации забалансовой оталькованной медно-никелевой руды // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2023. –Т. 29, № 5. – С. 5-14.

УДК 678.6.067.5:677.494.2

Семенова В.Е., Мохова Е.К.

Исследование влияния концентрации полиакрилонитрила на свойства нановолокна, полученного методом электроспиннинга

Семенова Вера Евгеньевна – студент 3 года направления 28.03.02 «Наноинженерия» кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; semenova.v.e@muctr.ru.

Мохова Елизавета Константиновна – к.т.н., старший преподаватель кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; mokhova.e.k@muctr.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье представлено исследование зависимости между концентрацией и вязкостью растворов ПАН, а также диаметром образуемых нановолокон. В работе были исследованы растворы ПАН с концентрацией 13, 14, 15 мас. %. Для данных растворов значения вязкости составили 1712, 2034 и 3219 мПа·с соответственно. В результате было установлено, что внешнее строение и диаметр образуемых волокон сильно зависят от вязкости исходных растворов.

Ключевые слова: электроспиннинг, полиакрилонитрил, волокно, нановолокно, ПАН-прекурсор

Investigation the effect of concentration of polyacrylonitrile on properties of nanofibers obtained by method of electrospinning

Semenova V. E., Mokhova E.K.

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

The article presents a study of the relationship between the concentration and viscosity of PAN solutions, as well as the diameter of the formed nanofibers. In the work, PAN solutions with a concentration of 13, 14, 15 wt. % were studied. For these solutions, the viscosity values were 1712, 2034 and 3219 mPa·s, respectively. As a result, it was found that the external structure and diameter of the formed fibers strongly depend on the viscosity of the initial solutions.

Key words: electrospinning, polyacrylonitrile, fiber, nanofiber, PAN-precursor

Введение

Нановолокна – это волокна, как правило на основе био- или синтетических полимеров, размер которых находится в диапазоне от 10 до 1000 нм [1]. Нановолокна обладают рядом уникальных свойств: большим отношением площади поверхности к объему, высоким коэффициентом пористости, гибкостью и механической прочностью [2]. Свойства нановолокон открывают возможности для их применения в широком спектре областей химической промышленности. Например, в производстве защитной одежды нановолокна используются для повышения сопротивления температурным и химическим воздействиям и упрочнению ткани [3], в строительстве – для укрепления бетонных конструкций [4] и уменьшения трещинообразования в них [5]. Одним из перспективных направлений применения нановолокон является получение углеродных нановолокон (УНВ). УНВ представляет собой длинную тонкую нить диаметром от 10 до 1000 нм, состоящую в основном из атомов углерода, связанных вместе в микроскопических кристаллах и выровненных параллельно длинной оси волокна [6]. УНВ широко используются в качестве армирования композитов, и их применение распространилось от аэрокосмической и военной отраслей до современных отраслей промышленности, таких как автомобилестроение и энергетика [7]. Среди широкого диапазона используемых полимеров одним из перспективных прекурсоров для получения УНВ [8] является полиакрилонитрил (ПАН) ввиду его коммерческой доступности, способности к образованию стабильных волокон и высокому выходу углерода – около 56%, что значительно превышает

выход остальных полимеров [8,9]. Волокна, получаемые из ПАН, обладают высокой прочностью, химической стойкостью и термической стабильностью [10,11].

В настоящее время существуют различные методы формирования нановолокон [1]. В их числе: вытягивание из раствора, темплатный синтез [12], разделение фаз, а также разные виды спиннинга [13]. Электроспиннинг – метод получения непрерывных волокон от субмикронных до нанометровых размеров с использованием электрического поля [14]. Ввиду простоты аппаратного исполнения и возможности обеспечения контроля морфологии и структуры волокон путем изменения параметров процесса данный метод выделяется среди других способов формирования нановолокон как наиболее универсальный, высокоэффективный и применимый к большинству прекурсоров [14,15]. Преимущества электроспиннинга делают возможным его применение не только в лабораторных исследованиях, но и в промышленности.

Целью данной работы являлось исследование влияния концентрации и вязкости исходных растворов ПАН на диаметр нановолокон, полученных с помощью технологии электроспиннинга. Результаты работы позволили определить наиболее подходящую концентрацию раствора ПАН для формирования нановолокна, с возможностью его дальнейшего использования в качестве прекурсора УНВ.

Экспериментальная часть

В работе использовались следующие материалы и химические реагенты: полиакрилонитрил (ПАН), с молекулярной массой 50 кДа (Китай), в качестве

растворителя был использован химически чистый диметилсульфоксид (ДМСО) с содержанием основного вещества не менее 99.9% (Кемстор, Россия).

Раствор ПАН готовили путем растворения навески порошка полимера в ДМСО. Были приготовлены три раствора ПАН с концентрацией 13, 14, 15 мас.% в расчете на 50 г растворителя. Приготовление растворов полимеров проводилось на магнитной мешалке с подогревом ($T = 50-60^{\circ}\text{C}$) при постоянном перемешивании в течение 1 часа. Основные стадии получения нановолокон на основе ПАН представлены на Рис.1.



Рис.1. Основные стадии получения нановолокон на основе ПАН

Получение нановолокон на основе ПАН осуществлялось на ранее разработанной на кафедре химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ имени Д.И. Менделеева лабораторной установке электроspinning. Внешний вид и устройство установки приведены на Рис.2 [16].

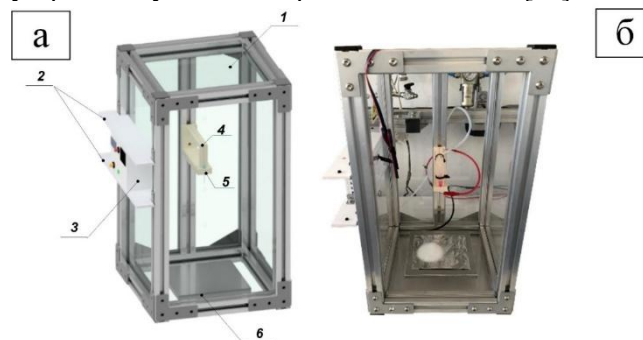


Рис.2. Лабораторная установка электроspinning: CAD-модель установки (а); внешний вид установки (б): каркас (1), подставка под блок управления (2), блок управления (3), крепление для иглы (4), игла (5), коллектор в виде пластины (6)

В результате проведения экспериментов было получено три образца нановолокон ПАН, спецификация которых приведена в Таблице 1.

Таблица 1. Спецификация образцов нановолокон ПАН и параметры процесса электроspinning

Образец	Концентрация ПАН, мас.%	Расход раствора, мл/ч	Расстояние между иглой и коллектором, мм	Прикладываемое напряжение, кВ
ПАН-13	13	0.07	210	12
ПАН-14	14			
ПАН-15	15			

Полученные исходные растворы ПАН различной концентрации 13, 14 и 15 мас.% были исследованы с помощью ротационного реометра Anton Paar SmartPave 102e. Измерения проводились при постоянной скорости сдвига 0.1 c^{-1} и температуре 25°C . Количество точек измерения на каждый из растворов составило 20. Аналитическое исследование было проведено на кафедре химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ имени Д.И. Менделеева.

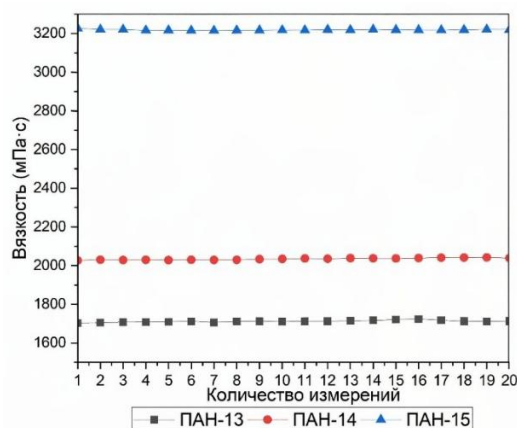


Рис.3. Значения вязкости для исходных растворов ПАН

На Рис.3 представлены измеренные значения вязкости для исходных растворов ПАН.

Анализ полученных данных (Рис.3) показал, что между концентрацией растворов ПАН и соответствующими значениями вязкости существует нелинейная зависимость, так как при увеличении концентрации раствора ПАН с шагом 1 мас.% вязкость резко увеличивается, что особенно видно при анализе образца ПАН-15.

Полученные образцы нановолокон ПАН были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для визуализации внешнего строения волокон использовался сканирующий электронный микроскоп VEGA3-LMU-TESCAN (TESCAN, Чешская Республика). Для предотвращения накопления заряда на поверхности образцов во время сканирования, перед проведением аналитического исследования на образцы напыляли 1 нм золота. Анализ был проведен на Кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ имени Д.И. Менделеева. Микрофотографии образцов представлены на Рис.4.

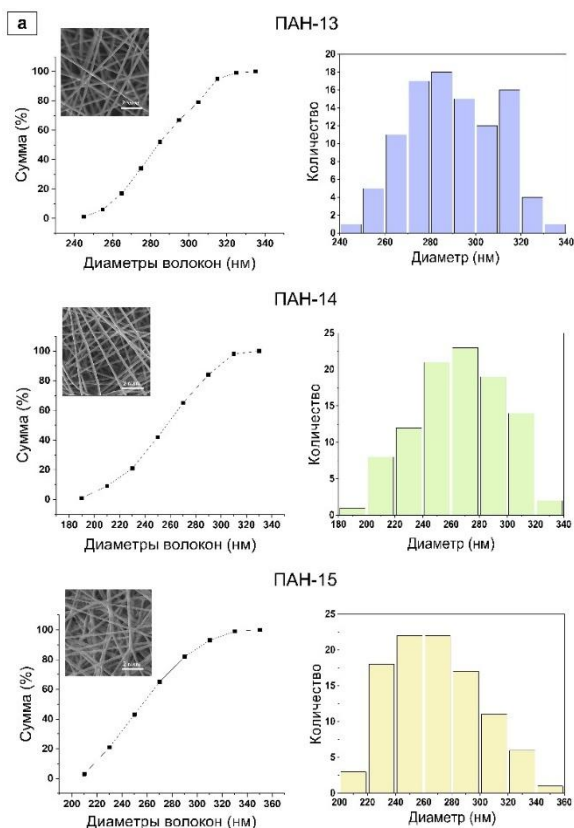


Рис.4. Распределение диаметров нановолокон на основе ПАН: накопительная кривая (а), гистограмма распределения (б)

Анализ данных (Рис.4) показал, что при установленных параметрах процесса электроспиннинга наиболее узким распределением диаметра нановолокон обладал образец ПАН-13. По мере увеличения концентрации растворов и соответственно вязкости, диаметр нановолокон также увеличивался.

Заключение

Внешнее строение и диаметр образуемых волокон сильно зависят от вязкости исходных растворов. Поэтому свойства текучести полимерных растворов должны подробно исследоваться перед проведением процесса электроспиннинга.

В работе было проведено исследование влияния концентрации и вязкости исходных растворов ПАН на диаметр образуемых нановолокон. Увеличение вязкости растворов ПАН-13, ПАН-14 и ПАН-15 приводит к увеличению количества получаемых нановолокон на единицу площади поверхности (Рис.4 а). Для образца ПАН-15 на снимках СЭМ наблюдается эффект объединения (склеивания) волокон. В последующих экспериментах, направленных на получение УНВ на основе за основу будет взят образец ПАН-15, так как из-за высокой вязкости раствора увеличивалась плотность осаждаемого нановолокна на коллекторе в единицу времени.

Выполнено при финансовой поддержке
Министерства науки и высшего образования
Российской

Федерации в рамках научной тематики FSSM-2025-0007

Список литературы

1. Курбанова З.Н., Смагулова Г.Т., Кайдар Б.Б. Получения волокнистых композиционных материалов методом электроспиннинга и их применение // Горение и плазмохимия. – 2018. – №16. – С.172–180.
2. A. Hiwrale, S. Bharati, P. Pingale, etc. Nanofibers: A current era in drug delivery system // Heliyon. – 2023. – V.9. – №9. – P.1–20.
3. A.H. Nurfaizey, N. Tucker, J.J. Stanger, etc. Functional nanofibers in clothing for protection against chemical and biological hazards // Func. Nanofibers and their Appl. – 2012. – №12. – P.236–261.
4. D. Gao, Y.L. Mo, L.M. Peng. Mechanical and Electrical Properties of Carbon–NanoFiber Self–Consolidating Concrete // Earth and Space. – 2010. – №1. – P.2577–2585.
5. J. Wang, Z. Li, Y. Sun, etc. Influence on Carbon Nanofiber Content On the Fracture Mechanical Properties of Cement–Based Materials: Insights from Three–point Bending and Nanoindentation Tests // Buildings. – 2023. – №13. – P.1–14.
6. Garg, K.; Bowlin, G. L. Electrospinning Jets and Nanofibrous Structures. Biomicrofluidics 2011, 5, 013403.
7. Ballengee, J.; Pintauro, P. Morphological Control of Electrospun Nafion Nanofiber Mats. ECS Trans. 2010, 33, 647–658. <https://doi.org/10.1149/1.3484561>.
8. J. H. Kim, H.S. Ganapathy, S.–S. Hong. Preparation of polyacrylonitrile nanofibers as a precursor of carbon nanofibers by supercritical fluid process // J. of Supercritical Fluids. – 2008. – №47. – P.103–107.
9. M.A. Bonakdar, D. Rodrigue. Electrospinning: Processes, Structures, and Materials // Macromol. – 2024. – V.4. – №1. – P.58–103.
10. Бешапошникова В.И. Огнезащитная модификация полиакрилонитрильных волокнистых материалов // Химия и химическая технология. – 2013. – Т.56. – №1. – С.95–99.
11. Оспанали А.Т., Партизан Г., Жумадилов Б.Е. и др. Влияние концентрации полиакрилонитрила на структурообразование углеродных волокон // Горение и плазмохимия. – 2022. – №20. – С.199–205.
12. D.D. Mohite, S.S. Chavan, S. Dubal, etc. Electrospun polyacrylonitrile (PAN) carbon nanofibers (CFNs) as electrode material for supercapacitors: A comprehensive review of synthesis, characterization, and electrochemical performance // AIP Advances. – 2023. – V.13. – №12. – P.1–19.
13. I. Gergin, E. Ismar, A.S. Sarac. Oxidative stabilization of polyacrylonitrile nanofibers and carbon nanofibers containing graphene oxide (GO): a spectroscopic and electrochemical study // Beilstein J Nanotechnol. – 2017. – №8. – P. 1616–1628.
14. Лебедева А.В., Бу Н. Т. X., Олехнович Р.О. и др. Исследование получения нановолокон из водных растворов поливинилового спирта методом электроспиннинга // Вестник ВГУИТ. – 2022. – Т.84. – №2. – С.210–220.

15. M.A. Bonakdar, D. Rodrigue. Electrospinning: Processes, Structures, and Materials // Macromol. – 2024. – V.4. – №1. – P.58–103.

16. Мохова Е.К., Гордиенко М.Г., Меньшутина Н.В. Разработка модульной установки

электроспиннинга для получения микро- и нановолокон на основе полимеров // Химическая промышленность сегодня. – 2025. – №2. – С.2–9.

УДК 66.083

Белоусова Д.И., Голубев Э.В., Сулханов Я.Д., Абрамов А.А.

Формирование иерархической пористой структуры изделий сложной геометрии в среде диоксида углерода

Белоусова Дарья Ильинична – бакалавр 3 года факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; e-mail: darya.scale@gmail.com;

Голубев Эльдар Валерьевич – магистрант 2 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Сулханов Ян Дмитриевич – магистрант 2 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Абрамов Андрей Александрович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрен процесс получения иерархически пористых аэрогелей на основе альгината натрия с использованием аддитивных технологий и сверхкритической сушки. Иерархически пористые материалы, сочетающие микро-, мезо- и макропоры, обладают уникальными свойствами, такими как высокая удельная площадь поверхности (200-400 м²/г) и эффективный массоперенос, что делает их перспективными для применения в тканевой инженерии, биопечати органов, доставке лекарственных средств. Экспериментальная часть работы включает разработку состава чернил, исследование их реологических свойств (выявлены псевдопластичность и точка начала течения ~23,0 Па) и проведение 3D-печати. Полученные образцы подвергались процессам вспенивания (50 бар, 3 часа) и сверхкритической сушки (100 бар, 4 часа), что позволило сохранить иерархическую пористую структуру. Результаты исследования демонстрируют возможность управления структурой и свойствами аэрогелей за счет сочетания аддитивных технологий и обработки сверхкритическим СО₂. Это открывает новые перспективы для создания материалов с заданными характеристиками для различных промышленных и научных применений.

Ключевые слова: 3d-печать, иерархическая пористость, сверхкритический флюид, макропористая структура.

Formation of a hierarchical porous structure of products of complex geometry in a carbon dioxide environment

Belousova D.I., Golubev E.V., Abramov A.A.

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the process of obtaining hierarchically porous aerogels based on sodium alginate using additive technologies and supercritical drying. Hierarchically porous materials combining micro-, meso- and macropores have unique properties such as high specific surface area (200-400 м²/g) and efficient mass transfer, which makes them promising for use in tissue engineering, organ bioprinting, and drug delivery. The experimental part of the work includes the development of the ink composition, the study of its rheological properties (pseudoplasticity and a yield point of ~23.0 Pa were revealed) and 3D printing. The obtained samples were subjected to foaming (50 bar, 3 hours) and supercritical drying (100 bar, 4 hours), which allowed the hierarchical porous structure to be preserved. The results of the study demonstrate the possibility of controlling the structure and properties of aerogels through a combination of additive technologies and supercritical CO₂ treatment. This opens up new prospects for creating materials with specified characteristics for various industrial and scientific applications.

Key words: 3d printing, hierarchical porosity, supercritical fluid, macroporous structure.

Введение

Иерархически пористые материалы, встречающиеся как в природных биологических системах, так и в искусственно созданных структурах, обладают уникальным комплексом преимуществ. Ключевое достоинство таких материалов заключается в оптимальном сочетании механических характеристик и функциональных свойств, достигаемом за счет распределения пор разного размера от микро- и мезопор до макропор. В природе эта особенность позволяет живым организмам, таким как, например, крылья бабочек, достигать исключительной прочности при минимальной массе, эффективно противостоять механическим нагрузкам и адаптироваться к изменяющимся условиям среды [1].

Структура иерархически пористого материала представляет из себя взаимосвязанную систему

микро- и мезопор до макропор, что обеспечивает интенсивный массоперенос при сохранении значительной удельной поверхности. [2]. Макропоры выступают как транспортные магистрали для быстрого перемещения веществ, мезопоры обеспечивают промежуточное распределение, а микропоры создают обширную активную поверхность [1].

Для иерархически пористых материалов возможно многофункциональное проектирование. Варьируя распределение и геометрию пор на разных уровнях иерархии, можно целенаправленно создавать материалы с заданными свойствами. Такие материалы находят свое применение в различных отраслях. В энергетике – это оптимизация процессов накопления и преобразования энергии, в биомедицине – тканевая инженерия,

биопринтер органов, доставка лекарственных средств [1, 2, 3].

Одним из эффективных методов задания мезопористой структуры является сверхкритическая сушка. Примером материала, получаемого таким образом, является аэрогель [4]. Это класс веществ, обладающий уникальным сочетанием таких свойств, как высокая пористость, низкая плотность и высокая удельная площадь поверхности, и находящий свое применение в различных отраслях, а именно в фармацевтике, атомной промышленности, медицине, энергетике и строительстве [5]. Однако при всех своих достоинствах аэрогели обладают низкой механической прочностью. Это сильно сужает область их применения. Для решения этой проблемы можно использовать аддитивные технологии, которые позволяют задавать изделиям сложную геометрию и макроструктуру [6].

Есть несколько методов задания пористой структуры на макроуровне. Наиболее перспективным из них является метод с использованием диоксида углерода. Гелеобразование альгината натрия в среде диоксида углерода сопровождается его вспениванием за счет высвобождения газообразного CO_2 при резком сбросе давления. Вспенивание полимера позволяет формировать макропористую структуру. Далее проводится процесс сверхкритической сушки, обеспечивающий сохранение микро- и мезопористой структуры, сформированной на стадии гелеобразования [7].

В данной работе рассматривается процесс формирования иерархической пористой структуры изделий сложной геометрии, полученных с использованием диоксида углерода и аддитивных технологий в аэрогелях на основе альгината натрия.

Экспериментальная часть

В предыдущих работах были исследованы процессы формирования иерархической пористости на примере аэрогелей на основе альгината натрия, в качестве сшивающего агента выступал карбонат кальция. Исследовались диапазоны давления (50 – 100 бар) и времени (1 – 3 часа) проведения процесса. На основании проведенных исследований было установлено, что лучшие структуры были получены при давлении 50 бар и времени 3 часа. Так же было выявлено, что для формирования геометрии необходимо соблюдение строгих реологических параметров [7].

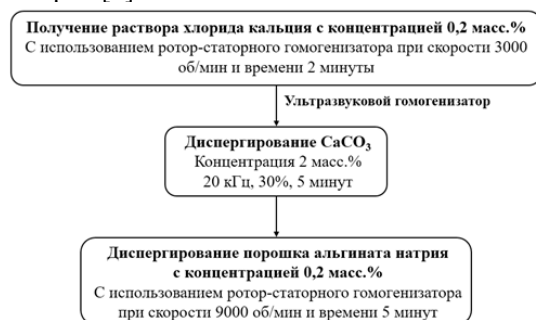


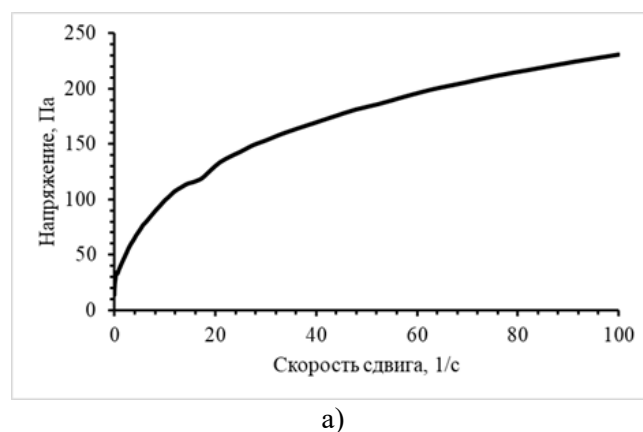
Рис. 1. Схема получения «чернил» на основе частично-сшитого альгината натрия с внедренным карбонатом кальция.

С опорой на проведенные исследования и соблюдением реологических параметров был разработан состав вязких чернил на основе частично сшитого альгината натрия с внедренными частицами карбоната кальция заданной концентрации [8]. Методика получения данных чернил представлена на схеме (рис. 1).

В дистиллированной воде проводилось растворение сшивающего агента (хлорида кальция) до достижения концентрации 0,2 масс.% при перемешивании на ротор-статорном гомогенизаторе (IKA T25 digital Ultra-Terrax) при скорости вращения ротора 3000 об/мин в течение 2 мин. В полученном растворе проводилось диспергирование порообразующего агента – карбоната кальция с использованием ультразвукового гомогенизатора (Bandelin SONOPULS HD 4100) при частоте 20 кГц, амплитуде 30% в течение 5 минут. На последнем этапе в полученных растворах проводилось диспергирование порошка альгината натрия до достижения концентрации 2 масс.% при скорости вращения ротора 9000 об/мин в течение 5 минут.

В целях подтверждения соответствия разработанных чернил необходимым требованиям было проведено исследование их реологических характеристик. Для этого был использован реометр ротационного типа AntonPaar SmartPave 102e. В качестве измерительного узла выбрана система плоскость-плоскость с диаметром 25 мм, измерения были выполнены при постоянной температуре 20°C. С целью повышения точности измерений и снижения влияния тиксотропных свойств на полученные результаты при проведении всех исследований было задано время релаксации, которое составило 10 минут.

Кривые течения и кривые вязкости материалов, полученных путем частичной сшивки 2 масс.% раствора альгината натрия хлоридом кальция с внедренным карбонатом кальция, были построены в ходе исследований при линейном увеличении скорости сдвига от 0,01 до 100 c^{-1} (рис. 2).



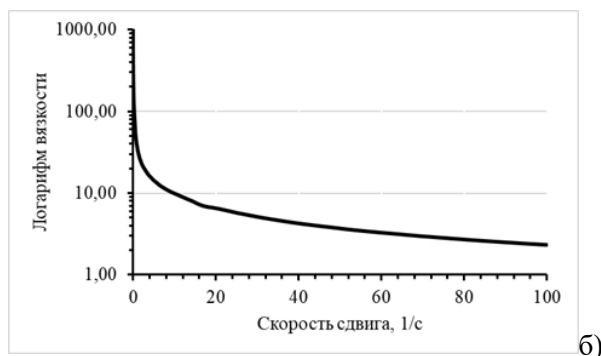


Рис. 2. Кривые течения (а) и кривые вязкости (б) частично сшитого альгината натрия с внедренным карбонатом кальция.

На основании анализа кривых течений и кривых вязкости установлено, что для анализируемой системы характерен псевдопластичный тип течения. Это подтверждается нелинейной зависимостью увеличения напряжений сдвига, которое сопровождается снижением значения вязкости при увеличении скорости сдвига. Также наблюдается псевдопластичный тип течения.

Были проведены исследования для определения наличия точки начала течения при экструзии. Наличие точки начала течения обуславливает способность материала осуществлять переход от упруго-деформируемого тела к вязкой жидкости при воздействии сдвиговых напряжений. Данный переход на графике определяется наличием точки текучести, то есть точки пересечения кривых модуля накопления и модуля потерь. Термин «модуль накопления» указывает на то, что энергия напряжения была временно «запасена» в процессе испытания и может быть впоследствии возвращена. Термин «модуль потерь» отражает энергию, израсходованную на инициирование течения и необратимо рассеявшуюся в виде тепла. Исследования вязкоупругого поведения растворов частично сшитого альгината натрия проводились при постоянной угловой частоте, которая составила 10 рад/с.

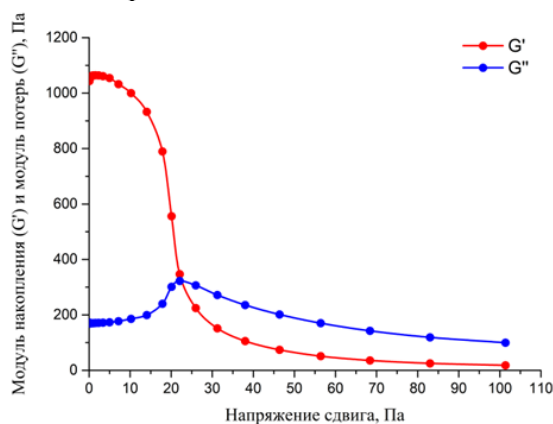


Рис. 3. Модули накопления (G') и модули потерь (G'') вязких «чернил» на основе частично сшитого альгината натрия с использованием карбоната кальция.

По результатам данного исследования были построены кривые модуля накопления и модуля потерь для материалов, полученных путем частичной сшивки альгината натрия, модифицированного с использованием карбоната кальция (рис. 3).

Для раствора с концентрацией карбоната кальция 2 масс.% значение напряжения, необходимого для инициирования начала течения, составило 23,0 Па. Это свидетельствует о том, что, несмотря на увеличение вязкости, структура, сформированная частицами карбоната, легко подвергается разрушению при приложении начального напряжения, делая систему достаточно пластичной. Таким образом, гелевый материал на основе частично сшитого альгината натрия с добавлением карбоната кальция демонстрирует оптимальные реологические характеристики для реализации процесса трехмерной печати.

Представленные реологические свойства обуславливают возможность использования технологии прямой гелевой печати. В качестве устройства был использован 3D-принтер, разработанный на кафедре Химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева (рис. 4).

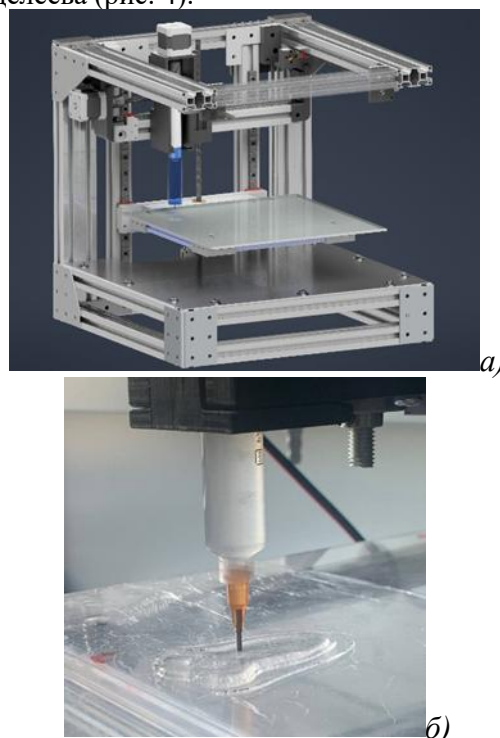


Рис. 4. Конструкция 3D-принтера для реализации процесса 3D-печати (а), пример реализации процесса 3D-печати с использованием технологии прямой печати (б).

В качестве продавливающего устройства был использован экструдер гелевых материалов, предложенный в работе 3D-печать гелевыми материалами с целью получения аэрогелей на основе альгината натрия [9] (рис. 5).

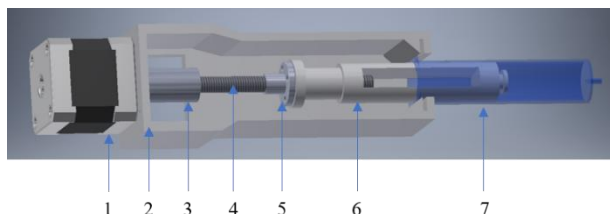


Рис.5. Строение экструдера вязких «чернил» (1- шаговый двигатель, 2- корпус, 3- соединительная муфта, 4- трапецидальный винт, 5- трапецидальная гайка, 6- поршень, 7- емкость для вязких «чернил»).

При реализации технологии прямой гелевой печати были использованы следующие параметры процесса: толщина слоя – 1 мм скорость перемещения экструдированного устройства – 5 мм/с, скорость перемещения поршня экструдера – 0,1 мм/с, температура печати – 20 °С.

После завершения процесса печати, полученные изделия были помещены в аппарат высокого давления для проведения процесса вспенивания и формирования иерархической пористой структуры при следующих параметрах: давление – 50 бар, время – 3 часа. Далее полученные образцы извлекались из аппарата, проводилась ступенчатая замена растворителя и осуществлялся процесс сверхкритической сушки на протяжении 4 часов в среде диоксида углерода при давлении 100 бар и с расходом диоксида углерода 1000г/ч.

Заключение

В рамках данной работы проведена разработка состава материалов для реализации процесса прямой гелевой печати. Исследованы реологические свойства материалов, доказано наличие псевдопластичного поведения и тиксотропных свойств. Точка начала течения составила 23,0 Па. С использованием разработанных установок осуществлен процесс печати, для которых проведено вспенивание и сушка в среде сверхкритического диоксида углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научной тематики FSSM-2025-0007

Список литературы:

1. Yang, X.-Y., Chen, L.-H., Li, Y., Rooke, J. C., Sanchez, C., Su, B.-L. Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design // Chemical Society Reviews. 2017. Т. 46, № 4. С. 481. doi:10.1039/C6CS00829A.
2. Sun, M.-H., Huang, S.-Z., Chen, L.-H., Li, Y., Yang, X.-Y., Yuan, Z.-Y., Su, B.-L. Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine // Chemical Society Reviews. 2016. Т. 45, № 12. С. 3479–3563. doi:10.1039/C6CS00135A.
3. Ng, W. L., Goh, M. H., Yeong, W. Y., Naing, M. W. Applying macromolecular crowding to 3D bioprinting: fabrication of 3D hierarchical porous collagen-based hydrogel constructs // Biomaterials Science. 2018. Т. 6. С. 562–574. doi:10.1039/C7BM01015J
4. Tsiptsias, C. Foaming of chitin hydrogels processed by supercritical carbon dioxide // The Journal of Supercritical Fluids. 2008. Т. 47, № 2. С. 302–308. doi:10.1016/j.supflu.2008.07.009.
5. Lovskaya, D., Smirnova, A., Guseva, D., Yamskov, I. A. Preparation of Protein Aerogel Particles for the Development of Innovative Drug Delivery Systems // Gels. 2022. Т. 8, № 12. С. 765. doi:10.3390/gels8120765.
6. Sun, Z.-H., Wang, Z.-Y., Li, Y., Liu, S.-H. Printed aerogels: chemistry, processing, and applications // Chemical Society Reviews. 2021. Т. 50, № 6. С. 3842–3888. doi:10.1039/C9CS00757A.
7. Окишева, М. К., Абрамов, А. А., Цыганков, П. Ю. Формирование иерархической структуры аэрогелей на основе альгината натрия с использованием процесса вспенивания в среде диоксида углерода // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2019. Т. LXIII, № 6. С. 136-140. doi:10.6060/tcct.20196306.c.14.
8. Окишева, М. К., Абрамов, А. А., Цыганков, П. Ю. 3D-печать гелевыми материалами с целью получения аэрогелей на основе альгината натрия // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. XXXIV, № 1 (219). С. 111-113.
9. Окишева, М. К., Абрамов, А. А., Цыганков, П. Ю. Разработка гетерофазной системы для реализации процесса 3D-печати вязкими материалами // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. XXXIII, № 6 (212). С. 109-111.

УДК 004.942

Епишкина К.Е., Жарликова В.П., Абрамов А.А.

Разработка цифровой модели верхних дыхательных путей для in silico моделирования аэродинамики потока воздуха в носовой полости

Епишкина Ксения Евгеньевна – студент 3 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; epishkinak04@gmail.com

Жарликова Виктория Павловна – студент 3 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Абрамов Андрей Александрович – к.т.н., старший преподаватель кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье описан процесс разработки цифровой трехмерной модели верхних дыхательных путей человека. Модель носовой полости создана на основе данных компьютерной томографии с использованием программного обеспечения 3D Slicer. Разработанная модель была использована для моделирования воздушного потока с использованием программы ANSYS Fluent.

Ключевые слова: дыхательные пути, цифровая модель, вычислительная гидродинамика, скорость воздушного потока

Development of a digital model of the upper respiratory tract for in silico modeling of the aerodynamics of air flow in the nasal cavity

Epishkina K.E., Zharlikova V.P., Abramov A.A.

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

The article describes the process of developing a digital three-dimensional model of the human upper respiratory tract. The nasal cavity model is based on computed tomography data using 3D Slicer software. The developed model was used to simulate the air flow using the ANSYS Fluent program.

Key words: respiratory tract, digital model, computational fluid dynamics, air flow velocity

Введение

Сложное строение носовой полости человека практически исключает изучение течения воздуха в ней с использованием экспериментальных методов визуализации [1]. Численное моделирование различных биологических явлений и разработки в области медицинского программного обеспечения позволяют создавать точные трехмерные (3D) модели человеческих органов с целью терапии различных заболеваний [2]. Современные методы, обозначаемые общим термином *in silico*, применяются при разработке новых ингаляционных и интраназальных лекарственных препаратов, в том числе для исследования мест их осаждения.

В носовой полости происходят изменения потока воздуха и давления во время дыхательного цикла, регуляция температуры и влажности вдыхаемого воздуха, а также важные иммунные реакции на вдыхаемые антигены и аллергены [3]. Носовые дыхательные пути являются потенциальным путем доставки лекарств из-за их большой площади поверхности, прямого доступа препарата в системный кровоток или в мозг через обонятельные нервы [4].

Моделирование воздушного потока необходимо для понимания его структуры: при наличии анатомических отклонений он становится менее равномерным, напрямую влияет на распространение и осаждение частиц лекарственного средства.

Верхние дыхательные пути человека начинаются в носу и заканчиваются в начале трахеи, состоят из таких частей как: нос и носовая полость, рот и ротовая полость, глотка и гортань [5]. Вдыхаемый воздух в носовой полости попадает через ноздри, проходя

через изгиб в области носового клапана в среднюю носовую область и испытывает еще один изгиб на 90 градусов в области носоглотки, где он отводится в нижнюю дыхательную область перед попаданием в легкие [4,6]. Геометрия носовых дыхательных путей сложна и индивидуальна (рис. 1)[2].

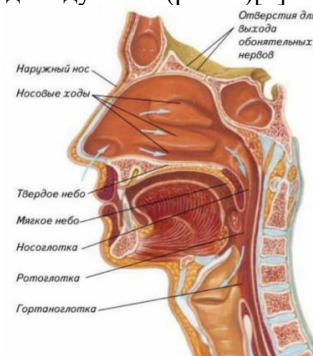


Рис. 1. Схема строения верхних дыхательных путей.

Модель, разработанная для исследования потока воздуха, включает в себя верхнюю носовую раковину, среднюю носовую раковину, нижнюю носовую раковину, основное воздушное пространство (носовую полость, носоглотку, гортань), клетки решетчатого лабиринта.

Разработки в области радиологии и медицинской диагностики привели к возможности создания трехмерных моделей носовой полости без необходимости инвазивных процедур [3]. КТ-сканер испускает рентгеновские лучи в тело и создает изображение на основе того, как фотоны в рентгеновских лучах поглощаются или перенаправляются из структур, через которые они проходят в теле [5]. Каждому пикселю сканированной

ткани присваивается значение шкалы серого от 0 до 255 (от черного до белого) [3].

В работе рассмотрен процесс построения виртуальной геометрии носовой полости на основании результатов компьютерной томографии (КТ), уточнения модели и численного моделирования. Вычислительная гидродинамика (CFD) позволяет прогнозировать свойства потока жидкости или газа. Благодаря дискретизации и численному решению уравнений в частных производных, описывающих поток, можно аппроксимировать распределение скорости и других параметров в потоке [7]. Вычислительная гидродинамика (CFD) использует уравнения Навье-Стокса для сохранения массы и импульса [5]. Для реализации численного моделирования воздушного потока использовались современные программные средства: 3D Slicer для сегментации медицинских изображений и построения трехмерной геометрии, а также пакет ANSYS Fluent для моделирования

гидродинамики воздушного потока в носовой полости.

Экспериментальная часть

С целью создания цифровой модели носовой полости были использованы данные компьютерной томографии (КТ) пациента, представленные в формате DICOM. Для обработки медицинских изображений и построения 3D-моделей анатомических участков использовалось специализированное программное обеспечение 3D Slicer 5.8.1, которое является бесплатно распространяемым, с открытым исходным кодом, содержащим необходимый набор инструментов. Обработка выполнялась в различных плоскостных сечениях. Модель исследовалась вдоль коронарной, аксиальной и сагиттальной плоскостей. На КТ-снимках четко видны границы между воздухоносными путями (темная область) и мягкими или костными тканями (светлая область) (рис.2).

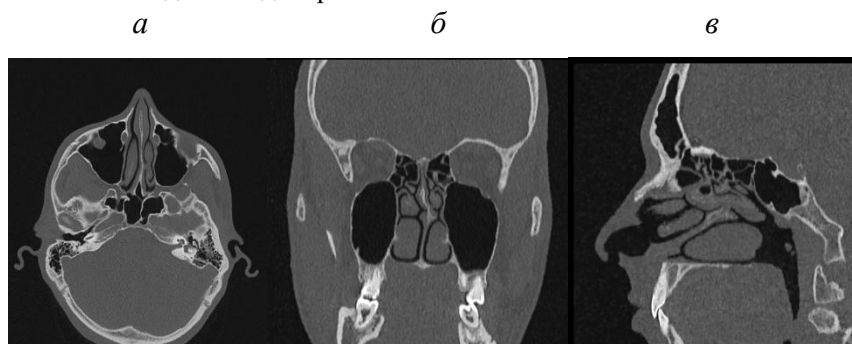


Рис. 2. Результаты КТ носовой полости человека: а – Аксиальная плоскость; б – Коронарная плоскость; в – Сагиттальная плоскость.

Извлечение геометрии из медицинских изображений выполнено путем сегментации. Околоносовые пазухи были исключены из модели, так как они не оказывают существенного влияния на основное направление воздушного потока и распыление препарата [5]. С помощью команды Threshold выделялась и редактировалась нужная область. Ручная сегментация применялась для срезов во всех плоскостях (аксиальной, коронарной и сагиттальной) для послойного выделения свободного объема с применением набора инструментов Segment Editor, например, инструментов Paint и Erase. Результаты полученной 3D-модели представлены на рис. 3.

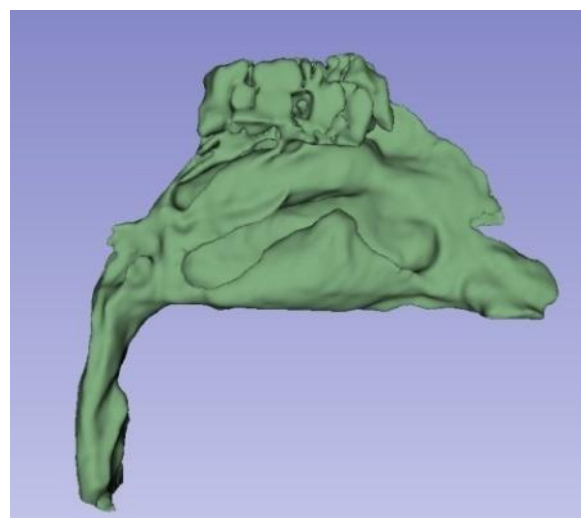
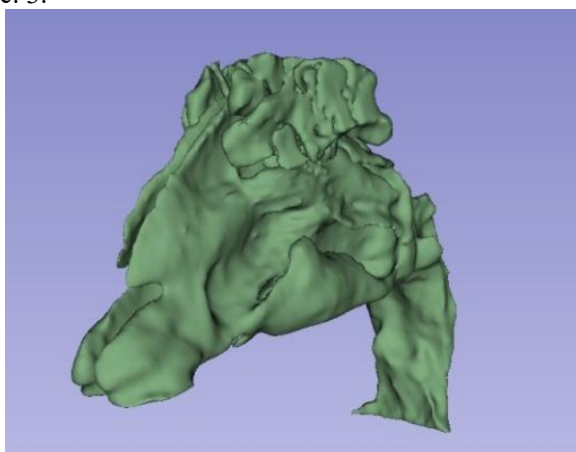


Рис.3. Трехмерное изображение верхних дыхательных органов в программном продукте 3D Slicer.

После завершения сегментации поверхность дыхательных путей была экспортирована в формате STL (stereolithography), который был импортирован в ANSYS SpaceClaim для дальнейшей обработки. Сгенерированная 3D-модель носовой полости имела ряд дефектов, таких как неровность поверхностей, разрыв между твердыми частями геометрии. ANSYS SpaceClaim позволяет устранять дефекты сегментации и закрывать отверстия. С целью

устранения недостатков может быть использован метод последовательного сглаживания модели, который позволяет уменьшить количество мелких элементов, для этого были задействованы команды Auto Fix, Shrinkwrap, Regularize и т.п. Чтобы иметь возможность генерировать сетку для моделирования потока, геометрическая модель должна быть твердым телом, а не просто поверхностной сеткой. Файл .STL был преобразован в твердое тело .STP в ANSYS SpaceClaim [5,8].

Для проведения численного моделирования необходимо дискретизировать область расчета, то есть покрыть её сеткой конечных элементов. В рамках пакета ANSYS это реализуется с помощью модуля Meshing, который позволяет создавать различные типы сеток. Сетка может быть структурированной или неструктурированной. Структурированная 3D-сетка состоит из шестигранников, в то время как неструктурированная сетка обычно состоит из ячеек треугольников, тетраэдров или многогранников. Неструктурированные сетки являются наиболее распространенным выбором для моделирования в сложных анатомических областях, так как они лучше приспособляются к криволинейным поверхностям. Тип ячеек сетки, размер ячеек и структура сетки определяют, где и сколько раз решаются уравнения Навье-Стокса. В данной работе была создана неструктурированная тригональная сетка с размерами элементов 0,5 мм, 1 мм, 1,5 мм и 2 мм.

ANSYS Fluent реализует метод конечных объемов для решения законов сохранения. Так как типичный поток воздуха в носовой полости достигает скорости < 12 м в секунду, то его можно рассматривать как несжимаемый поток. Решатель на основе давления связывает скорость и давление, и для этого был выбран SIMPLE (полуявный метод для уравнений, связанных с давлением) [2]. Поток моделировался как ламинарный.

Рассматривалась однофазная задача, т.е. движение воздуха по системе (верхние дыхательные пути) в стационарном виде. Математическое описание представлено уравнениями сохранения массы и импульса, теплоперенос в модели не учитывался:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (1)$$

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla P + \nabla(\bar{\tau}) + \rho \vec{g} \quad (2)$$

$$\bar{\tau} = \mu \left((\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \vec{v} \cdot \nabla \right) \quad (3)$$

$$P = \rho RT \quad (4)$$

где ρ – плотность сплошной среды, кг/м³; $\vec{v}$ – вектор скорости сплошной среды, м/с; P – статическое давление, Па; $\bar{\tau}$ – тензор вязких напряжений; $\rho \vec{g}$ – сила тяжести, кг/(м²·с²); μ – динамическая вязкость, Па·с; I – единичный тензор; P – давление газа, Па; T – температура газа, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Приведенная система уравнений решалась при следующих начальных и граничных условиях:

$$\vec{v}(x, y, z)_{\text{вх}} = \vec{v}_{\text{нач}} \quad (5)$$

$$\vec{v}(x_{\text{ст}}, y_{\text{ст}}, z_{\text{ст}}) = 0 \quad (6)$$

где x, y, z – пространственные координаты, м.

Граничные условия: скорость на входе — 0,5 (м/с) — была определена на основании литературного источника [9], носовые входы были определены в качестве входов давления с заданным избыточным давлением 0 Па (стандартное атмосферное давление) [2].

Адаптация сетки — это процесс изменения расчетной сетки с целью обеспечения независимости решения уравнений модели от топологии 3D-геометрии. Адаптация позволяет сосредоточить вычислительные ресурсы на тех участках, где течение воздуха имеет сложную структуру. Адаптация расчетной сетки включала в себя постепенное увеличение количества элементов сетки. В таблице 1 приведено исходное количество ячеек для предварительной расчетной сетки и увеличение количества ячеек сетки на каждом шаге адаптации.

Таблица 1. Количество ячеек при адаптации расчетной сетки носовой полости

Шаг адаптации	Количество расчетных ячеек	Изменение числа расчетных ячеек
2 мм	122 055	—
1,5 мм	187 213	+65 158
1 мм	415 583	+228 370
0,5 мм	2 138 276	+1 722 693

В качестве параметра адаптации использовалось среднее значение скорости потока по вспомогательным сечениям оси Y (рис. 4).

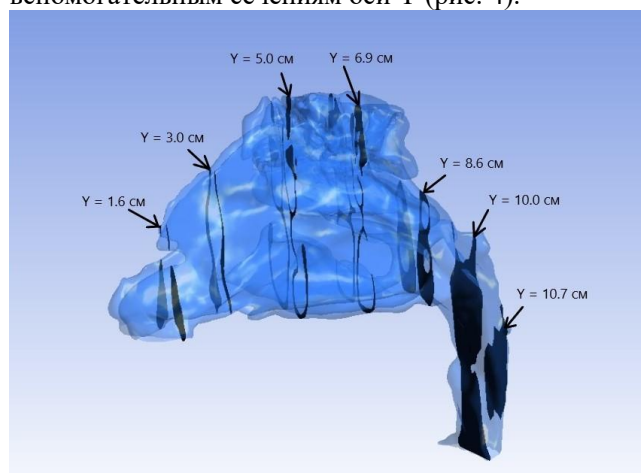


Рис.4. Вспомогательные секущие плоскости, перпендикулярные оси Y.

Средние расчетные значения скорости потока по секущим плоскостям оси Y в носовой полости на каждом шаге адаптации расчетной сетки представлены в таблице 2.

Таблица 2. Средние значения скорости по секущим плоскостям оси Y в носовой полости

Шаг адаптации	Среднее значение скорости по секущим плоскостям при различных положениях по оси Y, см							RAD, %
	1,6	3,0	5,0	6,9	8,6	10,0	10,7	
2 мм	0,407	0,402	0,182	0,135	0,177	0,372	0,333	—
1,5 мм	0,413	0,402	0,184	0,136	0,177	0,373	0,294	2,16
1 мм	0,421	0,403	0,184	0,137	0,178	0,373	0,249	2,74
0,5 мм	0,426	0,408	0,187	0,139	0,181	0,373	0,237	1,66

*RAD — среднее относительное отклонение

Все сетки показывают одинаковую тенденцию для распределения скорости по всей геометрии. Различия становятся больше по мере приближения потока к гортани [5].

После завершения моделирования были построены контуры модуля скорости и векторы воздушного потока (рис.5).

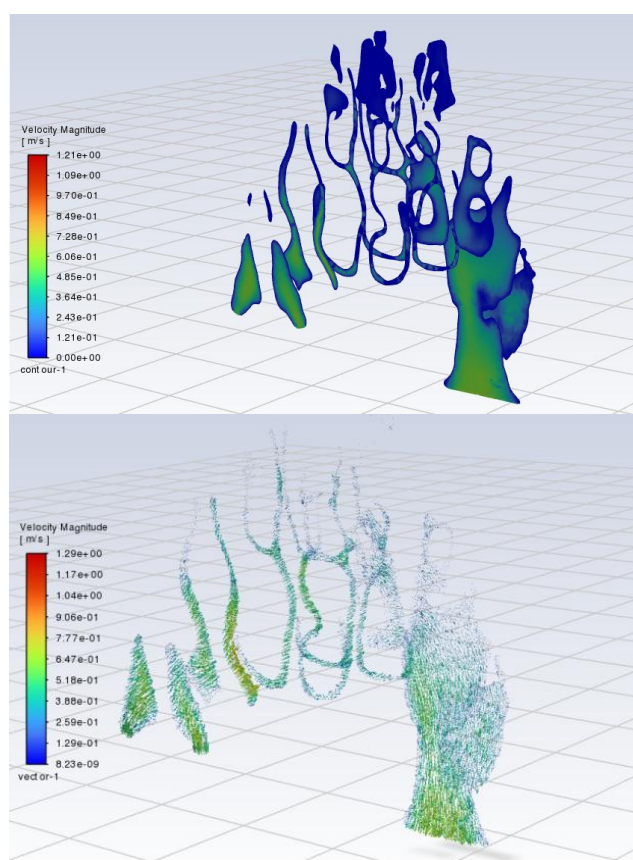


Рис.5.Срезы по фронтальной плоскости с контурами и векторами модуля скорости (шаг адаптации 1,5 мм).

Визуализация результатов в виде контуров и векторов скоростей предоставила информацию об аэродинамике потока воздуха при вдохе. Во время каждого носового цикла один из носовых ходов является доминирующим, в результате чего выявлена асимметрия воздушного потока между правым и левым носовым ходом [5].

Заключение

Целью данного исследования было моделирование аэродинамических схем потока через

верхние дыхательные пути с помощью вычислительной гидродинамики (CFD) с использованием компьютерной томографии (КТ).

В ходе исследования была разработана цифровая модель верхних дыхательных путей на основе данных КТ. Качество исходных КТ-изображений и их обработка играют ключевую роль в точности разработанной математической модели. Анатомические особенности, такие как искривление носовой перегородки, оказывают значительное влияние на характер воздушного потока и должны учитываться при моделировании.

Последующее численное моделирование в ANSYS Fluent с использованием построенной сетки и заданных граничных условий позволило получить распределение скорости воздушного потока внутри модели. Исследование было проведено для стационарного, ламинарного, вдыхаемого потока воздуха. Сетка была уточнена до тех пор, пока численное решение поля потока не показало незначительную зависимость от сетки.

Таким образом, разработка цифровой модели верхних дыхательных путей с использованием данных КТ и программного комплекса ANSYS (SpaceClaim для геометрии, Meshing для сетки и Fluent для расчета потока) является эффективным методом *in silico* для исследования аэродинамических процессов в анатомически сложной области. Предложенные в рамках работы подходы позволяют воссоздавать персонализированные модели, которые могут быть использованы не только для научных исследований, но и в клинической практике для повышения эффективности назального введения лекарств.

Несмотря на значительные успехи в области математического моделирования, параметризация моделей и проверка их адекватности остаются актуальной проблемой, поскольку сложные модели требуют значительного объема экспериментальных данных. Современная медицина на сегодняшний день не имеет неинвазивного, коммерчески доступного и точного инструмента для получения полной информации о траектории движения систем доставки лекарственных веществ внутри организма.

Выполнено при финансовой поддержке
Министерства науки и высшего образования
Российской Федерации в рамках научной тематики
FSSM-2025-0003

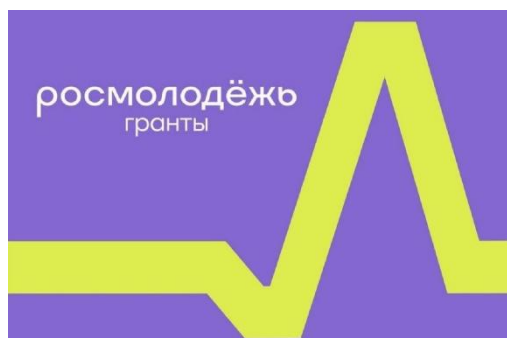
Список литературы

1. Ганимедов, В. Л. Течение воздуха в носовой полости человека. Результаты математического моделирования / В. Л. Ганимедов, М. И. Мучная, А. С. Садовский // Российский журнал биомеханики. – 2015. – Т. 19, № 1. – С. 37–51.
2. Gökcan, M. K. Computational Fluid Dynamics: Analysis of a Real Nasal Airway / M. K. Gökcan, S. N. Wanyonyi, D. F. Kurtuluş // Challenges in Rhinology — Springer, 2021. — P. 501–517. — DOI: 10.1007/978-3-030-50899-9_48.
3. Balatinec, L. Open-source CFD analysis of nasal flows / L. Balatinec, T. Uroić, H. Jasak // OpenFOAM® Journal. – 2021. – Vol. 1. – P. 2–26. – DOI: 10.51560/ofj.v1.38.
4. Farnoud, A. Numerical simulation of steady and pulsating nasal airflow: A computational study / A. Farnoud, X. G. Cui, I. Baumann, E. Gutheil // ILASS – Europe 2017. – 2017. – P. 6–8. – DOI: 10.4995/ILASS2017.
5. Jordal, M. R. Patient-specific numerical simulation of flow in the human upper airways, for assessing the effect of nasal surgery: master's thesis / Maria Rolstad Jordal. — Trondheim: NTNU, 2016.- 84 p.
6. Corda, R. Nasal airflow patterns in a patient with septal deviation before and after virtual septoplasty: A CFD study / R. Corda, B. Shenoy, M. Lewis, K. K., A. Khader, S. Ahmad, M. A. Zuber // Frontiers in Mechanical Engineering. – 2022. – Vol. 8. – P. 1009640. – DOI: 10.3389/fmech.2022.1009640.
7. Tretiakow, D. Patient-specific CFD analysis of the airflow in human nasal cavities: A validation study based on MRI-based segmentation / D. Tretiakow, M. Sterczyński, P. Pietrzyk, M. Radek, K. Łukowiak, A. Falkowski, M. Cieslik, A. Urbanik, M. Polgaj // European Archives of Oto-Rhino-Laryngology. – 2021. – Vol. 278, № 5. – P. 1443–1453. – DOI: 10.1007/s00405-020-06428-3.
8. Jordal, M. R. Patient specific numerical simulation of flow in the human upper airways for assessing the effect of nasal surgery / M. R. Jordal, S. G. Johnsen, S. K. Dahl, B. Müller // Proceedings of the 12th International Conference on CFD in Oil & Gas, Metallurgical and Process Industries. – Trondheim, Norway: SINTEF Academic Press, 2017. – 10 p.
9. Лукьянов, Г. Н. Определение состояния человека по характеристикам его дыхания / Г. Н. Лукьянов, А. А. Рассадина, В. И. Усачев // Сборник трудов международной конференции "Физика и контроль", Санкт-Петербург, 2003. – С. 295–298.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке



**Федерального агентства
по делам молодѣжи
(Росмолодѣжь)**

Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIX

№ 9 (292)

Компьютерная верстка: Верхососова А.И.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9