

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIV

№ 3

Москва
2020

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

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

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIV,
У78 № 3 (226). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – 96 с.

В сборнике «Успехи в химии и химической технологии» опубликованы статьи по актуальным вопросам в области цифровой технологии и химического инжиниринга. Представлены работы по направлениям: информационные технологии и компьютерное моделирование; анализ энергоресурсоэффективности и управление качеством; процессы, аппараты и инновационные материалы.

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на первой конференции обучающихся факультета цифровых технологий и химического инжиниринга (ЦиТХИн), на которой студенты бакалавриата и магистратуры выступили с докладами о своей научной работе.

Сборник находится в открытом доступе, научные статьи включены в систему Российского индекса научного цитирования (РИНЦ) на платформе Elibrary.ru.

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

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

Аверин М.С., Зубов Д.В.

**ПРИМЕНЕНИЕ МАШИННОГО ЗРЕНИЯ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ГИДРОПОННОЙ
УСТАНОВКОЙ6**

Аровина Н.А.

**ПЕРСПЕКТИВЫ ТЕХНОЛОГИИ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ И
ОПТИМИЗАЦИИ ЛОГИСТИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ УГОЛЬНЫМИ
ТЕПЛОВЫМИ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯМИ.....9**

Челноков В.В., Балко С.А., Заболотная Е.

**ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПРИМИРОВАННОГО
СИНТЕЗ-ГАЗА11**

Булкина А.С.

**СБОР ДАННЫХ ДЛЯ ПИНЧ-ИНТЕГРАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ОКСИДА
ЭТИЛЕНА.....14**

Быков В.И., Щедрин П.А., Ильина С.И., Логинов В.Я., Свитцов А.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА.....17

Волкова М.А.

СБОР ДАННЫХ ПРОЦЕССА АТМОСФЕРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ НЕФТИ20

Воротов Д.А.

СБОР ДАННЫХ ДЛЯ ПИНЧ-АНАЛИЗА ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА БИТУМА ...23

Гулемова Л.Р., Абдеев Э.Р., Абдеев Р.Г.

**ЭНЕРГОРЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ СНЯТИЯ ОСТАТОЧНЫХ
СВАРОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ КОРПУСА КАМЕРЫ АВО26**

Деребизова С.С.

**СБОР ДАННЫХ ПРОЦЕССА ВАКУУМНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ МАЗУТА ДЛЯ
ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ИНТЕГРАЦИИ.....29**

Жарков В.В., Савицкая Т.В.

**РАЗРАБОТКА БАЗЫ ДАННЫХ И ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ
УЩЕРБОВ ПРИ АВАРИЯХ НА МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДАХ.....32**

Зиле Е.А., Белозерский А.Ю., Савинков С.В.

**ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ИЗ ПЛАСТИКОВЫХ
ОТХОДОВ35**

Зорин Р.А., Алешина В.Х., Григорян Н.С.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ СКВОЗНЫХ
ОТВЕРСТИЙ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ.....38**

Иванова А.И., Колесников А.В.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ.....41

Ким Н.В., Колесников А.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ В СОСТАВЕ КОМБИНИРОВАННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАРБИДА ТИТАНА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД.....44

Киселева Е.А., Савицкая Т.В.

РАЗРАБОТКА БАЗЫ ДАННЫХ АНАЛИЗА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОПАСНОСТЕЙ И УПРАВЛЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТЬЮ УСТАНОВКИ СТАБИЛИЗАЦИИ ДЕЭТАНИЗИРОВАННОГО КОНДЕНСАТА.....46

Кисель А.В., Равичев Л.В.

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ ВОДЫ.....49

Ландарь А.А., Семенов Г.Н., Станкевич А.М.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛАТФОРМЫ БИТРИКС ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОНАГРУЖЕННЫХ ВЕБ-ПРИЛОЖЕНИЙ.....52

Макляев И.В., Дударов С.П.

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ИНСТРУМЕНТА НЕЙРОСЕТЕВОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ С ГИБКОЙ НАСТРОЙКОЙ СТРУКТУРЫ СЕТИ, АЛГОРИТМА И СЦЕНАРИЯ ОБУЧЕНИЯ55

Челноков В.В., Михайлов А.В., Заболотная Е.

ВСЕМИРНЫЙ РЫНОК МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ.....59

Михайлюкова М.Ю., Федорин Е.А., Меньшова И.И.

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.....62

Озроков А.Х., Василенко В.А.

РАЗРАБОТКА БАЗЫ ДАННЫХ ПО ИНВЕНТАРИЗАЦИИ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИНИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНОГО ГИПСА65

Пестрякова Е.А., Терещенко Е.В., Соколов В.В.

ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ НАЦИОНАЛЬНЫХ СТАНДАРТОВ НА МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ.....68

Графушин Р.В., Петракова А.Ю., Комарова С.Г.

СИСТЕМА ПОДТВЕРЖДЕНИЯ СООТВЕТСТВИЯ ПАРФЮМЕРНО-КОСМЕТИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ В РФ.....71

Челноков В.В., Раткин И.М., Заболотная Е.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОПЛАТО.....74

Родникова И.С., Теплов А.А., Белоусов С.И., Новокшонова Л.А., Заболотнов А.С.

КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НАПОЛНИТЕЛЯ (Al-Fe-Cu)77

Рыжих Д.А.

СБОР ДАННЫХ ДЛЯ ПИНЧ-АНАЛИЗА ПРОЦЕССА ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ НА АВТ ЭЛОУ А12/2 В РЕЖИМЕ РАБОТЫ БЕЗ ВАКУУМНОГО БЛОКА..... 80

Сергеев Д.И., Ильина С.И., Путинцева М.Н., Баженов С.Д.

МЕМБРАННОЕ ЭМУЛЬГИРОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША 83

Степаненко А.В., Степаненко Е.В., Заболотная Е.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН 86

Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Шостаковский М.В., Шевченко А.А.

ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПРОПИЛЕНА НА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ ТИПА MFI..... 89

Шперук Л.М.

АНАЛИЗ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА 92

УДК 62-522: 004.93

Аверин М.С., Зубов Д.В.

ПРИМЕНЕНИЕ МАШИННОГО ЗРЕНИЯ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ГИДРОПОННОЙ УСТАНОВКОЙ

Аверин Михаил Сергеевич, студент 4 курса бакалавриата цифровых технологий и химического инжиниринга; e-mail: dyatkoyar@gmail.com

Зубов Дмитрий Владимирович, к.т.н. доц.

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

Гидропонные установки находят всё большее применение для непрерывного производства зелени и овощей. Увеличение числа установок и объёмов производства их продукции требуют разработки новых систем дистанционного контроля и управления, в том числе – с использованием цифрового видеонаблюдения. Предложено использовать набор установленных на установке видеокамер, с которых получают цифровые изображения, передаваемые на удалённую систему управления, осуществляющую анализ полученных изображений и определяющих количество зелёной массы и её состояние. На основе данных о состоянии растений верхний уровень системы управления и оператор принимают решения о выдаче заданий локальным контурам управления и целесообразности дальнейшего ведения процесса. Разработанные алгоритмы обработки и вывода информации о состоянии объекта могут быть адаптированы к потребностям установок культивирующих широких спектр сельскохозяйственных культур.

Ключевые слова: машинное зрение, гидропоника, автоматизированное управление, АСУТП.

APPLICATION OF MACHINE VISION FOR HYDROPONIC INSTALLATION CONTROL

Zubov Dmitry Vladimirovich, Averin Mikhail Sergeyevich

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

Russian University of Chemical Technology DI. Mendeleev, Moscow, Russia.

Hydroponic plants are increasingly used for the continuous production of greens and vegetables. An increase in the number of installations and the volume of production of their products require the development of new systems for remote monitoring and control, including the use of digital video surveillance. It is proposed to use a set of video cameras installed on the installation, from which digital images are received, transmitted to a remote control system that analyzes the received images and determines the amount of green mass and its condition. Based on data on the state of the plants, the upper level of the control system and the operator make decisions on issuing tasks to the local control loops and on the appropriateness of further process control. The developed algorithms for processing and outputting information about the state of an object can be adapted to the needs of plants cultivating a wide range of crops.

Keywords: machine vision, hydroponic installation, automatic control, SCADA.

В настоящее время общепризнана необходимость обеспечения человека овощами и зеленью, т.к. их недостаток неблагоприятно сказывается на здоровье. В Российской Федерации основной период производства овощей в условиях естественного культивирования приходится на лето и середину осени. Обеспечение круглогодичного потребления овощей возможно с помощью использования гидропонных технологий. Гидропоника – это метод выращивания растений в искусственных условиях без почвы, позволяющий контролировать температуру, влажность, подачу питательных веществ и света, минимизируя используемые площади [1]. Работы в области гидропонике ведутся например в ФГБНУ ФНЦО, где были произведены эксперименты с помощью установки малообъёмной узкостеллажной гидропонике (МУГ). Прошло испытание сортов салата, индау, горчицы салатной и кресс-салата, которые были выведены путем селекции. Показано, что при выращивании на аппарате МУГ возможно получать экологически

неопасную и биохимически ценную пряно-вкусовую и салатную зеленую продукцию. [1-3]

Главное преимущество гидропоники в том, что питание растения полностью контролируется. В корневую зону попадают лишь те вещества, которые внесены в подаваемый питательный раствор, в заданных пропорциях. В настоящее время гидропоника применяется в большинстве исследовательских работ с растениями, широко применяется в генетических исследовательских работах и работах по созданию новых растений с ценными свойствами с помощью переноса генов.

Большое преимущество заключается в экономии воды – так как вода не уходит в почву, а испаряемая листьями сода может быть сконденсирована и возвращена в оборот. Недавние модернизации в орошении – переход от полива всего поля к доставке воды в основание растений – существенно повысили продуктивность расходования воды в садоводстве. Но гидропоника все равно значительно продуктивнее. Аналогично, растения полностью

усваивают все потраченные питательные вещества, так как они не уходят в грунт, таким образом предотвращается загрязнение грунтовых вод и не оказываются воздействия на микробиом почвы, нет необходимости в использовании пестицидов и гербицидов, так как сорняков и насекомых не допускают в зону культивирования, растение, выращенное методом гидропоники более жизнеспособно, чем те, что произошли от маточного растения в почве. Гидропоника позволяет создать идеальные условия для выращивания растений, что дает возможность оптимального использования генетического потенциала растений, увеличить размеры и качество продукции, позволяет получить доступ к корням. Существенным достоинством технологии гидропоники является возможность выращивания продукции в экстремальных условиях (космос, Крайний Север, подземные помещения, пустынные и засушливые области и т.д.)

Самый главный недостаток данной технологии заключается в возможности человеческих ошибок –

поскольку растение полностью зависит от ресурсов, поставляемых гидропонной системой, то неполадки в ней или ошибки персонала могут погубить весь урожай за один день. Отметим, что гидропонным способом можно выращивать не все культуры растений, особенно это касается корнеплодов – технологии их гидропонного культивирования ещё не готовы к промышленному применению. Так же есть культуры, которые хорошо растут в гидропонике, но при этом это экономически нецелесообразно.[2-3]

В моей работе используется прототип гидропонной установки, состоящая из резервуара для питательного раствора, лотки с субстратом, механически поддерживающим растения, гидравлическая система (насосы, шланги и т.д.), обеспечивающая циркуляцию раствора, датчиков pH и температуры, а так же камер, для фиксирования роста растений, а так же устройства для поддержания заданной температуры и влажности воздуха (рис.1).

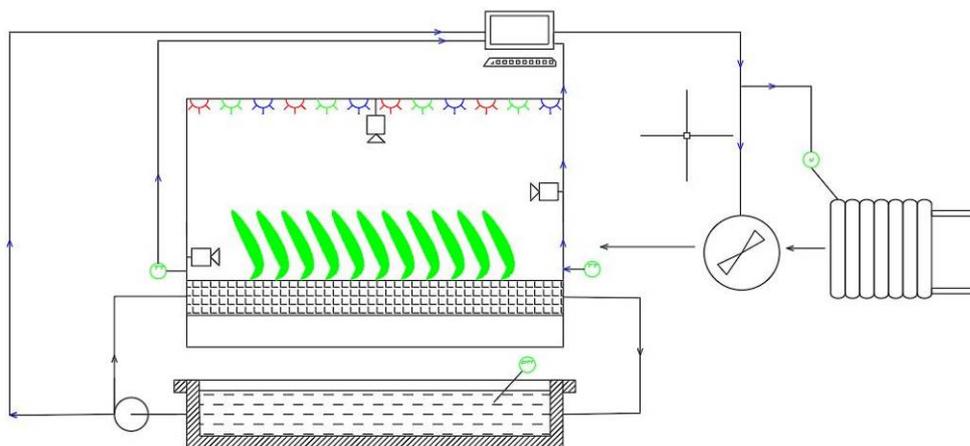


Рис. 1. Схема гидропонной установки

Для управления гидропонной установкой необходима система АСУТП (система управления нижнего уровня), которая будет считывать данные с датчиков, выработать управляющие воздействия для исполнительных устройств и записывающая текущие значения технологических переменных в базу данных. Повышение эффективности управления установкой обеспечивается системой управления верхнего уровня, получающую помимо данных с датчиков, записанных в базу данных, ещё и поток фотографий с камер наблюдений, который обрабатывается программой распознавания, а после этого уже предоставлять данные пользователю и записываться в отдельную базу данных (рис.1).

Для обработки фотографий был выбран следующий алгоритм: с помощью библиотеки Pillow для языка Python изображение разбивается на массив пикселей, что позволяет обработать каждый пиксель

отдельно. После разбиения изображения на пиксели, были выбраны диапазоны цветов, которые входят в изображение самого салата, а так же диапазоны посторонних объектов, таких как мох, удобрения или случайно попавшие на установку посторонние предметы. Так как поток света задаётся системой управления обладает стабильным, спектральным составом и интенсивностью, то данный метод отлично работает.

Для удобства оператора, информация из программы выводится в интерфейс, и на её основе оператор может оперативно понимать состояние объекта (из многих, находящихся под его управлением), а, следовательно, сможет вовремя реагировать на нарушения технологии, путем изменения параметров, что позволит сохранить растения до их созревания и последующего сбора урожая.

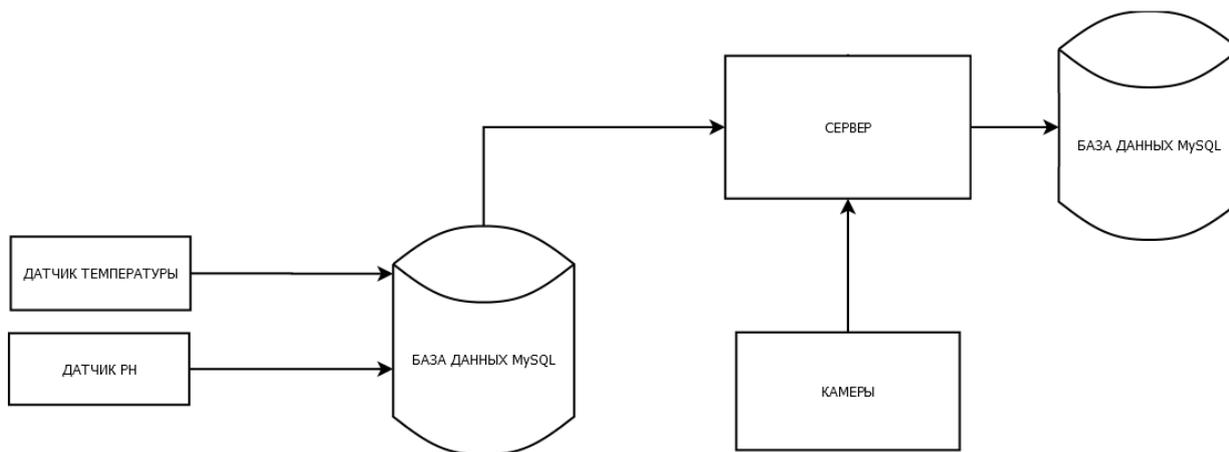


Рис. 2. Архитектура программы

Так же приложение позволяет оценить количество «зеленой массы» на изображении, что позволяет объективно оценить состояние урожая, а так же получить оценку роста урожая в данной установке и оценить ее продуктивность. Для наглядности правильности обработки изображения в интерфейс будет выводиться текущее изображение (рис.3), которое демонстрирует выделение листьев салата, что так же позволяет оператору контролировать качество работы приложения и соответственно самой установки.



Рис. 3. Пример отображения обработанного изображения

Список литературы

1. Smart Plant Factory: The Next Generation Indoor Vertical Farms. Kozai, Toyoki (Ed.) Academic Press, 2016.
2. Пинчук Е. В. и др. Ценная овощная зелень на гидропонике для круглогодичного потребления //Овощи России. – 2019. – №. 3. – С. 45-53.
3. Тексье У. Гидропоника для всех //Тексье, перевод с английского А. Оганян. Paris, France. Изд-во Mama Editions. – 2013. – Т. 277.
4. Антипова О.В. Технологическое обоснование культурооборотов в гидропонных рассадных комплексах дис. ... канд. сельхоз. наук. — М., 2010. — С.54—55.

УДК 658.511.2

Аровина Н.А.

ПЕРСПЕКТИВЫ ТЕХНОЛОГИИ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ И ОПТИМИЗАЦИИ ЛОГИСТИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ УГОЛЬНЫМИ ТЕПЛОВЫМИ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯМИ

Аровина Наталья Александровна, студентка 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

e-mail: anatali90@mail.ru

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

В данной статье рассматривается влияние использования технологии газификации угля на сокращение затрат в транспортном хозяйстве угольной тепловой электростанции. Рассчитан срок окупаемости описанной технологии, приведены преимущества и недостатки повсеместного внедрения.

Ключевые слова: газификация угля, логистическое управление, парогазовая установка, тепловая электростанция.

PROSPECTS FOR COAL GASIFICATION TECHNOLOGY FOR EFFICIENCY AND OPTIMIZATION OF LOGISTIC MANAGEMENT OF COAL THERMAL POWER PLANTS

Arovina Natalya Aleksandrovna

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

This article discusses the impact of the use of coal gasification technology on cost reduction in the transport sector of a coal-fired power plant. The payback period of the described technology is calculated, the advantages and disadvantages of widespread implementation are given.

Keywords: coal gasification, logistic management, combined cycle gas turbine, thermal power plant.

На данный момент уголь, вопреки экологическим угрозам, в роли первичного энергоресурса во всемирном топливно-энергетическом балансе составляет приблизительно 25%. К тому же поменять его иногда нечем. По этой причине многие учёные стремятся заменить уголь на экологически чистое топливо [1]. Для начала дадим определение процесса газификации угля. Газификация угля - физико-химический процесс преобразования угля в

горючий газ при помощи кислорода или других газов. При сжигании угля на тепловых электростанциях (ТЭС) образуется в 2 раза больше CO_2 , чем в процессе сжигания природного газа.

В результате газификации угля, получится синтез-газ. Например, при газификации углей Канско-Ачинского бассейна образуются три типа синтез-газа и водород. Состав этих газов приведён в таблице 1.

Таблица 1. Состав полученных газов

Название	Классификация газа для подачи в газотурбинную установку, %				
	Природный газ	Синтез газ №1	Синтез газ №2	Синтез газ №3	Водород
CH_4	93	-	-	-	-
C_2H_6	4	-	-	-	-
C_3H_8	1	-	-	-	-
C_4H_{10}	1	-	-	-	-
N_2	1	6,9	5,0	9,1	-
H_2	-	52	53,1	26,5	100
CO_2	-	4,3	2,1	2,1	
CO	-	35,9	39,7	62,1	
SO_2	-	0,9	0,1	0,2	
Теплота сгорания, МДж/кг	48430	16,527	15,625	10,472	119,859

При использовании синтез-газа на установке комбинированного цикла мощность увеличивается примерно на 6% по сравнению с природным газом, но и расход топлива увеличивается в 2,4 раза в сравнении с природным газом.

Большое количество исследований интегрировано на внедрение газификатора в парогазовый цикл выпуска электроэнергии. В международный практике формирование

энергоблоков с внутри цикловой газификацией приблизительно в 20–25% дороже, нежели пылеугольных энергоблоков сверхкритических параметров. Это позволяет приблизить степень выбросов при использовании газификационного угля к степени выбросов парогазовой установки, работающей на природном газе. Планируемая загрузка установленной мощности составит восемьдесят пять процентов при работе только на

угле и девяносто три процента при использовании резервного топлива. При сжигании каменного и коксующегося угля электростанция будет обеспечивать эффективность (КПД «нетто») около тридцати девяти процентов. КПД «нетто» характеризует общую эффективность электростанции с учетом всего энергопотребления для собственных нужд.

Логистическое управление направлено на оптимизацию запасов во всех звеньях цепи поставок. Оптимальные уровни запасов соответствуют минимальным условиям обслуживания при минимальных затратах на заказ и транспортировку.

Логистические издержки образуются в результате взаимодействия каналов снабжения, распределения и производственных процессов.

Логистические расходы состоят из:

1. издержек транспортно-снабженческих цепей
2. издержек технологически-производственных
3. издержек распределительно-транспортных и сбытовых цепей

Основным принципом транспортной логистики считается оптимизация расходов [2]. При использовании технологии газификации угля будет происходить экономия затрат на транспортировку угля, содержание запасов и закупку, так как возможно использование дешёвого в добыче угля и одновременно некачественные запасы, залегающий на меньших глубинах бурый уголь (лигнит).

В данной работе была проведена технико-экономическая оценка внедрения технологий газификации углей на тепловых электростанциях. Результаты представлены в таблице 2 и 3.

Таблица 2. Структура капитальных затрат

Наименование оборудования	Объём работ в %	Стоимость работ млн.руб
Газификатор	3	924
Блок подготовки водоугольной суспензии	3	931
Газоохладитель с очисткой газа	8	2478
Вспомогательное оборудование и другие сооружения	11	3374
Водоподготовка	3	910
Система АСУТП газификатора	4	1204
Система комбинированного цикла	22	6748
Кислородная станция	15	4599
Электрическое оборудование	15	4578
Расходы на монтажные работы	16	4921
Всего	100	30667

Коэффициент срока окупаемости вычисляется по формуле:

$$P_p = K_0 / П_{чгр} \quad (1)$$

где P_p — срок окупаемости выраженный в годах;

K_0 — сумма вложенных средств;

$П_{чгр}$ — Чистая прибыль в среднем за год.

Таблица 3. Экономические показатели

Наименование показателя	До применения технологии	После применения технологии
Прибыль	999593585	999593585
Себестоимость товаров	75740471	37870236
Управленческие расходы	2296199	2296199
Прочие расходы	3201721	1600861
Налоги	83 013 863	83 013 863
Чистая прибыль	835 341 331	874812427
Срок окупаемости применения технологии	35 лет	

Как видно из расчёта данная технология приблизительно окупится за 35 лет. Однако, внедрение технологии газификации угля на тепловых электростанциях позволит сократить урон экологии из-за снижения выбросов в атмосферу и позволит использовать все известные виды горючих ископаемых.

Достоинства:

1. Газификации угля позволяет его использовать в переходный период декарбонизации и снижать выбросы в атмосферу.

2. Одним из преимуществ газификации является то, что все известные типы каустобиолитов (горючих ископаемых) и всевозможные углеродсодержащие отходы в конденсированной форме с влажностью и зольностью до пятидесяти процентов, могут быть подвергнуты этому процессу.

3. Можно получить газ желаемого химического состава или требуемой теплотворной способности, поскольку эти показатели определяются выбранной схемой газификации.

Недостатки:

1. Затраты на переоборудование станций
2. Большой срок окупаемости.

Список литературы

1. А.Ф. Баташова, В.Е. Кодочигов. Перспективы инновационного развития угольной отрасли. // Горный информационно-аналитический бюллетень. Научно-технический журнал. – Москва: Изд-во ГИАБ, 2014. – 432 с.
2. Мясникова Л.А. Основы логистики: Учебное пособие. М.: СПб ГУЭФ, 2005.-245с.

УДК 665.723

Челноков В.В., Балко С.А., Заболотная Е.

ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПРИМИРОВАННОГО СИНТЕЗ-ГАЗА

Челноков Виталий Вячеславович, д.т.н., профессор кафедры логистики и экономической информатики;

Балко Сергей Алексеевич, студент 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга

e-mail: sab@mail.ru.

Заболотная Елена, аспирант 3 года обучения факультета цифровых технологий и химического инжиниринга кафедры логистики и экономической информатики;

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

В статье рассмотрена возможность энергоресурсоэффективного использования компримированного синтез-газа. Проведен анализ созданных энерготехнологических систем и выявлено, что при потере интенсивности процесса горения топлива происходит неизбежный рост количества ароматических углеводородов.

Ключевые слова: компримированный синтез-газ, энергоресурсоэффективная технология, ароматические углеводороды, энергоэффективным оборудование.

ENERGY-EFFICIENT USE OF COMPRESSED SYNTHESIS GAS

Chelnokov Vitaliy Vyacheslavovich, Balko Sergey Alexeevich, Zabolotnaya Elena

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, 125047, Miusskaya 9

The article discusses the possibility of energy-efficient use of compressed synthesis gas. An analysis of the created energy technology systems was carried out and it was revealed that with a loss in the intensity of the fuel combustion process, an inevitable increase in the amount of aromatic hydrocarbons occurs.

Key words: compressed synthesis gas, energy-efficient technology, aromatic hydrocarbons, energy-efficient equipment.

В России утилизируется порядка 50 млрд м³ в год попутных нефтяных газов (ПНГ). Половина этого объема идет на нужды производственных сфер, 25% на дополнительную переработку, а остальная часть или сжигается или обратно заканчивается в пласты.

В любой из вышеперечисленных технологий используются компрессора или насосы. Наиболее энергоэффективным оборудованием для этих целей является использование свободнопоршневых машин сжатия: свободнопоршневых дизель компрессоров (СПДК) и свободнопоршневых дизель гидронасосов (СПДГН) с коэффициентом полезного действия (КПД) более 50% и работающих на любом газе и нефти с воспламенение от сжатия [1-3]. Металлоемкость свободнопоршневых машин на 30-40% меньше, чем у лучших зарубежных аналогов. Высокий КПД позволяет не только существенно повысить коммерциализацию добычи органического топлива, но значительно снизить вредные выбросы в атмосферу.

Высокий КПД технологий с синтез-газом с системами свободнопоршневых дизелей (СПД) позволяет не только существенно расширить возможности по источникам для потенциала коммерциализации на объектах добычи и переработки углеводородного и органического сырья, а также значительно снизить вредные выбросы в атмосферу.

Кроме того, СПДК и СПДГН позволяют сжигать последовательно углеводороды и обеспечить

раздельное получение товарного жидкого горючего топлива - сжиженного метана и сжиженных более тяжелых фракций в «баллонах». Остаточный газ – синтез-газ как горючее для генерации энергии обеспечения ХТС и на сторону.

Использование компримированного синтез-газа в качестве моторного топлива также экономически выгодно для освоения Севера Российской Федерации, поскольку его цена можно сказать ничтожна относительно стоимости дизельного топлива особенно с учетом логистики доставки в условиях Крайнего Севера и Арктики [4]. Наиболее известный успешный опыт такого применения у нас в стране связан с обеспечением блокадного Ленинграда в годы Великой Отечественной Войны.

Газодизельные двигатели типа СПД обладают хорошими потребительскими качествами, позволяют осуществить частичное замещение дизельного топлива газовым (от 50 до 95 %), уменьшить дымность отработавших газов в 2 - 4 раза.

Перспективность свободнопоршневых систем для применения в качестве конструктивно-технологического оформления энергетических установок с использованием синтез-газа для различных отраслей промышленности основано на преимуществах, проверенных экспериментальной практикой и исследованиями [1-3, 5].

Важно также отметить исследования [2-4], в которых исследовались возможности применения чистого водородного топлива как однокомпонентного горючего в системах

внутреннего сгорания при непосредственном впрыскивании исключая использование каких-либо источников зажигания дизель-генераторе. При этом было установлено, что применение водорода в чистом виде как единственное горючее топливо с в технологическом исполнении с непосредственным впрыском без источника зажигания дизельного двигателя нецелесообразно [2]. С другой стороны, свою очередь, добавленные содержащие водород горючие компоненты к любому основному топливу способны значительно в системах внутреннего сгорания на основе дизельных двигателей с воспламенением не от искры, а от сжатия значительно повышают их эксплуатационные показатели, что было исследовано в работах исследователей [4-5]. Было установлено, что наиболее рационально эффективным способом подачи газовых горючих смесей, содержащих водород, является вариант, при котором следует подавать газ, содержащий в своем составе водород, непосредственно во впускной коллектор двигателя внутреннего сгорания. Такая методика подачи отличается простотой конструктивно-технологического решения так как при этом не требуется вносить принципиальные изменения в конструкцию двигателя. Важно также отметить, что в таких системах [4] при внештатных ситуациях сбоя систем питания двигатель находится в постоянной готовности безостановочно продолжить свою работу используя традиционное топливо. Такая вариативная многотопливная система энергоустановок обеспечивает высокую надежность функционирования узлов генерации.

В Объединенном институте высоких температур РАН (ОИВТ РАН), г. Москва [4-5] были сформулированы основные принципы при создании перспективных энерготехнологических комплексов, использующих газообразные углеводороды с учетом возможностей их дальнейшей переработки в продукты в высокой добавочной стоимостью (например, в метанол).

К таким качествам переработки углеводородсодержащих сырьевых продуктов следует отнести:

- повышение экономической эффективности переработки углеводородсодержащего сырья на основе когенерации при достижении синергетической вариативной утилизации нескольких видов продукции;

- применение и внедрение разработок в ХТС на основе перспективных самых современных технологий, вновь в различных отраслях промышленности;

- значительное уменьшение экологической нагрузки на объекты размещения установок за счет снижения вредных и исключения ядовитых выбросов;

- вовлечение в хозяйственный оборот синтез-газ в качестве горючего топлива наряду с традиционными энергоресурсами;

- широкое применение некаталитической конверсии попутных природных углеводородных

газов в синтез-газ на основе реакций частичного окисления воздухом при технически реализуемых параметрах;

- организация ХТС с возможностью для эффективного каталитического получения метанола из синтез-газа;

- разработка и создание экономичных, энергонезависимых, промышленных мало- и среднетоннажных установок для переработки синтез-газа от углеводородсодержащих отходов в химические продукты.

Созданные в институте энерготехнологические системы базируются на процессах с частичным окислением сырьевых углеводородсодержащих компонентов, происходящих с экзотермическими эффектами с выделением большого количества тепла и с образованием смесей синтез-газа, содержащих водород и окись углерода. Разработанная энергоустановка имеет тепловые мощности для высокоэффективного производства энергии.

Значения пропорциональных соотношений в смеси синтез-газа окиси углерода к водороду в синтез-газе и присутствующих в нем водяных паров и углекислого газа с другими примесями зависят от компонентного состава исходных углеводородных или органических соединений, а также от режимных и технологических особенностей проведения процессов для генерации.

В результате комплекса проведенных исследований [2-3] химических и других процессов, при которых образуется содержащий водород синтез-газ, установлено, что для ускорения и эффективности этих без присутствия катализатора необходимы достаточно высокие температуры и давления. Созданная в институте ОИВТ РАН [5] модель процесса позволяет определить оптимальные параметры процесса, время реакций, пропорции исходных компонентов. Созданный генератор синтез-газа (рисунок 1) сделан на базе модифицированного дизельного двигателя с оригинальными решениями в конструкции цилиндра двигателя, одновременно компрессора, химического реактора повышенной температуры и узла преобразования тепловой энергии в механическую работу. Синтез-газ после термической переработки отходов характеризуется нестабильностью состава и наличием высоко токсичных и способных к восстановлению диоксинов, а также фуранов и бензапиренов. Свободнопоршневые машины сжатия для конверсии таких газов энергоэффективнее традиционных систем и в силу своей многотопливности способны обеспечить полную утилизацию и термическое обеззараживание газов, могут эффективно внедряться в различные участки цепочки технологических процессов. Реализация практических прикладных технологических решений такого рода на дизельных ДВС до настоящего времени было осложнено. Причиной тому было, то что подбор оптимальных режимов и управляемость процессов испарения тяжелых фракций углеводородного пиролизного топлива дизельных

фракций с целью их последующей каталитической конвертации в синтез-газ и с учетом имеющего место на практике низкого качества топлива, считалось сложной технической задачей.



Рисунок 1. Генератор синтез-газа ОИВТ РАН на базе модифицированного дизельного двигателя

В результате кооперации ученых Института катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук и Сибирского государственного университета путей сообщения (СГУПС) в рамках проектов грантового финансирования на научные исследования был наработан опыт для успешного решения данной проблемы [3]. В ряде исследований [1-2] выявлено, что при потере интенсивности процесса горения топлива происходит неизбежный рост количества ароматических углеводородов. При этом, важно отметить, что в современных ДВС основное количество аэрозольных частиц задерживаются нейтрализаторами и сажевыми фильтрами. В результате исследований было отмечено положительное влияние некоторых добавок (так называемых «присадок») в синтез-газ на уровень содержания углеводородов СН в отработавших газах и на параметры дымности, что было установлено по измерениям величины натурального показателя светового потока. Необходимо также отметить, что добавки на начальном этапе добавления в синтез-газ все равно приводили на выходе к некоторому увеличению содержания ароматических углеводородов. Данное обстоятельство объясняется кинетикой переходного процесса, а также понижением рабочей температуры двигателя и температуры выхлопных газов [5].

Нами была обоснована перспективность применения генерирующих энергию технологических систем при конверсии углеводородсодержащих и синтез-газов на основе свободнопоршневых двигателей с линейными генераторами.

В число основных преимуществ СПД-систем для переработки углеводородсодержащих и биоорганических отходов в высококалорийное горючее относятся: экологическое превосходство при отсутствии дымления и саже-образования, а также более высокие динамические показатели КПД в сравнении с альтернативными технологическими решениями; повышенная ресурсная надежность и безопасность в обслуживании из-за низкой вибрации и энергоэффективность из-за уравновешенности динамических показателей и оптимальных тяговых характеристик; минимизация капитальных вложений, так как не требует оснований подложки и фундамента, блочно-модульного принципа компоновки; низкие эксплуатационные расходы из-за конструктивно-технологической простоты и надежности, устойчивости к экстремальным повышениям давления наддува и давления сгорания, отсутствия технических проблем и высокой надежности и безопасности пусковых операций в широком диапазоне отрицательных и положительных температур, стабильной работы цепей СПД в ХТС при возможности остановки одного или подгруппы СПД без отключения других в группе.

Список литературы

1. Петров П. П. Свободнопоршневые двигатели в технологических установках. - Газохимия, 2008. - № 5. - С. 65-68.
2. Petrov P.P. Svobodnoporshnevyye dvigateli dlya gazovoi promyshlennosti. M.: NPF EKIP, 2009.
3. Савицкий А. И., Петров П. П., Савенков А. М. и др. Выбор гибридной силовой установки мобильных транспортных средств // Транспорт на альтернативном топливе. - 2011. - № 5 (24)
4. Chelnokov V.V., Glushko A.N., Matasov A.V. Impact of Organizational and Environmental Mechanism on the Hydrocarbon Production in the Arctic / Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2016 – V.7 – №.5 – P. 2765-2776.
5. Петров П. П., Савенков А. М., Савицкий А. И. Свободнопоршневые двигатели для газовой промышленности /Транспорт на альтернативном топливе. - 2009 - № 4(10). Стр. 53-57.

УДК 658.28:665.63:338.44

Булкина А.С.

СБОР ДАННЫХ ДЛЯ ПИНЧ-ИНТЕГРАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ОКСИДА ЭТИЛЕНА

Булкина Анастасия Сергеевна, студентка 4 курса бакалавриата факультета ЦиТХИн.

email: sgbul@ya.ru

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

Актуальность темы состоит в том, что в ней представлено одно из решений по повышению энергоэффективности предприятий нефтехимической промышленности. В статье описан сбор данных для процесса производства оксида этилена. Изучена технологическая схема производства; определены потоки, участвующие в теплообмене; составлена потоковая таблица и сеточная диаграмма теплообменной системы на производстве; по сеточной диаграмме рассчитана мощность рекуперации тепловой энергии.

Ключевые слова: энергоэффективность, тепловая интеграция, оксид этилена, теплообменная система, Пинч-анализ.

DATA COLLECTION FOR PINCH INTEGRATION OF THE ETHYLENE OXIDE PRODUCTION

Bulkina Anastasia

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

The relevance of the topic is that it presents one of the solutions to improve the energy efficiency of the petrochemical industry. This article describes the data collection of the ethylene oxide production process. The basic flowsheet of the process and process streams which appeared in the process are investigated. Stream table and grid diagram of heat exchanger system are made. Using the grid diagram, the recovery capacity is calculated.

Key words: energy efficiency, Heat Integration, ethylene oxide, Heat Exchanger Network, Pinch Analysis.

Введение. В нефтехимической отрасли удельные затраты на топливо и энергию в себестоимости продукции в мире составляют 3,9%, а в России – 9,9% [1], что говорит о большом потенциале энергосбережения в этой отрасли промышленности, а, следовательно, требует мероприятий по повышению энергоэффективности. Повышение энергоэффективности важно не только для повышения эффективности использования капитальных вложений, но и для уменьшения техногенного влияния промышленных предприятий нефтехимии на окружающую среду [2].

Одним из наиболее приоритетных направлений повышения энергоэффективности предприятий является максимальная рекуперация теплоты и оптимизация работы технологических установок [3].

Одним из крупнейших производств нефтехимии является производство оксида этилена и продуктов на его основе, так как они широко применяются во многих отраслях промышленности и спрос на них постоянно растет [4]. В настоящее время производство этилена переживает подъем и продолжает развиваться на высоком уровне [5]. Производственные мощности увеличиваются на 3% ежегодно [6].

Постановка задачи. Объектом рассмотрения данной статьи является система теплообмена на производстве оксида этилена АО «СИБУР-Нефтехим», расположенном в городе Дзержинск Нижегородской области, которое, согласно [7], является одним из лидеров (45%) по производству оксида этилена в России. Годовая мощность

производства оксида этилена, введенного в эксплуатацию в 1982 году, в 2013 году составляла 130 тыс. тонн [7].

В работе будет представлена экстракция данных для дальнейшей оптимизации теплообменной системы с целью повышения энергоэффективности производства.

Описание технологии производства. Производство оксида этилена в АО «СИБУР-Нефтехим» производится методом прямого каталитического окисления этилена в газовой фазе. Технологическая схема установки представлена на рисунке 1. В секции 100 происходит компримирование этилена и циркуляционного газа, смешение газов, окисление этилена кислородом, абсорбция окиси этилена водой. В секции 200 - очистка циркуляционного газа от двуокиси углерода. В секции 300 - десорбция и реабсорбция окиси этилена, утилизация абгазов, возврат абгазов систему циркуляционного газа. На схеме цифрами обозначены потоки сред, названия которых представлены в таблице 1. В теплообменниках и холодильниках, обозначенных на схеме, соответственно буквами Е и С, происходит теплообмен между горячими и холодными потоками. Реакторы для окисления этилена D-111 и D-112 представляют собой кожухотрубный аппарат с трубками, заполненными зерненным катализатором - активным серебром на носителе. Циркуляционный газ абсорбируется в абсорбере D-210. Обратная реакция десорбирования двуокиси углерода из раствора протекает в десорбере D-220.

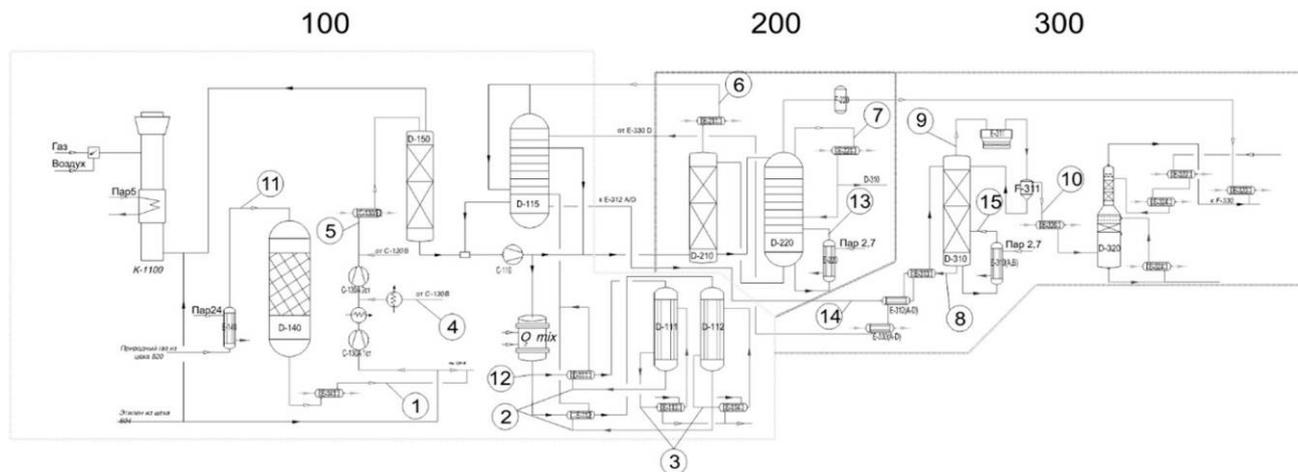


Рис. 1 Технологическая схема установки по производству и очистке оксида этилена. D – колонное оборудование (D-111, D-112 реакторы); E – теплообменники; C – компрессоры; F – емкости; 1-14 – номера технологических потоков (табл. 1).

Выбор метода реконструкции тепловой сети. Проведенный анализ литературных источников [2,8] с описанием методов проектирования тепловых сетей, показал, что для анализа системы рекуперации теплоты и определения энергосберегающего потенциала рассматриваемого производства наиболее оптимальным будет метод Пинч-анализа, впервые предложенный и впоследствии развитый профессором Бодо Линнхоффом и сотрудниками Манчестерского Института Науки и Технологии (UMIST) [8], так как он основан на термодинамических и экономических законах, выполняется по понятному алгоритму и имеет универсальный критерий оптимизации – минимальная разность температур между холодными и горячими потоками. Кроме того, за последнее десятилетие накоплен большой практический опыт применения метода Пинч-анализа более, чем на 2600 объектах [9].

Анализ технологических данных и теплообменной системы производства. В

соответствии с методом Пинч-анализа была произведена экстракция данных: изучен технологический регламент производства оксида этилена, составлено описание технологической схемы, получены экономические данные о стоимости оборудования, энергии, монтажных работ.

На основе технологического регламента и технологической схемы производства оксида этилена (рис. 1) была составлена потоковая таблица (Табл. 1) с такими характеристиками горячих и холодных потоков, как начальная и целевая температура потоков, массовый расход, удельная теплоемкость, изменение энтальпии. Затем, на основе потоковой таблицы, в программе *Hint* была построена сеточная диаграмма (Рис.2), на которой обозначены холодные и горячие потоки с температурами снабжения и целевыми температурами, расставлены теплообменники на потоках и обозначены внешние утилиты.

Таблица 1. Потоковые данные системы технологических потоков процесса производства и очистки окиси этилена [8]:

№	Название потока	Тип	$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_T, ^\circ\text{C}$	$G, \text{кг/ч}$	$C, \text{кДж/(кг}\cdot^\circ\text{C)}$	$CP, \text{кВт/}^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{кВт}$
1	Охлаждение метана	гор	220	35	133200	2,650	98,050	18139,25
2	Циркуляционный газ	гор	238	106	164848	2,735	125,238	16531,47
3	Мобильтерм	гор	280	210	3000000	-	520,714	36450,00
4	Метан 1я ступень	гор	120	60	133200	2,440	90,262	5415,69
5	Метан 2я ступень	гор	125	25	133200	2,406	89,022	8902,20
6	Газ из колонны D-220	гор	105	30	6500	2,340	4,225	316,88
7	Тощий сорбент из куба D-310	гор	115	29	550500	3,403	520,375	44752,29
8	Газ из D-310	гор	101	50	51500	3,850	55,076	2808,90
9	Охлаждение газа в E-326	гор	66	33	30000	2,300	19,167	632,50
10	Метан в E-140	хол	25	220	133200	2,535	93,795	18290,03
11	Нагрев смеси газов	хол	46	206	141000	2,638	103,322	16531,47
12	Десорбция CO ₂ (E-220)	хол	111	115	-	-	3565,000	14260,00
13	Насыщенный сорбент	хол	60	107	647887	2,953	531,44723	24978,02
14	Подогрев кипятыльника E-310	хол	115	120	-	-	7066,000	35330,00

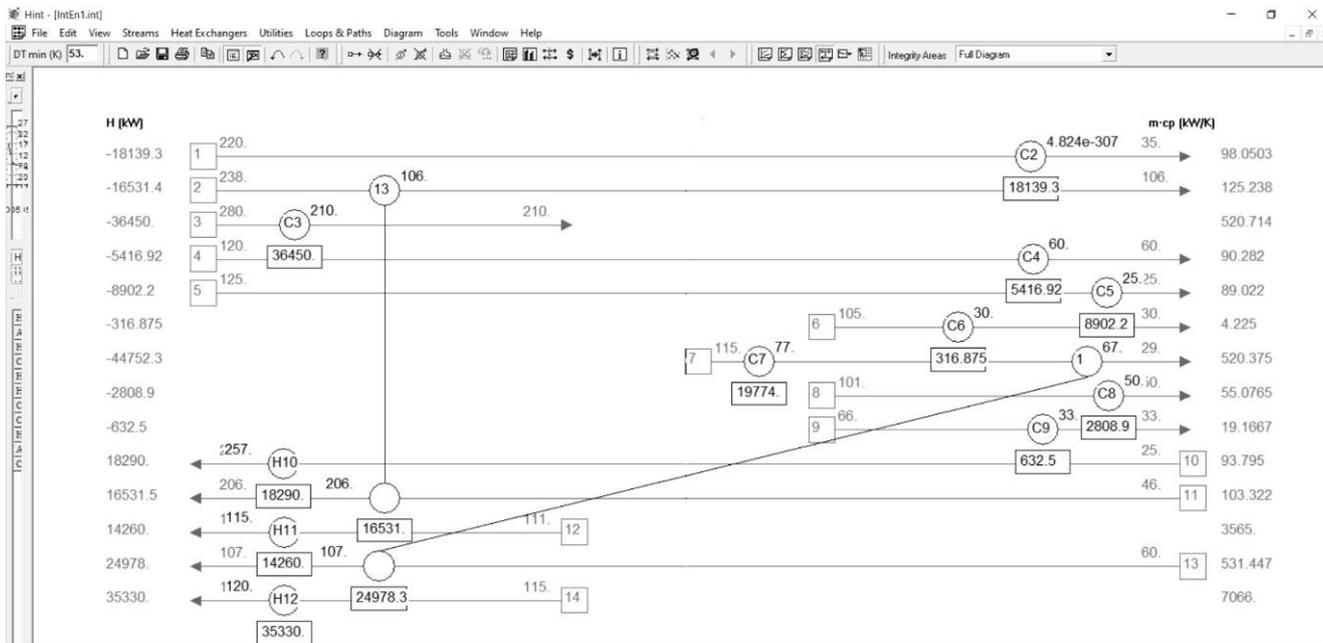


Рис. 2 Сеточная диаграмма теплоэнергетической системы на установке по производству оксида этилена

С помощью сеточной диаграммы (Рис.2) рассчитана мощность рекуперации, то есть сумма тепловых нагрузок каждого теплообменника, вычисляемая по формуле (1).

$$Q_{Rec} = c_p \cdot \Delta T, \quad (1)$$

где:

c_p – удельная теплоемкость теплоносителя [Дж/(кг·°C)];

ΔT – разность температур технологического потока до и после теплообменника [°C].

Мощность рекуперации теплоты для существующей схемы теплообмена составила 41509,54 кВт.

Вывод. В результате изучения технологического регламента производства оксида этилена составлено описание технологической схемы производства, проведён сбор данных технологических потоков, построена сеточная диаграмма, определена мощность рекуперации тепловой энергии. Полученные результаты могут быть использованы в дальнейшем для интеграции процесса, анализа потенциала повышения эффективности использования тепловой энергии и реконструкции предприятия.

Список литературы

1. Иванов В.А. Анализ энергозатрат в различных отраслях Промышленности/ В.А. Иванов // Интернет-журнал «Науковедение» 2015 г. <http://naukovedenie.ru> (03.04.2020)

2. Смит Р. Основы интеграции тепловых процессов / Р. Смит, Й. Клемеш, Л.Л. Товажнянский, П.А. Капустенко, Л.М. Ульев // Харьков: НТУ «ХПИ». – 2000. – 458 с.

3. Бурдыгина Е.В. Повышение энергоэффективности теплотехнического оборудования установок первичной переработки нефти/ Е.В. Бурдыгина // Уфа. - 2003. – 23с.

4. Мухаметшина Э.И. Энергоэффективность производства оксида этилена/Э.И. Мухаметшина// Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук 05.14.04, Казань, 2012 г. [электронный ресурс] <https://www.dissercat.com/content/energoeffektivnost-proizvodstva-okisi-etilena> (26.03.2020)

5. Жагфаров Ф.Г. Современное состояние производства оксида этилена/ Ф.Г. Жагфаров, П. Геяси // Общество с ограниченной ответственностью "Издательский Дом - Юг" (Краснодар), Сборник статей научно-практической конференции «Булатовские чтения». - 2018 г. – 88-90

6. [электронный ресурс] Ethylene Oxide (англ.). World Petrochemicals. SRI Consulting (January 2009) <https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/114367> (10.05.2020)

7. Официальный сайт АО «СИБУР-Нефтехим» [электронный ресурс] <https://www.sibur.ru/SiburNeftekhim/> (03.04.2020)

8. Klemeš, J.J. Forty years of Heat Integration: Pinch Analysis (PA) and Mathematical Programming (MP) / J.J. Klemeš, Z. Kravanja // Current Opinion in Chemical Engineering. 2013. 2(4). 461–474. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2013.10.003> [электронный ресурс] (27.02.2020)

9. Furman C.K. A Critical Review and Annotated Bibliography for Heat Exchanger Network Synthesis in the 20th Century/ C. K. Furman, N.V. Sahinidis // Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 2335-2370 [электронный ресурс] www.sciencedirect.com (26.03.2020)

УДК 66.087.97

Быков В.И., Щедрин П.А., Ильина С.И., Логинов В.Я., Свитцов А.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Быков Владислав Игоревич, студент 2 курса магистратуры факультета инженерной химии;

e-mail: wladbig@gmail.com

Щедрин Павел Алексеевич, студент 1 курса магистратуры факультета инженерной химии;

Ильина Светлана Игоревна, к.т.н., доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии;

Логинов Владимир Яковлевич, к.т.н., доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии.

Свитцов Алексей Александрович, к.т.н., профессор кафедры мембранной технологии.

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

В данной статье представлены результаты исследования разделения растворов хлоридов натрия и кальция при постоянном и пульсирующем токе различной формы и частоты. Сделаны выводы о влиянии параметров на удельную скорость коэффициента разделения.

Ключевые слова: *электродиализ, постоянный ток, пульсирующий ток, катионообменные мембраны, анионообменные мембраны, хлорид кальция, хлорид натрия.*

RESEARCH OF NON-STATIONARY ELECTRODIALYSIS

Bykov V.I., Shchedrin P.A., I'ina S.I., Loginov V.YA., Svitcov A.A.

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

This article presents the results of a study of the separation of solutions of sodium and calcium chlorides at a constant and pulsating current of various shapes and frequencies. Conclusions are drawn about the influence of the parameters on the specific speed of the separation coefficient.

Keywords: *electrodialysis, direct current, pulsating current, cation exchange membranes, anion exchange membranes, calcium chloride, sodium chloride.*

В связи с резким скачком энерго- и ресурсопотребления в мире, в последние десятилетия в производстве наступила эпоха энерго- и ресурсосбережения. Для решения проблем энерго- и ресурсосбережения используются технологии, с помощью которых уменьшается потребление электричества и невозобновляемых ресурсов и уменьшается количество сбрасываемых веществ. В качестве такой технологии возможно использование электродиализа.

Электромембранные процессы на данный момент проводятся при постоянном токе. Однако, они могут протекать как при постоянном, так и при пульсирующем токе. При симметричном переменном токе процесс разделения не происходит. Важным направлением изучения электродиализа является исследование токовых режимов, при которых будет происходить максимальное разделение при минимальных затратах энергии. Для создания эффективных технологий в процессе водоподготовки, высокие перспективы имеет использование нестационарных токовых режимов, а в частности, пульсирующий ток различной формы и частоты.

Высокие перспективы применения нестационарных токовых режимов имеются для повышения эффективности в процессах водоподготовки, из-за особенностей протекания в них переменного-токовых процессов. Также одной из возможных задач при использовании переменного тока различной формы является селективное разделение близких по свойствам элементов – одна из важнейших задач химической технологии и

аналитической химии. При использовании электродиализа при постоянном токе наблюдается селективное разделение, однако коэффициент разделения очень мал, что связано с ограничениями плотности тока и характеристиками мембран.

Рабочая плотность тока в импульсном режиме имеет более высокие значения по сравнению с переменным асимметричным током, что увеличивает производительность электродиализатора. Кроме того, на снижение расхода электроэнергии влияет наличие токовых пауз при использовании импульсного тока. Однако при использовании импульсного тока возникают новые факторы, влияющие на процесс разделения. К таким факторам относятся частота и амплитуда импульсного тока.

Использование импульсного тока без обратного импульса определенной частоты, совпадающей с резонансной частотой иона, позволяет увеличить скорость иона так, что на его пути не успевает сформироваться ионная атмосфера, что снижает релаксационное торможение и электрофоретический эффект. При внедрении в фазу мембраны ион преодолевает энергетический барьер, и дальнейшее передвижение иона можно рассматривать как скачкообразное перемещение от одной функциональной группы к другой, связанное с преодолением потенциального барьера. Ионы, лишённые ионной атмосферы, будут также быстрее преодолевать указанные энергетические барьеры.

Значения напряжения, тока и ЭДС пульсирующего тока являются меняющимися во времени величинами. Для возможности сравнения затрачиваемой энергии на проведение процесса

электролиза при пульсирующем токе требуется подобрать параметры, численно равные значению при постоянном токе при той же нагрузке.

Для этого используется действующее (среднеквадратичное) значение (rms) - квадратный корень среднего арифметического квадратов всех мгновенных значений за период.

Исследование проводилось на лабораторной электролизной установке при постоянном и пульсирующем токе на растворах хлоридов кальция и натрия с концентрацией 625 мг/л.

Для исследования зависимостей на постоянном токе использовался лабораторный источник питания АКТАКОМ АТН-1023. Для исследования зависимостей удельной скорости разделения при пульсирующем токе использовался генератор пульсирующего тока, состоящий из двух блоков питания постоянного тока с характеристиками 40 В, 10 А и мощностью 500 Вт каждый, генератора сигналов MHS-5200A и усилителя мощности IRS2092 (Рис. 1).

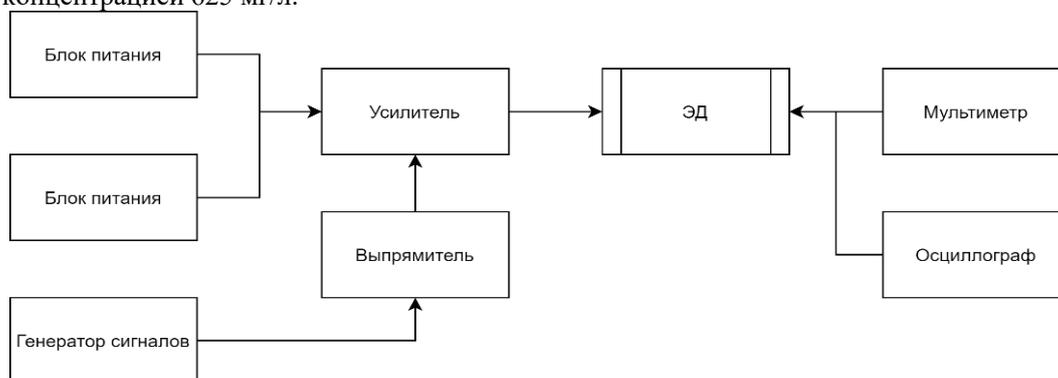


Рис. 1. Схема генератора пульсирующего тока

Для получения пульсирующего тока только в положительной области использовался выпрямитель. Для контроля и управления параметрами используется ноутбук, двухканальный осциллограф ISDS205A и два RMS мультиметра UT61E. Пульсирующий ток наиболее часто используемых форм: синусоидальной, прямоугольной и треугольной - подаваемый на электролизную ячейку, показан на рисунке 2.

Опыты проводились на треугольной и прямоугольной формах тока и частотах 150 Гц, 1500 Гц, 15000 Гц. Измерение концентраций производилось с помощью кондуктометра с последующим переводом показаний электропроводности в концентрацию с помощью калибровочных графиков и уравнений.

Опыты проводились при постоянной начальной температуре. Изменения температуры и pH при проведении опытов не наблюдалось. Были получены следующие экспериментальные зависимости для синусоидальной, треугольной и прямоугольной форм тока (Рис. 3).

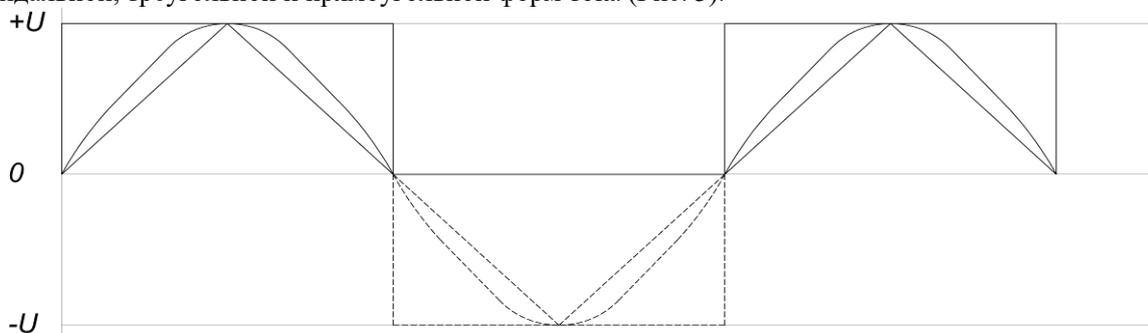


Рис. 2. Выходные кривые силы тока и напряжения (синусоидальная, прямоугольная и треугольная), подаваемого на электролизную ячейку при использовании схемы с выпрямителем (основная линия) и без выпрямителя (пунктирная линия).

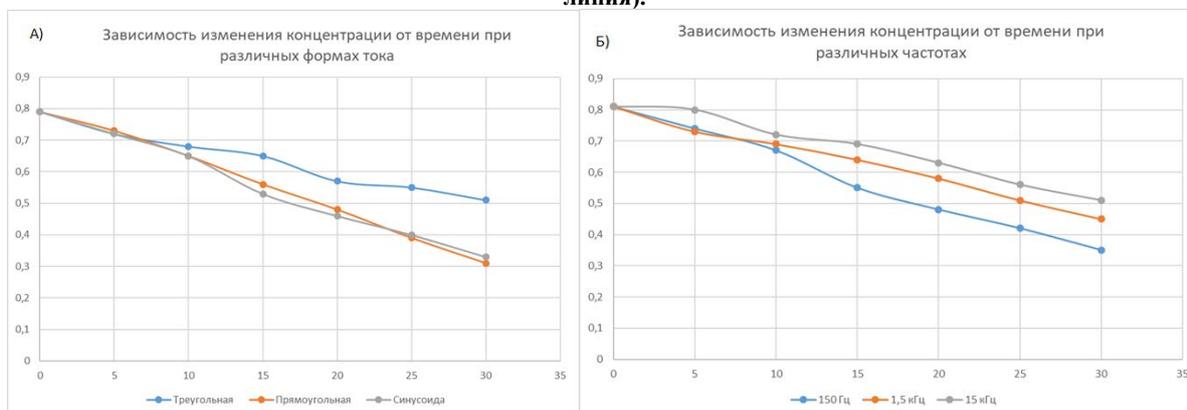


Рис. 3. Зависимости изменения концентрации от времени при различных: А) формах тока, Б) частотах

По данным кривым были получены удельные скорости (отнесенные к мощности) и коэффициенты разделения (Табл. 1-2, Рис. 4).

Удельная скорость вычислялась по формуле:

$$K = \frac{C_n - C_k}{A \cdot \tau}, \quad (1)$$

Где C_n , C_k – начальная и конечная концентрации раствора, моль/л; A – мощность, Вт; τ – время, мин.

Коэффициент разделения вычислялся по формуле:

$$\alpha = \frac{K_{Na}}{K_{Ca}} \quad (2)$$

Таблица 1. Удельные скорости и коэффициенты разделения при постоянном и пульсирующем токе

Постоянный ток			
K_{Ca} , ммоль/(л*Вт*мин)	0,0992		
K_{Na} , ммоль/(л*Вт*мин)	0,1618		
α	1,6304		
Прямоугольный пульсирующий ток			
K_{Ca} , ммоль/(л*Вт*мин)	0,0606	0,0591	0,0234
K_{Na} , ммоль/(л*Вт*мин)	0,0917	0,1168	0,0552
α	1,5129	1,9769	2,3589
Треугольный пульсирующий ток			
K_{Ca} , ммоль/(л*Вт*мин)	0,1153	0,1119	0,0800
K_{Na} , ммоль/(л*Вт*мин)	0,1837	0,2170	0,1901
α	1,5929	1,9387	2,3765

Таблица 2. Зависимость удельной скорости и ее изменение относительно постоянного тока

Частота, Гц	150	1500	15000
Постоянный	0,16175		
Прямоугольный	0,092	0,117	0,055
Треугольный	0,184	0,217	0,190
Разница относительно постоянного тока, %			
Прямоугольный	-42,25	-26,39	-65,26
Треугольный	15,71	36,69	19,77

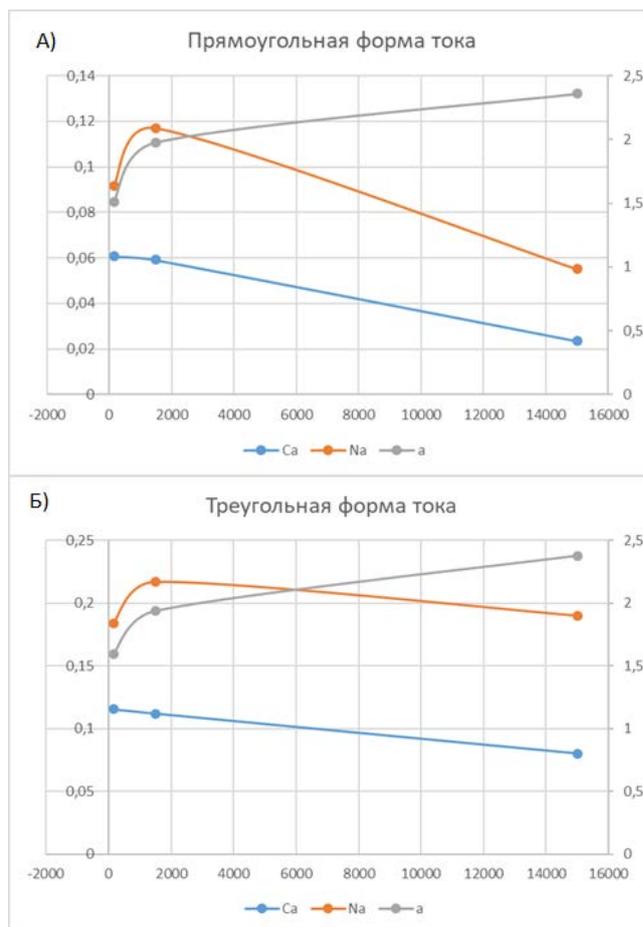


Рис. 4. Зависимость удельной скорости и коэффициента разделения от частоты при А) прямоугольной и Б) треугольной формах тока

При анализе полученных экспериментальных данных были сделаны следующие выводы:

1) Влияние на удельную скорость оказывают как форма тока, так и частота.

2) Значительное влияние на удельную скорость оказывает форма тока. Она обратно пропорциональна площади под кривой изменения силы тока или напряжения. При треугольной форме тока наблюдается интенсификация процесса (до 36% относительно постоянного тока), в то время как при прямоугольной – экстенсификации (до 65%).

3) Влияние на коэффициент разделения катионов натрия и кальция оказывает частота. При проведении опытов при данных условиях наибольший коэффициент разделения наблюдался при частоте 15000 Гц. Коэффициент разделения при частоте 150 Гц и при постоянном токе примерно равны.

УДК 658.26:665.63:338.45

Волкова М.А.

СБОР ДАННЫХ ПРОЦЕССА АТМОСФЕРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ НЕФТИ

Волкова Мария Александровна, студентка 3 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

e-mail: mwolfdoo@gmail.com

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва,

Миусская пл., д. 9

В работе выполнено обследование системы теплообмена блоков электрообессоливания и атмосферной ректификации сырой нефти на установке первичной переработки нефти, мощностью переработки сырой нефти 6 млн тонн в год. Построена сеточная диаграмма и потоковая таблица для существующей системы теплообмена.

Ключевые слова: атмосферная ректификация нефти, электрообессоливание, пинч-анализ, сеточная диаграмма, составные кривые, рекуперация теплоты, утилиты.

DATA COLLECTION OF CRUDE DISTILLATION PROCESS FOR PINCH ANALYSIS

Volkova Maria Aleksandrovna.

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

In this work, we examined a heat exchange system for the electrodesalting and atmospheric oil distillation processes at a crude distillation unit with a processing capacity of 6 million tons crude per year. A grid diagram and stream data table for the existing heat exchange system were built.

Keywords: atmospheric oil distillation, electrodesalting, pinch analysis, grid diagram, composite curves, heat recuperation, utility.

Введение. На нефтеперерабатывающих заводах используется много процессов переработки сырья, некоторые из них имеют большое энергопотребление и низкую энергоэффективность. Для повышения конкурентоспособности нефтеперерабатывающих предприятий необходимо производить модернизацию производства с целью повышения энергетической эффективности. Снизить удельное энергопотребление можно благодаря модернизации установок, отдельных систем производства, завода в целом, а также совершенствованием производственных операций. Эффективный метод для повышения уровня энергоэффективности – пинч-анализ [1]. Ранее пинч-анализ установок первичной переработки нефти (АВТ) был рассмотрен в работах [2, 3], но отдельно тепловая интеграция атмосферного блока АВТ рассмотрена не была. Поэтому в данной работе выполнена экстракция данных для дальнейшей тепловой интеграции блока атмосферной ректификации АВТ.

Процесс атмосферной ректификации сырой нефти. Сырая нефть, поступающая на установку первичной переработки, сначала подается в систему теплообмена (СТО) блока электрообессоливания (ЭЛОУ), где она подогревается до 143°C и подается на электродегидраторы (ЭД). После ЭД солевой раствор охлаждается и выводится с установки, а обессоленная и обезвоженная нефть четырьмя потоками поступает на блок теплообменников для дополнительного подогрева (рис. 1). Первый поток поступает в теплообменники Т-6, Т-7/1, 2, 3, где за счет теплообмена с фракции (290-360)°С и гудроном нагревается и подается в колонну К-1. Второй поток поступает в теплообменники Т-5/1,2, Т-10/1,2 нагревается и подается в колонну К-1. Третий поток

проходит через теплообменник Т-54, где нагревается затемненным продуктом колонны К-10, и соединяется с первыми двумя потоками. Четвертый поток, минуя блок теплообменников, поступает в колонну К-1. Теплового режима колонны К-1 обеспечивается горячей струей, которая проходящей через печь П-1/1.

В колонне предварительного испарения К-1 происходит испарение легкокипящих фракций - газа, бензина и воды. С верха колонны К-1 легкокипящие фракции, через воздушные конденсаторы-холодильники Т-15/1,2,3,4 поступают в компаблочно-холодильника Т-15/5, где охлаждаются и конденсируются, затем поступают в емкость Е-1, где происходит разделение бензина и воды. Балансовый избыток бензина через водяной холодильник Т-15А выводится с установки. Частично отбензиненная нефть из нижней части колонны К-1 подается в змеевики печей П-1/2, П-1/3. Отбензиненная нефть, нагретая в печах П-1/2, П-1/3 поступает двумя потоками в атмосферную колонну К-2.

С атмосферной колонны К-2 осуществляется вывод четырех фракций в виде боковых погонов: фракция (120-180)°С, фракция (180-240)°С, фракция (240-290)°С, фракция (290-360)°С.

Сбор данных. Используя данные, полученные при обследовании установки и при проведении экспериментальных измерений технологических параметров материальных потоков, строим сеточную диаграмму атмосферного блока процесса первичной переработки нефти (рис. 2). На сеточной диаграмме обозначаются только технологические потоки участвующие в теплообмене и операции теплообмена, а также температуры и тепловые нагрузки технологических потоков.

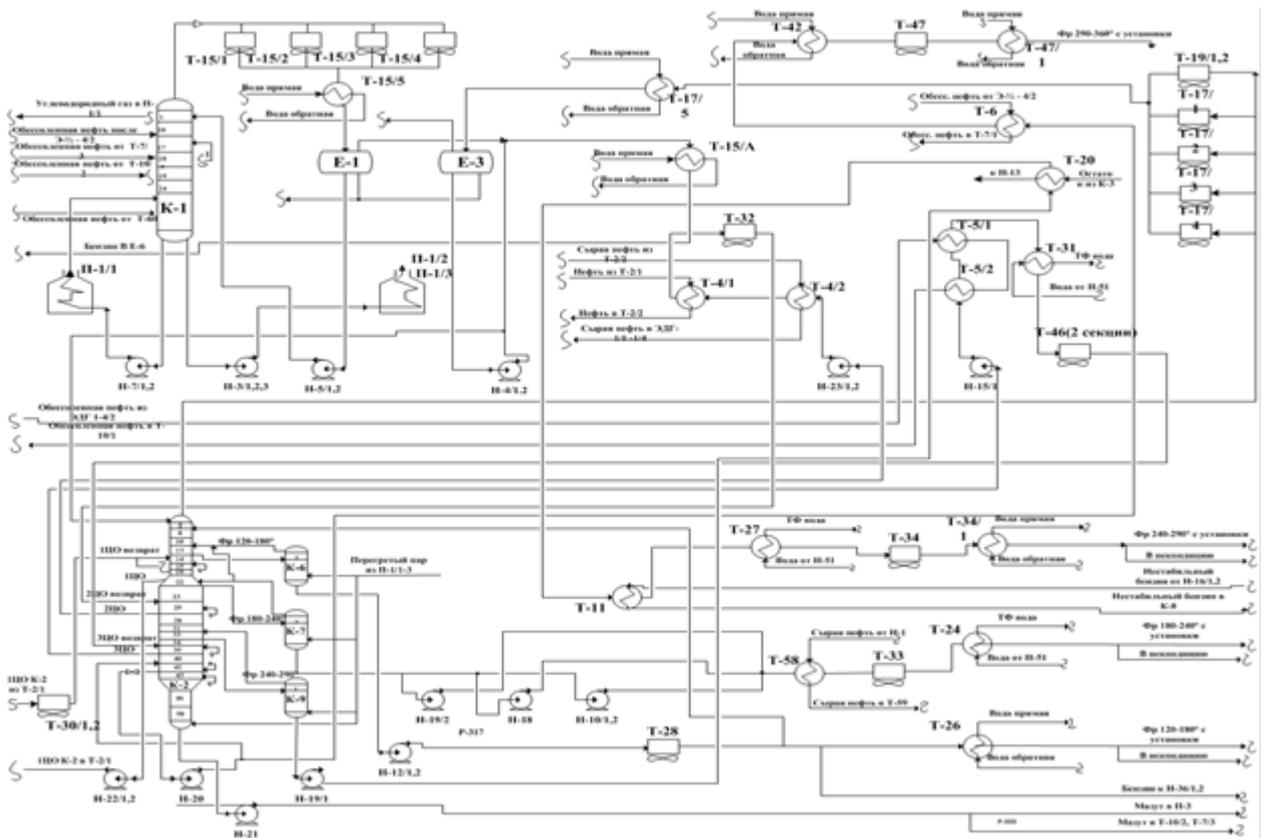


Рис. 1. Принципиальная схема блока атмосферной перегонки нефти установки АВТ –А12/6. К – ректификационные колонны, Н – насосы, Т – теплообменники

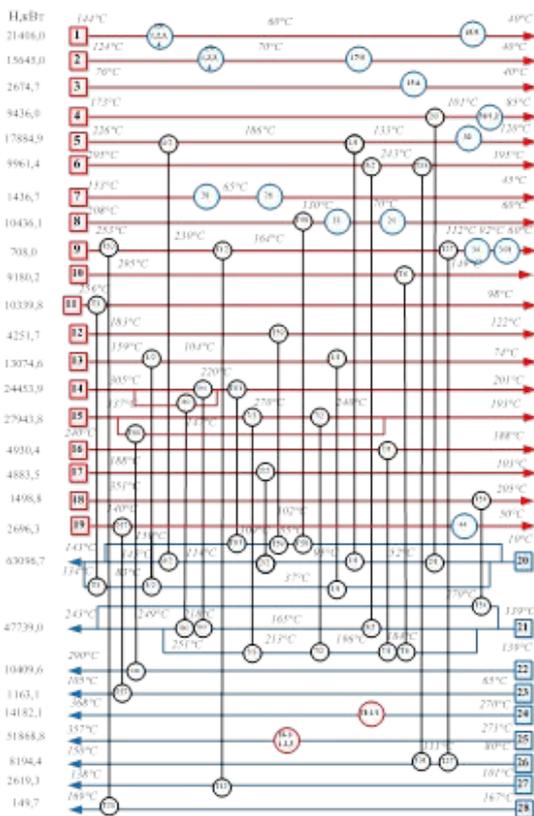


Рис. 2. Сеточная диаграмма процесса атмосферной ректификации сырой нефти на установке ЭЛОУ-АВТ-А12/6

Используя сеточную диаграмму СТО, измеренные технологические данные, регламент установки и теплофизические свойства технологических потоков была построена потоковая таблица (Таблица 1) для существующей СТО блока атмосферной перегонки нефти. В потоковой таблице указывается тип потока – холодный или горячий, его начальная и конечная температуры, массовый расход потока, удельная теплоемкость или латентная теплота фазового перехода, потоковая теплоемкость и изменение потоковой энтальпии каждого технологического потока.

Таблица 1 – Таблица потоковых данных процесса атмосферной ректификации сырой нефти на установке ЭЛОУ-АВТ-А12/6

№ потока	Название потока	Тип	T _с , °С	T _т , °С	M, кг/с	C, кДж/(кг·К)	г, Дж/кг	CP, кВт/К	H, кВт	α, кВт/(м ² ·К)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Пар К-1	Г	144	144	43,19		310,1	13391,5	13391,5	1
1.1	Охл.кон.К-1	Г	144	60	43,19	2,217		95,8	8014,5	0,6
2	Пар К-2	Г	124	124	31,51		310,1	9770	9770	1
2.2	Охл.кон К-2	Г	124	40	31,51	2,217		69,9	5875	0,6
3	Ост. бен. К-1 и К-2	Г	76	40	31,23	2,379		74,3	2674,7	0,5
4	1 ЦО К-2	Г	173	85	46,53	2,315		107,7	9436	0,5
5	2 ЦО К-2	Г	226	120	69,44	2,439		169,4	17884,9	0,5
6	3 ЦО К-2	Г	295	195	38,89	2,564		99,7	9961,4	0,5
7	Фр. 120-180°С	Г	153	110	15,27	2,183		33,3	1436,7	0,5
8	Фр. 180-240°С	Г	208	60	21,25	2,227		47,3	6989,7	0,5
9	Фр. 240-290°С	Г	253	60	22,22	2,414		53,6	10363,1	0,4
10	Фр. 290-360°С	Г	295	149	24,44	2,557		62,5	9180,2	0,6
11	Фр.350-420°С	Г	256	98	25	2,621		65,5	10339,8	0,4
12	Фр. 420-500°С	Г	183	122	27,75	2,52		69,9	4251,7	0,4
13	ВЦО К-10	Г	159	74	61,6	2,5		154	13074,6	0,5
14	НЦО К-10	Г	305	201	97,19	2,417		234,9	24453,9	0,5
15	Гудрон 1	Г	337	193	76,04	2,552		194,1	27943,8	0,2
16	Гудрон 2	Г	240	188	36,94	2,552		94,3	4930,4	0,2
17	Гудрон 3	Г	188	103	22,7	2,552		57,9	4883,5	0,2
18	Затемненный продукт	Г	351	205	3,68	2,782		10,2	1498,8	0,3
19	Солевой раствор	Г	140	50	7,19	4,19		30,1	2696,3	1
20	Нефть до ЭД	Х	10	143	232,18	2,051		476,2	63096,7	0,3
21	Нефть после ЭД	Х	139	243	184,72	2,485		459	47739	0,3
22	Нефть после ЭД	Х	139	290	27,76	2,485		69	10409,6	0,3
23	Вода на ЭЛОУ	Х	65	105	6,94	4,19		29,1	1163,1	1
24	Горячая струя К-1	Х	269	368	51,6	2,796		144,3	14182,1	0,6
25	Горячая струя К-2	Х	271	357	206	2,921		601,7	51868,8	0,6
26	ТО вода	Х	80	150	27,78	4,19		116,4	8194,4	1
27	Нестабильный бензин	Х	101	138	31,23	3,01		94	3440,5	0,6
28	Переток из К-3 в К-4	Х	167	169	25,55	2,93		74,9	149,7	0,6

Заключение. Построенная потоковая таблица является численным образом СТО атмосферного блока и основой для создания проекта его энергоэффективной реконструкции.

Список литературы

1. Смит Р. Основы интеграции тепловых процессов / Р. Смит, Й. Клемеш, Л.Л. Товажнянский, П.А. Капустенко, Л.М. Ульев - Харьков: НТУ «ХПИ». – 2000. – 458 с.
2. Мешалкин В.П. Энергоэффективная реконструкция установки нефтепереработки на основе пинч-

анализа с учетом внешних потерь / В.П. Мешалкин, Л.Л. Товажнянский, Л.М. Ульев, Л.А. Мельниковская, С.М. Ходченко // Теоретические основы химической технологии. – 2012. – Т. 46, – №5. – С. 491–500.

3. Канищев М.В. Определение энергоэффективности установки первичной переработки нефти/ М.В. Канищев, В.П. Мешалкин, Л.М. Ульев // Территория «НЕФТЕГАЗ». – 2019. № 7, 8. – С. 80–92.

УДК 658.28:665.63:338.44

Воротов Д.А.

СБОР ДАННЫХ ДЛЯ ПИНЧ-АНАЛИЗА ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА БИТУМА

Воротов Даниил Алексеевич, студент 4 курса бакалавриата факультета ЦиТХИи.

e-mail: swarog.5611@yandex.ru

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

125047, Москва, Миусская пл., 9.

В работе выполнен сбор данных процесса производства битума. Исследована технологическая схема установки производства битума, выделены потоки участвующие в получении битума, разработана сеточная диаграмма существующего процесса. Актуальность темы состоит в том, что в ней реализовано одно из решений проблемы экономии энергопотребления в нефтеперерабатывающей сфере промышленности.

Ключевые слова: энергопотребление, энергоэффективность, переработка нефти, теплообменная система, пинч-анализ.

DATA COLLECTION FOR PINCH ANALYSIS OF THE BITUMEN PRODUCTION PROCESS

Vorotov Daniil Alekseevich.

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

In present article data collection of the of the bitumen production process is considered. The technological scheme of the bitumen production plant is studied, the flows involved in the production of bitumen are identified, and a grid diagram of the existing process is developed. The relevance of the topic is that it implements one of the solutions to the problem of saving energy consumption in the oil refining industry.

Keywords: energy consumption, energy efficiency, oil refining, heat exchange system, pinch analysis.

Введение

Основные источники энергии, а также сырья, в настоящее время – не возобновляемые природные энергоносители. Толчком к последней индустриальной революции и развитию общества послужило большое количество дешевой энергии – углеводородов. С каждым годом возрастает потребность в сырье для производства нефтепродуктов что в короткой перспективе, в связи с уменьшением углеводородных запасов мира, может привести к общемировому энергетическому голоду.

Битум широко распространённый инженерно-строительный материал используемый в строительстве, в лакокрасочной и кабельной промышленности. Один из способов производства битума является метод окисления кислородом воздуха нефтяных остатков, побочного продукта переработки сырой нефти.

Обеспечение рационального использования ресурсов может быть достигнуто на основе анализа и оптимизации химико-технологической системы производства. Одним из методов достижения этой цели является пинч-анализ [1]. В [2] показано, что с помощью методов интеграции процессов можно снизить удельное энергопотребление на действующих предприятиях на величину до 50% от существующего. Снижение энергопотребления на производствах достигается в основном за счет увеличения мощности рекуперации тепловой энергии. В работах [3–5] представлен сбор данных для пинч-анализа различных процессов.

Описание технологической схемы

Сырье для получения битума – гудрон образующийся в качестве остатка от переработки

сырой нефти, и используемый в качестве дополнительного компонента сырья, вакуумный газойль (фракция 370÷580°C) установки ЭЛОУ-АВТ-8. Гудрон от установок ЭЛОУ-АВТ с температурой 110-160°C поступает в парк гудрона в сырьевые резервуары Т-501 – 503 (рис. 1), обогрев резервуаров осуществляется горячим маслом. Вакуумный газойль с температурой 370-580°C от установок ЭЛОУ-АВТ поступает в сырьевой резервуар Т-504. Сырье (гудрон и вакуумный газойль) от насосов Р-501 – 503 и Р-504 подаются в теплообменники Е-101/1, 2. Часть потока сырья байпасируется в трубопровод после теплообменника Е-101/1 и Е-101/2, т.к. через существующие спиральные теплообменные аппараты невозможно прокачать весь расход сырья. По той же причине байпасируется трубопровод битума выходящего из реактора в Е-101/2. Нагретое сырье из теплообменника Е-101/2 поступает в реактор окисления V-101.

Битум с температурой не выше 280°C из реактора V-101 подаётся в теплообменники Е-101/1, 2 где охлаждается циркулирующим маслом до температуры не выше 200°C и выводится в парк битума в резервуары Т-510 – 515. Газы окисления после сепаратора V-103 направляются на установку термического обезвреживания газов окисления В-120 куда так же подается воздух и газ для горения, далее происходит их сгорание до двуокиси углерода с последующим охлаждением в теплообменнике спиральном 10-ти поточном и выбросом в атмосферу через дымовую трубу X-120.

Газы окисления, которые образуются в ходе процесса, собираются в верхней части реактора и поступают в сепаратор V-103, куда подается химоочищенная вода из резервуара V-151. Газы

окисления после сепаратора V-103 с температурой 145°C направляются в печь В-120. Топливный газ из заводской сети подается к горелке печи дожига В-120.

Масло-теплоноситель от емкостей V-120, V-122 подается в печи В-120, В-135 где подогревается до температуры за счет сжигания жидкого топлива, поступающего из заводской сети. Дымовые газы от печей В-120 и В-135, с температурой около 350°C, через дымоход отводятся в дымовые трубы Х-130, Х-135 соответственно. Далее масло подается на догрев в маслоподогреватель после печи дожига В-120, где

подогревается до температуры за счет рекуперации тепла продуктов сгорания.

После анализа технологической схемы и регламента производства была составлена таблица потоковых данных в которой указаны технологические данные потоков установки (табл. 1) а так же сеточная диаграмма (рис. 2), на которой отображены потоки, участвующие в теплообмене и теплообменные аппараты, размещенные на них. Потоковая таблица является цифровым образом существующей системы теплообмена установки и основой для создания проекта энергоэффективной реконструкции установки.

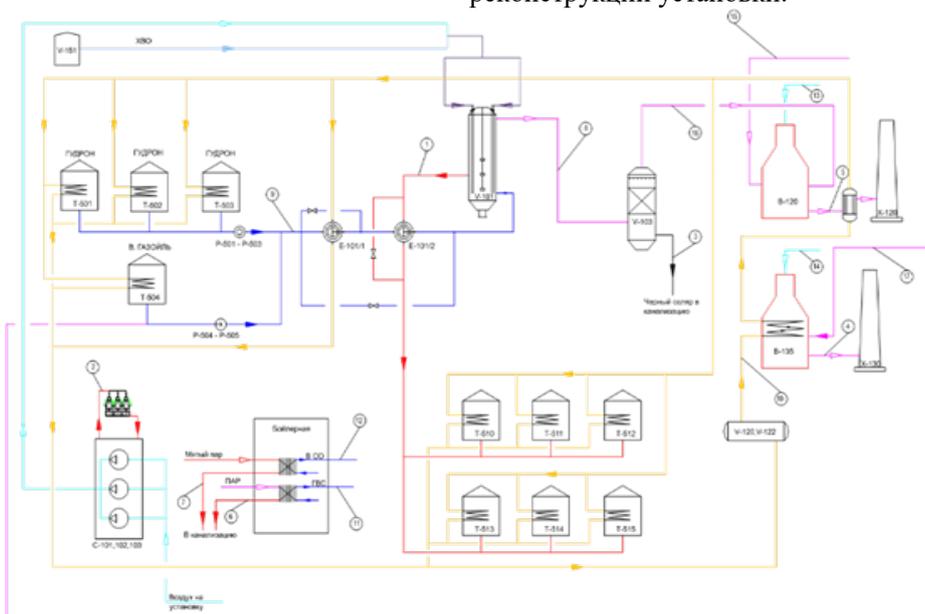


Рисунок 1. Технологическая схема части установки производства битума; В – печи; С – компрессоры; Е-101/2 – рекуперативные теплообменные аппараты; P 501–505 – насосы; Т-501–515 – резервуары; V-101 – реактор; V-103 – сепаратор; Х– дымовые трубы; V-120, V-122 – емкости. В окружностях показаны номера потоков в потоковой таблице

Таблица 1. Потоковая таблица

№	Название потока	Тип	$T_S, ^\circ\text{C}$	$T_T, ^\circ\text{C}$	$G, \text{ т/ч}$	$\rho^{(15)}, \text{ кг/м}^3$	$C, \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	$CP, \text{ кВт/К}$	$\Delta H, \text{ кВт}$	$\alpha, \text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{K})$
1	Битум	гор	251	170	22,84	919,5	2,5060	15,98	1294,6	100
2	Масло компрессорное	гор	94	75	2,00	880,0	2,1057	1,18	22,42	100
3	Черный соляр	гор	145	25	0,01	700,0	2,3630	0,01	1,2	100
4	Отходящие газы В-135	гор	227	160	2,59	-	2,5000	1,80	120,6	30
5	Отходящие газы В-120	гор	794	160	4,69	-	2,5000	3,26	2066,84	30
6	Конденсат ГВС	гор	110	20	0,45	-	4,1900	0,52	46,8	1000
7	Конденсат ОВ	гор	80	20	2,00	-	4,1900	2,33	139,8	1000
8	Газы окисления	гор	253	150	2,20	-	1,2000	0,73	75,19	30
9	Сырье (гудрон)	хол	137	210	22,92	900,0	2,4006	15,37	1121,7	100
	Сырье (вак. Газойль)	хол	137	210	2,13	900,0	2,3130	1,37	100	100
10	Масло-теплоноситель	хол	195	227	119,70	860,0	2,5930	86,22	2759,04	200
11	Подогрев ГВС	хол	37	54	15,00	1000,0	4,1900	17,46	296,82	1000
12	Подогрев отопление	хол	63	78	17,00	1000,0	4,1900	19,79	296,85	1000
13	Воздух в В-120	хол	5	1000	2,36	-	1,0700	0,70	696,5	30
14	Воздух в В-135	хол	35	1035	2,47	-	1,0700	0,73	730	30
15	Газ в печь	хол	5	1000	0,14	0,3	2,5000	0,10	99,5	30
16	Газы окисления	хол	70	1000	2,19	0,3	1,2000	0,73	678,9	30
17	Дизельное топливо	хол	50	1035	0,13	-	2,2000	0,08	78,8	200

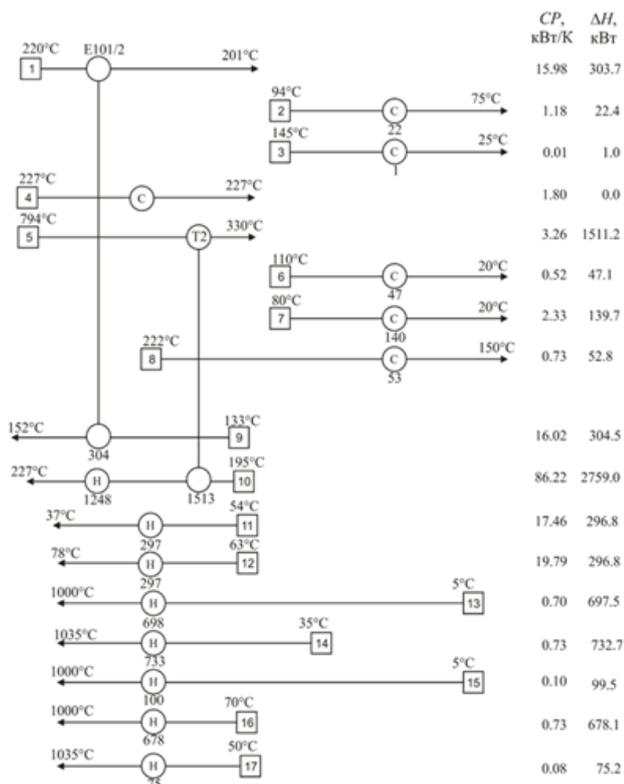


Рисунок 2. Сеточная диаграмма существующей системы теплообмена производства битумов. С – холодные утилиты. E101/2, T2 – рекуперативные теплообменные аппараты; CP – потоковые теплоемкости, кВт/К; ΔH – изменение потокового теплосодержания, кВт.

Заключение

Проведя изучение процесса производства битумов были определены технологические потоки, которые могут участвовать в теплообмене, определены их термодинамические показатели. Составлена потоковая таблица, сеточная диаграмма

системы теплообмена, которые являются основой создания проекта энергоэффективной реконструкции установки. Анализ технологической схемы и сеточной диаграммы показывает, что существующая схема теплообмена может быть улучшена путем увеличения мощности рекуперации и уменьшения нагрузки на теплоэнергоносители.

Список литературы

1. Linnhoff, B. and Flower, J.R. (1978) Synthesis of Heat Exchanger Networks I: Systematic Generation of Energy Optimal Networks. *AIChE Journal*, 1978. Vol. 24. N. 4. P. 633-642.
2. Smith R., *Chemical Process Design and Integration*, 2nd Edition, Chichester, UK: Wiley & Sons Ltd; 2016.
3. Ульев Л.М. Экстракция данных для пинч-анализа процессов выделения разделения широкой фракции легких углеводородов и пропан-пропиленовой фракции / Л.М. Ульев, А. Маатоук // Харьков. Издательский центр НТУ «ХПИ» – 2015. – с.22 – 28;
4. Ульев Л.М. Экстракция данных для пинч-анализа процессов выделения бензол-толуол-ксилольной фракции и гидродеалкилата в производстве бензола / Л.М. Ульев, О.А. Яценко, М.В. Ильченко // Научные труды ОНАПТ. – 2014. – Вып. 45. – Т. 3. – С. 125–130;
5. Ульев Л.М. Экстракция данных для процесса ректификации смеси ацетон-метанол / Ульев Л.М., Лунёв А.А. // Вестник НТУ «ХПИ». - Харьков. - Издательский центр НТУ «ХПИ» – 2013. – с.31 – 47;

УДК 620.178.5

Гулемова Л.Р., Абдеев Э.Р., Абдеев Р.Г.

ЭНЕРГОРЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ СНЯТИЯ ОСТАТОЧНЫХ СВАРОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ КОРПУСА КАМЕРЫ АВО

Гулемова Лиана Ринатовна, студент 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

email: lgulemova@mail.ru

Абдеев Эльдар Ринатович, студент 1 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

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

Абдеев Ринат Газизьянович, д.т.н., профессор кафедры технологических машин и оборудования;

Башкирский государственный университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия.

Данная статья посвящена оценке снятия остаточных сварочных напряжений корпуса камеры АВО. Проведено исследование по оценке низкочастотной виброобработки как перспективной энергоресурсосберегающей технологии.

Ключевые слова: остаточные напряжения, неразрушающий метод контроля, термическая обработка, низкочастотная виброобработка.

ENERGY AND RESOURCE-SAVING PROCESSES FOR REMOVING RESIDUAL WELDING TENSIONS OF THE AIR COOLING CAMERA SHELL

Gulemova Liana Rinatovna, Abdeev Eldar Rinatovich

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

Abdeev Rinat Gazizyanovich

Bashkir State University, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

This article is devoted to assessing the removal of residual welding stresses of the air cooling camera shell. The evaluation of low-frequency vibration processing as a promising energy-saving technology was studied.

Keywords: residual stresses, non-destructive testing method, heat treatment, low-frequency vibration processing.

Экономика Российской Федерации зависит от функционирования нефтегазовой отрасли. Одной из стратегических целей Российской Федерации в развитии нефтегазохимического комплекса (НГХК) до 2030 года является энергоресурсосберегающее производство, сокращение потерь на каждом этапе производства.

Проблема энергоресурсосбережения в НГХК является особенно актуальной для аппаратов сварного исполнения и подразумевает применение системного подхода на всех стадиях жизненного цикла функционирования аппаратуры [1].

Повышение качества и снижение издержек производства сварной аппаратуры осуществляется внедрением энергоресурсосберегающих процессов при изготовлении. Процессы сварки стыковых соединений базовых деталей аппаратуры формируют поле остаточных сварочных напряжений (ОСН), которые при определенных условиях могут существенно влиять на сопротивление усталости сварных соединений. Степень влияния ОСН на усталостную прочность сварных соединений зависит от вида соединений, асимметрии цикла, напряженного состояния и характера передачи усилий в соединении базовых деталей. В ряде случаев поле ОСН играет роль источника энергии для развития возникающей хрупкой трещины [2].

Термическая обработка как основной метод снятия ОСН в аппаратостроении является

энергоемким процессом, требует строгого соблюдения режима обработки, приводит к короблению конструкции. Поэтому работы направленные на исследования напряженно-деформированного состояния с разработкой энергоэффективных способов и методов остаются актуальными [3].

В замену традиционной термической обработке в настоящее время приходит низкочастотная виброобработка (НВО) на резонансных или близких к резонансным частотам. Среди достоинств данного метода - низкая стоимость проведения НВО, возможность обрабатывать как больших, так и малые изделия, высокая производительность [3-5].

В настоящее время для оценки ОСН широко используются физические методы наиболее применение среди которых нашел - магнитоанізотропный, как наиболее простой и эффективный, основанный на свойстве ферромагнитных материалов изменять магнитные свойства под влиянием напряжений – магнитоупругий эффект [5].

Исследованию был подвергнут полый сварной корпус (короб) камеры аппарата воздушного охлаждения (АВО). Задачами исследования являлись сравнительная оценка ОСН заготовок и сварного короба до и после низкочастотной виброобработки (НВО).

Для проведения исследования были использованы сканер механических напряжений – магнитоанізотропный Stressvision Expert v.2/013 - ОКП 42 7678 4 и низкочастотная виброустановка Комплекс «ВТУ-01МП.2».

На рисунке 1 и таблице 1 даны характеристики образцов, схемы сканирования.

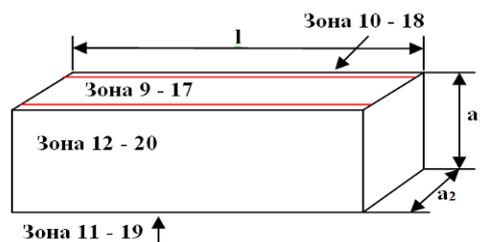


Рис.1. Схема сканирования короба, l=1300мм; a₁=350мм; a₂=210мм

Таблица 1. Характеристика образцов

Исходное состояние	Воздействие	Материал	l, мм	s, мм	a, мм	σ _T , МПа	Зоны сканирования
Короб сварен	НВО	09Г2С	1300	20	210	325	9-17
				30	350	305	10-18
				20	210	325	11-19
				30	350	305	12-20

Процесс НВО производился по методике, согласно которому время воздействия составляло 35 минут.

Полуавтоматическую сварку короба из стали 09Г2С проводили в среде (80%Ar+20%CO₂). Заготовки толщиной 20 и 30мм сваривали двусторонним угловым швом со скосом двух кромок, слева обозначены конструктивные элементы подготовленных кромок, справа шва сварного соединения (рисунок 2).

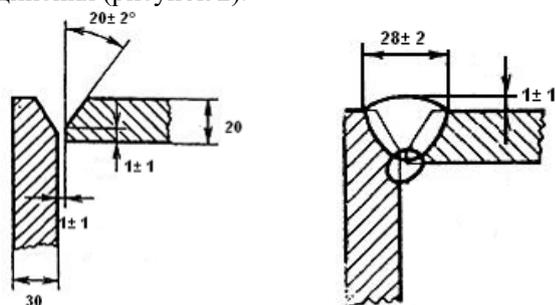


Рис.2. Конструктивные элементы

Оценка состояния металла образцов проводилась на основании анализа значений разности главных механических напряжений (РГМН), концентрации механических напряжений

(КМН) и коэффициента неоднородности напряжений (КНН). ОСН оценивали по результатам послойного сканирования в интервалах 0-6мм и 0-3мм. При оценке ОСН учитывались зоны сварного шва, термического влияния и основного металла. Допускаемые значения исследуемых параметров принимались из условий нормативно-технической документации по безопасной эксплуатации АВО:

$$РГМН \leq \sigma_T; КМН \approx 1; КНН \approx 1, \text{ где } \sigma_T \text{ – предел текучести материала.}$$

На рисунке 3 представлена карта РГМН до НВО, где белыми линиями обозначены изострессы – линии с одинаковыми значениями РГМН, две красные линии снизу и сверху зоны сварного шва. В участке с 0 по 20мм отмечено сгущение изостресс и смена знака значений РГМН – минимальное значение РГМН -300МПа. Ожидаемое возникновение дефекта является опасным для эксплуатации.

Визуализация амплитудных скачков значений РГМН и их максимальных значений в коробе до НВО приведены на рисунке 4.

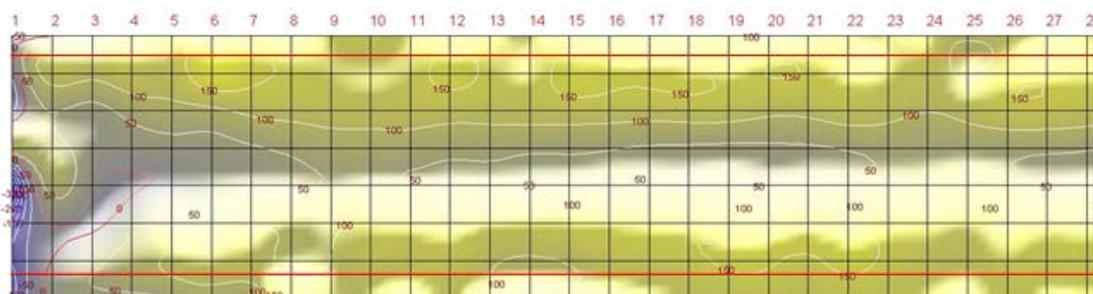


Рис. 3. Карта РГМН слоя металла толщиной 0-6мм до НВО

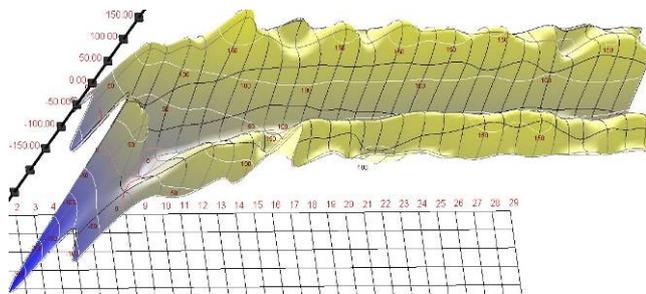


Рис. 4. 3d карта РГМН слоя металла толщиной 0-6мм до НВО

На рисунке 5 представлена карта РГМН после НВО, где белыми линиями обозначены изострессы – линии с одинаковыми значениями РГМН, две красные линии снизу и сверху зоны сварного шва. Сравнивая карту РГМН до и после НВО, приходим к выводу, что НВО стабилизировала напряженно-деформированное состояние, сгущения изостресс исчезли.

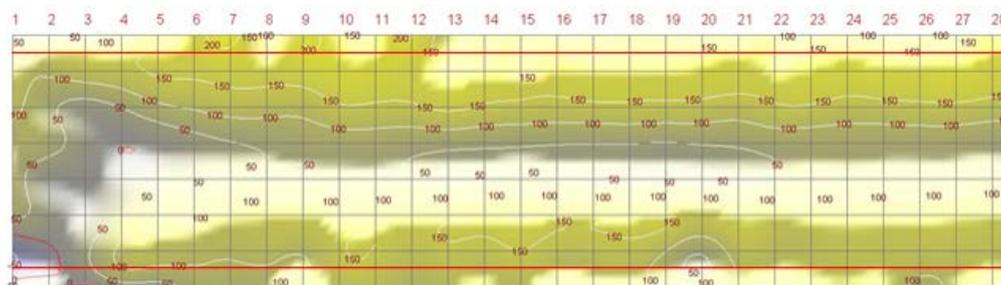


Рис. 5. Карта РГМН слоя металла толщиной 0-6мм после НВО

Визуализация амплитудных скачков значений РГМН и их максимальных значений в коробе после НВО приведены на рисунке 6.

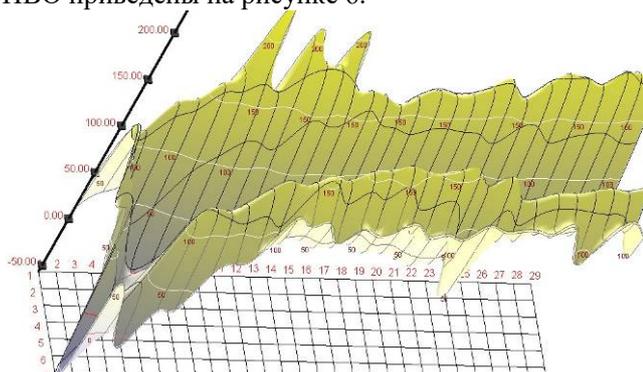


Рис. 6. 3d карта РГМН слоя металла толщиной 0-6мм после НВО

Результаты проведенных исследований ОСН реальных образцов корпусов камер АВО в заводских условия, позволяют сделать вывод, что низкочастотная виброобработка является перспективным методом, позволяет снять максимальные ОСН и стабилизировать НДС обеспечивая допустимые показатели работоспособности и безопасности эксплуатации камер АВО.

Список литературы

1. Энергетическая стратегия России на период до 2030 года. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 13 ноября 2009 г. № 1715-р, 144с.
2. Абдеев Р.Г., Шафиков Р.Р., Шарипов М.И., Авдеев Э.Р. Повышение энергоэффективности аппаратов воздушного охлаждения нефтегазовой отрасли совершенствованием методов проектирования и изготовления/ Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2008. № 4 (74). С. 127-132.
3. Абдеев Р.Г., Абдеев Э.Р., Мурзин Р.Р., Утепов Н.Н. Снятие остаточных напряжений коллекторов технологических трубопроводов методом вибрационной обработки/ Материалы 44-й Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов в 2-х томах. 2017. С. 94-98.
4. Абдеев Р.Г., Золотушкин И.В., Петров К.В. Целесообразность дополнительной обработки сварных швов после ремонта трубопроводов/ Современные технологии в нефтегазовом деле - 2017 сборник трудов международной научно-технической конференции в 2-х томах. 2017. С. 95-98.
5. Abdeev R.G., Gulemova L.R. Residual voltage detection// Актуальные вопросы машиностроения Материалы II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. 2019. С. 67-70.

УДК 658.28:665.63:338.44

Деребизова С.С.

СБОР ДАННЫХ ПРОЦЕССА ВАКУУМНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ МАЗУТА ДЛЯ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ИНТЕГРАЦИИ

Деребизова Софья Сергеевна, студентка 3 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

е-mail: sderebizova@gmail.com

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

В работе приведены результаты исследования системы теплообмена процесса вакуумной ректификации мазута на установке первичной переработки нефти, мощностью переработки сырой нефти 6 млн тонн в год. Построена сеточная диаграмма и потоковая таблица для существующей системы теплообмена.

Ключевые слова: вакуумная дистилляция мазута, пинч анализ, сеточная диаграмма, составные кривые, рекуперация теплоты, утилиты.

FUEL OIL VACUUM DISTILLATION PROCESS DATA COLLECTION FOR HEAT ENERGY INTEGRATION

Derebizova Sof'ya Sergeevna

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

In this work, we examined a heat exchange system for the fuel oil vacuum distillation at a crude distillation unit with a processing capacity of 6 million tons crude per year. A grid diagram and stream data table for the existing heat exchange system were built.

Keywords: fuel oil vacuum distillation, pinch analysis, grid diagram, composite curves, heat recuperation, utility.

Сокращение потребления топливно-энергетических ресурсов в нефтеперерабатывающей промышленности сопряжено с широкомасштабной реализацией современных энергосберегающих технологий, созданием высокоэффективных энерготехнологических комплексов. Установки атмосферно-вакуумной трубчатки (АВТ) являются основой всех нефтеперерабатывающих заводов, т.к. вся сырая нефть проходит через эти установки [1]. Поэтому особое внимание следует уделить повышению эффективности работы существующих АВТ и уменьшению удельных затрат на переработку нефти.

В последнее десятилетие, в связи с увеличением стоимости энергоносителей, стали широко применяться при реконструкции систем теплообмена на нефтеперерабатывающих заводах методы интеграции процессов [2, 3].

Снижение удельного энергопотребления можно достигнуть благодаря модернизации установок, отдельных систем производства, завода в целом, а также совершенствованием производственных операций. Эффективный метод для повышения уровня энергоэффективности – пинч анализ [1-4].

Установки АВТ могут работать в различных режимах. Когда необходимо производить больше жидкого печного топлива – мазута, установка работает в режиме без вакуумного блока. При более глубокой переработке нефти, установка работает в режиме с вакуумным блоком. Поэтому важно провести энергоэффективную модернизацию вакуумного блока, чтобы быть уверенным, что при подключении вакуумного блока энергоэффективность установки первичной переработки нефти не уменьшится.

Вакуумный блок установки ЭЛОУ-АВТ-6 предназначен для разделения мазута на фракции <350°C, 350-420°C, 420-500°C, гудрон. Ректификация мазута в вакуумной колонне К-10 осуществляется под глубоким вакуумом. В конденсаторах происходит частичная конденсация паров дизельной фракции и водяных паров, поступающих сверху колонны.

Парогазовая смесь из конденсаторов выводится через боковые штуцеры межтрубного пространства, объединяется и поступает на прием одной из систем, создает вакуум. Нагретый в печи П-3 мазут поступает в вакуумную колонну К-10 в парожидкостном состоянии. На распределительном узле ввода сырья происходит разделение паровой и жидкой фазы. Отвод тепла из колонны К-10 осуществляется промежуточным циркуляционным орошением. Выходящий гудрон с низа делится на 2 потока: первый поток прокачивается через теплообменники Т-7/3, Т-7/2, Т-7/1, где отдает часть тепла потока нефти после блока электродегидраторов; второй – через теплообменники Т-60 / 1,2 после чего смешивается с гудроном от Т-7/1 и поступает в Т-2/2. Затем от Т-7/2 выводится квенчинг гудрона колонны. После гудрон выводится в цех для приготовления битума и на секцию висбрекинга гудрона К-10. Балансовый избыток гудрона, от уровня куба колонны К-10 подается после Т-7/1 на теплообменник Т-2/2, где нагревает нефть второго сырьевого потока, воздушного холодильника Т-9/1,2, где дополнительно охлаждается и выводится с установки.

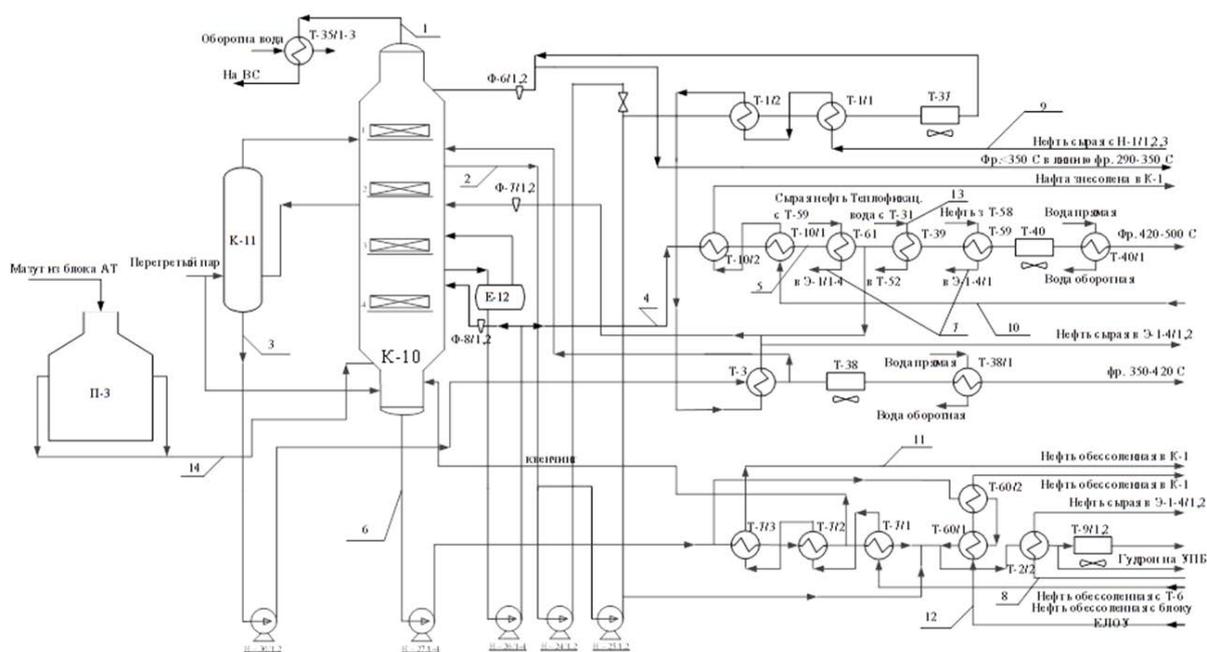


Рис. 1. Принципиальная схема вакуумной дистилляции мазута на АВТ- А 12/6. К - ректификационная колонна, П – печь, Е – емкость, Т – теплообменный аппарат, Ф – фильтр, Р – насос, 1-14 номера потоков в потоковой таблице.

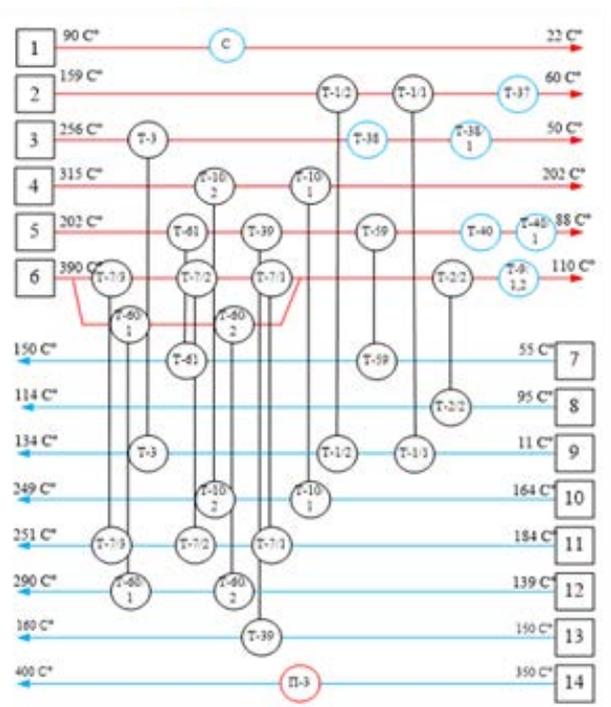


Рис. 2. Сеточная диаграмма процесса. 1-6 - горячие потоки; 7-14 - холодные потоки; черная окружность - рекуперативные теплообменные аппараты, синяя – холодные утилиты, красная – горячие утилиты.

В результате исследования регламента установки, ее технологической схемы и проведенных экспериментальных измерений технологических параметров материальных потоков на вакуумном блоке, была синтезирована сеточная диаграмма системы теплообмена (СТО) вакуумного блока (рис. 2). На сеточной диаграмме отображаются только технологические потоки и операции теплообмена между ними, а также измеренные температуры. Используя сеточную диаграмму СТО, измеренные технологические данные, регламент установки и теплофизические свойства технологических потоков была построена потоковая таблица (Таблица 1) для существующей СТО вакуумного блока. В потоковой таблице отображаются все технологические потоки установки, которые могут быть включены в теплоэнергетическую интеграцию с целью снижения удельного энергопотребления.

В потоковой таблице также указывается тип потока – холодный или горячий, его начальная и конечная температуры, массовый расход потока, удельная теплоемкость или латентная теплота фазового перехода, потоковая теплоемкость и изменение потоковой энтальпии каждого технологического потока.

Таблица 1. Потокосые данные для анализа энергопотребления установки вакуумной дистилляции

№	Поток	Тип	$T_3, ^\circ\text{C}$	$T_7, ^\circ\text{C}$	$CP, \text{кВт/К}$	$C, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	$\Delta H, \text{кВт}$	$M, \text{кг/с}$
1	Верх К-10 конденсация	гор	90	89	1 733.4		1 733.4	8.27
	Охлаждение конденсата	гор	89	22	20.91	2.52	1 400.9	8.30
2	Фракция до 350 °С	гор	159	60	263.2	2.55	26 056.8	103.2
3	Фракция 350 - 420 °С	гор	256	50	63.62	2.62	13 102	24.3
4	Фракция 420 - 500 °С	гор	315	202	236.08	2.41	24 308	97.7
5	Избыток фракции 420 - 500 °С	гор	202	88	116.3	2.29	13 258.2	50.7
6	Гудрон	гор	390	110	282.9	2.55	64 241	110.9
7	Нефть до ЕД (1)	хол	55	150	208.7	2.1	19 826.5	99.3
8	Нефть до ЕД (2)	хол	95	114	208.7	2.1	3 965.3	99.3
9	Нефть до ЕД (3)	хол	11	134	208.7	2.1	25 670.1	99.3
10	Нефть после ЕД (1)	хол	164	249	247.9	2.5	21 071.5	99.1
11	Нефть после ЕД (2)	хол	184	251	247.9	2.5	16 609.3	99.1
12	Нефть после ЕД (3)	хол	139	290	247.9	2.5	37 432.9	99.1
13	Теплофикационная вода	хол	150	160	103.2	4.1	1 030	24.6
14	Мазут	хол	350	400	374	2.07	18 700	180.7

Построенная нами потокосая таблица является численным образом СТО вакуумного блока и основой для создания проекта его энергоэффективной реконструкции. Заметим, что от соответствия этой таблицы реальным данным зависит качество всей дальнейшей работы по энергосберегающей реконструкции СТО.

Список литературы

1. Смит Р. Основы интеграции тепловых процессов / Р. Смит, Й. Клемеш, Л.Л. Товажнянский, П.А. Капустенко, Л.М. Ульев - Харьков: НТУ «ХПИ». – 2000. – 458 с.
2. Мешалкин В.П. Энергоэффективная реконструкция установки нефтепереработки на основе пинч-анализа с учетом внешних потерь / В.П. Мешалкин, Л.Л. Товажнянский, Л.М. Ульев, Л.А. Мельниковская, С.М. Ходченко // Теоретические основы химической технологии. – 2012. –Т. 46, – №5. –С. 491–500.
3. Канищев М.В. Определение энергоэффективности установки первичной переработки нефти/ М.В. Канищев, В.П. Мешалкин, Л.М. Ульев // Территория «НЕФТЕГАЗ». – 2019. № 7, 8. – С. 80–92.
4. Савченков А.Л. Первичная переработка нефти и газа: учебное пособие / А.Л. Савченков – Тюмень: ТюмГНГУ, 2014. – 128 с.

УДК 004.021

Жарков В.В., Савицкая Т.В.

РАЗРАБОТКА БАЗЫ ДАННЫХ И ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ УЩЕРБОВ ПРИ АВАРИЯХ НА МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДАХ

Жарков Владислав Владимирович, студент 1 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;
e-mail: vlados_241@mail.ru

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

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

Рассмотрена проблема оценки последствий разлива нефти. На языке программирования Delphi разработано приложение, предназначенное для расчёта последствий разрывов нефтепровода по методике расчёта тяжести эколого-экономических последствий разрыва нефтепроводов. Была разработана логическая и физическая модель данных в программе PowerDesigner.

Ключевые слова: база данных, программное приложение, логическая и физическая модель данных, эколого-экономический ущерб, магистральные нефтепроводы.

DEVELOPMENT OF DATABASE AND SOFTWARE FOR ASSESSING DAMAGES DURING ACCIDENTS ON MAIN PIPELINES

Zharkov Vladislav Vladimirovich, Savitskaya Tatyana Vadimovna.

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

The problem of assessing the consequences of an oil spill is considered. An application has been developed in the Delphi programming language for calculating the consequences of oil pipeline ruptures using the methodology for calculating the severity of the environmental and economic consequences of oil pipeline ruptures. A logical and physical data model was developed in PowerDesigner.

Keywords: database, software application, logical and physical data model, environmental and economic damage, trunk oil pipelines.

За основу разработки баз данных и программного модуля была взята методика расчёта оценки эколого-экономических последствий загрязнения земель нефтью и нефтепродуктами, разработанная компаниями ОАО «Лукойл», ОАО «Согаз», ООО «Проманалитика» и МЧС России [1] и нормативные документы стоимости освоения новых земель, коэффициенты экологической ситуации экономической значимости территории и

коэффициенты экологической ситуации экономической значимости состояния атмосферы были взяты из Постановлений Правительства РФ [2-4].

На основе методики расчёта эколого-экономических последствий была разработана база данных, логическая и физическая модели. Последняя реализована в программе PowerDesigner, представлена на рис.1, включает в себя 9 таблиц.

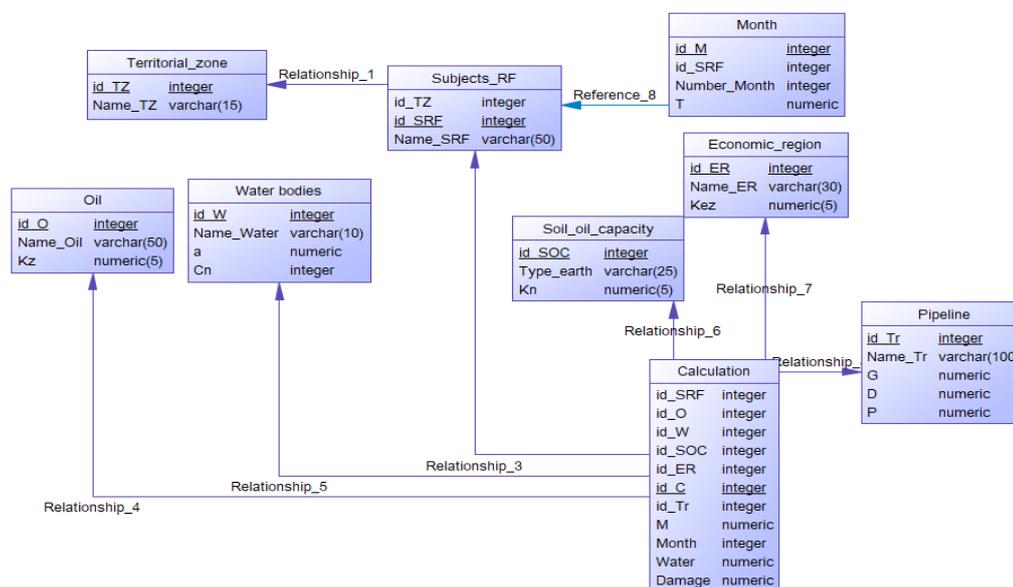


Рис. 1. Физическая модель данных

Таблица 4 «Calculation» хранит информацию об ущербе разливов нефти. Она связана с таблицами: «Subjects_RF» (таблица 1), которая в свою очередь связана с таблицей 2 «Territorial_zone» (указывается название территориальной зоны) и с таблицей Month (указывается температура окружающей среды), «Oil» (указывается название нефтепродуктов),

«Water_bodies» (указывается название водных объектов), «Soil_oil_capacity» (указывается коэффициент нефтеемкости грунта), «Economic_region» (указывается название экономического района) и «Pipeline» (таблица 3) (указывается название и характеристики нефтепровода).

Таблица 1. Таблица БД «Subject_RF»

Название	Тип данных	Комментарий
ID_SRF	INTEGER	Номер субъекта Российской Федерации. Первичный ключ
Name_SRF	VARCHAR2	Название субъекта Российской Федерации
ID_TZ	INTEGER	Номер территориальной зоны. Внешний ключ на таблицу «Territorial_zone»

Таблица 2. Таблица БД «Territorial_zone»

Название	Тип данных	Комментарий
ID_TZ	INTEGER	Номер территориальной зоны. Первичный ключ
Name_TZ	VARCHAR2	Название территориальной зоны

Таблица 3. Таблица БД «Pipeline»

Название	Тип данных	Комментарий
ID_TR	INTEGER	Номер нефтепровода. Первичный ключ
Name_TR	VARCHAR2	Название нефтепровода
G	NUMERIC	Производительность G, млн.т./год
D	NUMERIC	Наружный диаметр D, мм
P	NUMERIC	Рабочее давление P, МПа

Таблица 4. Таблица БД «Calculation»

Название	Тип данных	Комментарий
ID_C	INTEGER	Номер расчета. Первичный ключ
ID_SRF	INTEGER	Номер субъекта Российской Федерации. Внешний ключ на таблицу «Subject_RF»
ID_O	INTEGER	Номер нефтепродукта. Внешний ключ на таблицу «Oil»
ID_W	INTEGER	Номер водного объекта. Внешний ключ на таблицу «Water_bodies»
ID_SOC	INTEGER	Номер типа грунта. Внешний ключ на таблицу «Soil_oil_capacity»
ID_ER	INTEGER	Номер экономического района. Внешний ключ на таблицу «Economic_region»
ID_TR	INTEGER	Номер нефтепровода. Внешний ключ на таблицу «Pipeline»
M	NUMERIC	Масса, т.
Month	INTEGER	Номер месяца
Water	NUMERIC	Процент водных объектов
Damage	NUMERIC	Ущерб тыс. руб.

Разработанную базу данных можно будет использовать для программного приложения. Программный модуль предназначен для решения задач, связанных с расчётом эколого-экономических последствий.

Для удобства пользователя была разработана функция варьирования параметров. Она позволяет

выбрать несколько различных параметров аварии, такие как тип разлитого вещества, температура воздуха, тип почвы, наличие водных объектов и регион РФ и проанализировать при каких условиях наибольший ущерб окружающей среде (рис 2.).

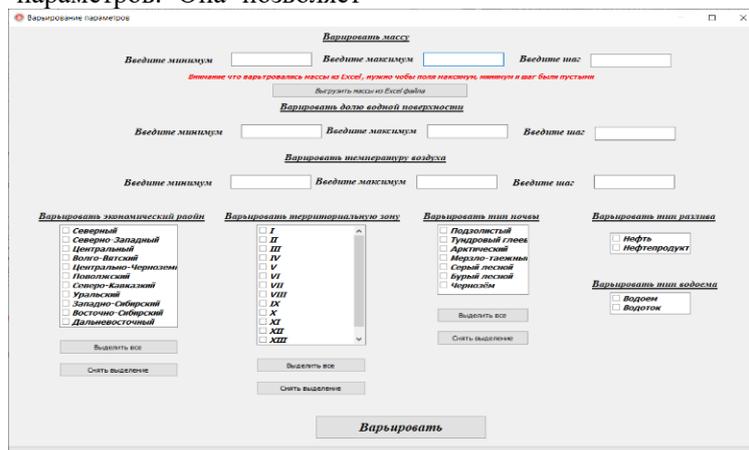


Рис. 2. Окно варьирования параметров

Программный модуль позволяет прогнозировать возможные последствия разливов нефти для различных участков трубопровода или нефтепродуктов и оценить эколого-экономических последствия разлива на магистральных нефтепроводах. Было подготовлено руководство пользователя по использованию программного приложения и апробировано в учебном процессе на кафедре компьютерно-интегрированных систем в химической технологии.

С помощью разработанного программного модуля можно решить задачи, связанные с эколого-экономическими последствиями, а также для анализа и прогнозирования экологической ситуации в районе после разлива нефти.

В 2013 году произошло разрушение участка нефтепровода «Куйбышев—Лисичанск» по причине производственного брака. Вылилось 38 м³ нефти. Масса вещества составила 33554 т. Авария произошла в Петуховском районе Курганской области в сентябре. Данная территория относится к Уральскому экономическому району VIII Субъекту РФ. Для данного субъекта преимущественный тип почвы – чернозем. Ущерб от аварии составил 13892,21 тыс. рублей. С использованием программного приложения была проведена оценка возможных последствий аналогичной аварии в других месяцах. Для этого были взяты среднемесячные температуры для Курганской области (Таблица 5) [5-7].

Таблица 5. Результаты расчета

№ п/п	Месяц	Температура воздуха °С	Эконом.ущерб, тыс. руб.
1	Январь	-14,3	13701,33
2	Февраль	-11,6	13701,33
3	Март	-4,3	13701,33
4	Апрель	6,9	13740,28
5	Май	15,4	13942,85
6	Июнь	19,4	13942,85
7	Июль	23,4	13942,85
8	Август	21,4	13942,85
9	Сентябрь	14,2	13892,21
10	Октябрь	6,4	13740,28
11	Ноябрь	-4,5	13701,33
12	Декабрь	-11,2	13701,33

С использованием программного модуля можно сделать вывод, что наибольший ущерб окружающей среде наносится в летние месяцы, так как из-за высоких температур нефть испаряется в воздух и загрязняет атмосферу. По методике расчёта эколого-экономических последствий разлива нефти при низких температурах ущерб загрязнения атмосферного воздуха равняется нулю. Таким

образом, если бы имевшая место авария произошла летом, последствия бы были более тяжелые, а если бы зимой наоборот ущерб был бы меньше.

Список литературы

1. Загвоздкин В.К., Заикин И.А., Быков А.А. Методика оценки эколого-экономических последствий загрязнения земель нефтью и нефтепродуктами. М.: Деловой экспресс, 2005. 28с.
2. Постановление Правительства РФ от 12.06.2003 № 344 «О нормативах платы за выбросы в атмосферный воздух загрязняющих веществ стационарными и передвижными источниками, сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты, в том числе через централизованные системы водоотведения, размещение отходов производства и потребления» (ред. 19.11.2014 г. № 1219): КонсультантПлюс [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_42740/ (дата обращения: 19.05.20).
3. Постановление Правительства РФ от 07.05.2003 № 262 «Об утверждении Правил возмещения...» (ред. 31.03.2015 г.): КонсультантПлюс [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_42144/ (дата обращения: 19.05.20).
4. Постановление Правительства РФ от 13.07.2016 № 913 «О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду и дополнительных коэффициентах» (ред. 09.12.2017 г.): КонсультантПлюс [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_204671/ (дата обращения: 19.05.20).
5. Реестр аварии: Промышленная безопасность. Экспертиза промышленной безопасности [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://www.safety.ru/accidents/> (дата обращения: 10.05.20).
6. Карта-схема дорог Куйбышев Лисичанск: Автодиспетчер.Ру – свободные грузы, свободный транспорт, поиск грузов, попутный груз, грузоперевозки, автоперевозки, грузовые перевозки, поиск транспорта [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://www.avtodispatcher.ru/distance/routemap?from=Куйбышев&to=Лисичанск> (дата обращения: 10.05.20).
7. Погода в Петухово по месяцам: pogoda 360 прогноз статистика [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://russia.pogoda360.ru/595744/avg/> (дата обращения: 10.05.20).

УДК 691.175.5/8

Зиле Е.А., Белозерский А.Ю., Савинков С.В.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ИЗ ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ

Зиле Елизавета Андресовна, студентка 4 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: elzile25@gmail.com;

Белозерский Андрей Юрьевич, д.э.н., профессор кафедры логистики и экономической информатики.

Савинков Сергей Валериевич, к.т.н., доцент кафедры логистики и экономической информатики.

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

В настоящей работе проанализирована технологическая схема производства полиэтилена высокого давления из пластиковых отходов. Данный метод является новым подходом к решению экологической проблемы загрязнения планеты мусором и его утилизацией. Технологическая система относится к ряду инновационных, так как из мусора предлагается получать синтез-газ, путем ферментирования с помощью бактерий синтезировать этанол, дегидратировать его, получая этилен, на конечном этапе синтезировать полиэтилен реакцией полимеризации в трубчатом реакторе.

Ключевые слова: полиэтилен высокого давления, отходы, ферментация, трубчатый реактор, органические пероксиды, бактерии, экономика замкнутого цикла.

HIGH PRESSURE POLYETHYLENE PRODUCTION FROM PLASTIC WASTE

Zile Elizaveta Andresovna, Belozersky Andrey Yuryevich, Savinkov Sergey Valerievich

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

In the present work, the technological scheme of the production of high-pressure polyethylene from plastic waste is analyzed. This method is a new approach to solving the environmental problem of pollution of the planet with garbage and its disposal. The technological system belongs to a number of innovative ones, since it is proposed to produce synthesis gas from garbage, synthesize ethanol using fermentation using bacteria, dehydrate it to obtain ethylene, and, at the final stage, synthesize polyethylene by a polymerization reaction in a tubular reactor.

Key words: high pressure polyethylene, waste, fermentation, tubular reactor, organic peroxides, bacteria, circular economy.

Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) является одним из крупнотоннажных по производству полимеров в мире. Его применяют для изготовления продукции технического и хозяйственного назначения, пленок, изолирующих материалов. Он обладает такими свойствами как эластичность, упругость, пластичность, что объясняется его сильно разветвленной молекулярной структурой.

На сегодняшний день ПЭВД производят в трубчатых реакторах при повышенном давлении. Такой реактор является аппаратом типа «труба в трубе» (модель идеального вытеснения), где по внутренним трубам проходит сырье, а по внешним – горячий теплоноситель, в качестве него используется перегретая вода. В качестве сырья используется этилен (чистота 99,9% [1]) и различные инициаторы, например, кислород, пероксиды. Синтез происходит по реакции (1) свободнорадикальной полимеризации этилена. Режим: температура 200-320 °С, давление 150-350 МПа [1].



Технология (рис. 1) делится на 5 стадий:

1. *Смешение этилена с возвратным газом и кислородом.* Газовая смесь этилена и кислорода образуется при взаимодействии свежего этилена из хранилища 1 и возвратного этилена из отделителя низкого давления 8, которые подаются в смеситель 2, куда поступает молекулярный кислород.

2. *Двухстадийное сжатие газовой смеси.* Данная газовая смесь сжимается в компрессоре первого каскада 3, смешивается в смесителе 4 с возвратным этиленом из отделителя высокого давления 7 и сжимается в компрессоре второго каскада 5 до давления 150 – 300 МПа.

3. *Полимеризация этилена.* Газовая смесь этилена высокого давления подается в трубчатый реактор полимеризации 6. У этого реактора имеется три зоны: первая — зона подогрева этилена от 70 до 180 °С, вторая — зона дополнительного подогрева и полимеризации и третья — зона охлаждения. Для нагревания этилена и отвода избыточного тепла используют перегретую воду с температурой 190 °С для первой зоны, 225 °С для второй зоны и 200 °С для третьей зоны. Необходимо отметить, что для повышения степени конверсии дополнительно вводится сжатый этилен во вторую зону данного реактора, благодаря чему в разы увеличивается производительность установки.

4. *Разделение полимера и непрореагировавшего этилена.* Из реактора полиэтилен вместе с непрореагировавшим этиленом под давлением 25 МПа поступает в отделитель высокого давления 7, где происходит разделение за счет разности плотностей этилена и полиэтилена. Непрореагировавший этилен из отделителя высокого давления поступает в систему охлаждения

(холодильник 11) и направляется в смеситель 4. Из холодильника производится отвод выпадающего воскового масла. Расплав полиэтилена из отделителя 7 подаётся в отделитель низкого давления 8, в котором под давлением 1522 Па отделяется остаток. После охлаждения в холодильнике 14 остаточный этилен поступает на смешение со свежим этиленом на первую стадию. Из второго холодильника также производится отвод воскового масла, которое поступает в дальнейшем на утилизацию или используется для нагрева реактора.

5. Грануляция полимера. Грануляция расплава полиэтилена происходит следующим образом. Он

поступает в гранулятор 9, где продавливается через фильтры, режется и в виде гранул поступает на дальнейшие стадии переработки.

В целях борьбы за экологию, и учитывая колоссальное количество не утилизируемого пластикового мусора, была разработана технологическая схема производства ПЭВД из отходов различных пластиков (рис.2). Такой метод является новым подходом к решению экологических проблем, связанных с управлением и утилизацией отходов. Преимуществом данного метода является то, что в качестве сырья используются подлежащие вторичной переработке отходы.

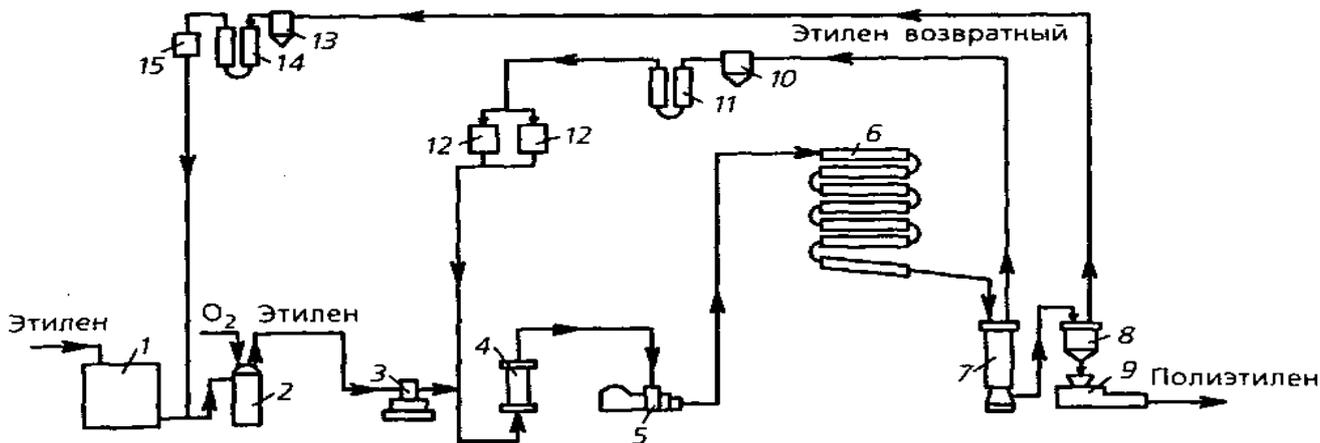


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема производства ПЭВД

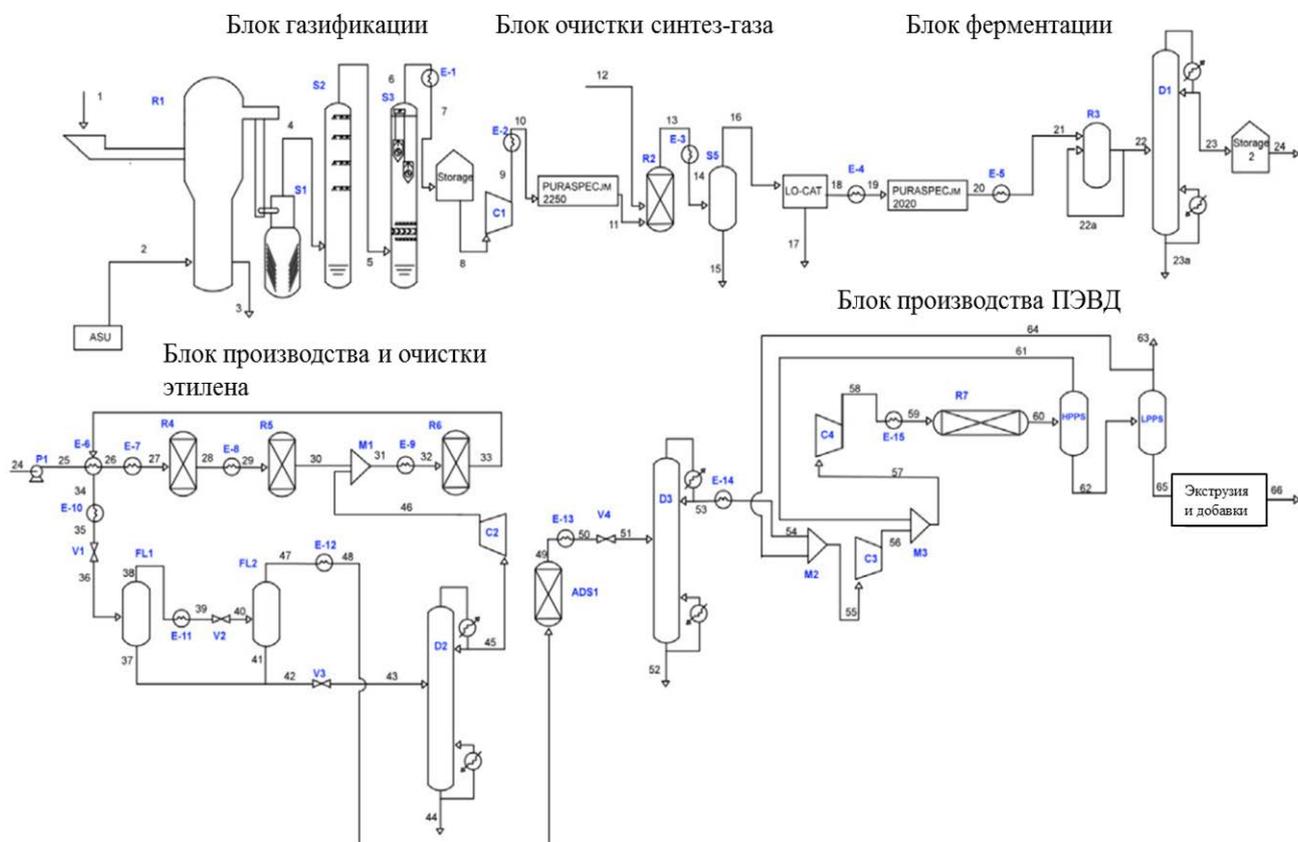
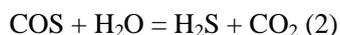


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема производства ПЭВД из отходов

Технологический процесс делится на пять этапов:

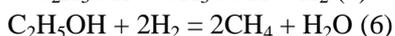
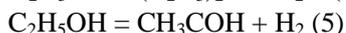
1. *Блок газификации.* На этом этапе поступающие отходы подвергаются термическому преобразованию в синтез-газ. В реактор подается сырье, кислород, смесь нагревается до 1000 °С [2]. После проведения реакций смесь подвергается ряду этапов очистки, на выходе синтез-газ поступает в хранилище при температуре 30 °С.

2. *Блок очистки синтез-газа.* Газ сжимается до 16 бар, нагревается до 180 °С, далее он поступает в реактор гидролиза, куда параллельно вводится пар среднего давления, чтобы преобразовать побочное вещество COS в H₂S и CO₂ по реакции (2) [2]. Сульфид серы удаляется с помощью окислительно-восстановительной реакции, превращаясь в серу, которая впоследствии удаляется в адсорбционной башне.



3. *Блок ферментации.* Подаваемый в реактор ферментации синтез-газ (CO и H₂) является субстратом для микробного метаболизма. Именно анаэробные ацетогенные бактерии рода Clostridium являются катализатором реакции синтеза этанола [2]. Получившуюся после реакции смесь подвергается разделению на продукт и побочные продукты. Этанол отправляется в хранилище, побочные продукты отправляются в печь блока газификации, чтобы уменьшить потребности в энергии.

4. *Блок производства и очистки этилена.* Этилен получается из спирта по реакции дегидратации (3). Смесь этанола и воды сжимается, поступает на каскад из трех реакторов дегидратации. Используемый для реакции катализатор Al₂O₃ способствует проведению и других побочных реакций (4)-(7). Удаляются остатки воды и этанола в отделителях вспышки и ректификационных колонных. После того, как продукт прошел каскад очистительных установок, чистота этилена устанавливается на значении 99,96% [2].



5. *Блок производства ПЭВД.* Производство ПЭВД соответствует описанному выше. Уточнением является то, что в качестве инициаторов предлагается использовать смесь органических

пероксидов, которые дают больший выход продукта. Очищенный от примесей ПЭВД далее поступает на экструзию, где применяется введение различных добавок для улучшения физико-химических свойств.

Пластический мусор содержит 47,3% масс. углерода, 7,1% масс. водорода, 0,4% масс. азота, 14% масс. кислорода, 1,5 % масс. хлора, 9% масс. воды и 20,5% масс. золы [2].

Смесь газов после блока газификации содержит 41,7% мол. водорода, 43,66% мол. CO, 5,64% мол. CO₂, 4,39% мол. азота, 4,03% мол. воды [2].

Использование отходов в химической промышленности, а не утилизация их на мусоросжигательных заводах является грамотным подходом для устойчивого развития. Данная технология отличается более низкими показателями выбросов CO₂ в атмосферу из-за углеродного закрепления в продуктах. Замена углеводородного сырья в виде этилена на отходы является более экологичным подходом. Такая система производит 0,24 тонны ПЭВД на одну тонну отходов, этанола – 0,41 на одну тонну отходов [2]. Сам этанол может использоваться как готовый продукт, так и как полусырье для дальнейших органических синтезов.

Газификация отходов является очень выгодным мероприятием, ведь именно в данном случае выходная газовая смесь содержит большое количество синтез-газа. Его можно применять не только для дальнейшего синтеза этанола, но и для синтеза метанола, аммиака и различных синтезов по Фишеру-Тропшу.

С экономической точки зрения именно на таких химико-технологических системах (ХТС) не происходит трата средств на закупку сырья, так как производству еще и платят за приемку пластиковых отходов. Подобные ХТС отвечают стандартам экономики замкнутого цикла, поскольку они используют отходы, сокращая углеродный след при производстве различных полимеров.

Список литературы

1. А.В. Поляков, Ф.И. Дунтов, А.Э. Софиев и др. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
2. Claudia S., Gaetano I., Annarita S. Production of low-density poly-ethylene (LDPE) from chemical recycling of plastic waste: Process analysis, Journal of Cleaner Production, 2020

УДК 621.357.7

Зорин Р.А., Алешина В.Х., Григорян Н.С.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ СКВОЗНЫХ ОТВЕРСТИЙ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Зорин Роман Анатольевич, студент 1 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: ZorinRoman@list.ru;

Алешина Венера Халитовна, ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., доцент, профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии.

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

Данная статья посвящена процессу гальванического меднения сквозных отверстий печатных плат, который является одной из самых сложных стадий в производстве печатных плат. Представлен краткий обзор литературы по влиянию природы добавок, их состава и концентрации на рассеивающую способность электролита. Рассмотрена возможность применения изученных добавок в отечественных электролитах электроосаждения меди в отверстиях печатных плат.

Ключевые слова: печатные платы, сквозные отверстия печатных плат, рассеивающая способность, распределение покрытия, ингибирующая добавка (Carrier), выравнивающая добавка (Leveller), блескообразующая добавка (Brightener).

STUDY OF THE PROCESS OF GALVANIC COPPER PLATING OF THROUGH HOLES OF PRINTED CIRCUIT BOARDS

Zorin R.A., Aleshina V.Kh., Grigoryan N.S.

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

This article is devoted to the process of galvanic copper plating through holes of printed circuit boards, which is one of the most difficult stages in the production of printed circuit boards. A brief review of the literature on the effect of the nature of the additives, their composition and concentration on the scattering capacity of the electrolyte is presented. The possibility of using the studied additives in domestic electrolytes of copper electrodeposition in the holes of printed circuit boards is considered.

Keywords: printed circuit boards, through holes of printed circuit boards, throwing power, uniform distribution of coating, inhibitory additive (Carrier), leveling additive (Leveller), bright-forming additive (Brightener).

Введение

С каждым годом возрастает актуальность создания сверхмощных и высокотехнологичных электронных устройств, одним из наиболее важных компонентов которых является печатная плата (ПП).

ПП представляет собой пластину из диэлектрика (стеклотекстолит, гетинакс и др.), на поверхности и в объеме которой сформированы электропроводящие элементы электронной схемы, предназначенные для электрического и механического соединения компонентов электроники. В зависимости от области применения и условий эксплуатации ПП могут быть разных размеров и конфигураций.

С учетом современных требований к габаритам и компактности изделий наиболее востребованными в промышленности и составляющими основную долю объема выпускаемых печатных плат являются многослойные печатные платы (МПП), представляющие собой запрессованные чередующихся слои диэлектрика с нанесенным токопроводящим рисунком (ТПР). ТПР

располагаются на внешних сторонах и внутренних слоях диэлектрика, электрическая связь между которыми обеспечивается металлизацией сквозных отверстий, пронизывающих слои печатной платы.

Данная работа посвящена одной из сложнейших стадий производства МПП – гальванической металлизации сквозных отверстий МПП.

Теоретическая часть

Печатная плата содержит монтажные отверстия и контактные площадки для монтажа выводных компонентов, а также имеет переходные отверстия для электрического соединения участков фольги, располагающиеся на разных слоях платы [1].

С усовершенствованием технологий изготовления МПП наблюдается тенденция уменьшения аспектного соотношения – отношения наименьшего диаметра отверстия к толщине заготовки печатной платы. Классы печатных плат в зависимости от аспектного соотношения указаны в ГОСТ 23751-86 [2] (таблица 1).

Таблица 1. ГОСТ 23751-86. Платы печатные. Основные параметры конструкции

Условное обозначение	Номинальное значение основных параметров для класса точности				
	1	2	3	4	5
Аспектное соотношение*	0,40	0,40	0,33	0,25	0,20
Диаметр наименьшего из металлизированных отверстий, мм	0,600	0,600	0,495	0,375	0,300

*При толщине печатной платы (1,5 мм)

Для металлизации отверстий в печатных платах с малым значениями аспектного соотношения требуются высокотехнологичные процессы гальванического меднения, которые смогут обеспечить высокую производительность и качество изделий. Известные отечественные технологии гальванического меднения ПП не обеспечивают требуемой равномерности медного покрытия в отверстиях высокоточных плат.

Переходные и монтажные отверстия при изготовлении печатных плат получают механическим (сверление), лазерным способами, а также плазменным воздействием и фотолитографией.

Для получения токопроводящего слоя в отверстиях ПП, проводят процесс металлизации в несколько стадий. На первом этапе заготовку необходимо подготовить, проведя следующие операции: удаление загрязнений, окислов и царапин; удаление заусенцев и смолы, которые образовались в процессе формирования отверстий; придание шероховатости поверхности для улучшения адгезии диэлектрика с покрытием; активация диэлектрика с целью последующего химического меднения.

Металлизация отверстий ПП реализуется в три стадии. Сначала проводится химическое меднение – это сложный автокаталитический окислительно-восстановительный процесс. Катализатором начала процесса химического меднения является металлический палладий, слой которого формируют на поверхности диэлектрика на стадии предварительной активации. Осаждающаяся на поверхности отверстия металлическая медь выполняют дальнейшую роль катализатора процесса химического осаждения меди. Поэтому процесс называют автокаталитическим. Для того, чтобы укрепить рыхлый слой химической меди, проводят гальваническую затяжку медью толщиной до 5 мкм, а после проявления токопроводящего рисунка на внешних слоях МПП – гальваническое наращивание меди до 25-30 мкм.

Одной из наиболее сложных и трудоёмких стадий процесса производства ПП является гальваническая металлизация сквозных отверстий и проводников [1].

Параметрами, от которых зависит равномерность гальванического покрытия внутри отверстия и на поверхности ПП являются рассеивающая способность электролита, отношение размеров анода и катода друг к другу, расстояние между катодом и анодом, плотность тока, использование реверсивного

тока, перемешивания, покачивания катодных штанг и ультразвукового воздействия [3].

Стадия меднения отверстий играет главную роль в обеспечении качества изготавливаемых МПП. При корректном выборе электролита для электроосаждения меди, получаемые медные покрытия будут соответствовать таким высоким требованиям, как: мелкозернистая структура покрытия; равномерность покрытия как внутри отверстий, так и на поверхности ПП, в т.ч. отсутствие эффекта «собачья кость» – избыточное нарастание металла на входе отверстия, сплошность (отсутствие трещин, разрывов) и эластичность покрытия, отсутствие подгара и питтинговой коррозии, толщина медного покрытия – не менее 25 мкм.

Анализ литературы показал, что состав электролита меднения отверстий ПП можно разделить на две части: на базовый состав и применяемые добавки. В базовый состав входит в г/л: Cu^{2+} ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 30-80; H_2SO_4 50-250; Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0,5-10; Cl^- (NaCl) 0,06-0,12 [7, 8].

Введение добавок в базовый состав электролита помогает получить гальванические медные покрытия, которые удовлетворяют современным техническим требованиям [5].

Отечественные производители ПП используют для гальванического меднения отверстий ПП композиции зарубежных производителей, электролиты на основе которых обладают высокой рассеивающей способностью, что позволяет получать равномерные покрытия как внутри отверстий, так и на поверхности ПП. Получаемые покрытия обладают высоким блеском с «золотым переливом», а также отсутствием шероховатости поверхности [5, 6].

В зарубежной литературе описывается три основных типа добавок: ингибирующая, выравнивающая и блескообразующая [6].

Ингибирующие добавки играют роль замедлителей процесса адсорбции ионов меди Cu^{2+} на катодной поверхности, что в данном случае позволяет получить наиболее равномерный осаждаемый медный слой на проводнике и в отверстиях МПП. В качестве ингибирующей добавки могут применяться такие классы соединений, как спирты и гликоли с концентрацией от 0,005 до 20 г/л, но предпочтительно от 0,01 до 5 г/л [7].

Часто применяемыми соединениями в практике электроосаждения меди в производстве ПП являются поливиниловые спирты (ПВС), полиэтиленгликоли

(ПЭГ), полиалкиленгликоли, полипропиленгликоли; полигликолевый эфир стеарилового спирта; полигликолевый эфир олеиновой кислоты и др. [8]. Молекулярный вес данных соединений составляет 400-20000 г/моль [5, 8].

Выравнивающие добавки направлены на уменьшение скорости осаждения меди на выступах и усиление скорости осаждения в микроуглублениях. В роли выравнивающих добавок в основном используют органические вещества, которые содержат в своём составе положительно заряженный атом азота N с неподелённой электронной парой. Анализ литературных данных [9] показал, что в качестве выравнивающих добавок могут выступать такие классы соединений, как феназиновые красители (Janus Green B, Bismarck Brown Y, Acid Violet 7), гетероциклические соединения (4-меркаптопиридин, 2-меркаптотиазолин, имидазол), мочевины, тиомочевина и их производные (N-ацетилтиомочевина, N-трифторацетилтиомочевина, N-аллилтиомочевина, O-толилтиомочевина, N, N'-бутилентиомочевина). Концентрация вышерассмотренных соединений в рабочем электролите меднения должно быть в интервале 0,000001-0,5 г/л.

Блескообразующие добавки позволяют получить зеркально блестящие покрытия за счёт уменьшения шероховатости получаемой поверхности. Вещества, таких классов соединений, как тиолы, сульфокислоты, сульфидные, дисульфидные и полисульфидные, могут выступать в роли блескообразующих добавок.

Примерами таких веществ являются MPSA (3-меркапто-1-пропансульфоновая кислота), ZPS (натриевая соль 3-(2-бензтиазолилтио)-1-пропансульфоновая кислоты), UPS (3-(аминоиминометил)-тио)-1-пропансульфоновая кислота), натрий 3-(бензтиазоил-2-тио)-пропилсульфоновой кислоты, при концентрации их в электролите 0,1-0,4 г/л [10].

Одной из часто встречающихся проблем при металлизации отверстий МПП, являются кольцевые утоньшения меди (иногда кольцевые разрывы) в отверстиях, образующиеся в результате «воздушных пробок», препятствующих проникновению электролита в отверстия заготовок ПП. Для устранения пузырьков воздуха из отверстий заготовки ПП используются качание катодной штанги от анода к аноду, а также ее вибрация [4].

Оптимальным параметрами металлизации отверстий МПП согласно литературным данным [5, 6] являются: катодная плотность 1,4-3,5 А/дм²; анодная плотность тока 0,5-2 А/дм²; напряжение на ванне равно 1-6 В; температура электролита 20-26°C; перемешивание посредством качания катодной штанги.

Заключение

Процесс металлизации сквозных отверстий является одним из основных этапов, обеспечивающих качество в производстве печатных плат. Одним из главных требований к медному покрытию является его равномерность внутри отверстий и на поверхности заготовки печатной платы. Для получения качественного медного покрытия в отверстиях и на поверхности МПП необходимо обеспечить высокую рассеивающую способность электролита. Для достижения задачи получения равномерного медного покрытия в отверстиях и на поверхности МПП возможно использование сернокислых электролитов меднения с добавлением одновременно нескольких видов добавок: ингибирующая, выравнивающая и блескообразующая.

Список литературы

1. Брусницына Л.А., Степановских Е.И. Технология изготовления печатных плат. — Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2015. — 200 с.
2. ГОСТ 23751-86. Платы печатные. Основные параметры конструкции. — М., Издательство стандартов, 1988. — 7 с.
3. Медведев Аркадий. Конструкции и принципы изготовления печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2011. №4. С. 12-18.
4. Истомина Н.В., Сосновская Н.Г., Ковалюк Е.Н. Оборудование электрохимических производств: учеб. пособие. — Ангарск: АГТА, 2010. — 100 с.
5. Aqueous copper plating baths and a method for deposition of copper or copper alloy onto a substrate: pat. WO 2017/037040 Al. Germany. Заявл. 31.08.2015; опубл. 9.03.2017. 45 p.
6. Acidic aqueous composition for electrolytic copper plating: pat. WO 2018/033461 Al. Germany. Заявл. 10.08.2017; опубл. 22.02.2018. 65 p.
7. Method of electroplating uniform copper layer on the edge and walls of through holes of a substrate: pat. EP 2465976 A1. Germany. Заявл. 13.12.2011; опубл. 20.06.2012. 18 p.
8. Electrolytic copper plating bath composition and a method for their use: pat. WO 2016/169952 Al. Germany. Заявл. 20.04.2016; опубл. 27.10.2016. 48 p.
9. Chong Wang, Jinqiu Zhang, Peixia Yang, Maozhong An. Electrochemical behaviors of Janus Green B in through-hole copper electroplating: An insight by experiment and density functional theory calculating using Safranin T as a comparison // *Electrochimica Acta*. — 2013. Vol. 92. — P. 356-364.
10. Tzu-Chi Chen, Yao-Lin Tsay, Chia-Fu Hsu, Wei-Ping Dow et. al. Effects of Brighteners in a Copper Plating Bath on Throwing Power and Thermal Reliability of Plated Through Holes // *Electrochimica Acta*. — 2016. Vol. 212. — P. 572-582.

УДК 628.316.12

Иванова А.И., Колесников А.В.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Иванова Анастасия Игоревна, студентка 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; e-mail: iva_stasiya@mail.ru

Колесников Артем Владимирович, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

В данной статье рассмотрены электрохимические способы извлечения тяжелых металлов из сточных вод, описаны достоинства и недостатки электрофлотационного метода, приведены результаты исследования применения оксида алюминия для изготовления коагулянтов на его основе, проанализирован рынок применения алюминия. В статье также изложены результаты эксперимента, проведенного в лаборатории «Новые электрохимические технологии и материалы» технологического центра «Экохимпроект» РХТУ им. Д.И.Менделеева.

Ключевые слова: электрофлотация, оксид алюминия, алюминий, поверхностно-активные вещества, коагулянты.

ELECTROFLOTATIONAL PROCESS OF ALUMINUM OXIDE REMOVAL FROM INDUSTRIAL WASTE

Ivanova Anastasia Igorevna, Kolesnikov Artyom Vladimirovich.

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

This article examines the electrochemical methods of heavy metals removal from wastewater, describes pros and cons of the electroflotation method, provides the results of research on the use of aluminum oxide in manufacturing of aluminum oxide-based coagulants and analyses the area of application of aluminum oxide. This article also contains the results of an experiment that was conducted in “New electrochemical technologies and materials” laboratory of “Ecochemproject” technological center of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia.

Keywords: electroflotation, aluminum oxide, aluminum, surfacants, coagulants.

Электрофлотация - процесс отделения взвешенных частиц от жидкости путем флотации с пузырьками газа, полученными электролизом воды. Поверхность мелких пузырьков обладает значительной свободной энергией и создает более благоприятный гидродинамический режим в зоне флотации, что увеличивает эффект очистки. Кроме того, во время электрофлотации дисперсия и распределение частиц по размерам пузырьков могут варьироваться в широком диапазоне, что имеет большое значение для достижения оптимальных условий для экстракции жирных частиц. Наличие солей в сточных водах обеспечивает необходимую электропроводность и делает процесс экономически целесообразным [1],[2].

Оксид алюминия является основой для изготовления коагулянтов, таких как: полиоксихлорид алюминия PAX XL 100 (получен на основе высокозаряженных соединений алюминия), UltraPAC-30-S (содержит низкомолекулярный и среднемолекулярный полимерный алюминий) и UltraPAC-30-V (содержит высокомолекулярный полимерный алюминий); алюмокремниевый коагулянт-флокулянт (АКФК), который по эффективности и стоимости превосходит аналоги [3]; Сульфат алюминия (содержание Al_2O_3 не менее 13,5%), получаемый путем обработки бокситов, нефелинов или глин серной кислотой. В лаборатории «Новые электрохимические технологии и материалы» технологического центра «Экохимпроект» РХТУ им. Д.И.Менделеева были проведены работы по извлечению оксида алюминия.

Экспериментальная часть

Используемые реактивы

В работе использовались фоновые электролиты в концентрации 1г/л NaCl, Na_2SO_4 . Наличие электролитов в обрабатываемых растворах обеспечивает необходимую электропроводность воды и делает процесс электрофлотации экономически целесообразным. Кроме того, можно регулировать эффективность извлечения металлов из растворов в зависимости от исходного состава очищаемой воды, варьируя основные параметры процесса электрофлотации, не меняя технологическую схему и схему процесса [4]. Для исследования влияния коагулянтов и ПАВ на электрофлотационное извлечение частиц Al_2O_3 были выбран анионный ПАВ – NaDDS, катионный ПАВ – Септапав, неионогенный ПАВ – АЛМ-10, коагулянт $AlCl_3$.

Описание схемы и методика взятия проб и анализа

Изучение электрофлотационного процесса извлечения оксида алюминия из сточных вод проводилось в лабораторном электрофлотаторе периодического режима действия (рис.1).

Подготовленный раствор заливается в электрофлотационную колонну сверху, после чего включают ток, выставляют режим работы источника тока и засекают время. Время проведения процесса 30 минут. В результате электролиза воды на поверхности электродов идет выделение газовых пузырьков, которые, поднимаясь вверх, взаимодействуют с дисперсными частицами загрязнений с образованием флотокомплексов «частица – пузырьки газа». Плотность образующихся флотокомплексов меньше

плотности воды, что обуславливает их подъем на поверхность сточной воды с образованием пенного слоя (флотошлама).

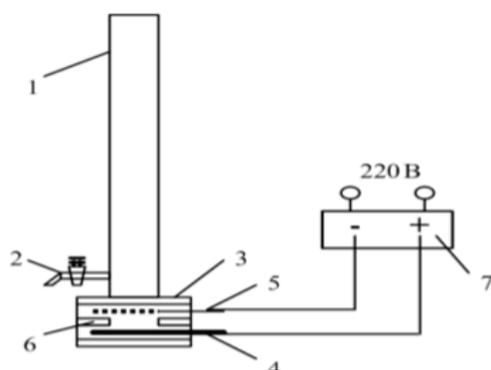


Рис. 1 Конструкция лабораторной установки электрофлотатора периодического действия.

1 - стеклянный корпус; 2 - вентиль; 3 - электродный блок; 4 - анод; 5 - катод (нержавеющая сталь); 6 - резиновая прокладка; 7 - источник постоянного питания

При расчете степени извлечения оксида алюминия использовались показания мутнометра. Пробы отбирались в кювету и снимались показания

мутнометра перед началом процесса электрофлотации, потом через 5, 10, 20 и 30 минут от начала процесса. Каждая проба измерялась с помощью мутнометра HANNA HI 98703, который показывал мутность в единицах NTU (нефелометрические единицы мутности). Эффективность процесса извлечения ионов Al^{3+} из раствора оценивали по степени извлечения α (%). Степень извлечения – отношение разности начальной ($c_{нач}$, мг/л) и конечной ($c_{кон}$, мг/л) концентрации ионов алюминия в растворе к исходной концентрации ионов алюминия. Далее рассчитывалась степень извлечения по формуле (1).

$$\alpha = \frac{c_{нач} - c_{кон}}{c_{нач}} * 100\% \quad (1)$$

Результаты эксперимента

Были проведены исследования по извлечению оксида алюминия без применения добавок (таблица 1). В результате данного исследования были выявлены оптимальные показания pH=7 для дальнейшего изучения извлечения оксида алюминия с применением композиции ПАВ – коагулянт (таблица 2).

Таблица 1. Результаты эксперимента электрофлотационного извлечения Al_2O_3 при разном показателе pH.

Условия эксперимента	pH=5 + NaCl (c – 1г/л)				pH=6 + NaCl (c – 1г/л)				pH=7 + NaCl (c – 1г/л)				pH=8 + NaCl (c – 1г/л)			
	5	10	20	30	5	10	20	30	5	10	20	30	5	10	20	30
Время t, мин.	5	10	20	30	5	10	20	30	5	10	20	30	5	10	20	30
Степень извлечения, α %	27	26	23	16	45	42	28	17	13	19	22	24	62	39	33	32

Таблица 2. Результаты эксперимента электрофлотационного извлечения Al_2O_3 с применением поверхностно-активных веществ и коагулянтов.

Условия эксперимента	Время t, мин.	Степень извлечения, α %
pH=7+NaDDS(c–5мг/л)+AlCl ₃ (c–10мг/л)+NaCl(c–1г/л)	5	28
	10	70
	20	94
	30	98
pH=7+NaDDS(c–5мг/л)+AlCl ₃ (c–10мг/л)+ Na ₂ SO ₄ (c–1г/л)	5	47
	10	89
	20	97
	30	99
pH=7+NaCl(c–1г/л)+NaDDS(c–5мг/л)	5	32
	10	32
	20	45
	30	45
pH=7+NaCl(c–1г/л)+AlCl ₃ (c–10мг/л)	5	1
	10	3
	20	4
	30	4
pH=7+NaDDS(c–5мг/л)+AlCl ₃ (c–10мг/л)+NaCl(c–1г/л)+Септапав(c–5мг/л)	5	6
	10	22
	20	43
	30	47
pH=7+NaDDS(c–5мг/л)+AlCl ₃ (c–10мг/л)+NaCl(c–1г/л)+АЛМ-10(c–5мг/л)	5	2
	10	5
	20	24
	30	25

Результаты эксперимента продемонстрировали положительное влияние ПАВ на степень извлечения (рис.2).

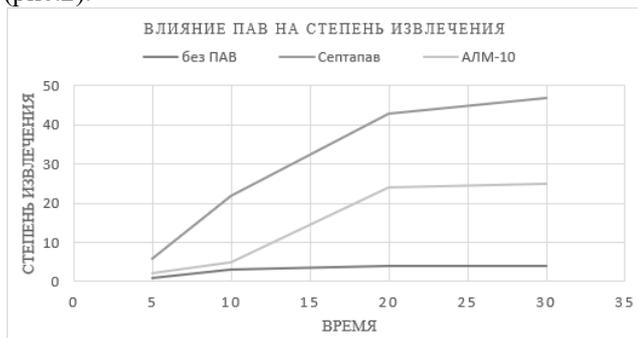


Рис. 2 Влияние ПАВ на степень извлечения при $c \text{ Al}_2\text{O}_3 - 50 \text{ мг/л}$; $c \text{ NaCl} - 1 \text{ г/л}$; $c \text{ AlCl}_3 - 10 \text{ мг/л}$; $\text{pH} = 7$.

При добавлении композиции ПАВ – коагулянт в модельный раствор с $\text{pH} 7$ наилучший результат был при условиях:

1. $c \text{ Al}_2\text{O}_3 - 50 \text{ мг/л}$; $c \text{ Na}_2\text{SO}_4 - 1 \text{ г/л}$; $\text{pH} = 7$; $c \text{ NaDDS} - 5 \text{ мг/л}$, $c \text{ AlCl}_3 - 10 \text{ мг/л}$ (степень извлечения 99%)

2. $c \text{ Al}_2\text{O}_3 - 50 \text{ мг/л}$; $c \text{ NaCl} - 1 \text{ г/л}$; $\text{pH} = 7$; $c \text{ NaDDS} - 5 \text{ мг/л}$, $c \text{ AlCl}_3 - 10 \text{ мг/л}$ (степень извлечения 98%)

С наилучшим результатом были проведены эксперименты по извлечению оксида алюминия в условиях, приближенных к составу сточных вод (таблица 2).

Таблица 2. Электрофлотационное извлечение Al_2O_3 при $\text{pH} = 7$. Условия эксперимента $c \text{ Al}_2\text{O}_3 - 50 \text{ мг/л}$; $c \text{ NaCl} - 1 \text{ г/л}$; $\text{pH} = 7$; $c \text{ NaDDS} - 5 \text{ мг/л}$, $c \text{ AlCl}_3 - 10 \text{ мг/л}$

Время	Степень извлечения α %
5	5
10	7
20	39
30	74

Электрофлотационное извлечение показывает хорошие результаты – 74% извлечения за 30 минут. При более длительной флотации результат извлечения будет выше.

В данной работе были продемонстрированы результаты эксперимента по электрофлотационному извлечению оксида алюминия. Указана оптимальная pH среды и протестировано действие коагулянтов и ПАВ на степень извлечения оксида алюминия. Было установлено, что ПАВ и коагулянты положительно влияют на степень извлечения α . Особенно заметен результат при добавлении композиции ПАВ-коагулянт.

Список литературы

1. Саплин Л. А., Старших В. В. Лабораторные исследования процесса электрофлотации сточных вод / Саплин Л. А., Старших В. В. // Достижения науки и техники АПК. – 2011. - № 12. – С. 69-70.
2. Влияние флокулянт различной природы на эффективность процесса электрофлотационного извлечения цветных металлов в составе многокомпонентных / Х. Т. Аунг, П. Аунг, А. В. Колесников, В. А. Колесников // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. — Т. 31, № 15 (196). — С. 49–51.
3. Кузин Е. Н., Говорова А. П., Азопков С. В. Новые композиционные коагулянты в процессах водоочистки // Успехи в химии и химической технологии. ТОМ XXXI. - 2017 - № 9 – с.54-56
4. Мишурина О.А., Муллина Э.Р., Ершова О.В. К вопросу влияния химической природы фоновых электролитов на кинетику процесса электрофлотационного извлечения гидрофильных осадков металлов// Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 10. – С. 58-61.

УДК: 66.087.4

Ким Н.В., Колесников А.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ В СОСТАВЕ КОМБИНИРОВАННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАРБИДА ТИТАНА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Ким Наталья Васильевна, студентка 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, email: natalya.kim.96@mail.ru

Колесников Артём Владимирович, к. т. н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Электрофлотация может применяться для очистки сточных вод в составе комбинированной установок. В данной статье представлены результаты исследования извлечения дисперсного карбида титана из модельного раствора с помощью электрофлотации, на основе проанализированных данных подобраны условия наиболее эффективного извлечения вещества из модельной суспензии.

Ключевые слова: карбид титана, электрофлотация, поверхностно-активные вещества, коагулянт, комбинированные установки, очистка сточных вод

RESEARCH OF THE APPLICABILITY OF ELECTROFLotation IN THE COMPOSITION OF A COMBINED PLANT FOR EXTRACTION OF TITANIUM CARBIDE FROM WASTE WATER

Kim Natalya Vasilevna, Kolesnikov Artem Vladimirovich

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

Electroflotation can be used for wastewater treatment as part of a combined plant. This article presents the results of a study on the extraction of dispersed titanium carbide from a model solution using electroflotation, and based on the data analyzed, the conditions for the most efficient extraction of the substance from the model suspension are selected

Keywords: titanium carbide, electroflotation, surfactants, coagulant, combined plants, wastewater treatment

Необходимость эффективной очистки сточных вод становится все более явной с развитием мировой промышленности и обострением экологических проблем. Одновременно с этим растущие потребности человечества приводят к истощению природных ресурсов ценных ископаемых и материалов. Карбид титана является ценным конструкционным материалом, что обуславливает необходимость качественной очистки сточных вод его производства и применения.

Комбинированные установки успешно применяются во многих сферах промышленности как средство энерго- и ресурсосбережения. Комбинирование нескольких процессов в одном аппарате или узле аппаратов позволяет повысить эффективность процесса с сохранением довольно низкой стоимости процесса. Существует ряд разработок, позволяющих проводить процесс очистки стоков производств от труднорастворимых соединений более эффективно.

В работе [1] показана возможность применения комбинированной установки, состоящей из блока электрофлотации и мембранного блока для очистки от Cr(III) стоков кожевенного производства. Благодаря данной технологии может быть решена проблема образования шлама, который не перерабатывается. Хром, отделенный при помощи электрофлотации, был восстановлен и далее повторно использован для производства товарного продукта.

Также существует опыт применения комбинированных установок, состоящих из отдельных ячеек, а не соединенных в одном аппарате. Комбинированная установка электрокоагуляции-электрофлотации вполне эффективна при очистке сточных вод полупроводниковой промышленности от фтора и четырехвалентного хрома. Стадия электрокоагуляции позволяет комплексно восстановить хром (жертвенный анод - Fe-Al и катод - нержавеющая

сталь), на стадии же электрофлотации производится очистка. [2]

Электрофлотационный метод успешно применяется для очистки сточных вод от тяжелых металлов. Как показано в работе [3], возможно удалить до 97% ионов свинца, бария и цинка из растворов, моделирующих промывные растворы почв, загрязненных при нефтедобыче.

Экспериментальная часть

Оборудование для проведения исследования включает в себя: лабораторную установку электрофлотации, источник тока, турбидиметр.

Лабораторная установка электрофлотации представляет собой стеклянный цилиндр высотой в 800 мм, внизу которого находятся краник для отбора проб, катод (сетка из нержавеющей стали) и анод (пластина с покрытием из оксидов титана и рутения). Между катодом и анодом установлена резиновая прокладка. Выше производится отбор проб в осветленной части раствора.

Ход работы при выполнении эксперимента следующий:

1. В колбу объемом 500 мл вносится 25 мл модельного раствора, вносится электролит, если того требует методика конкретного опыта ПАВ, флокулянт или коагулянт, объем раствора доводится до 500 мл дистиллированной водой, после чего выводится pH.

2. Анализируемый раствор заливается в электрофлотатор, снимается и анализируется первая проба, после чего на электрофлотатор подается напряжение и засекается время

3. Пробы снимаются через 5, 10, 20 и 30 минут соответственно.

4. Производится вычисление α .

Анализ данных

Карбид титана не извлекается из воды электрофлотацией без специальных добавок в диапазоне

pH от 2 до 12. Суспензия очень быстро выпадает в осадок при pH 2,4, мелкие частицы поднимаются при флотации, но на показатели мутности это практически не влияет. Добавление ПАВ АЛМ-10 существенно повышает эффективность процесса, причем наиболее эффективно процесс протекает при pH = 10 как при концентрации ПАВ в 0,5 мг/л, так и при концентрации 5 мг/л (рисунок 1).

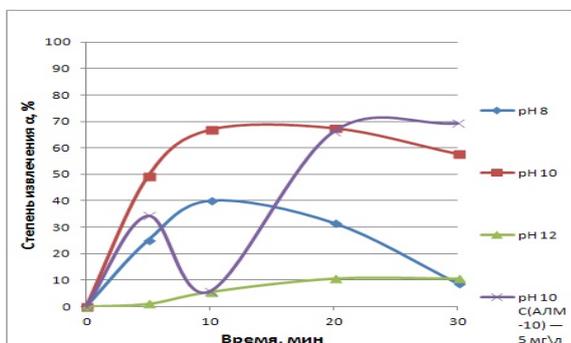


Рисунок 1. График зависимости степени извлечения TiC от времени при различных значениях pH с добавлением ПАВ АЛМ-10 в хлоридном фоне

Наибольшую эффективность показала комбинация $AlCl_3$ и NaDDS, при этом $AlCl_3$ без ПАВ показывает эффективность, близкую к нулю. $FeCl_3$ не оказывает столь большого эффекта в большой концентрации без добавления ПАВ, но при добавлении NaDDS его эффективность повышается и сопоставима с эффективностью $FeCl_3$ в меньшей концентрации без ПАВ. В концентрации же 50 мг/л и с добавлением ПАВ эффективность не так велика. $Al(OH)_2Cl$ не показывает значительных результатов в комбинации с ПАВ – на графике наблюдается спад при $t = 20$ мин вследствие опадания флотационной пены. Но без ПАВ результаты превосходят $FeCl_3$ при $t = 30$ мин.

Если в хлоридном фоне $FeCl_3$ показывал высокие результаты без добавления ПАВ и несколько более низкие при его добавлении, то в сульфатном напротив более высокие результаты наблюдаются при добавлении ПАВ и более низкие вследствие опадания пены при его отсутствии (рисунок 2). $Al(OH)_2Cl$ при добавлении ПАВ показал высокую эффективность в отличие от экспериментов в хлоридном фоне, и напротив низкую без добавления ПАВ. $AlCl_3$ показывает такие же высокие результаты в сочетании с ПАВ как и в хлоридном фоне и такие же низкие при его отсутствии.

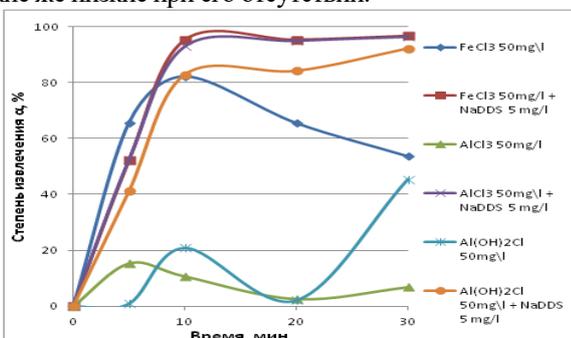


Рисунок 2. График зависимости степени извлечения TiC от времени с добавлением различных коагулянтов и ПАВ в сульфатном фоне

При сравнении результатов в хлоридном и сульфатном фоне выявлено, что наибольшую и примерно схожую высокую эффективность показывают $AlCl_3$ с

добавлением ПАВ как в хлоридном так и в сульфатном фоне и $FeCl_3$ с добавлением ПАВ в сульфатном фоне.

При сравнении результатов экспериментов с $AlCl_3$ при концентрации 10 и 50 мг/л видно, что в присутствии ПАВ коагулянт дает неплохие результаты при обеих концентрациях, но при концентрации 10 мг/л эффективность извлечения без ПАВ выше, чем при концентрации 50 мг/л.

Сравнивая показатели извлечения карбида титана с коагулянтом и без можно отметить, что наилучшую эффективность показывает сочетание коагулянта и ПАВ, но извлечение при pH = 10 и АЛМ-10 тоже показывает неплохие результаты (рисунок 3).

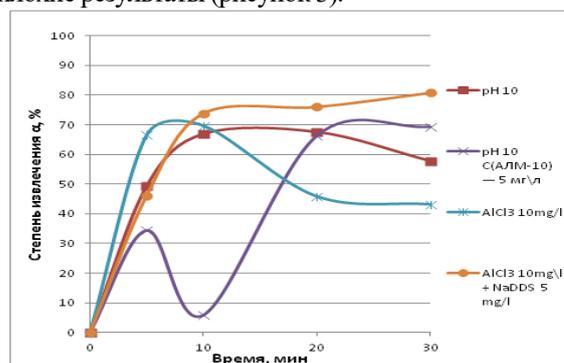


Рисунок 3. График зависимости степени извлечения TiC от времени для pH 10 и коагулянта $AlCl_3$ в концентрации 10 мг/л и ПАВ.

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что наилучшей комбинацией условий для извлечения карбида титана при pH=7 является сочетание коагулянта $AlCl_3$ и ПАВ NaDDS. Таким образом:

1. Без добавления дополнительных агентов карбид титана не извлекается электрофлотацией
2. При добавлении АЛМ-10 наиболее эффективно извлечение происходит при pH=10
3. Наиболее оптимальной является комбинация коагулянта $AlCl_3$ и ПАВ NaDDS, так как эта комбинация показывает высокую эффективность в различных условиях, также высокую эффективность показывает композиция $FeCl_3$ 50 мг/л и NaDDS в сульфатном фоне
4. Электрофлотация может применяться для извлечения из сточных вод карбида титана в составе комбинированной установки

Список литературы:

1. Rajeswari Selvaraj, Manikandan Santhanama, Vidhya Selvamani, Sundarapandiyam Sundaramoorthy, Maruthamuthu Sundarama "A membrane electroflotation process for recovery of recyclable chromium(III) from tannery spent liquor effluent", Journal of Hazardous Materials 346 (2018) 133–139, 2017
2. S.Aoudj, A.Khelifa, N.Drouiche, R.Belkada, D.Miroud "Simultaneous removal of chromium(VI) and fluoride by electrocoagulation–electroflotation: Application of a hybrid Fe–Al anode", Chemical Engineering Journal 267 (2015) 153–162
3. Izabel de Oliveira da Motaa., José Adilson de Castro, Rui de Góes Casqueira, Angelo Gomes de Oliveira Junior, "Study of electroflotation method for treatment of wastewater from washing soil contaminated by heavy metals", J MATER RES TECHNOL. 2015;4(2):109–113

УДК 004.65

Киселева Е.А., Савицкая Т.В.

РАЗРАБОТКА БАЗЫ ДАННЫХ АНАЛИЗА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОПАСНОСТЕЙ И УПРАВЛЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТЬЮ УСТАНОВКИ СТАБИЛИЗАЦИИ ДЕЭТАНИЗИРОВАННОГО КОНДЕНСАТА

Киселева Елена Алексеевна, студентка 1 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

e-mail: lenochka_7110@mail.ru

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

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

В данной статье рассматривается современное состояние анализа риска возникновения аварийных ситуаций на опасных производственных объектах. Приведены разработанные модели базы данных, которые были реализованы на основе технологического регламента установки стабилизации деэтанализованного конденсата.

Ключевые слова: деэтанализованный конденсат, база данных, опасный производственный объект.

DEVELOPMENT OF A DATABASE FOR ANALYSIS OF OPERATIONAL HAZARDS AND SAFETY MANAGEMENT OF INSTALLATION OF STABILIZATION OF DETHANIZED CONDENSATE.

Kiseleva Elena Alekseevna, Savitskaya Tatyana Vadimovna.

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

This article discusses the current state of the analysis of the risk of emergencies at hazardous production facilities. The developed database models are presented, which were implemented on the basis of the technological regulations of the deethanized condensate stabilization installation.

Key words: deethanized condensate, database, hazardous production facility.

Большое количество опасных производственных объектов (ОПО) используют пожаро- и токсически опасные вещества, что, в свою очередь, может привести к возникновению аварийных ситуаций. Чрезвычайные и аварийные ситуации наносят тяжелые экономические и экологические последствия, причиняют огромный урон жизнедеятельности человека и окружающей среде. В связи увеличением угроз проблема анализа риска на ОПО становится более актуальной для общества. Анализ риска состоит в использовании всей информации для распознавания опасности и оценке риска негативных событий. Существует три базовых направления обеспечения техногенной безопасности: современная диагностика состояния промышленных объектов; мониторинг состояния ОПО; прогнозирование возможности возникновения аварий и чрезвычайных ситуаций (ЧС) [1]. Современное развитие этих направлений невозможно без использования специализированного информационного обеспечения на различных уровнях управления безопасностью для конкретных ОПО. В этой связи целью данной работы является разработка базы данных анализа производственных опасностей и управления безопасностью установки стабилизации деэтанализованного конденсата.

На рисунке 1 приведены данные анализа аварийных ситуаций техногенного характера [1,2].

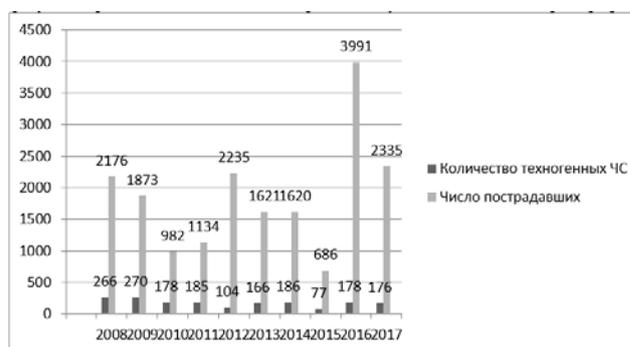


Рис. 1. Статистика аварийных событий

Был проведен анализ установки стабилизации газового конденсата, как источника опасности, анализ возникновения производственных опасностей и риска возможных аварий и тяжести их последствий.—В технологическом регламенте установки (8, 9 технологические нитки) указано, что она входит в состав производства №1 Сургутского ЗСК (завод стабилизации конденсата), расположенного в 27 км от г. Сургута, Ханты-Мансийского автономного округа – Югры, Тюменской области и относится к I району, ID подрайону климатического районирования (СНиП 23 01 99). Вследствие свойств основного и сопутствующих продуктов производства на основании статьи 2 Федерального закона «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» Сургутский ЗСК является опасным производственным объектом, его технологические процессы характеризуются повышенной взрывопожароопасностью и

вредностью для здоровья человека и окружающей среды.

Разработка базы данных (БД) в области промышленной безопасности является важной задачей. База данных имеет практическое применение для оценки возникновения риска аварии на производственном объекте. В разработанной базе данных, на основе технологического регламента установки стабилизации деэтанализованного конденсата, были реализованы действия производственного персонала при возникновении неполадок, нарушений, отказов и других внештатных ситуации на установке. Для этого использовались таблицы технологического регламента установки стабилизации деэтанализованного конденсата: характеристики взрывопожароопасных и токсичных свойств веществ, используемых на установке стабилизации конденсата (8-9 технологические линии); возможные неполадки, способы их предупреждения и устранения; спецификация основного технологического оборудования и краткие технические характеристики, технические характеристики блока колонны стабилизации К-801 и печи стабилизатора П-801; перечень сигнализаций и блокировок.

Реализация логической и физической моделей базы данных была выполнена в программе PowerDesigner, разработчиком которой является компания SAP SE (англ. System Analysis and Program Development, рус. Системный анализ и разработка программ). SAP Power Designer – программа, предназначенная, в первую очередь, для моделирования баз данных, SAP Power Designer поддерживает более 60 промышленных систем управления базами данных (СУБД). Область применения данной программы – это реализация всей архитектуры предприятия. Она поддерживает все уровни проектирования архитектуры предприятия: стратегический, информационный, прикладной и инфраструктурный [3].

Было реализовано 12 таблиц. В логической модели выделяют основные объекты БД и определяют связи между этими объектами. Данная модель построена методом Сущность-связь (Entity Relationship). Таблицы: «технические характеристики», «критические параметры оборудования», «сигнализации и блокировки», «неполадки», «действия персонала», «характеристики сырья», «воспламенение/взрыв в кислороде», «агрегатное состояние», «класс опасности», «оборудование». Также реализовано две таблицы: «таблица связей действий персонала и возможных неполадок» и «критические блокировки

и сигнализации», которая соединяет таблицы «критические параметры оборудования» и «сигнализации и блокировки». Физическая модель базы данных содержит все детали, необходимые СУБД для создания базы: наименования таблиц и столбцов, типы данных, определения первичных и внешних ключей. На основе логической модели БД была построена физическая модель. Реализованные таблицы, соответствующие таблицам логической модели: «Specifications», «Critical_parameters», «Alarm_lock», «Malfunctions», «Actions», «Characteristics of raw materials», «Explosion/ignition in oxygen», «State of aggregation», «Hazard class», «Equipment». И таблицы «Ac_Mal» и «Critical_Alarm».

Заполнение базы данных было выполнено в (СУБД) – Toad for Oracle Database (рис. 2) с помощью реализованной физической модели базы данных и технологического регламента. Заполненная база данных предназначена для сотрудников, которые работают на оборудовании установки стабилизации деэтанализованного конденсата. В базе данных используется информация о перечне сигнализаций и блокировок, которые возникают при достижении критического значения определенного параметра (температуры, давления, расхода), внесены сведения о необходимых действиях персонала по устранению возникшей неполадки на оборудовании. Также можно просмотреть спецификацию и технические характеристики используемого оборудования на установке стабилизации деэтанализованного конденсата.

Toad — программное обеспечение, разрабатываемое корпорацией Dell (перешедшее от поглощённой компании Quest), используемое для работы с реляционными системами управления базами данных. Поддерживает Oracle Database, Microsoft SQL Server, Adaptive Server Enterprise, DB2, MySQL. С 2009 года также поддерживаются NoSQL-источники Hadoop, MongoDB, SimpleDB, Apache Cassandra и облачная платформа Windows Azure [4]. СУБД Toad предназначена для разработчиков и администраторов баз данных. Она предоставляет удобную среду создания кода Oracle, которая осуществляет мониторинг базы данных, управляет файлами, уведомляет администратора БД о возникших проблемах, а также позволяет найти нужный объект в базе данных.

Для создания таблицы в СУБД Toad for Oracle Database используется запрос на CREATE TABLE, после него указывается название таблицы, а в скобках название столбца и тип используемых данных в данном столбце, названия столбцов перечисляются через запятую.

ID_AL	NAME
1	Световая и звуковая сигнализация. ОП.
2	Блокировка.
3	Отключение насоса Н-801-1.
4	Отключение насоса Н-801-2.
5	Предварительная сигнализация. ОП
6	Предварительная сигнализация.
7	Световая и звуковая сигнализация. ОП
8	Закрытие крана ПРА804-1.
9	Закрытие крана ПР А804-2.
11	Закрытие клапана №8154 и №8156.
13	Закрытие клапана № 8254 и № 8256.
14	Закрытие клапана EYS 8155
15	Закрытие клапана EYS 8255
18	ОП. Противоаварийная защита.
19	Останов 8-ой т.л.
20	Брос ЦК из знеивнов П-801-1.
21	Подача пара на тушение П-801-1
22	Останов 9-ой т.л.
23	Брос ЦК из знеивнов П-801-2.
24	Подача пара на тушение П-801-2
25	ОП
27	Закрытие клапана EYS 8155. Срабатывание блокировки по сцене "два из трех"
28	Закрытие клапана EYS 8255.
29	Срабатывание блокировки по сцене "два из трех"
32	ПАЗ.
33	Запуск ПАЗ по сцене "два из трех".
34	Останов 8-ой т.л.
35	Останов 9-ой т.л.
36	Закрытие клапана EYS 8255. Срабатывание блокировки по сцене "два из трех"

Рис. 2. Заполненная таблица «сигнализации и блокировки» в СУБД Toad for Oracle Database

Для создания первичного ключа используется ограничение constraint, указывается имя ключа и primary key, а в скобках название таблицы, использующей первичный ключ. В конце скрипта ставится точка с запятой. Пример создания таблицы «сигнализации и блокировки»:

```
CREATE TABLE ALARM_LOCK
(ID_AL INTEGER NOT NULL,
NAME VARCHAR2(256 CHAR),
constraint ID_AL_pk primary key(ID_AL));
```

Для вставки информации в таблицу базы данных используется запрос INSERT INTO, далее идет название нужной таблицы, в скобках указываются названия столбцов, после указываются нужные значения в скобках после запроса VALUES. Названия русскими буквами указываются в одинарных кавычках. Для автоматического определения номера ID используется конструкция ALARM_LOCK_SEQ.nextval, где ALARM_LOCK_SEQ – созданный сиквенс (sequences), а nextval возвращает следующее доступное значение последовательности. Nextval возвращает уникальное значение каждый раз, когда на него ссылаются. Sequences – это структура для генерации уникальных целочисленных значений. Все сгенерированные значения будут уникальными. Сиквенс это бесценный инструмент для генерации значений первичного ключа. Пример вставки данных в таблицу «сигнализации и блокировки»:

```
INSERT INTO ALARM_LOCK(ID_AL,NAME)
VALUES(ALARM_LOCK_SEQ.nextval,'Световая
и звуковая сигнализация. ОП.')
```

Аналогично были созданы и заполнены остальные таблицы базы данных.

Работа на ОПО связана с определенным риском,

поэтому проблемы безопасности персонала и последствия на окружающую среду, возникающие в результате аварий, являются актуальными. Изучать и прогнозировать опасности и риски на ОПО важно, так как высок уровень угрозы от ЧС техногенного и природного характера. Таким образом, для анализа установки стабилизации газового конденсата, как источника опасности, была реализована база данных для анализа производственных опасностей и действиям производственного персонала при возникновении неполадок и нарушений. База данных имеет практическое применение для оценки возникновения риска аварии на производственном объекте.

Список литературы

1. Прогнозирование чрезвычайных ситуаций на потенциально опасных производственных объектах/ Т.А. Лебская// Инженерный вестник – 2016 – №2 – С. 1001-1010.
2. Государственные доклады Министерства Российской Федерации о состоянии защиты населения, территорий Российской Федерации от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера и ликвидации последствий стихийных бедствий за 2008 – 2017 гг. Режим доступа: <https://www.mchs.gov.ru/deyatelnost/itogi-deyatelnosti-mchs-rossii> (дата обращения: 05.04.2020).
3. Компании Sybase. Режим доступа: <https://www.sybase.ru/> (дата обращения: 08.05.2020).
4. Toad. Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Toad> (дата обращения: 08.05.2020).

УДК 54.027

Кисель А.В., Равичев Л.В.

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ ВОДЫ

Кисель Алексей Владимирович, студент 1 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; e-mail: kisel.al@mail.ru

Равичев Леонид Владимирович, д.т.н., профессор кафедры процессов и аппаратов химической технологии.

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

В данной статье рассматриваются основные способы разделения изотопов водорода. Приведены достоинства и недостатки различных видов разделения, а также их сравнение. Рассматриваются основные свойства и параметры ректификации воды как метода разделения изотопов, а также перспективы развития этого метода.
Ключевые слова: вода, разделение, процесс, ректификация, изотоп, использование.

SEPARATION OF HYDROGEN ISOTOPES BY THE WATER RECTIFICATION METHOD

Kisel Aleksey Vladimirovich, Ravichev Leonid Vladimirovich

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

This article discusses the main methods for the separation of hydrogen isotopes. The advantages and disadvantages of various types of separation, as well as their comparison are given. The main properties and parameters of water distillation as a method of isotope separation, as well as the prospects for the development of this method are considered.

Keywords: water, separation, process, distillation, isotope, usage.

Основные способы разделения изотопов водорода

Изотопы, как разновидность атома данного химического элемента, были обнаружены в начале XX века. Их открытие послужило началом атомной эры. В связи с этим возникла высокая потребность в тяжелой воде для ядерной энергетики, что привело к появлению практических задач разделения изотопов водорода. Во второй половине XX века был разработан ряд методов разделения изотопов, часть из которых была реализована в промышленных масштабах и используется на данный момент [1,2].

Электролиз водных растворов был первым промышленным методом разделения изотопов дейтерия и протия. Процесс основан на разложении воды на водород и кислород при пропускании электрического тока, причем в первую очередь разложению подвергается легкая вода. Промышленные установки обычно состоят из каскада последовательно расположенных электролизеров, в каждом из которых повторяется однократный разделительный процесс. Поток протия направляется в предыдущие ячейки, а тяжелая вода в следующие. Преимуществом метода, по сравнению с остальными, являются большие значения коэффициента разделения (α) изотопов. Главным недостатком, ограничивающим современное применение электролиза, являются высокие энергетические затраты. Так, на получение 1 м³ водорода требуется 4,5 – 5,5 кВт·ч, поэтому на данный момент его используют как вспомогательный процесс получения водорода в составе других способов разделения. [2-4].

Другой группой методов разделения изотопов стали методы ректификации, которые основаны на разности изотопного состава паровой и жидкой фаз. В качестве рабочих веществ выступают вода, аммиак

и водород, при этом, для всех трех, более тяжелый изотоп концентрируется в жидкой фазе. Наибольшую эффективность демонстрирует ректификация изотопа, благодаря высокой α , однако процесс сопряжен с крайне низкими температурами (порядка 23 К) а также с необходимостью использования катализаторов для осуществления реакции гомомолекулярного изотопного обмена $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$. Дополнительным условием является высокая степень очистки от примесей, особенно кислорода, ввиду высокой взрывоопасности процесса. На данный момент процесс используется в ряде стран, в основном для выделения и очистки трития от других изотопов.

Ректификация аммиака была реализована в промышленности в середине XX века в СССР. По сравнению с электролизом, метод требовал в 6 раз меньше энергозатрат. Это было отчасти достигнуто при помощи схемы с рекуперацией тепла. Сильными недостатками процесса были низкая степень разделения и, как следствие, большой объем разделительного оборудования. Использование этой технологии остановилось после развития других, более эффективных методов.

Ректификация воды, как относительно простой способ разделения изотопов, нашла широкое применение в промышленности. Ее используют в основном для решения таких задач как детритизация водных потоков и разделение тяжелой и легкой воды. Основными проблемами этого процесса являются высокая теплота испарения воды и относительно невысокие коэффициенты разделения. В некоторых случаях их частично решают использованием ректификации под вакуумом, однако на производствах ректификацию воды обычно используют для конечного концентрирования продуктов.

Реакции химического изотопного обмена нашли наиболее широкое распространение для решения проблем разделения изотопов. Следует выделить изотопный обмен между водой и сероводородом:



Данный процесс характеризуется достаточно высокими значениями коэффициента разделения с резкой температурной зависимостью. Благодаря этому стало возможным использовать двухтемпературную схему разделения с отсутствием узлов обращения потоков. Это позволяет сократить затраты по сравнению с однотемпературной схемой, что сделало данный процесс основным способом получения тяжелой воды. По данным за 1996 год суммарные мощности производства D_2O данным методом составили 1300 т/год, а всего им было получено около 90% всей произведенной в мире тяжелой воды.

Недостатками этого процесса являются технологические и экологические проблемы, связанные с использованием сероводорода. По этой причине большинство заводов, использующих эту технологию, к началу XXI века были закрыты.

Другой системой химического ионного обмена, имеющей промышленную реализацию, является система вода-водород. Она имеет более простое исполнение (электролиз для нижнего узла и сжигание или каталитическое окисление водорода в верхнем) и высокий коэффициент разделения. Недостатками являются необходимость использования катализатора, обладающего свойством гидрофобности, а также высокая взрывоопасность процесса ввиду использования молекулярного водорода. [2,4]

Характеристики основных методов разделения изотопов и условия их использования указаны в табл.1.

Таблица 1.Используемые технологии разделения изотопов водорода [4]

Метод	Рабочая температура, °К	$\alpha(HD)$	$\alpha(HT)$	Энергозатраты МВт*ч/кг D_2O	Используется для
Электролиз воды	313-333	1,5-10	2,0-15	120-150	Производство D_2O
Ректификация					
Ректификация H_2^*	23	1,47	1,9	4,0-5,5	Производство D_2O Детритизация потоков
Ректификация NH_3	253	1,036	-	8	Производство D_2O
Ректификация H_2O	333	1,047	1,055	40	Производство D_2O
Химический изотопный обмен					
Система H_2S-H_2O (двухтемпературный)	303/403	2,34/1,82	3,34/2,36	2,8	Производство D_2O
Система $NH_3-H_2^*$ (двухтемпературный)	248/338	5,16/2,87	-	1	Производство D_2O
Система $CH_3NH_2-H_2^*$ (двухтемпературный)	248/333	6,12/3,12	-	1	Производство D_2O
Система $H_2O-H_2^*$ (двухтемпературный)	328	3,22	5,4	65-70	Переработка отходов Детритизация воды

*системы требующие использования катализаторов активации водорода

Разделение изотопов методом ректификации воды

Ректификация воды, как метод разделения изотопов водорода, обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами. Этот процесс является экологически чистым, его рабочие вещества и продукты не являются токсичными или коррозионно-активными, а также легкодоступны и имеют относительно невысокую стоимость. в некоторых случаях ректификацию проводят под вакуумом, что позволяет сместить парожидкостное равновесие и изменить коэффициент разделения [5].

Одним из основных направлений для использования ректификации воды является получение тяжелой воды. Процесс обычно разбивается на стадию начального концентрирования (5-15% тяжелой воды) и стадию конечного концентрирования (до 99,8% тяжелой

воды). Однако в последнее время актуальной стала задача очистки воды от тяжелых изотопов дейтерия и трития в связи с перспективой медико-биологического применения.

Вакуумная ректификация воды была использована впервые в США в 1943-45 гг. Для этого было построено три установки с суммарной проектной производительностью 2,4 т D_2O в месяц. Технологическая схема подразумевала концентрирование дейтерия ректификацией воды до 90% ат., с последующим использованием электролиза для получения для получения продукта (до 99,8% ат. дейтерия). Однако, колонны продемонстрировали малую эффективность и высокие энергозатраты, вследствие чего их использование было прекращено после выработки 23 т. тяжелой воды [4].

Одним из главных параметров процесса является температура. С увеличением температуры коэффициент разделения снижается. По этой причине в ряде случаев ректификацию проводят под вакуумом. Оптимальным считается давление на уровне 0,2 – 0,3 атм, что соответствует температурам 60 – 70°C. Низкие значения коэффициента разделения обуславливают потребность в использовании разделительных аппаратов с большим числом теоретических ступеней разделения. Кроме разделения изотопов дейтерия и протия при ректификации воды также происходит разделение O^{16} и O^{18} . Основной проблемой выступает то что при расчетах коэффициентов разделения обычно используют общую теорию тонкого разделения, которая учитывает наличие только одной изотопной системы.

Для ректификации воды обычно используются два вида контактных устройств - тарельчатые и насадочные. Выбор контактного устройства определяется их характеристиками (ВЭТС, пропускной способностью и гидравлическим сопротивлением) в зависимости от поставленной задачи.

Нерегулярные насадки обладают высокой удельной поверхностью и большой удерживающей способностью по жидкости и поэтому демонстрируют наибольшую эффективность в процессах ректификации.

В работе [1] было проведено исследование, которое показало, что, несмотря на более высокие значения ВЭТС (высоты эквивалентной теоретической тарелки), регулярная насадка демонстрирует существенно большую пропускную способность и меньшее гидравлическое сопротивление по сравнению с нерегулярными насадками. Ввиду этого для проведения крупномасштабных процессов разделения изотопных смесей предпочтительнее использовать регулярные насадки.

Основным препятствием на пути развития изотопной ректификации воды были и являются значительные энергозатраты для проведения процесса. Наибольшие затраты требуются на испарение воды ввиду высоких значений теплоты процесса. В некоторых случаях для снижения температуры кипения воды ректификацию проводят под вакуумом, однако вследствие слабой зависимости теплоты испарения от температуры это не приводит к существенному уменьшению энергозатрат. В настоящее время предложено несколько вариантов возможного решения данных проблем.

В качестве одного из вариантов рассматривается возможность использования комбинированной тепловой схемы процесса с паротурбинной установкой и утилизации тепла пара низкого давления. Другие схемы подразумевают рекуперацию тепла за счет использования теплового насоса по аналогии с процессом ректификации

аммиака. Новым перспективным вариантом является использование комбинации ректификационной колонны с чиллером, работающем на сжатии фреона. В данной схеме по отношению к чиллеру куб ректификационной колонны является конденсатором, а емкость с оборотной водой, подаваемой в конденсатор колонны – испарителем. Основные энергозатраты процесса направляются на сжатие фреона, что значительно меньше, чем требуется для испарения воды. [4]

Выводы

Несмотря на низкие значения однократного разделительного эффекта изотопную ректификацию воды можно рассматривать как перспективный и не затратный способ решения задач разделения изотопов водорода. Влияние основных параметров процесса хорошо изучено и позволяет подобрать оптимальные условия для конкретных задач. Новые технологии и модификации позволяют удешевить процесс и частично устранить такие его недостатки как высокая энергоемкость и низкие коэффициенты разделения.

Список литературы

1. Э. П. Магомедбеков, Д. Ю. Белкин, И. Л. Растунова, and И. Л. Селиваненко. Высокоэффективные контактные устройства для разделения изотопов водорода методом ректификации воды. In *Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'15 JUNIOR: Сборник докладов Десятой Международной Школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова*, pages 223–238. ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ Саров, 2016
2. Изотопы: свойства, получение, применение. В 2 т. Т.1 / Под ред. В.Ю. Баранова. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. - 600 с. - ISBN 5-9221-0522-1
3. Э. П. Магомедбеков, И. Л. Растунова, and М. Б. Розенкевич. Современные технологии разделения изотопов водорода. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*, 3(78):70–86, 2014
4. Белкин Дмитрий Юрьевич. Изотопная очистка теплоносителя промышленного тяжеловодного реактора ЛФ-2: диссертация на соискание ученой степени кандидата Технические наук: 05.17.02 / Белкин Дмитрий Юрьевич; [Место защиты: ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»], 2017
5. Э. П. Магомедбеков, С. В. Баранов, Д. Ю. Белкин, М. Б. Розенкевич, and И. Л. Растунова. Тяжелая вода-свойства, получение, и применение в ядерной отрасли. In *Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'14: Сборник докладов Пятой Международной конференции и Девятой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова*, pages 39–56. ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ Саров, 2015

УДК 664.143

Ландарь А.А., Семенов Г.Н., Станкевич А.М.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛАТФОРМЫ БИТРИКС ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОНАГРУЖЕННЫХ ВЕБ-ПРИЛОЖЕНИЙ

Ландарь Александр Александрович, студент 4 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, alexandrlandar33@gmail.com

Семенов Геннадий Николаевич, к.т.н., доцент Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Станкевич Александр Матвеевич, ведущий программист компании WEB-GOLDEN, Москва, Россия

Предлагается использование технологии Битрикс для создания высоконагруженных веб-приложений. Рассматривается технология «Композитный сайт». Статья углубляется в структуру Bitrix, демонстрируя ее возможности обеспечения стабильной работы веб-приложения.

Ключевые слова: Битрикс, веб-приложение, композитный сайт, высоконагруженное приложение, HTML, JavaScript

USING THE BITRIX CMS PLATFORM TO CREATE HIGH-LOAD WEB APPLICATIONS

Landar A.A., Semenov G.N., Stankevich A.M.*

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

*WEB-GOLDEN company, Moscow, Russia

We suggest utilizing Bitrix technology to create high-load web applications. The "Composite site" technology is considered. The article covers the Bitrix structure, demonstrating. Its capabilities to ensure stable operation of the web application.

Keywords: Bitrix, web application, composite site, highload-application, HTML, JavaScript

Введение

Высоконагруженное бизнес-приложение – это система, которая постоянно масштабируется и хорошо справляется с текущими нагрузками. Главные качества таких систем растут параллельно с потребностями большого и малого бизнеса. Во-первых, это системы с обширной аудиторией клиентов. Отсюда следует такое важное качество системы, как то, что это распределительная система. Вследствие огромного количества запросов сервера выходят из строя, а поэтому от их количества зависит восстанавливаемость системы после сбоя. Во-вторых это интерактивная система с позитивной динамикой. И последнее важное качество системы – это множество ресурсов. Для интерактивности необходимы свободные, в нужном количестве, ресурсы. Стремительный рост этих систем вызывает жесткий контроль ресурсов.

Все, что связано с доступом к базе данных трудно сделать универсальным. Для стабильной функциональности системы, необходимо четко представлять, с какой конкретно базой данных эта система будет взаимодействовать. При реализации проекта использовать все преимущества этой базы данных, исходя из параметров объема данных и частоты поступаемых обращений.

Необходимо понимать, что для придания гибкости высоконагруженной системе потребуются очень важные свойства:

- Оптимальное время отклика. Это одно из достоинств высоконагруженных бизнес-приложений. Пользователь общается с системой через запрос, и ответ на него должен приходиться спустя приемлемый интервал

времени. Вряд ли пользователь станет взаимодействовать с программой, которая будет производить необходимое вычисление слишком долгий промежуток времени.

- Масштабируемость. Какое количество людей смогут одновременно пользоваться ресурсом; какое количество данных способна вместить база до того момента, когда она перестанет справляться с нагрузкой. Высоконагруженный проект должен быть масштабируемым в обязательном порядке. Технологии Битрикс позволяют проводить горизонтальное масштабирование системы, благодаря возможности подключать дополнительные сервера или вертикальное, подключив cdn (content delivery network) обеспечивая оптимизацию сети.

Эти системы очень важно и необходимо масштабировать постоянно. Прodelывать эту работу необходимо для бизнес-приложения [1]. Высоконагруженными системами пользуются CALL-центры, биржевые и финансовые организации, банки, компании с полным циклом. Для работы с высоконагруженными системами требуется повышенная внимательность. Чтобы задачи бизнеса выполнялись успешно необходимо подобрать точные параметры. Для снижения нагрузки машинный код, нагружающий сервер множеством функций, нужно оптимизировать.

Подход Битрикса к построению архитектуры проектов сервисный. То-есть приложение разделяется на отдельные наборы компонентов, взаимодействующие между собой. Разработка приложений, благодаря решению использовать

сервисный подход, значительно эффективнее, чем у альтернативных подходов к построению архитектуры.

О технологии «Композит»

Технология «Композитный сайт» обеспечивает кеширование страниц на стороне сервера. Благодаря композитному режиму страницы загружаются у пользователя значительно быстрее, чем без включенной технологии. При использовании Bitrix Composite страницы сайта при посещении пользователя сохраняются, и уже последующие пользователи загружают сохраненную версию страницы уже с подключенными скриптами, стилями каскадных таблиц и контентом, что значительно ускоряет процесс загрузки и формирования блоков.

Основная суть технологии «Композитный сайт» состоит в том, что в матрицах компонентов, из которых создается динамическая страница, выделяются специальные зоны, в которых находится динамический контент. Во время обращения пользователя к странице, система создает кеш статической части страницы, в которую внедрен код, написанный на языке программирования JS (JavaScript), для обращения к серверу за необходимыми пользователю данными. Во время повторного обращения того же, или некоторого другого пользователя, система отдаёт созданный файл кеша, а потом еще досылает динамичный контент.

Первый пользователь, попавший на страницу, столкнется со следующими действиями CMS (Content Management System) Битрикс:

- сначала система проверит наличие прав у пользователя на получение страницы от сервера, далее система проверит подключена ли страница к системе композитного кеша, и наконец, наличие собственно файла кеша;
- подключение файлов шаблона сайта и рабочей области с выполнением php (personal home page) скриптов компонентов, внедренных в них, с учётом возможностей пользователя и других приемлемых условий формирования страницы (расчёт корзины для конкретного пользователя, вывод лучших товаров из каталога в топ, как в нашем случае);
- система обращается к базе данных, выполняет действия, определённые конкретными компонентами (подборка данных, их сортирование, обращение к файлам cms и веб-сервера и другие);
- cms выполняет формирование html (hypertext markup language) кода для передачи на браузер и собственно передачу кода браузеру пользователя [2].

Пользователь получает страницу за 750 миллисекунд. Это стандартная скорость получения страницы пользователем большинства сайтов. Веб-сервер продолжает работу в фоновом режиме. И в конце выполнения страницы:

- заменяет код динамических зон на заглушки, которые программист определяет специальной разметкой;
- добавляет JS загрузчик;
- высчитывает контрольную сумму страницы;
- сохраняет на свой жёсткий диск HTML-код страницы, сформированный специально для первого пользователя;
- браузер пользователя посылает запрос на веб-сервер;
- система отслеживает наличие прав у пользователя на получение страницы, принадлежность страницы к системе композитного кеша, а также обладание собственным файлом кеша, при совпадении всех условий, выполняются параллельные действия;
- сохранённый на диске html-код страницы отправляется веб-сервером пользователю;
- собирает динамическую часть страницы, отбрасывая статическую часть;
- собирает некоторые дополнительные данные;
- json (javascript object notation) отправляется загрузчику;
- обновляет страницу в композитном кеше, если сумма не совпала.
- загрузчик расставляет контент и выполняет js код [3].

Пользователь получает сохранённую страницу за 15 миллисекунд, при этом непосредственно само отображение страницы занимает 2 миллисекунды. Затем загружаются стили, картинки и в результате страница полностью отображается за 290 миллисекунд. Актуальные данные приходят к пользователю через 550 миллисекунд. Эти действия происходят в фоновом режиме.

Для использования данной технологии необходимо понять какой выбрать режим (автоматический или ручной) и воспользоваться кнопкой включения на нужной закладке. Активизация одного из режимов делает неактивной кнопку включения другого режима. Для смены режима необходимо сначала выключить ранее работавший режим. Перед включением любого из режимов следует очистить кеш компонентов.

Основным различием режимов является тот факт, что:

- в режиме «композиата» можно выполнять глобальные настройки "голосования" компонентов, выбор типа содержания заглушки динамической зоны. В режиме «автоматического композиата» управление этими параметрами выполняется на уровне самих компонентов;
- в режиме «автоматического композиата» добавление новых страниц на сайте автоматически подключает их к технологии. В режиме «композиата» каждую новую страницу нужно настроить на работу в данном режиме.

Композитный кеш в Битрикс можно отдавать через PHP или веб-сервер nginx. В случае с PHP дополнительные настройки не нужны, так как все

сделает сам продукт, во втором же случае потребуются дополнительная настройка сервера nginx. Настройки сервера nginx производятся по аналогии с настройками сервера в виртуальной машине BitrixVM.

Структура Bitrix

Все ядро системы находится в папке «Bitrix» от корня сайта. В этой папке содержатся основные модули, компоненты, скрипты, настройки, соединения с базой данных, а также шаблоны компонентов, шаблоны сайтов. В папке «Администраторы» представлены административные скрипты, отвечающие за администрирование. Папка «Компонент» содержит компоненты. Модули - это папка с модулем, в котором хранятся настройки и административные скрипты для управления модулем. В папке php интерфейсы находятся файлы для соединения с базой данных и файл init.php, отвечающий за использование обработчиков сайта. В папке «Templates» находятся шаблоны компонентов и сайта в общем виде.

БД (база данных) хранит все данные системы, ее настройки, пользователей. В ядре содержатся функции по управлению базой данных. Модули - это набор скриптов, позволяющих управлять базой данных. К самым главным модулям относят модули инфоблоков. Компоненты - это часть системы, в которой могут сочетаться функции из разных модулей. Компоненты реализуют логику решения поставленной задачи. Вывод информации, это тот внешний вид, на котором будет выдаваться информация на внешнюю часть сайта [4]. Программные компоненты ядра отделены от пользовательских файлов, что позволяет избежать изменения ядра.

Кредитный калькулятор

С помощью технологии Битрикс был реализован кредитный онлайн калькулятор. Его структура состоит из множества модулей (моделей данных), главными из которых являются модуль расчета, просмотра истории и модуль поиска контента (используется для поиска и сохранения актуальных ставок кредита в автоматическом режиме).

Кредитный калькулятор прост в обращении, подойдет любому пользователю. В программах по кредиту есть возможность задать процентные ставки, а также изменения ставок в зависимости от условий, схемы расчета платежей. Кредитный калькулятор рассчитывает суммы ежемесячного платежа,

выплаты по процентам. Технологии Битрикс позволяют обслуживать более 5000 пользователей сайта одновременно (рис.1), без потери в скорости отклика. Технология «Композит» успешно внедрена и используется.

№	Соединений	Хитов	Страниц в секунду	Время генерации страницы	Время получения страницы
84	32	8227	2 742.33	0.000000	0.007323

Рис. 1. Результаты теста производительности многопоточных и веб-кластерных систем

Кредитный калькулятор успешно адаптируется под потребности сайта. Выделены максимально возможное количество одновременных обращений к серверу (хитов) и максимально возможное количество запросов на получение уникальных страниц.

Выводы

Разработано на основе технологии Битрикс высокоэффективное веб-приложение кредитного калькулятора. Это значительно облегчит жизнь рядовых пользователей, избавит их от утомительного похода по кредитным учреждениям, сэкономит время и деньги

Список литературы

1. Архитектура высоконагруженных приложений [Электронный ресурс]: <http://hawkhouse.ru/blog/chem-standartnaya-arhitektura-otlichaetsya-ot-arhitektury-vysokonagruzhennyh-prilozhenij/> (Дата обращения 09.05.2020).
2. О технологии композитный сайт и ее настройке [Электронный ресурс]: https://dev.1c-bitrix.ru/learning/course/?COURSE_ID=39 (Дата обращения 07.05.2020).
3. Как сделать композитный сайт и его настройке [Электронный ресурс]: https://dev.1c-bitrix.ru/learning/course/?COURSE_ID=39&LESSON_ID=4887&LESSON_PATH=3910.4887 (Дата обращения 11.05.2020).
4. Курс Разработчик Bitrix Framework: Структура файлов [Электронный ресурс]: https://dev.1c-bitrix.ru/learning/course/index.php?COURSE_ID=43&LESSON_ID=2287&LESSON_PATH=3913.4608.2287 (Дата обращения 18.05.2020).

УДК 004.8

Макляев И.В., Дударов С.П.

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ИНСТРУМЕНТА НЕЙРОСЕТЕВОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ С ГИБКОЙ НАСТРОЙКОЙ СТРУКТУРЫ СЕТИ, АЛГОРИТМА И СЦЕНАРИЯ ОБУЧЕНИЯ

Макляев Илья Васильевич, студент 2 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Дударов Сергей Павлович, к.т.н., доцент кафедры информационных компьютерных технологий,
e-mail: dudarov@muctr.ru,

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

Разработано многофункциональное программное приложение для математического моделирования явлений и процессов с помощью нейронных сетей. Рассмотрены его основные функции на примере создания модели в виде многослойного перцептрона. Сформулированы ограничения, преимущества программного обеспечения и направления дальнейших исследований и разработок.

Ключевые слова: программное обеспечение, математическая модель, моделирование, искусственная нейронная сеть, многослойный перцептрон.

DEVELOPMENT OF A NEURAL NETWORK MODELING SOFTWARE WITH FLEXIBLE SETTING OF NETWORK STRUCTURE, ALGORITHM AND TRAINING SCENARIO

Maklyaeв I.V., Dudarov S.P.

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

A multifunctional application for mathematical modeling of phenomena and processes by neural networks has been developed. Its basic functions have been considered on example of creation of model in kind of the multilayer perceptron. Limitations and advantages of the software as well directions of further research and development have been formulated.

Key words: software, mathematical model, modeling, artificial neural network, multi-layer perceptron.

Применение искусственных нейронных сетей представляет огромный интерес для решения различных классов задач практически в любой области, требующей объёмных и/или сложных математических вычислений, в том числе в химии, химической технологии и в смежных областях знаний. Они помогают достаточно быстро получить результат с допустимым уровнем ошибки после обработки больших массивов экспериментальных данных. При этом в ряде случаев можно даже сэкономить значительный объём вычислительных и временных ресурсов в сравнении с методами многомасштабного компьютерного моделирования. Одно из главных преимуществ нейросетевого подхода заключается в возможности получения единственной модели, полностью описывающей множественные взаимные связи между её входными и выходными переменными, в том числе в случаях высокой нелинейности этих связей и при нескольких выходных переменных [1].

Для решения упомянутых задач необходимо использовать специальный программный инструмент нейросетевого моделирования. Исследователи находятся в поиске подходящих их целям, удобных и функциональных инструментов. Зачастую полный набор необходимых функций нельзя встретить в одном программном продукте. Именно по этой причине разработка новых средств нейросетевого моделирования, обеспечивающих запросы конкретного пользователя и учитывающих

специфику предметной области, остаётся актуальной задачей.

Данная статья посвящена описанию опыта создания программного инструмента нейросетевого моделирования Neural Network Modeler (NNModeler), характеризующегося гибкой настройкой архитектуры нейронной сети, нацеленной на ряд задач: аппроксимацию данных, классификацию, прогнозирование временных рядов и другие.

В настоящее время в программе реализована наиболее востребованная архитектура – многослойный перцептрон, с помощью которой можно решать все перечисленные выше классы задач математического моделирования, благодаря возможности гибкой настройки как отдельных элементов перцептрона (тип и параметры активационных функций отдельных нейронов, количество скрытых слоёв, количество нейронов в каждом слое), так и всего алгоритма его обучения (вид алгоритма, скорость обучения, критерии окончания обучения, сценарий обучения).

В качестве инструмента разработки использована интегрированная среда Delphi, обеспечивающая возможность реализации всех намеченных функциональных возможностей средствами своего языка программирования, быстрое проектирование графического интерфейса, дружественного пользователю, интуитивно понятного и соответствующего принятым стандартам разработки программных приложений. Принципы разработки и

организации информационно-моделирующего нейросетевого программного обеспечения базируются на полученном ранее собственном опыте и опыте создателей аналогичного программного обеспечения [2–3].

Рассмотрим порядок работы с программой Neural Network Modeler при создании и использовании нейросетевой модели в виде многослойного перцептрона.

В структуру любого многослойного перцептрона входят два (или большее количество) слоя нейронов. Выходной слой – это слой результатов. Его выходы соответствуют выходным переменным нейросетевой математической модели. Все слои, кроме выходного, являются скрытыми. Соответственно, двухслойный перцептрон содержит один выходной и один скрытый слой [1]. Обучение перцептрона заключается в многократной итерационной коррекции весовых коэффициентов до значений, обеспечивающих минимальное (в пределах требуемого уровня ошибки) рассогласование выходных значений примеров обучающей выборки и выходов, рассчитанных по нейронной сети с текущими значениями весов, при одинаковых наборах значений входных переменных обучающей выборки.

В разработанной программе весовые коэффициенты корректируются синхронно по методу обратного распространения ошибки до достижения заданного достаточного её уровня, предельного количества эпох обучения, или процесс обучения останавливается управляющей операцией пользователя инструмента нейросетевого моделирования.

На рис. 1 изображена общая структура двухслойного перцептрона с m входами, n выходами и k нейронами в единственном скрытом слое.

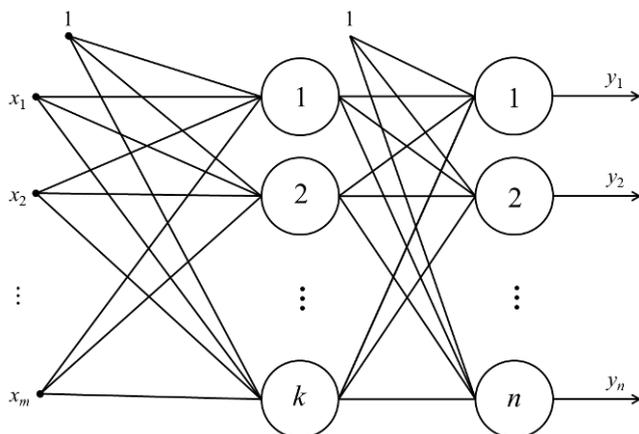


Рис. 1. Общая структура двухслойного перцептрона

Заданная пользователем структура должна быть непосредственно отражена в программе. С этого обычно и начинается его работа. Исследователю или разработчику модели требуется указать путь к файлу с выборкой и установить количество входных и выходных векторов в загруженном файле либо загрузить уже обученную нейронную сеть, с которой он ранее работал (рис. 2). Для обученной (загруженной) нейронной сети можно изменить выборку и протестировать сеть, а также просто выполнить расчёты для вновь полученных данных.

Настройки структуры нейронной сети, параметров активационной функции нейронов и алгоритма обучения задаются на следующем этапе нейросетевого моделирования (рис. 3). К ним относятся количество скрытых слоёв и нейронов в каждом из них, параметр насыщения сигмоидной логистической активационной функции, начальная скорость обучения, количество эпох. Пользователь может увидеть нормализованную обучающую выборку и её характеристики: количество примеров, пределы нормализации (максимальные и минимальные значения по каждому из векторов), суммарное количество связей между входами и нейронами первого скрытого слоя, а также между нейронами всех соседних слоёв. При нажатии на кнопку «Обучить» будут приняты последние внесённые изменения в настройках нейронной сети, сгенерируются случайным образом новые значения весовых коэффициентов, для которых будет заново запущен процесс обучения перцептрона.

В процессе обучения пользователь в режиме реального времени имеет возможность отслеживать ход процесса обучения по графику зависимости ошибки от количества эпох (рис. 4). В любой момент он может остановить обучение и поменять скорость обучения или предельное количество эпох на вкладке «Настройка», а также сохранять обученную нейронную сеть. Следует заметить, что постоянная демонстрация хода обучения на графике ведёт к замедлению процесса вследствие больших вычислительных затрат на его визуализацию. Эта проблема легко решается за счёт отключения визуализации или переключения на соседние вкладки.

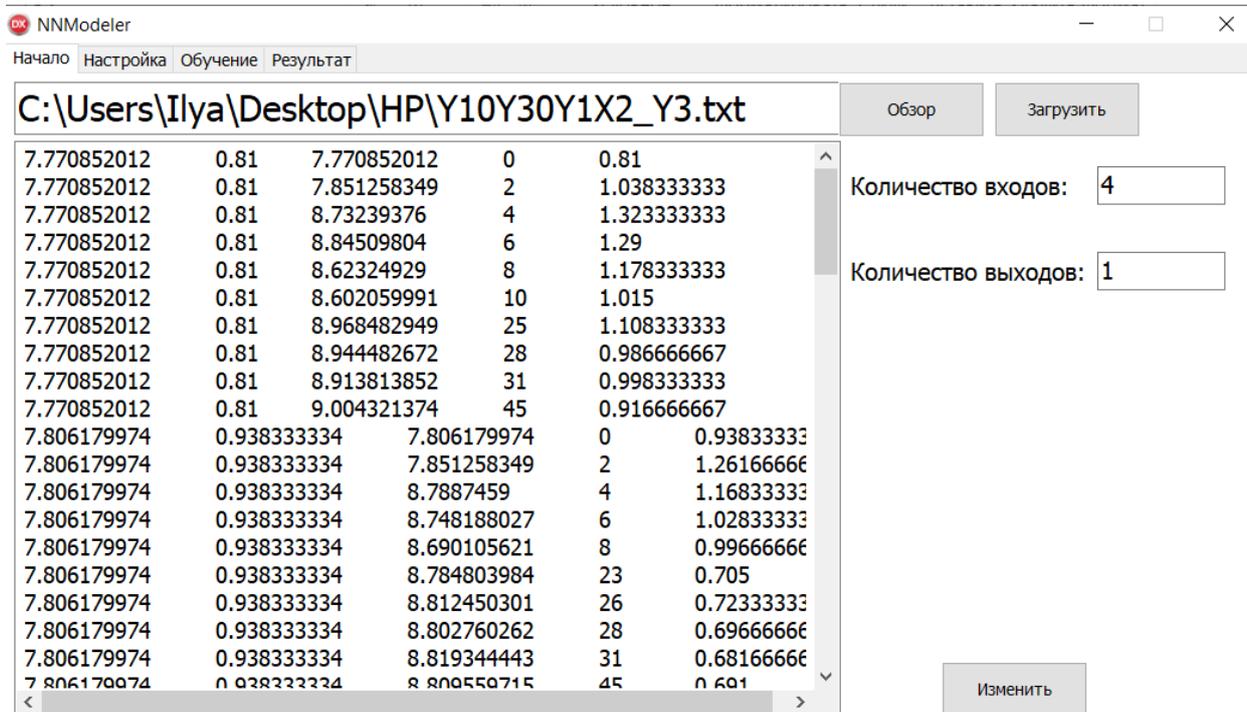


Рис. 2. Работа с обучающей выборкой

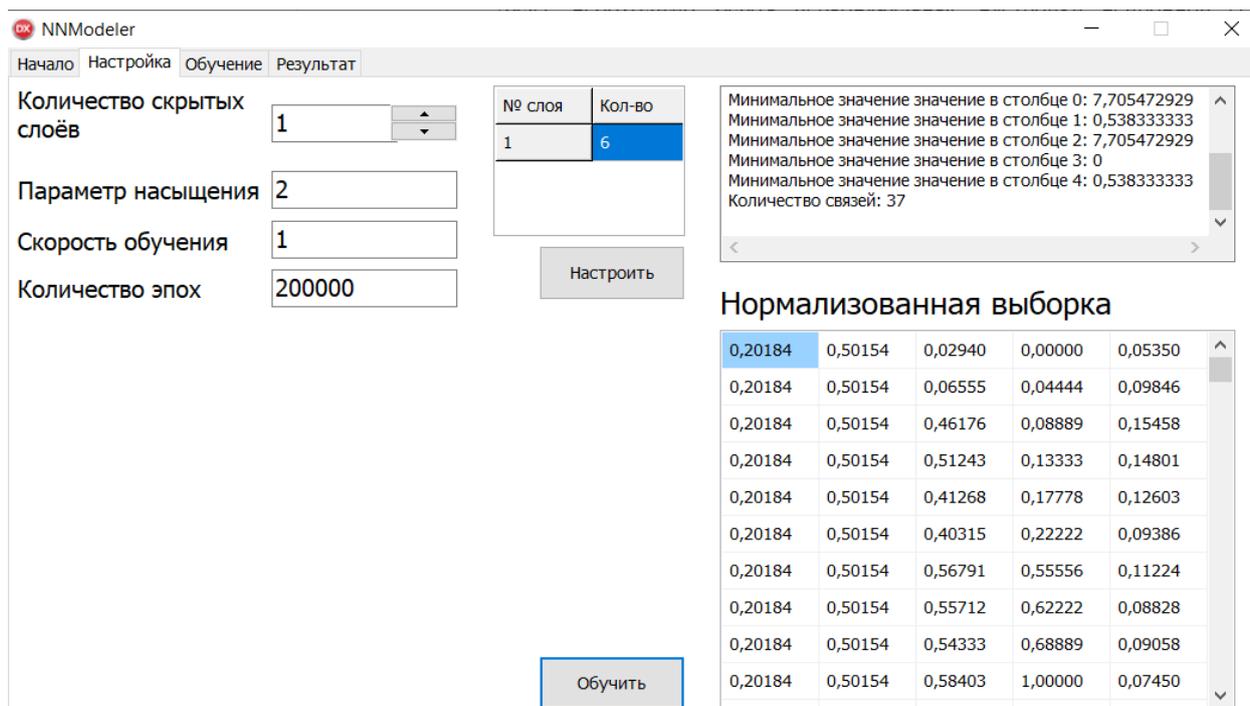


Рис. 3. Настройка нейронной сети и алгоритма обучения

На вкладке «Результат» (рис. 5) можно увидеть найденные в ходе обучения коэффициенты нейросетевой математической модели и загруженную выборку данных в исходном масштабе с выходными векторами, рассчитанными по обученному перцептрон. Выборку можно сохранить в текстовый файл для дальнейшего использования. Пользователь может также задать свой входной вектор и рассчитать отклик нейронной сети на него.

Разработанное программное обеспечение помогает решать задачи нейросетевого моделирования. Можно отметить ряд преимуществ, отличающих его от аналогов:

- гибкая настройка структуры нейронной сети;
- демонстрация хода обучения в режиме реального времени;
- управление сценарием обучения благодаря возможности коррекции ряда настроек (скорости, предельного количества эпох) в процессе обучения;
- сохранение и загрузка обученной нейронной сети и результатов работы, возможность многократного использования сети;
- возможность пакетного расчёта выходных переменных по обученной нейронной сети.

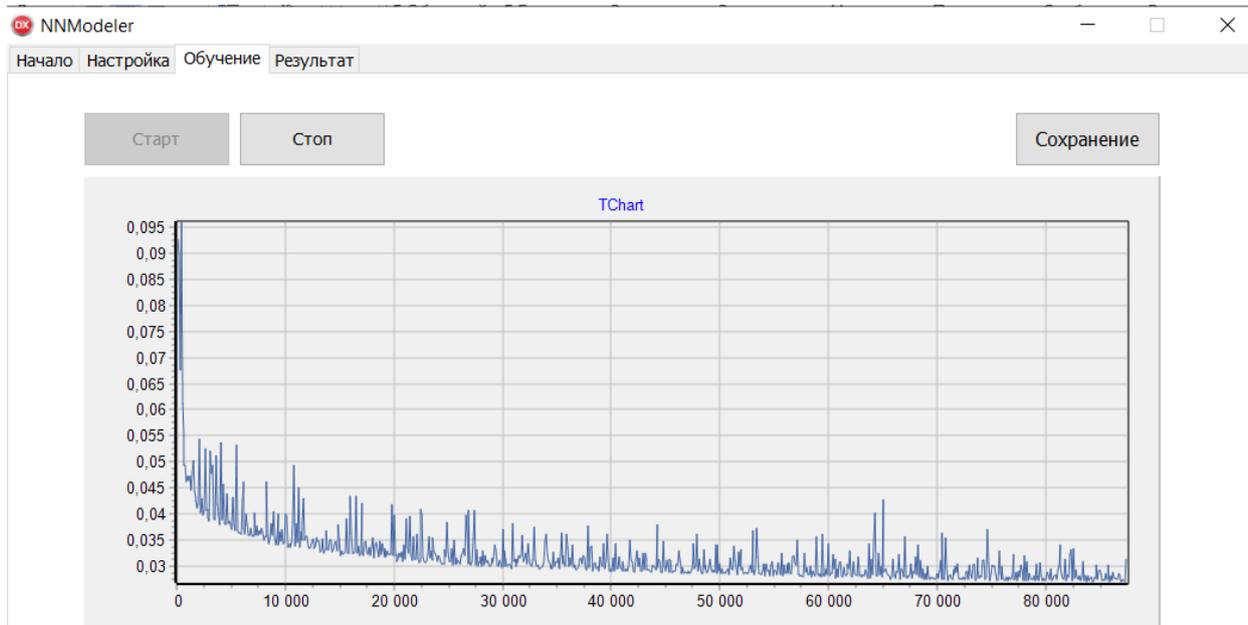


Рис. 4. Графическая демонстрация хода обучения

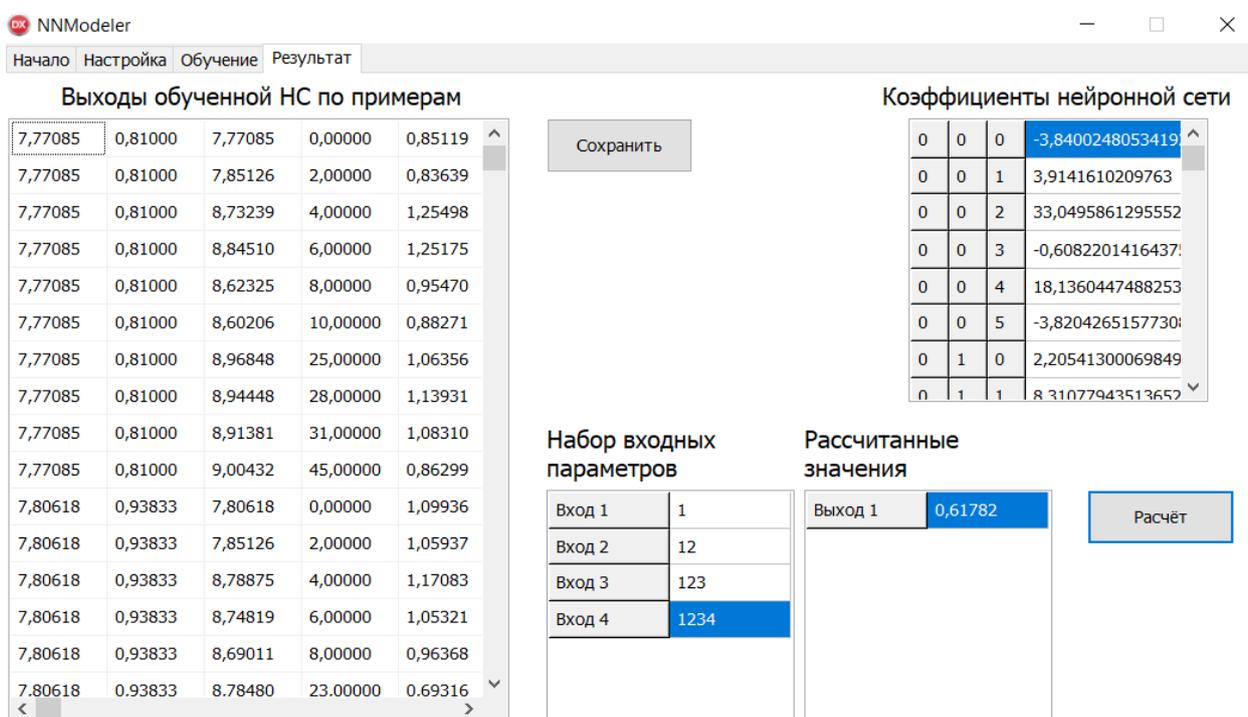


Рис. 5. Результат обучения и работа с обученной сетью

Дальнейшее развитие проекта в целях его применения для научных исследований и решения учебных задач будет связано с расширением перечня функциональных возможностей, внедрением новых архитектур нейронных сетей и алгоритмов обучения, расширением спектра используемых активационных функций, способов и пределов нормализации и масштабирования переменных, совершенствованием и дополнением функций, связанных с визуализацией как самого процесса обучения, так и результатов практического применения полученных нейросетевых моделей.

Список литературы

1. Дударов С. П., Папаев П. Л. Теоретические

основы и практическое применение искусственных нейронных сетей. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. – 104 с.

2. Янчи С. О., Дударов С. П. Использование объектно-ориентированного подхода при разработке программных средств нейросетевого моделирования/ Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXII, № 1 (81). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008. – с. 55–59.

3. Дударов С. П., Папаев П. Л. Информационная система ячеечно-нейросетевого моделирования последствий химических аварий на опасных производственных объектах. – Системы и средства информатики, 2016, Т. 26, № 2. – С. 123–135.

УДК 66.081.6-278

Челноков В.В., Михайлов А.В., Заболотная Е.

ВСЕМИРНЫЙ РЫНОК МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Челноков Виталий Вячеславович, д.т.н., профессор кафедры логистики и экономической информатики;

Михайлов Александр Васильевич, студент 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга,

e-mail: mr.mikhailovalex@mail.ru.

Заболотная Елена, аспирант 3 года обучения факультета цифровых технологий и химического инжиниринга кафедры логистики и экономической информатики,

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

В статье рассмотрена возможность использования мембранных технологий и расширение исследований по разработкам их производства. Проведен анализ имеющихся мембранных технологий. Установлено, что глобальный рост фармацевтической промышленности значительно расширяет мировой рынок мембранных технологий.

Ключевые слова: мембранные технологии, промышленные масштабы, энергоресурсоэффективные технологии.

WORLD MEMBRANE TECHNOLOGY MARKET

Chelnokov Vitaliy Vyacheslavovich, Mikhailov Alexandr Vasilievich, Zabolotnaya Elena

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, 125047, Miuskaya 9

The article considers the possibility of using membrane technologies and the expansion of research on the development of their production. The analysis of existing membrane technologies. It has been established that the global growth of the pharmaceutical industry significantly expands the global market for membrane technologies.

Key words: membrane technologies, industrial scale, energy resource-efficient technologies.

Во всем мире рынок мембранных технологий переживает значительный рост благодаря расширению исследований, разработок и производства в фармацевтической, биофармацевтической и биологических отраслях. Существенно возросло число применений мембранных технологий, включая разделение и очистку компонентов лекарственных средств, в фармацевтической, биофармацевтической и медико-биологической отраслях [1].

Таким образом, рост производства фармацевтической продукции и растущее число применений мембранных технологий во всем мире способствуют росту технологий мембран в фармацевтической, биофармацевтической и биологических отраслях промышленности. Кроме того, строгие правила и использование одноразовой техники играют важную роль в росте рынка мембранных технологий. Наличие различных технологий фильтрации, таких как ультрафильтрация, нанофильтрация и микрофильтрация, под мембранной технологией повысило ее признание в фармацевтической, биофармацевтической и биологических отраслях промышленности для разделения и очистки компонентов и биомолекул по сравнению с традиционными методами [2].

Ожидается, что мировой рынок мембранных технологий для фармацевтической, биофармацевтической и медико-биологической отраслей в 2020 году составит 7 029,9 млн долларов США. Вероятно, он вырастет в среднем на 9,1% в

последующих годах и достигнет 10 886 млн долларов в 2021 году.

Северная Америка является крупнейшим рынком, а биофармацевтическая промышленность является крупнейшим сегментом на мировом рынке мембранных технологий в фармацевтической, биофармацевтической и медико-биологической отраслях. Тем не менее, Азия является самым быстрорастущим регионом на рынке мембранных технологий. Кроме того, нанофильтрация является самой быстрорастущей технологией на мировом рынке мембранных технологий в фармацевтической, биофармацевтической и медико-биологической отраслях.

Рынок мембранных технологий в фармацевтической, биофармацевтической и медико-биологической отраслях принес в 2009 году 4590 млн долларов США.

Биофармацевтические препараты заняли самую большую долю на общем рынке мембранных технологий в 2009 году. По оценкам, с 2009 по 2013 год они выросли в среднем на 9%.

Глобальный рост фармацевтической промышленности значительно расширяет мировой рынок мембранных технологий. Растущий спрос на одноразовые материалы в биофармацевтических препаратах также в последнее время вызывает спрос на мембранные технологии. Мембранное загрязнение, наряду с высокими инвестициями, а также высокими эксплуатационными расходами, негативно повлияло на этот рынок в целом. Однако строгие правила, относящиеся к экологической безопасности, вероятно, будут стимулировать рост

рынка в течение прогнозируемого периода. Рынок технологий нанофильтрации сообщает о самом быстром росте на мировом рынке мембранных технологий в настоящее время [3].

В последнее десятилетие мембранные технологии стали более сложной процедурой

разделения. Основная роль мембранной технологии заключается в том, что она работает хорошо даже без добавления каких-либо химических веществ как это видно из Рис.1. Он использует сравнительно низкую энергию и хорошо организованные и беспроблемные процессы.

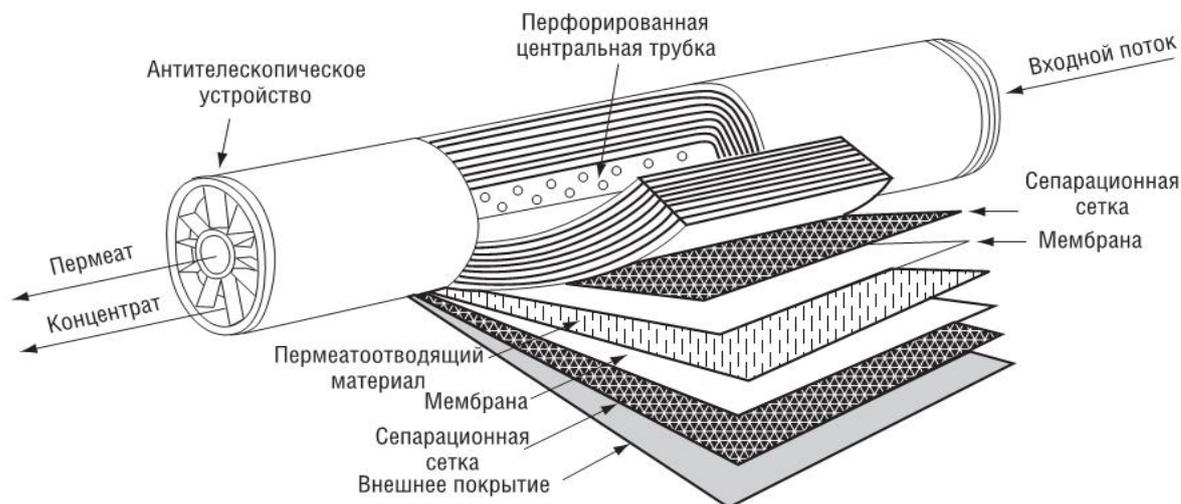


Рис. 1. Схема мембраны

Увеличение спроса со стороны пищевой промышленности и производства напитков прокладывает путь к росту спроса на данную технологию. Мембраны стали высококонкурентной продукцией среди доступных традиционных технологий. Наличие полупроницаемых мембран является фактом, на котором основан процесс мембранного разделения. Принцип этой технологии довольно прост. Мембрана играет роль особого фильтра, который позволяет воде протекать через нее, поскольку она задерживает взвешенные твердые частицы и многие другие вещества.

Есть несколько процессов, которые позволяют веществам проходить через мембрану. Некоторые из примеров этих методов следующие:

- введение электрического потенциала;
- приложения высокого давления;
- поддержание градиента концентрации по обе стороны мембраны.

В России в настоящее время как видим по Рис. 2 выпускается достаточно широкий ассортимент мембран, мембранных элементов и установок, в том числе установки для разделения и очистки жидкостей на базе современных неорганических мембран, аппараты для газоразделения, мембранные системы для отделения плазмы крови, мембраны и мембранные элементы для очистки воды и органических жидкостей, мембраны и мембранная аппаратура для современных методов анализа воды и др. Исходя из прогноза научно-технического

развития Российской Федерации на период до 2030 года (утвержденного Правительством Российской Федерации 3 января 2014 года), мы видим, как идет развитие приоритетных направлений в среднесрочной и долгосрочной перспективе и определяется следующими моментами:

- увеличение периода активной жизни человека;
- население в мире;
- рост количества персональных мобильных устройств, которые анализируют состояние здоровья;
- «экологизация» экономики, «зеленый рост» и развитие экономики знаний;
- истощение дешевых запасов традиционных углеводородов;
- увеличение спроса на продукты питания;

Этот прогноз основан на следующих приоритетных областях исследований: информационные и коммуникационные технологии; биотехнологии; медицина и здравоохранение; новые материалы и нанотехнологии; экологического менеджмента; транспортные и космические системы; энергоэффективность и энергосбережение.

Проблемы, угрозы и возможности для развития выделены в каждой области, определены перспективные рынки, продукты и услуги, а также области исследований.

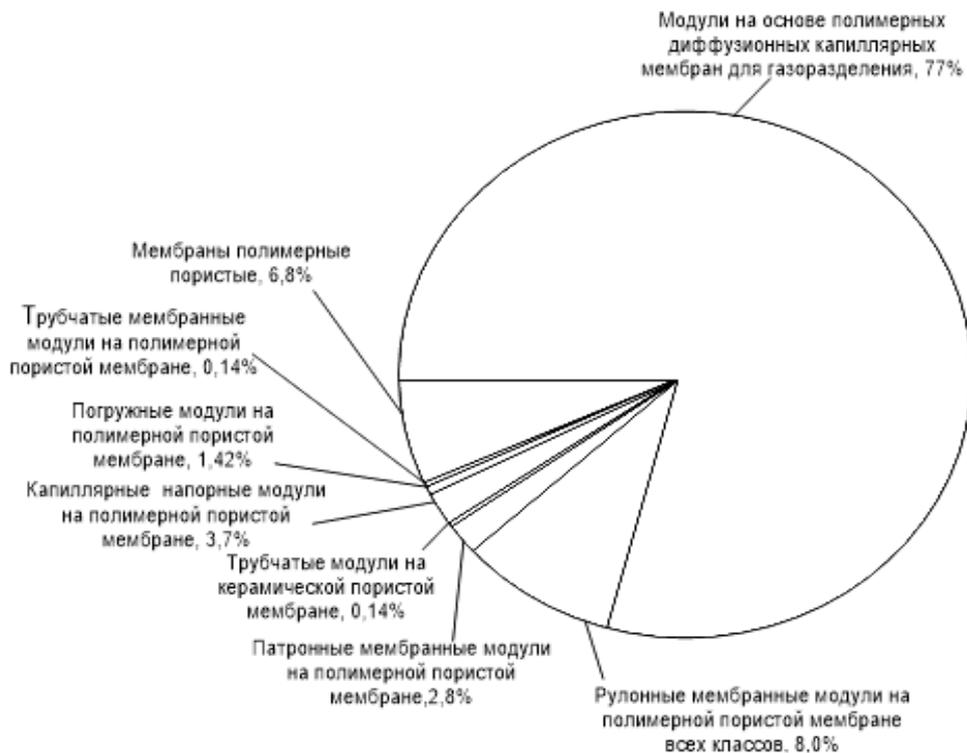


Рис. 2. Доли рынка по классам мембран (в денежном выражении)

Российский рынок мембран уже прошел стадию становления и в настоящее время формируется. Его особенность заключается в том, что более 95% его составляют импортные полимерные изделия ведущих производителей Северной Америки, Европы и Японии. Отечественное производство мембран практически не развивается из-за ограниченности внутреннего рынка. В то же время российские производители и институты обладают высоким научным потенциалом и разработками мирового уровня (например, в производстве трековых ядерных мембран) [4-5].

Большинство производимых мембран не являются конечным продуктом, но являются основным элементом систем фильтрации. Они продаются на рынке чаще всего в виде мембранных модулей со стандартными установочными размерами. Затем модули вставляются в фильтродержатель и интегрируются в систему фильтрации, которая также может включать в себя другие ступени очистки воды, напорные компрессоры, различные перепускные клапаны, фитинги и т.д. Существует основной рынок модулей (поставка модулей в составе новых установленных систем фильтрации) и вторичный рынок (закупка сменных модулей). Необходимость замены наиболее популярных полимерных мембран возникает в среднем раз в 3-6 месяцев, в зависимости от многих факторов (фильтруемая среда, материал мембраны, тип фильтрации, производитель, качество мембраны и др.) [6].

Наибольшие перспективы применения мембран имеют регионы с высоким уровнем доходов и низким качеством воды (Москва, Санкт-Петербург, Екатеринбург, Новосибирск, Казань, Краснодарский

край, Тюменская область), а также с высокой концентрацией энергетических объектов (Восточная и Западная Сибирь), нефтегазового и нефтехимического секторов (Восточная и Западная Сибирь, Татарстан и Башкортостан), химической промышленности (Татарстан и Башкортостан), пищевой промышленности (Центральный федеральный округ), винодельческих и ликероводочных заводов (Республика Дагестан) и др.

Список литературы

1. Prasad R., Notaro F., Thompson D.R. Evolution of membranes in commercial air separation. // J. Membrane Sci., 1994. 225-248 p.
2. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
3. Бессарабов Д.Г., Бекман И.Н. Модель массопереноса в интегрированных мембранно-абсорбционных газоразделительных системах с подвижным селективным абсорбентом. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2 Химия, 1993. 604-611 с.
4. P.S.Kumar, J.A.Hogendoorn, P.H.M.Feron, G.F.Versteeg Approximate solution to predict the enhancement factor for the reactive absorption of a gas in a liquid flowing through a microporous membrane hollow fiber. // J. Membrane Sci., 2003. 231-245 p.
5. Бекман И.Н., Бессарабов Д.Г., Сандерсон Р.Д. Интегрированные мембранные системы с подвижным жидким носителем. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2 Химия, 1999. 408-413 с.
6. I.N.Beckman, D.G.Bessarabov, V.V.TepIyakov, A.V.TepIyakov Integrated membrane systems with moving liquid carriers for multicomponent gas separation, 3rd Int. Conf. Effective Membrane Processes, London, 1993. 297-306 p.

приводят к плохому контакту, что отражается в плохой проводимости.

В 2018 году несколько высокотехнологичных вузов Австралии объединились рассмотрели прогресс в области анодных материалов на основе кремния для практической литий-ионной батареи. В их рукописи говорится о том, что для решения ряда проблем были предприняты различные типы попыток, такие как создание наноразмерного кремния с различными структурами (нановолокна и двухслойные нанотрубки), диспергирование Si в материалах буферной матрицы для снятия напряжений и разработка новых связующих.

С практической точки зрения Si / графитовые композиты выпускаются небольшими партиями и в ближайшие годы будут занимать все большую долю рынка. С промышленной точки зрения были предложены и исследованы композиты на основе Si / графита, поскольку они сочетают в себе преимущества Si или SiOx (высокая емкость) и графита (превосходное сохранение емкости и кулоновская эффективность).

С развитием технологии изготовления можно синтезировать Si / углерод / графитовые композиты несколькими способами, такими как шаровое измельчение, распылительная сушка, химическое осаждение из паровой фазы и метод влажной обработки. Различные методы синтеза также создают большие различия в структурах этих композитов, чтобы повлиять на их конечные электрохимические характеристики. Методы изготовления не только влияют на структуру и выход композитов, но также определяют, можно ли расширить этот метод до некоторой степени.

Шаровое фрезерование / механическое фрезерование — это метод, который используется для смешивания или изготовления материалов с желаемым распределением по размеру путем регулировки времени и интенсивности фрезерования. Исследователи использовали метод шарикового фрезерования для изготовления Si / углерод / графитовых композитов благодаря простым, недорогим, масштабируемым и высокопроизводительным преимуществам.

По сравнению с измельчением в шаровой мельнице распылительная сушка — это единичная операция по производству материалов путем быстрого высушивания суспензии или жидкости в горячей атмосфере при достижении равномерного распределения по размерам. Что касается Si / углерод / графитовых композитов, обычно используются дополнительные процессы, такие как стадии измельчения в шарики и карбонизация, чтобы достичь смешивания предшественников и порошкового пиролиза соответственно. Кроме того, распылительная сушка также является одним из простых, масштабируемых и относительно высокопроизводительных методов синтеза композитов Si / углерод / графит.

Уникальным способом синтеза высококачественных пленок или покрытий является

химическое осаждение из паровой фазы, которое происходит посредством химических реакций газообразных реагентов на или вблизи нагретой поверхности подложки. Условия химического осаждения из паровой фазы значительно влияют на морфологию и размер частиц свежеприготовленных композитов, тем самым определяя электрохимические характеристики.

По сравнению с вышеупомянутыми тремя способами влажная обработка эффективна для диспергирования предшественников, за которым затем следует термический отжиг, карбонизация, гидротермальная реакция или золь-гель реакция для получения материалов. В большинстве случаев метод мокрой обработки может обеспечить лучшее однородное смешивание различных прекурсоров. Для композитов Si / углерод / графит обычно используют Si, источник углерода (поливинилхлорид, толуол или поливинилпирролидон) или другие добавки для образования однородного раствора предшественника путем перемешивания, обработки ультразвуком или обработки при низкой температуре.

Крайне необходимы простые, недорогие и легко масштабируемые технологии изготовления. Рабочие характеристики требуют особой конструкции материала.

Во-первых, содержание Si в композитах должно хорошо контролироваться, потому что обратимая емкость и цикличность сильно зависят от содержания Si. В этом случае часть емкости может быть принесена в жертву путем включения графита.

Во-вторых, для достижения низкой себестоимости и высокой коммерческой прибыли необходимо учитывать экономически эффективное сырье и масштабируемые пути производства.

В-третьих, следует проводить постоянные исследования по изучению эффективных связующих и добавок электролита для поддержания прочных электродных структур и стабилизации слоев твердого электролита.

Современное промышленное производство кремния достигается карботермическим восстановлением SiO₂ коксом (элементарный углерод или древесный уголь), что требует высоких рабочих температур (1700 °C или выше) в электрической печи. Хотя этот подход является масштабируемым, он имеет высокое энергопотребление (более 20 кВт · ч на кг кремния), очень низкую энергоэффективность (менее 30%) и производит значительные выбросы углерода как от прямого продукта реакции CO₂, так и косвенно от выбросов CO₂, образующихся при выработке электроэнергии, необходимой для питания высокотемпературных печей.

Кроме того, последующие этапы очистки, основанные на гидросилане и перегонке необходимы, чтобы сделать кремний высокой чистоты для применения. Следовательно, основная причина, по которой Si является дорогостоящим, заключается в высокой стоимости и большом

потреблении энергии, связанных с его производством.

В базовом варианте осуществления способ получения кремния включает подачу электрического потенциала на анод и катод, причем анод и катод контактируют с расплавом электролита. Расплав электролита содержит расплавленную соль или смесь расплавленных солей, кремнийсодержащий предшественник и вспомогательный электролит. Приложенный электрический потенциал обеспечивает поток электронов от анода к катоду. Эти электроны восстанавливают растворимые кремнийсодержащие ионы в расплаве электролита, которые происходят из кремнийсодержащего предшественника с выделением ионов O^{2-} и осаждением кремния на катоде.

Этот способ включает прямое восстановление растворимых кремнийсодержащих ионов, а не самого твердого кремнийсодержащего соединения-предшественника. Это контрастирует с традиционными способами производства кремния, включающими прямое восстановление твердого SiO_2 в расплавленной соли при $850^\circ C$.

Результаты проведения синтеза кремния таким способом показали, что низкотемпературное электрохимическое производство Si с высоким выходом обеспечивается тремя ключевыми достижениями:

- 1) использование растворимого $CaSiO_3$ в качестве предшественника кремния для обеспечения производства кремния в больших количествах,
- 2) усиленная диффузия ионов O^{2-} из-за введения вспомогательного электролита CaO (или Na_2O) и, следовательно, более высокая концентрация ионов O^{2-} в расплавленных солях,
- 3) конструирование эвтектических расплавленных солей $CaCl_2 - NaCl - MgCl_2$ с низкой температурой плавления, которые сохраняют достаточно высокую растворимость предшественника $CaSiO_3$.

Новый метод электролиза расплавленной соли был разработан для получения кремниевых нанопроволок из недорогого растворимого предшественника $CaSiO_3$ при низкой температуре $650^\circ C$ путем разработки системы тройной расплавленной соли для снижения рабочей температуры и введения электролита, поддерживающего CaO , для обеспечения высокой концентрации и облегчения транспортировки ионов кислорода. В промышленных масштабах он станет более привлекательным, чем существующий карботермический процесс, не только из-за более низкой стоимости, но и снижения выбросов CO_2 .

Можно сделать вывод, что кремниевые нанопроволоки, полученные электролитическим способом в большом количестве, являются полезными материалами для анодов литиевых батарей большой емкости.

Наноструктурированные кремниевые материалы, такие как Si НП, могут лучше справляться с объемным расширением, задействованным в циклировании Li-батареи, чем объемный кремний.

Следовательно, использование Si нанопроволок, полученных непосредственно этим методом электрохимического восстановления в литиевых батареях, может улучшить общую емкость анода и время жизни цикла. Следует отметить, что объемное количество Si нанопроволок было использовано при массовой загрузке $1,1 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$, а толщина покрытия электрода была оценена примерно в 100 мкм.

Поскольку плотность энергии батареи в основном определяется ее выходным напряжением и удельной емкостью, исследования должны сосредоточиться на разработке электродных материалов нового поколения, которые обладают более высокими емкостями, а также соответствующими рабочими потенциалами. С точки зрения емкости батареи, есть больше возможностей для улучшения материалов анода по сравнению с материалами катода. Среди всех потенциальных материалов анода кремний (Si) считается одной из наиболее перспективных альтернатив коммерческому графитовому аноду из-за его привлекательных преимуществ.

Во-первых, Si является вторым самым богатым элементом в земной коре, а также является экономически эффективным и экологичным.

Во-вторых, Si обладает самой высокой гравиметрической емкостью.

Авторы выражают благодарность своему научному руководителю Меньшовой Ирине Игоревне за ценные советы при планировании исследования и рекомендации по оформлению статьи.

Список литературы

1. Кулова Т.Л. Необратимые процессы на электродах литий-ионного аккумулятора: автореферат дис. доктора химических наук. - Москва, 2011. - 47 с.
2. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов нового поколения // Электрохимия. 2012. Т. 48, № 3. С. 362–368.

УДК 004.65: 666.914

Озроков А.Х., Василенко В.А.

РАЗРАБОТКА БАЗЫ ДАННЫХ ПО ИНВЕНТАРИЗАЦИИ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИНИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНОГО ГИПСА

Озроков Ахмед Хамзатович, студент факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Василенко Виолетта Анатольевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры информационных компьютерных технологий;

e-mail: yavasilenko@muctr.ru;

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

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

В системе управления базами данных Microsoft Access разработана база данных для автоматизации инвентаризации технологической линии производства строительного гипса. База данных включает 7 таблиц, 6 основных запросов для автоматизированного поиска информации. В данной публикации изложены основные аспекты разработки структуры баз данных.

Ключевые слова: инвентаризация, база данных, строительный гипс, технология производства.

DEVELOPMENT OF DATABASE FOR INVENTORY OF OBJECTS FOR CONSTRUCTION GYPSUM PRODUCTION TECHNOLOGICAL LINE

Ozrokov A.Kh., Vasilenko V.A.

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

A database to automate the stocktaking of the gypsum production line has been developed in the Microsoft Access database management system. The database includes 7 tables, 6 basic queries for automated information retrieval. This publication outlines the main aspects of the database structure developing.

Keywords: stocktaking, database, gypsum, production technology.

Инвентаризация представляет собой процедуры документального подтверждения наличия имущества организации и его состояния на конкретную дату путём сопоставления фактических данных с бухгалтерским учётом. Инвентаризация является актуальным способом контроля за целостностью имущественных активов и всеми видами финансовых обязательств. Имущественные активы включают в себя основные средства, нематериальные активы, финансовые вложения, производственные запасы, готовую продукцию, товары, прочие запасы, денежные средства и прочие финансовые активы. Инвентаризация активов осуществляется по их местоположению и по ответственному за актив лицу. Главной целью инвентаризации является выявление действительного присутствия активов, а также проверка точности учета обязательств [1].

Автоматизация инвентаризации позволяет:

- уменьшить финансовые и временные затраты, при этом высокая скорость автоматизированной инвентаризации исключает необходимость закрывать предприятие на несколько дней;
- значительно повысить точность инвентаризации, так как отсутствие влияния «человеческого фактора» исключает риски ошибок при проведении учёта;
- сократить количество сотрудников, задействованных в инвентаризации;
- обнаружить и оперативно устранить поврежденную или нечитаемую маркировку.

Для реализации базы данных (БД) для инвентаризации оборудования технологической

линии производства строительного гипса использовалась система управления базами данных (СУБД) Microsoft Access. Данная СУБД имеет очень простой графический интерфейс, хранит все данные в едином файле, ориентирована на широкий круг пользователей благодаря наличию большого количества шаблонов и "мастеров" и развитую систему справки. Также поддерживает импорт и экспорт данных в различные форматы: от таблиц Excel и текстовых файлов до практически любой серверной СУБД через механизм ODBC (Open DataBase Connectivity). При анализе структуры БД так же предполагалось, что в ней должна храниться информация, полезная при проведении планового ремонта оборудования на предприятии. Было принято решение разбить информацию на 7 таблиц, а именно "Датчики", "Двигатели", "Детали", "Категории оборудования", "Оборудование", "Поставщики", "Сотрудники". Информационная модель представлена на рис. 1.

Таблица «Датчики» содержит в себе поля с индивидуальным номером (Код датчика) датчика, его названием, даты ввода в эксплуатацию, наличие гарантии, индивидуальный номер (ID) поставщика и краткое описание. Код датчика подразумевает индивидуальный номер датчика, который подключен к определенному оборудованию технологической линии. Таблица «Двигатели» немного схожа по строению с предыдущей. В ней содержатся поля: Код двигателя, модель двигателя, мощность, напряжение, количество фаз, дата ввода в эксплуатацию, гарантия, код поставщика и цена двигателя.

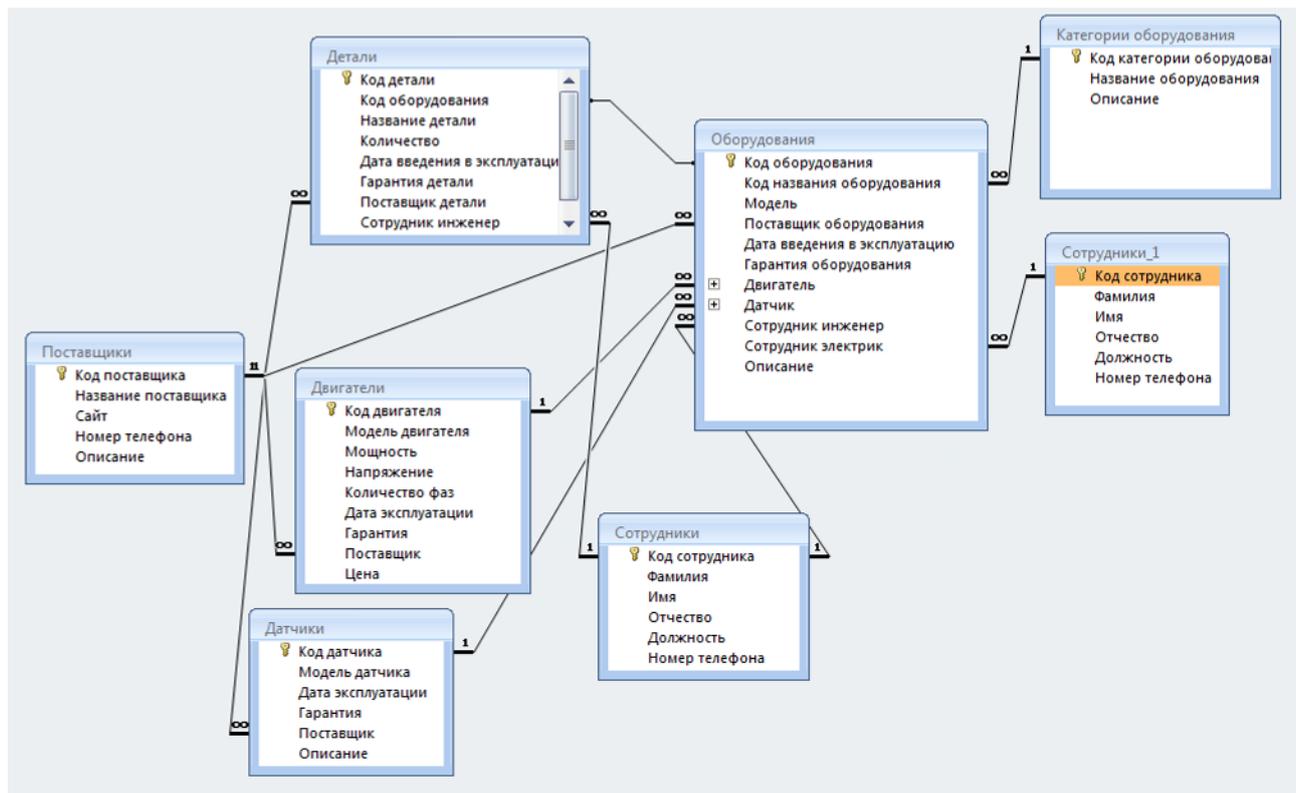


Рис. 1. Инфологическая модель БД по инвентаризации

Таблица «Детали» связана с таблицей «Оборудование», включает поля: наименование детали для определенного оборудования технологической линии, количество, дата введения в эксплуатацию, гарантия, поставщик, сотрудник (инженер), который занимался ремонтом (сборкой) данной детали. В таблице «Оборудование» сведены общие данные об оборудовании технологической линии производства строительного гипса: его инвентарный номер, внутренний номер (в зависимости от категорий оборудования возможно совпадение инвентарных номеров), название, код поставщика, дату введения в эксплуатацию и гарантия, код датчика и двигателя, код сотрудника (инженера или электрика), который занимался ремонтом (сборкой, подключением) данного оборудования, его деталей и двигателя. Таблица «Категории оборудования» содержит в себе столбцы с индивидуальным номером (Код категории оборудования), ее названием и кратким описанием категории оборудования. Таблица «Поставщики» содержит в себе столбцы с индивидуальным номером (Код поставщика), названием предприятия, сайт и номер телефона поставщика, краткое описание приобретенного оборудования, деталей, двигателей или датчиков. Таблица «Сотрудники» содержит в себе столбцы с индивидуальным номером (Код сотрудника), фамилия, имя и отчество сотрудника, занимаемую должность и категорию, номер телефона сотрудника.

Разработано 6 основных запросов:

1. Запрос «Количество оборудования по датам введения в эксплуатацию» подсчитывает, сколько единиц оборудования введено в эксплуатацию на предприятии на конкретную дату.

2. Запрос «Расчет мощности трансформатора» рассчитывает мощность трансформатора, группируя их по напряжениям 220В, 380В. Данные для расчета берутся из таблицы «Двигатели».

3. Запрос «Категории оборудования» подсчитывает количество оборудования, относящегося к той или иной категории.

4. Запрос «Группировка по оборудованию (детали)» выводит на экран список всех деталей, сортируя их в соответствии с оборудованием, где они находятся. Также на экран выводится название детали, название категории и модель оборудования. При применении фильтра к полю «Код оборудования» можно выбрать соответствующее оборудование и получить список деталей, входящих в данное оборудование.

5. Запрос «Группировка по оборудованию (двигатели)» выводит на экран список двигателей. Также на экран выводится название двигателя и его индивидуальный номер, технические характеристики (мощность и напряжение), имя поставщика, категория оборудования к которому подключен двигатель, данные сотрудника, который занимался подключением или обслуживанием. Пример выполнения запроса представлен на рис.2.

6. Запрос «Группировка по оборудованию (датчики)» выводит на экран все детали, сортируя его в соответствии с оборудованием, где данный датчик находится. Также на экран выводится описание датчика, название категории и модель оборудования. При применении фильтра к полю «Код оборудования» можно выбрать соответствующее оборудование и получить список подключенных к нему датчиков. Пример выполнения запроса представлен на рис.3.

Двигатели.И	Двигатели.Модель двигателя	Двигатели.Мощность	Двигатели.Напряж	Двигатели	Поставщики.И	Категории оборудования.Назва	Оборудования.М	Сотрудники	Сотрудники
1	Электродвигатель 2,2х3000 АИРЕ80С2 У3 220В 50Гц IM1081	2,2	220	1	ПУЛЬС ЦЕН	РОТОРНЫЙ ПИТАТЕЛЬ	RP 2/10 ITALTECH	*****	*****
2	Электродвигатель асинхронный трехфазный 5АИ 160 S8 7,5 кВт	7,5	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	ВИНТОВОЙ КОНВЕЕР	АРМ 156/3000	*****	*****
3	Электродвигатель Siemens 1LA7163-2AA6	11	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	ЭЛЕВАТОР	ЭКЛ-175	*****	*****
4	Электродвигатели 4АМРУ225М8	2,2	220	1	КАБЕЛЬ РФ	РОТОРНЫЙ ПИТАТЕЛЬ	RP 2/10 ITALTECH	*****	*****
5	Двигатель АИРЕ 80С4 1,5 кВт	1,5	220	1	ПУЛЬС ЦЕН	ЛЕНТОЧНЫЙ КОНВЕЕР	ЛК-400	*****	*****
6	Электродвигатель Siemens 1LA7163-2AA6	11	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	СУШИЛКА БАРАБАННОГО ТИПА	С-60	*****	*****
7	Электродвигатель асинхронный трехфазный АИР 225 М8 30 кВт	30	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	ФИЛЬТР	ФИ-15	*****	*****
8	Электродвигатели 4АМУ200L2	45	380	3	КАБЕЛЬ РФ	СУШИЛКА БАРАБАННОГО ТИПА	С-60	*****	*****
9	Электродвигатели 4АМУ200L2	45	380	3	КАБЕЛЬ РФ	СУШИЛКА БАРАБАННОГО ТИПА	С-60	*****	*****
10	Электродвигатель А180МВ12 асинхронный общепромышленный 9 кВт	9	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	ВИНТОВОЙ КОНВЕЕР	АРМ 159/3000	*****	*****
11	Электродвигатель Siemens 1LA7163-2AA6	11	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	ЭЛЕВАТОР	ЭКЛ 140	*****	*****
12	Электродвигатель асинхронный трехфазный 5АИ 112 М88 3 кВт	3	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	ВИНТОВОЙ КОНВЕЕР	АРМ 159/3000	*****	*****
13	Электродвигатель асинхронный трехфазный АИР 355 М10 110 кВт	110	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	МЕЛЬНИЦА	ДРМ 25	*****	*****
14	Электродвигатель А180МВ12 асинхронный общепромышленный 9 кВт	9	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	ВИНТОВОЙ КОНВЕЕР	АРМ 160/1000	*****	*****
15	Электродвигатель Siemens 1LA7163-2AA6	11	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	ЭЛЕВАТОР	ЭКЛ 220	*****	*****
16	Электродвигатель асинхронный трехфазный 5АИ 160 S8 7,5 кВт	7,5	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	РОТОРНЫЙ ПИТАТЕЛЬ	RP 2/10 ITALTECH	*****	*****
17	Электродвигатель асинхронный трехфазный АИР 355 М10 110 кВт	110	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	ДРОБИЛЬНАЯ УСТАНОВКА	МД 110	*****	*****
18	Электродвигатель асинхронный трехфазный АИР 355 М10 110 кВт	75	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	ДРОБИЛЬНАЯ УСТАНОВКА	МД 90	*****	*****
21	Электродвигатель асинхронный трехфазный 5АИ 160 S8 7,5 кВт	7,5	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	ЛЕНТОЧНЫЙ КОНВЕЕР	ЛК-400	*****	*****
22	Электродвигатель асинхронный трехфазный 5АИ 160 S8 7,5 кВт	7,5	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	ЛЕНТОЧНЫЙ КОНВЕЕР	ЛК-800	*****	*****
26	Электродвигатель Siemens 1LA7163-2AA6	11	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	ЭЛЕВАТОР	ЭКЛ 190	*****	*****
27	Электродвигатель асинхронный трехфазный 5АИ 160 S8 7,5 кВт	7,5	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	ВИНТОВОЙ КОНВЕЕР	АРМ 159/3000	*****	*****
28	Электродвигатель асинхронный трехфазный 5АИ 160 S8 7,5 кВт	7,5	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	ВИНТОВОЙ КОНВЕЕР	АРМ 188/3000	*****	*****
29	Электродвигатель асинхронный трехфазный 5АИ 160 S8 7,5 кВт	7,5	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	ВИНТОВОЙ КОНВЕЕР	АРМ 188/3000	*****	*****
30	Электродвигатель асинхронный трехфазный 5АИ 160 S8 7,5 кВт	7,5	380	3	ПУЛЬС ЦЕН	ВИНТОВОЙ КОНВЕЕР	АРМ 190/3000	*****	*****
31	Электродвигатель 2,2х3000 АИРЕ80С2 У3 220В 50Гц IM1081	2,2	220	1	ПУЛЬС ЦЕН	РОТОРНЫЙ ПИТАТЕЛЬ	RP 2/10 ITALTECH	*****	*****

Рис. 2. Пример выполнения запроса «Группировка по оборудованию (двигатели)»

Оборудования.Код обо	Категории оборудования.Назва	Оборудовани	Поставщики.Название	Датчики.Описание	Датчики.Модель датчика
1	ДРОБИЛЬНАЯ УСТАНОВКА	МД 110	МЕКА		Нет датчика
2	ЛЕНТОЧНЫЙ КОНВЕЕР	ЛК-400	СТРОЙМЕХАНИКА	ДАТЧИК КОНТРОЛЯ СКОРОСТИ	Датчик CR30-15DP
3	ДРОБИЛЬНАЯ УСТАНОВКА	МД 90	МЕКА		Нет датчика
4	ЛЕНТОЧНЫЙ КОНВЕЕР	ЛК-800	СТРОЙМЕХАНИКА	ДАТЧИК КОНТРОЛЯ СКОРОСТИ	Датчик CR30-15DP
5	БУНКЕР	EUROSILO 605	СТРОЙМЕХАНИКА	ДАТЧИК УРОВНЯ	Датчик уровня и подпора ЕПП-1М
5	БУНКЕР	EUROSILO 605	СТРОЙМЕХАНИКА	ДАТЧИК УРОВНЯ	Датчик уровня и подпора ЕПП-1М
6	РОТОРНЫЙ ПИТАТЕЛЬ	RP 2/10 ITALTECH	ИТАЛТЕХ	ДАТЧИК КОНТРОЛЯ СКОРОСТИ	Датчик контроля скорости PR30-15DP
7	ВИНТОВОЙ КОНВЕЕР	АРМ 159/4000	СТРОЙМЕХАНИКА	ДАТЧИК КОНТРОЛЯ СКОРОСТИ	Датчик CR34515DP
8	ЭЛЕВАТОР	ЭКЛ-175	ПТК ИНЖИРИНГ	ДАТЧИК КОНТРОЛЯ СКОРОСТИ	Датчик CR34565DP

Рис. 3. Пример выполнения запроса «Группировка по оборудованию (датчики)»

Разработаны запросы по поиску по названию оборудования и категории оборудования, где в качестве параметра назначено название единицы оборудования или его категории, в результате запроса выявляются все записи, связанные с параметром поиска.

Еще одним запросом с параметром является запрос «Поиск двигателей по мощности», в диалоговых окнах пользователь вводит минимальное и максимальное значение мощности интересующего оборудования.

С помощью инструмента Microsoft Access «Отчет» создан отчетный документ «Инвентаризационная ведомость», который учитывает все оборудование, находящее в БД, сортируя его в соответствии с его категорией. На рис. 4 приведен пример ведомости с полями: имя поставщика оборудования, данные и номер телефона сотрудника, который ввел в эксплуатацию данное оборудование или занимался его обслуживанием.

Код оборудования	Модель	Название поставщика	Фамилия	Имя	Отчество	Номер телефона
7	RP 2/10 ITALTECH	ИТАЛТЕХ	*****	*****	*****	+7(900)-000-00-00
22	RP 2/10 ITALTECH	ИТАЛТЕХ	*****	*****	*****	+7(900)-000-00-00
28	RP 2/10 ITALTECH	ИТАЛТЕХ	*****	*****	*****	+7(900)-000-00-00
12	RP 2/10 ITALTECH	ИТАЛТЕХ	*****	*****	*****	+7(900)-000-00-00

Рис. 4. Пример части отчета «Инвентаризационная ведомость»

Разработанная база данных может быть дополнена другими таблицами и полями, и может быть адаптирована к использованию иными подразделениями промышленного предприятия аналогичного профиля. Планируется дополнить базу данных трехмерными моделями оборудования, который ранее были разработаны в системе автоматизированного проектирования для

визуализации технологической линии получения строительного гипса.

Список литературы:

1. Андреева Т.В. Основы бухгалтерского учета и формирования бухгалтерской (финансовой) отчетности [Электронный ресурс]: учеб. пособие/ Т.В. Андреева. — 3-е изд., доп. — М.: ФЛИНТА, 2019. — 176 с.

УДК 661.152.3

Пестрякова Е.А., Терещенко Е.В., Соколов В.В.

ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ НАЦИОНАЛЬНЫХ СТАНДАРТОВ НА МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Пестрякова Елизавета Алексеевна, студентка 4 курса факультета информационных технологий и управления; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Терещенко Елена Владимировна, аспирант кафедры химических технологий; Череповецкий государственный университет, Череповец, Россия
162600, г. Череповец, пр-т Луначарского, д.5

Соколов Валерий Васильевич, к.т.н., начальник отдела качества и стандартизации, АО «НИУИФ»
Акционерное общество «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я.В. Самойлова (АО «НИУИФ»)), Череповец, Россия
162622, г. Череповец, Северное шоссе, д.75

Одна из основных задач стандартизации в области агрохимии – это разработка стандартов на продукцию с улучшенными экологическими характеристиками, ограничивающих содержание вредных примесей и устанавливающих единые методики анализа на определение количества тяжёлых металлов и мышьяка

Ключевые слова: минеральные удобрения, национальные стандарт, тяжёлые металлы, экопродукция.

FEATURES OF DEVELOPMENT OF NATIONAL STANDARDS FOR MINERAL FERTILIZERS WITH IMPROVED ENVIRONMENTAL CHARACTERISTICS

Pestryakova E.A., Tereshenko E. V., Sokolov V.V.

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

Cherepovets State University, Cherepovets, Russia

Joint-stock company "research Institute for fertilizers and insectofungicides named after Professor Ya. V. Samoylov (JSC "NIUIF"), Cherepovets, Russia

One of the main tasks of standardization in the field of Agrochemistry is to develop standards for products with improved environmental characteristics that limit the content of harmful impurities and establish common methods of analysis for determining the amount of heavy metals and arsenic

Keywords: mineral fertilizers, national standards, heavy metals, eco-products.

Минеральные удобрения являются неотъемлемой частью сельского хозяйства, так как для нормального роста и развития растений необходимы питательные элементы, такие как азот, фосфор и калий. Удобрение – вещество неорганического, органического или смешанного происхождения для питания растений и повышения плодородия почвы.

Цель: Изучить и проанализировать трудности, возникающие при разработке национальных стандартов на продукцию сельскохозяйственную, сырье и продовольствие с улучшенными экологическими характеристиками – удобрения минеральные.

Актуальность: Быстрый рост населения, снижение площади посевов и стремительное развитие технологий – вот три параметра, определившие рост эксплуатации природных ресурсов и, как следствие, увеличение негативного воздействия на окружающую среду. Поэтому важнейшим приоритетом науки должна стать разработка технологий, обеспечивающих дальнейший прогресс при минимизации воздействия на окружающую среду.

Одним из важных аспектов контроля качества и безопасности фосфорных удобрений является контроль содержания токсичных примесей: кадмия, свинца, мышьяка, никеля и ртути, которые загрязняют почву, следовательно, попадают с пищей в организм человека и могут вызывать негативные последствия. [1]

Актуальность минеральных удобрений с улучшенными экологическими характеристиками на мировом рынке

Главный тренд на мировом рынке удобрений – это установление более жестких мер по охране окружающей среды. В мире все более актуальным становится разумное потребление минеральных удобрений в сельском хозяйстве, с минимальными потерями и наименьшим вредом для окружающей среды. Усиление мер по охране окружающей среды осуществляют как на уровне международных организаций, так и на уровне отдельных государств - например, в Австралии, Канаде, Китае, Новой Зеландии, Турции, а также в ЕС. В Российской Федерации (РФ) 9 декабря 2019 г. Приказами Росстандарта утверждены первые национальные стандарты серии «Продукция сельскохозяйственная, сырье и продовольствие с улучшенными экологическими характеристиками».

На рисунке 1 показано изменение мирового спроса на экологически чистые минеральные удобрения по содержанию питательных веществ (по данным IFA - International Fertilizer Association). За базисный год взяли 2017/18-2019/20 года, среднее значение питательных веществ составило 191,8 млн т., к расчётному 2023/24 году этот показатель составит 203,6 млн т. Следовательно, мировой спрос на экологически чистые удобрения вырастет на 6,2% к 2023/24 годам.

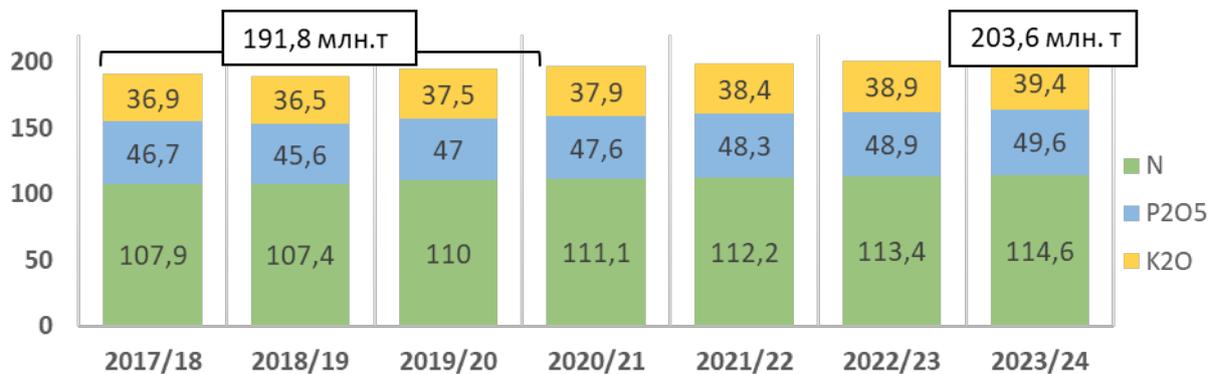


Рис. 1 – Мировой спрос на экологически чистые удобрения

Программой ООН о окружающей среде принята резолюция по азотным удобрениям и продолжается изучение влияния удобрений на здоровье человека. Продовольственной и сельскохозяйственной организации Объединенных Наций (ФАО) в 2019 утверждены первые международные правила использования удобрений.

Производство фосфорных удобрений с улучшенными экологическими характеристиками – быстро развивающаяся область мировой химической промышленности и важная отрасль внутреннего и внешнего российского рынка. По данным агентства Standard & Poor's 2012 года, отечественные компании, осуществляющие комплексный мониторинг воздействия своих производственных объектов на окружающую среду, занимают на мировом рынке более высокие и устойчивые позиции, чем компании, пренебрегающие своей «экологической» репутацией.

Функционирование систем экологического управления, программ постоянного уменьшения воздействия на окружающую среду способствует росту капитализации, делает предприятия более привлекательными для инвесторов, повышает конкурентоспособность продукции и долю, занимаемую ими на рынке. [2]

Деятельность РФ в области улучшения экологических характеристик минеральных удобрений

Деятельность предприятий, производящих удобрения, регламентируется Федеральным законом от 10.01.2002 № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды». Оценка степени их воздействия на окружающую среду осуществляется посредством измерения как объемом выбросов при производстве, так и концентрации токсичных примесей в почве при применении удобрений.

По прогнозу Минсельхоза России, к 2024 году экспорт российской пшеницы должен вырасти в 1,5 раза, масличных культур и продуктов их переработки – почти в 3 раза. [3] При этом экологическая безопасность продукции становится глобальным конкурентным преимуществом. Поэтому одна из основных задач агропромышленного комплекса страны – повышение плодородия земель, с применением высокоэффективных, экологически чистых минеральных удобрений.

Для обеспечения качества экспортируемой продукции, при разработке стандартов необходимо

опираться на зарубежные требования к содержанию токсичных примесей в удобрениях. Для выпуска экологически чистых минеральных удобрений, производимых в РФ, разрабатывается комплекс нормативно-технической документации, в том числе национальные стандарты на продукцию с улучшенными экологическими характеристиками:

ГОСТ Р 58662-2019 «Продукция сельскохозяйственная, сырье и продовольствие с улучшенными экологическими характеристиками. Термины и определения»;

ГОСТ Р 58661-2019 «Продукция сельскохозяйственная, сырье и продовольствие с улучшенными экологическими характеристиками. Оценка соответствия»;

ГОСТ Р 58660-2019 «Продукция сельскохозяйственная, сырье и продовольствие с улучшенными экологическими характеристиками. Производство, транспортирование и хранение»;

ГОСТ Р 58658-2019 «Продукция сельскохозяйственная, сырье и продовольствие с улучшенными экологическими характеристиками. Удобрения минеральные. Общие технические условия»;

ГОСТ Р 58659-2019 «Продукция сельскохозяйственная, сырье и продовольствие с улучшенными экологическими характеристиками. Общие требования»;

ГОСТ Р 58663-2019 «Продукция сельскохозяйственная, сырье и продовольствие с улучшенными экологическими характеристиками. Удобрения минеральные. Методы определения свинца, кадмия, мышьяка, никеля, ртути, хрома (VI), меди, цинка и биурета».

Стандарты разрабатываются по поручению Президента в послании Федеральному Собранию Российской Федерации от 27.02.2019 № Пр-294е (п.2е), а также для реализации Плана мероприятий по созданию российских защищенных брендов экологически чистой сельскохозяйственной продукции, сырья, продовольствия.

Особенности разработки национальных стандартов на удобрения минеральные с улучшенными экологическими характеристиками

Для получения качественных результатов анализа на содержание токсичных элементов в минеральных удобрениях необходим единый метод определения тяжёлых металлов и мышьяка. Метод должен

содержать основные аспекты проведения анализа: отбор, хранение и подготовка проб; методы определения тяжёлых металлов и мышьяка; выбор реактивов, растворов и оборудования; обработка результатов измерений; обеспечение точности результатов измерений; ведение протокола испытаний.

Можно выделить основные методы определения токсичных примесей:

1. Определение массовой доли свинца, кадмия, никеля и мышьяка методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Метод основан на измерении интенсивности излучения определяемого элемента в возбужденном состоянии в высокочастотной индуктивно-связанной плазме. Интенсивность излучения зависит от концентрации определяемого элемента в растворе анализируемого образца. Для растворения образца минерального удобрения используют раствор «царской водки».

2. Определение массовой доли ртути методом ИСП-АЭС или методом «холодного пара» атомно-абсорбционным методом (ААС). Ртуть извлекают из образца разложением в «царской водке».

3. Определение массовой доли хрома (VI) фотометрическим методом. Метод измерений фотометрический, основанный на образовании окрашенного комплексного соединения хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом и последующим фотометрированием окрашенного раствора на длине волны 540 нм.

4. Определение массовой доли меди и цинка методом ААС. Метод основан на селективном поглощении резонансного излучения, при распылении раствора определяемого вещества в ацетиленовоздушном пламени. Медь и цинк извлекают из образца разложением в соляной кислоте.

5. Определение массовой доли биурета в карбамиде осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ 32555, ГОСТ 2081 или ГОСТ EN 15479.

Также необходимо разработать маркировку экологически чистых российских минеральных удобрений (экомаркировку). Экомаркировка – российский знак соответствия нормативам национальных стандартов для минеральных удобрений с улучшенными экологическими характеристиками. Знак экомаркировки является частью национального бренда «Зелёный стандарт».

Появление экомаркировки в России связано с общемировой тенденцией к ужесточению требований к нормативам содержания токсичных элементов в минеральных удобрениях, прежде всего, кадмия. После многолетних дебатов в 2019 году Евросоюз принял решение о повсеместном запрете с 2022 года оборота фосфорных удобрений с содержанием кадмия выше 60 мг/кг содержания P_2O_5 . В то же время, новые правила предусматривают, что минеральные удобрения, в которых содержание кадмия не

превышает 20 мг/кг P_2O_5 , могут маркироваться особым знаком экологического соответствия.

Новый российский ГОСТ на минеральные удобрения с улучшенными экологическими характеристиками устанавливает более жесткие требования по токсичным примесям, чем приняты в ЕС. В частности, по кадмию – это 20 мг/кг P_2O_5 . Крупнейшее в мире месторождение апатит-нефелиновой руды с низким содержанием тяжёлых металлов находится в районе Кировска (Хибины) что позволяет российским предприятиям производить фосфорные удобрения с низким содержанием кадмия, в соответствии с новыми требованиями. Особое внимание следует уделить тому, чтобы российские методы определения тяжелых металлов и мышьяка в минеральных удобрениях были гармонизированы с принятыми в настоящее время в ЕС. Таким образом, российские производители могут использовать экомаркировку для своей продукции уже сегодня.

Выводы

Основными сложностями разработки и внедрения национальных стандартов на удобрения минеральные с улучшенными экологическими характеристиками являются:

1. Отсутствие базы для создания серии стандартов, так как понятие «продукция с улучшенными экологическими характеристиками» вводится впервые. Необходимо рассмотреть ранее изученные материалы по требованиям к содержанию токсичных примесей в минеральных удобрениях и соотнести их с новыми требованиями и ограничениями.

2. Ранее существующие методики по определению качества минеральных удобрений разрознены и это значительно затрудняет введение единых требований для новой «зелёной» продукции. Необходимо гармонизировать существующие методики в РФ с международными для создания единых требований к проведению анализов. Это позволит повысить качество производимых минеральных удобрений и будет способствовать росту объема экспорта.

Список литературы

1. Мотузова Г.В., Карпова Е.А. Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия М.: Изд. МГУ, 2013, 304 с.

2. Жукова А.Д. Оценка экологического состояния почв на территории импактного влияния производства фосфорсодержащих минеральных удобрений: на примере ОАО "Воскресенские минеральные удобрения". Диссертация к.б.н., М.: 2017. 169с.

3. Паспорт федерального проекта «Экспорт продукции АПК». Утв. протокол заседания проектного комитета национального проекта «Международная кооперация и экспорт» от 14 декабря 2018 г. №5 [Электронный ресурс] URL: <http://www.altsemb.ru/images/docs/actualno/APK.pdf> (дата обращения 14.05.2020)

УДК 687.552

Графушин Р.В., Петракова А.Ю., Комарова С.Г.

СИСТЕМА ПОДТВЕРЖДЕНИЯ СООТВЕТСТВИЯ ПАРФЮМЕРНО-КОСМЕТИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ В РФ

Графушин Роман Владимирович, старший преподаватель кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Петракова Анастасия Юрьевна, студентка 4 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; e-mail: petrakova.nastia2016@yandex.ru

Комарова Светлана Григорьевна, к.т.н., доцент кафедры Инновационных материалов и защиты от коррозии. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д.9

Основное правило при производстве косметики – это использование высококачественных компонентов и гарантия их безвредности для кожи и организма. Поступление на рынок исключительно такой продукции обеспечивает техническое регулирование парфюмерно-косметической продукции, а в частности её оценка соответствия. В данной статье рассматриваются вопросы подтверждения соответствия на примере парфюмерно-косметической продукции и степень влияния данной процедуры на снижение рисков причинения вреда здоровью человека и повышение доверия потребителя.

Ключевые слова: парфюмерно-косметическая продукция, оценка соответствия, добровольная сертификация, техническое регулирование

CONFIRMATION SYSTEM FOR PERFUMES AND COSMETICS IN THE RUSSIAN FEDERATION

Petrakova A. Y., Grafushin R.V.

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

The basic rule in the manufacture of cosmetics is the use of high-quality components and a guarantee of their harmlessness to the skin and body. The entry on the market of exclusively such products provides technical regulation of perfumes and cosmetics, and in particular its conformity assessment. This article discusses the issues of conformity confirmation using the example of perfumery and cosmetic products and the degree of influence of this procedure on reducing the risks of harming human health and increasing consumer confidence.

Keywords: perfumes and cosmetics, conformity assessment, voluntary certification, technical regulation.

Парфюмерно-косметическая продукция является многокомпонентным составом, помимо натуральных компонентов используются множество синтетических веществ, которые и несут в себе угрозу для здоровья человека. В наше время особенно важно обеспечить поступление на рынок безопасных товаров, поскольку их ассортимент с каждым годом только увеличивается и соответственно появляются всё больше недобросовестных производителей и фальсифицированной продукции. Техническое регулирование ПКП на территории РФ обеспечивается техническим регламентом ТР ТС 009/2011 «О безопасности парфюмерно-косметической продукции», который устанавливает требования безопасности и носит законодательный статус. И с 1 июля 2012 г. на основании решения комиссии Таможенного союза от 23 сентября 2011 г. № 799 "О принятии технического регламента Таможенного союза "О безопасности парфюмерно-косметической продукции" в Российской Федерации для осуществления контроля безопасности существует система оценки соответствия ПКП требованиям ТР ТС 009/2011. Контролирующим органом за исполнением требований ТР ТС 009/2011 к готовой продукции является Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (Роспотребнадзор) [1]. Согласно данному техническому регламенту

предусмотрено две формы оценки соответствия: декларирование соответствия и государственная регистрация. Для получения свидетельства о государственной регистрации заявитель обязан предоставить пакет документов в управление Роспотребнадзора, в котором обязательно должны содержаться протоколы испытаний и документы, подтверждающие потребительские свойства ПКП, заявленные в маркировке потребительской тары. Заявителем же может выступать юридическое лицо или индивидуальный предприниматель, которые являются изготовителями продукции. В процессе получения государственной регистрации выделяют три этапа: первый – рассмотрение заявления, второй – экспертная оценка предоставленной документации и третий – внесение в единый реестр свидетельства о государственной регистрации и выдача его заявителю. Выданный документ даёт право на производство и продажу данной продукции, однако производитель должен понимать, что несёт полную ответственность за достоверность предоставленных им данных.

Чтобы получить декларацию соответствия, заявителю необходимо также собрать похожий пакет документов, но дополнительно ещё приложить перечень ингредиентов, с указанием их концентрации, и предоставить в аккредитованный орган по сертификации. Если подтверждение соответствия

проходит продукция из третьих стран, то ко всем документы, предоставленные изготовителем, должен прилагаться нотариально заверенный перевод. [2].

Согласно положению «О порядке применения типовых схем оценки (подтверждения) соответствия требованиям технических регламентов Таможенного союза» выбор форм и схем оценки соответствия должен осуществляться с учетом суммарного риска от недостоверной оценки соответствия и вреда от применения продукции, прошедшей оценку соответствия (ссылка) и согласно техническому регламенту. Всего существует 6 схем декларирования соответствия, для ПКП обычно применяются схемы 3д, 4д и 6д. Схема 3д применяется по отношению к продукции, которая выпускается серийно и действует до 5 лет, схема 4д для партии продукции и срок действия устанавливается с учётом срока годности продукции и 6д не более, чем на 7 лет для импортной продукции, в том числе и для стран-членов ЕАЭС (Евразийский экономический союз).

В 2014 году в силу вступил Федеральный закон № 412-ФЗ от 28.12.2013 «Об аккредитации в национальной системе аккредитации», который обеспечил государственный контроль качества лабораторных исследований при оценке ПКП, выпускаемой в обращение на рынок ЕАЭС. Все необходимые лабораторные испытания для подтверждения безопасности, потребительских свойств и эффективности продукции должны проводиться исключительно в испытательных лабораторных центрах (ИЛЦ), которые обязательно должны быть аккредитованы согласно ФЗ закону № 412. Наличие аккредитации можно проверить в реестре Росаккредитации (Федеральная служба по аккредитации).

Лабораторные исследования ПКП должны выполняться по определённому алгоритму, что обусловлено методическими особенностями и требованиями безопасного проведения испытаний, а также экономической целесообразностью.

Порядок проведения испытаний в общем виде можно отобразить следующим образом:

1. изучение и анализ сопроводительной документации и маркировки образцов ПКП;
2. контроль микробиологической чистоты представленных образцов ПКП (посевы изучаемого материала проводят исключительно из упакованных образцов, не подвергавшихся вскрытию или внешнему воздействию);
3. определение физико-химических показателей.

Если при проведении лабораторных испытаний на любом из данных этапов будут получены достоверные результаты, на основании которых можно утверждать, что продукция несёт в себе угрозу для жизни и здоровья потребителя или является недоброкачественной, то это может стать причиной завершения испытаний и выдачи соответствующего заключения. ИЛЦ может принимать образцы продукции не только от самого производителя, но и от органов по сертификации, в целях судебной экспертизы, а также от поставщиков импортных

косметических средств. За заказчиками остаётся право самостоятельно выбирать ИЛЦ, основываясь на специфики своей продукции и видах испытаний. Из юридических соображений между двумя сторонами заключается договор о проведении испытаний и составляется задание заказчика, где уже подробно отображаются виды испытаний. По окончании всех исследовательских работ заявителю на предоставляется протокол испытаний, в котором отражены результаты по показателем, требуемым ТР ТС 009/2011, который далее предоставляется в орган по сертификации для получения декларации или в органы Роспотребнадзора для получения свидетельства о государственной регистрации, и после этого производитель имеет право свободно реализовывать свою продукцию на торговом пространстве ЕАЭС [3].

Важно понимать, что в технических регламентах содержатся исключительно требования к безопасности продукции и их соблюдение является обязательным, однако на сегодняшнем рынке представлен широкий выбор косметических средств большого количества производителей, соответственно конкуренция на рынке крайне велика. По этой причине многие организации решаются на проведение добровольной сертификации, с целью увеличения спроса и потребительского доверия к своей продукции. Основной целью добровольной сертификации является подтверждение эффективности ПКП путём проведения клинических испытаний, что позволит ей выглядеть более привлекательной для потребителя [4]. Под эффективностью ПКП понимается степень воздействия косметического средства на функциональные показатели кожи: влажность, эластичность, уровень сальности, рН, профиль (ширина и глубина морщин), степень регенерации и др. Чтобы быть востребованным косметическое средство должно обладать заявленными в сопроводительных и рекламных материалах свойствами, т.е. отбеливающий крем в действительности устраняет гиперпигментацию кожи, антивозрастной крем - повышает её эластичность, гидратный крем – увеличивает содержание влаги в коже и т.д. В рецептуре ПКП компонентами, определяющими её эффективность, являются прежде всего биологически активными веществами (БАВ). Их действие основано на способности вмешиваться в определенное звено нарушенных метаболических процессов в коже и ее придатках и оказывать целенаправленный (противовоспалительный, увлажняющий) эффект. БАВы подбираются строго с учетом назначения косметических средств. Это могут быть отдельные ингредиенты или композиции одной направленности (например, вызывающие омолаживающий эффект) или нескольких (вызывающие комплексный эффект: кератолитический, противовоспалительный, иммуномодулирующий и т.д.) [5]. При разработке косметических средств с БАВ важно не перейти границу эффективности, после которой косметическое средство трансформируется в фармацевтическое, и избежать нежелательных побочных действий (когда оказанный эффект превышает необходимый) и гиперстимуляции, что, в

свою очередь, может привести к преждевременному увяданию кожи.

Стоит отметить, что сейчас стали активно проводиться не только исследования готового изделия, но сырья, которое предлагает рынок, поскольку благодаря им можно убедиться в активности ингредиента и отобрать определить необходимую дозу активной добавки, с учётом назначения косметического средства.

Процесс прохождения добровольной сертификации в РФ начинается с предоставления заявления в аккредитованный орган по сертификации, после этого формируется задание и необходимый пакет документов, ключевым этапом является проведение самих испытаний и на основании полученных результатов оформляется сертификат соответствия или выдается заключение об отказе в его выдаче. Инспекционный контроль (если он предусмотрен схемой сертификации) осуществляет орган по сертификации, проводивший сертификацию продукции в течение всего срока действия сертификата, не реже одного раза в год. Возможно проведение внеплановых проверок, если было зарегистрировано поступление информации о претензиях к качеству парфюмерно-косметической. Результаты инспекционного контроля оформляются актом, в котором дается оценка испытаний образцов и других проверок, делается заключение о возможности сохранения действия выданного сертификата.

На основании всего вышесказанного, можно сделать вывод, что со вступлением ФЗ "О техническом регулировании" от 27.12.2002 для производителей процедура выведения продукции на рынок стала проще, поскольку обязательными стали являться только требования к безопасности, а ГОСТы же приобрели добровольный характер. Но при этом эффективность и потребительские качества некоторой косметической продукции оставляют желать лучшего. Поэтому необходимо разработать меры, направленные на стимуляцию производителей к инвестированию в качество своей продукции. Несмотря на положительные тенденции, для отечественного рынка парфюмерно-косметических товаров остро стоит проблема противодействия фальсифицированной и контрафактной продукции. Уровень фальсификации парфюмерной продукции на российском рынке парфюмерно-косметических товаров чрезвычайно высок, объём подделок колеблется в пределах от 30 до 60%. Но при этом в последние годы в нашей стране резко возросла «косметическая» грамотность населения, соответственно и стремление потребителя приобретать качественные ПКП, что уже является стимулом для прохождения добровольной сертификации с целью повысить уровень потребительского доверия. Однако внешние и внутренние экономические условия создают опасения, что стране может грозить «наводнение» некачественной косметической продукцией. С одной стороны, в связи с повышением стоимости высококачественной косметики значительно упал объем ее импорта, что косвенно приводит к

увеличению процента фальсифицированной продукции. С другой стороны, отечественные производители, снижая себестоимость, продукции ищут и находят все более дешевое и часто некачественное сырье взамен дорогостоящих европейских ингредиентов, что будет приводить к появлению на рынке большого количества контрафактной продукции. Это скажется на показателях безопасности и особенно эффективности ПКП, что для рынка актуально, поскольку потребитель постоянно находится в поиске новых, более действенных средств. В связи с этой тенденцией был принят стандарт ГОСТ 33488-2015 «Продукция парфюмерно-косметическая. Общие критерии обоснованности информации для потребителя в части заявленных потребительских свойств».

Таким образом, на данном этапе существующая система оценки соответствия ПКП нуждается в доработке, с целью исключения фальсификаций на рынке и введения потребителей в заблуждение. Главная проблема заключается в том, что в РФ нет определенных правил для исследования эффективности косметической продукции, поэтому будет наиболее целесообразно использовать нормативную базу европейских производителей, что так же позволит упростить экспорт отечественной продукции. Одним из таких документов может стать европейское руководство по оценке эффективности косметических продуктов. За производителем необходимо оставить право выбирать метод для подтверждения достоверности маркетинговых заявлений исходя из свойств косметического продукта, маркетинговой политики и экономической целесообразности, но сделать наиболее предпочтительным инструментальный метод исследований, позволяющий объективно и, что более важно, количественно оценить эффективность косметического средства.

Список литературы

1. Немятых О.Д. Современная система оценки качества косметических средств в Российской Федерации/ О.Д. Немятых, А.И. Фитисова // Сборник материалов V Всероссийской научно-практической конференции с международным участием - 2017. - С. 290 - 292
2. Технический регламент ТР ТС 009/2011 «О безопасности парфюмерно-косметической продукции», утвержден Решением комиссии ТС 23.09.2011 № 799
3. Панкина Г.В. Оценка соответствия продукции в ЕАЭС / Г. В. Панкина, О. И. Лемешева; Академия стандартизации, метрологии и сертификации АСМС. - Москва: АСМС, 2017. - С. 148
4. Сапунова, Т.А. Особенности российской системы сертификации/ Т.А. Сапунова, А. В. Милокова // Инновационная наука - 2016. № 11-1. - С. 158-160
5. Маяцкая Т.В. Подтверждение эффективности косметических средств/ Т.В. Маяцкая // Контроль качества продукции - 2016. №3. - С. 48-52

УДК 004.942

Челноков В.В., Раткин И.М., Заболотная Е.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОПЛАТО

Челноков Виталий Вячеславович, д.т.н., профессор кафедры логистики и экономической информатики**Раткин Илья Михайлович**, студент 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжинирингаe-mail: ilya.ratkin@yandex.ru**Заболотная Елена**, аспирант 3 года обучения факультета цифровых технологий и химического инжиниринга кафедры логистики и экономической информатики;

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

В статье рассмотрена возможность математического моделирования процессов биологической очистки. Проведен анализ динамики биомассы компонентов биоплато и предложена система уравнений для моделирования процессов. Модель позволяет выполнить оптимизацию биоплато для повышения эффективности очистки водных объектов.

Ключевые слова: биологическая очистка, биоплато, математическое моделирование, модель Вольтерра, нефтяные загрязнения, биодеградация загрязнений.

MATHEMATICAL MODELING OF A BIO HAVEN

Chelnokov Vitaliy Vyacheslavovich, Ratkin Ilya Mihaylovich, Zabolotnaya Elena

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, 125047, Miusskaya 9

Mathematical modeling possibility of biological purification processes is considered in the article. Biomass dynamics analysis of the constructed wetlands components is carried out and a system of equations for modeling processes is proposed. The model allows to optimize the constructed wetlands to improve the efficiency of water treatment.

Keywords: biological treatment, BioHaven floating islands, mathematical modeling, Volterra model, oil pollution, pollution biodegradation.

Биоплато представляет собой плавающий мат высших водных растений с развитой подводной экосистемой (корневая система, система редуцентов и консументов, обитающих в корневой системе плато). Корни высших водных растений контактируют с водной средой, образуя естественную биопленку, что способствует очищению водной среды.

Экосистема биоплато моделируется с помощью трофической цепочки (рис.1), переменными в которой выступают биомасса различных живых организмов и концентрация веществ в воде. Для поддержания баланса экосистемы рассматриваются трофические цепи, имеющие замкнутый вид. За основу модели взята теория Вольтерра.

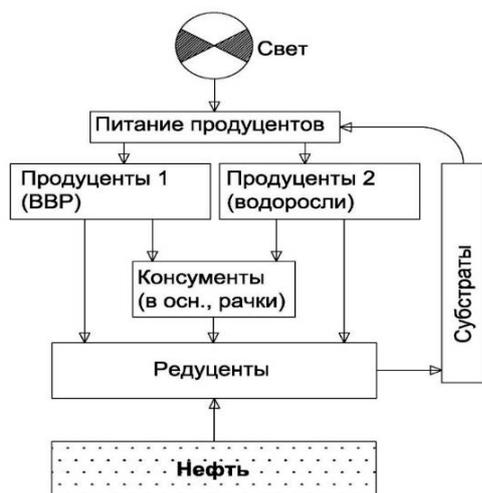


Рис.1. Схема трофической цепи

В системе представлены три основных уровня трофической цепи: продуценты (высшие водные растения и водоросли) поглощают продукты расщепления загрязнений (в первую очередь, это азот и фосфор); редуценты главным образом разлагают сложные органические соединения (нефть) до более простых, поглощаемых продуцентами; консументы поедают растения и их мортмасса служит питанием для редуцентов. Благодаря замкнутости трофической цепи возможно создание условий для динамического равновесия системы.

В классической математической экологии моделируемая экологическая система состоит из нескольких видов и источников пищи (модель Вольтерра). Если в системе, состоящей из нескольких видов, численность (или биомассу) каждого вида с индексом i обозначить как N_i , то основные уравнения модели будут записаны следующим образом:

- процесс естественного отмирания и затрат биомассы на дыхание происходит с постоянной относительной скоростью (в единицу времени погибает постоянная доля особей). Если вид питается пищей, имеющейся в неограниченном количестве, прирост численности вида за единицу времени также пропорционален численности вида. Скорость изменения биомассы описывается уравнением

$$\frac{dN_i}{dt} = N_i d_i, \quad (1)$$

где d_i – это скорость естественного прироста за счет питания минус скорость естественного вымирания i -го вида в отсутствие всех остальных видов и компонент экосистемы. Это уравнение совпадает с кинетическим уравнением химической реакции первого порядка;

- скорость поедания хищником жертвы определяется статистически и пропорциональна вероятности встречи особей этих двух видов, т.е. произведению количества хищников на количество жертв. Математическое выражение этого межбиотического взаимодействия двух компонент системы (компоненты с индексами i и j) выражается равенством

$$\frac{dN_i}{dt} = N_i (\sum_{j=1}^n d_{ji} N_j), \quad (2)$$

где знак и абсолютная величина d_{ji} ($i \neq j$) отражают соответственно характер (выедание j -м видом или его потребление) и интенсивность влияния j -го вида на i -й вид.

Объединив отдельные процессы трофического взаимодействия в единый процесс динамики биомасс экологической системы математическая формализация принципов Вольтерра выразится следующей системой уравнений

$$\frac{dN_i}{dt} = N_i (d_i - \sum_{j=1}^n d_{ji} N_j). \quad (3)$$

Аналогичная зависимость справедлива, когда в качестве N_j выступает концентрация растворенных минеральных компонентов и питательных веществ (МКПВ).

Для составления дифференциальных уравнений рассмотрим элементарный объем dV высотой dl и ограниченный поверхностью dS (рис.2). На этот объем падает поток солнечной радиации μ , поступает питательный субстрат веществ концентрации q и теряется поток на самообеспечение (дыхание) и мор. Все эти факторы вызывают изменение массы Δm этого объема.

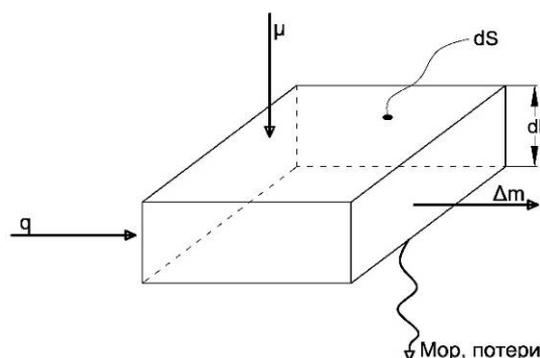


Рис.2. Элементарный объем dV

Компонент 1 – высшие водные растения. Пусть m_1 – плотность ВВР (компонент I), M_1 – общая масса ВВР всего биоплато, [кг]. Удельный рост биомассы ВВР будет определяться следующими факторами:

1. Рост продуцентов за счет питания МКПВ, предоставляемыми редуцентами и получаемыми ими из нефти определяется следующими величинами:

- $P_{МКПВ}$ – потенциал нефти по образованию МКПВ при ее взаимодействии с редуцентами. Он

показывает, какой вес МКПВ образовался при полной переработки массы нефти в воде. Этот параметр имеет размерность [кг(МКПВ) / кг(н)];

- $v_{1МКПВ}$ – удельная скорость изменения массы ВВР при взаимодействии с МКПВ, образовавшимися в результате взаимодействия редуцентов (компонент с номером IV) с органическими веществами нефти в воде. Она определяется как отношение изменения массы ВВР на биоплато за время эксперимента к массе МКПВ от конкретного нефтяного (органического) загрязнения, полностью усвоенного за время эксперимента Δt : $\Delta M_1 / (\Delta M_{МКПВ} \Delta t)$ [кг(I) / кг(МКПВ)*сек], где q_n – изменение концентрации органических (нефтяных) загрязнений, [кг(н) / м³] за то же время Δt , в течение которого дано определение $v_{1МКПВ}$; δV – это элементарный объем, в котором рассматривается взаимодействие, [м³];

Тогда рост продуцентов за счет питания МКПВ, предоставляемыми редуцентами и получаемыми ими из нефти будет определяться выражением $v_{1МКПВ} P_{МКПВ} q_n \delta V$ [кг(I) / сек].

2. Рост продуцентов за счет питания неорганическими МКПВ определяется следующими факторами: d_{1i} – удельная скорость роста массы ВВР (I) при потреблении неорганического i -того загрязнителя воды, [кг(I) / кг(i)*сек] и q_i – концентрация биогенных к ВВР загрязнителей, [кг (i) / м³].

Этот рост в объеме δV будет определяться выражением $\delta V \sum_{i=1}^N d_{1i} q_i$.

3. Рост продуцентов за счет солнечной радиации определяется потоком прямой солнечной радиации, проходящей через элементарный объем с поверхностью δS , μ [Дж / м²*сек или Вт / м²], коэффициентом потребления (усвоения) ВВР радиации, $K_{\mu 1}$ [кг / Дж] и составляет $\mu \delta S K_{\mu 1}$, [кг / сек]

4. Потери биомассы продуцентов за счет поедания их консументами (индекс III).

Взаимодействие ВВР в объеме δV с консументами биомассой M_3 [кг(III)], равной произведению плотности m_3 на δV , определяется удельной скоростью потребления массы ВВР (I) за счет взаимодействия с консументами, a_{13} , [кг(I) / кг(III)*сек] и составляет $a_{13} M_3$ [кг(I) / сек]

Скорость роста всей биомассы M_1 станет определяться интегралом суммарного действия описанных факторов и составит

$$\frac{dM_1}{dt} = \int_V (-a_{13} m_3 + v_{1МКПВ} P_{МКПВ} q_n + \sum_{i=1}^N d_{1i} q_i) dV + \int_S \mu K_{\mu 1} dS \quad (4)$$

Введя произведение $S_{\text{би}} L$ –полный объем биоплато и с учетом коэффициента учета доли потери органической массы ВВР на самообеспечение (C_1) будет иметь следующий дифференциальный вид:

$$(1 + C_1) \frac{dM_1 dl}{S_{\text{би}} L dt} = (-a_{13} m_3 + v_{1МКПВ} P_{МКПВ} q_n + \sum_{i=1}^N d_{1i} q_i) dl + \frac{\mu K_{\mu 1} dl}{L} \quad (5)$$

Компонент 2 – это зеленые водоросли в объеме водоема. Обозначим через $S_{\text{э}}$ эффективную площадь

взаимодействия биоплато на поверхности водоема (может быть больше площади плато), [M²]. Считаем, что под биоплато свет не проникает, краевыми эффектами (проникновение косых или рассеянных лучей под края биоплато) пренебрежем. Тогда площадь взаимодействия водорослей (компонент II) со светом составит S_{II}=S₃-S_{6п}

Аналогично выводится уравнение для водорослей, но с коэффициентами для II фазы:

$$(1 + C_2) \frac{dm_2}{dt} dl = ((-a_{23}m_3 + v_{2МКПВ}P_{МКПВ}q_H + \sum_{i=1}^N d_{2i}q_i)dl + \frac{\mu K_{12}dl}{L}) \quad (6)$$

Компонент 3 – консументы. По определению удельной скорости потребления массы ВВР и водорослей за счет взаимодействия с консументами, a₁₃ и a₂₃ уравнение для биомассы третьего компонента будет иметь вид:

$$(1 + C_3) \frac{dm_3}{dt} dl = (a_{13}m_3 + a_{23}m_2)dl \quad (7)$$

Помимо потерь биомассы на самообеспечение в этом выражении C₃ учитывает также усвояемость.

Компонент 4 – редуценты. K₄^y – коэффициент усвояемости в данных условиях (зависит от конструктива, растений, водоема). v_{4н} – удельная скорость роста масс редуцентов при потреблении нефти, [кг(IV) / кг(н)*сек]. Уравнение для массы редуцентов будет иметь вид

$$(1 + C_4) \frac{dm_4}{dt} dl = K_4^y \left(C_1 \frac{dM_1}{SLdt} + C_2 \frac{dm_2}{dt} + C_3 \frac{dm_3}{dt} + v_{4н}q_H \right) dl \quad (8)$$

Итоговая система уравнений, описывающая биоплато, будет иметь вид:

$$\begin{cases} (1 + C_1) \frac{dM_1}{S_{6п}Ldt} = (-a_{13}m_3 + v_{16гн}P_{6гн}q_H + \sum_{i=1}^N d_{1i}q_i)dl + \frac{\mu K_{11}dl}{L} \\ (1 + C_2) \frac{dm_2}{dt} dl = ((-a_{23}m_3 + v_{26гн}P_{6гн}q_H + \sum_{i=1}^N d_{2i}q_i)dl + \frac{\mu K_{12}dl}{L}) \\ (1 + C_3) \frac{dm_3}{dt} dl = (a_{13}m_3 + a_{23}m_2)dl \\ (1 + C_4) \frac{dm_4}{dt} dl = K_4^y \left(C_1 \frac{dM_1}{SLdt} + C_2 \frac{dm_2}{dt} + C_3 \frac{dm_3}{dt} + v_{4н}q_H \right) dl \end{cases} \quad (9)$$

Система уравнений (9) построена с учетом возможности экспериментального измерения переменных и коэффициентов. Поэтому в уравнении фигурирует не плотность вышних водных растений, m₁, а полная масса всего биоплато M₁ и наоборот, в качестве переменных выступают плотности растворенных или взвешенных масс водорослей, консументов, редуцентов и загрязнений.

Данная модель и ее дальнейшее развитие планируется использовать в задаче оптимизации работы экспериментального биоплато.

Список литературы

1. Сухинов А.И., Никитина А.В., Чистяков А.Е., Семенов И.С., Семенякина А.А., Хачунц Д.С. Математическое моделирование процессов эвтрофикации в мелководных водоемах на многопроцессорной вычислительной системе // Вестник ЮУрГУ. Серия: Вычислительная математика и информатика. 2016. Т. 5, № 3. С. 36–53
2. Ризниченко Г.Ю., Математические модели в биофизике и экологии. – Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003, с.1-184

УДК 691.175.2

Родникова И.С., Теплов А.А., Белоусов С.И., Новокшонова Л.А., Заболотнов А.С.

КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НАПОЛНИТЕЛЯ (Al-Fe-Cu)

Родникова Ирина Сергеевна, студент 1 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; e-mail: moogre5157@mail.ru

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

Теплов Алексей Аркадьевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник.

Белоусов Сергей Иванович, к.х.н., ведущий научный сотрудник.

*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия.

Новокшонова Людмила Александровна, д.х.н., зав. лаборатории каталитической полимеризации на твердых поверхностях.

Заболотнов Александр Сергеевич, к.х.н., младший научный сотрудник.

**ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия.

Приготовлены композиты, в которых в качестве матрицы использовался сверхвысокомолекулярный полиэтилен, а в качестве наполнителя – порошок квазикристалла Al-Fe-Cu с концентрацией 5 масс. %. Методом инфракрасной спектроскопии проведен структурный анализ полученного композита. Проведены механические испытания на растяжение.

Ключевые слова: композит, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, квазикристалл, инситу.

COMPOSITE MATERIAL BASED ON ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE AND QUASICRYSTALLINE FILLER (AL-FE-CU)

Rodnikova I.S., Teplov A.A.*, Belousov S. I.*, Zabolotnov A.S.**

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

*National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia.

**Semenov Institute of Chemical Physics of RAS, Moscow, Russia.

Composites were prepared in which ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) was used as a matrix, and Al-Fe-Cu quasicrystal powder with a concentration of 5 wt. % was used as a filler. The structural analysis of the resulting composite was performed by infrared spectroscopy. Mechanical tensile tests were performed.

Keywords: composite, ultra-high molecular weight polyethylene, quasicrystal, uhmwpe, composites, in-situ.

Композиты, в которых в качестве матрицы используются полимеры, привлекательны благодаря высокой химической стойкости, хорошим прочностным характеристикам, легкости, низкому коэффициенту трения и высокой износостойкости, свойственным полимерам.

Актуальной является задача получения антифрикционных композитов с высокими прочностью, модулем упругости, износостойкостью и технологичностью на основе полимерных матриц, которые могут найти свое применение при изготовлении деталей, используемых в узлах трения. Перспективным материалом в качестве матрицы полимерных композитов являются сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) благодаря своим уникальным сочетанием высоких физико-химических и механических характеристик.

Твердые наполнители, такие как мел, асбест, повышают стойкость полимера к абразивному износу, однако большинство высокодисперсных наполнителей повышают коэффициент трения полимера. Поэтому для антифрикционных применений целесообразно использовать дисперсные наполнители с низким коэффициентом трения. К ним относятся порошки графита, дисульфида молибдена, бронзы, некоторых селенидов и йодидов металлов [1]. Кроме вышеперечисленных наполнителей полимеров в последнее время особый интерес вызывают

порошки квазикристаллических сплавов на основе алюминия. Группа квазикристаллических сплавов на основе алюминия является перспективной для возможных практических применений, так как данные материалы недорогие, нетоксичные и биосовместимы, а также обладают уникальным набором свойств.

Среди свойств, которыми обладают квазикристаллы, с практической точки зрения можно выделить следующие: высокая твердость и износостойкость, низкая поверхностная энергия, низкий коэффициент трения, значительная радиационная и коррозионная стойкость, низкая электрическая проводимость и теплопроводность, необычные оптические свойства. Так, квазикристаллы весьма перспективны для использования в композитах в качестве упрочняющей фазы.

В области разработки, исследования и промышленного применения полимерных композитных материалов триботехнического назначения российскими и зарубежными специалистами проведено большое количество исследований [2-4].

Полученные в результате вышеперечисленных исследованиях экспериментальные данные, а также разнообразие наполнителей полимерных матриц и способов модификации полимеров не позволяют на сегодняшний день опередить общую технологию изготовления полимерных композитов с заданными

свойствами. Во многих случаях непреодоленным недостатком является недостаточно сильная адгезия между наполнителем и матрицей. Это снижает механические и трибологические характеристики композитов в силу зарождения трещин в местах непрочного контакта наполнителя с матрицей или даже выкрашивания частиц наполнителя при трении, что приводит к сильному абразивному износу композита. Другое явление, не позволяющее реализовать потенциально возможные преимущества композитов на основе полимеров, заключается в агломерации частиц наполнителей, снижающей число активных центров. Отсюда следует необходимость продолжения исследований в области разработки технологии получения полимерматричных композитных материалов. Целью представленной работы является разработка технологии изготовления антифрикционных композитных материалов на основе полимеров (СВМПЭ) и квазикристаллического наполнителя и изучения их свойств с целью исследования целесообразности применения полученных материалов для триботехнических назначений.

Равномерное распределение наполнителя в матрице СВМПЭ достаточно сложная задача (полимер плавится, но не течет), поэтому обычными методами смешения достичь равномерно распределения наполнителя в матрице СВМПЭ практически невозможно. Альтернативным методом получения композитов на основе СВМПЭ является метод полимеризационного наполнения (полимеризация *in-situ*). Суть метода заключается в том, что на порошок предварительного прогретого наполнителя наносятся компоненты металлорганического катализатора на основе тетраоксида ванадия (VCl_4) в газовой фазе и при последующей полимеризации этилена получаемый сверхвысокомолекулярный полиэтилен образуется непосредственно на частицах наполнителя в виде равномерного полимерного покрытия, что в конечном итоге способствует равномерному распределению любого количества наполнителя в матрице СВМПЭ [5-7]. При этом методе зарождение и формирование полимерного слоя на поверхности твердых частиц наполнителя и наличие химической связи между наполнителем и полимерной матрицей создают условия для улучшения прочностных и трибологических свойств композиционных материалов [8].

Порошок композиционного материала со содержанием 5 масс. % Qc был получен вышеописанным методом в ФИЦХФ РАН им. Н.Н. Семенова. Катализатор хемосорбировался на поверхности наполнителя в количестве 0,9 масс. %, что было дополнительно исследовано на установке под названием «весы макбена». Излишки физически сорбированного катализатора с поверхности наполнителя удалялись путем вакуумирования с дополнительным прогревом до 160 °С. Синтез композиционного материала проводили в среде промышленного углеводородного растворителя

Нефраса П-1. Давление этилена составляло 4 атм., температура синтеза 40 °С. Порошок композиционного материала дважды промывался водно-спиртовой смесью и сушился при температуре 70 °С.

Процесс получения прессованных образцов композитов состоял в следующем: порошок композита СВМПЭ+5масс. % Qc подвергался прессованию на гидравлическом прессе при температуре выше температуры плавления полимера, затем пресс-форму было необходимо охладить до 100 °С без снятия давления (условия прессования: температура –180 °С, давление – 200-220 кгс/см², время охлаждения пластин под давлением 20 мин.). Образцы были изготовлены в форме дисков диаметром 50 мм и толщиной 2 мм и квадратных пластин 80x80 мм такой же толщины. Образец в форме диска представлен на рисунке 1.

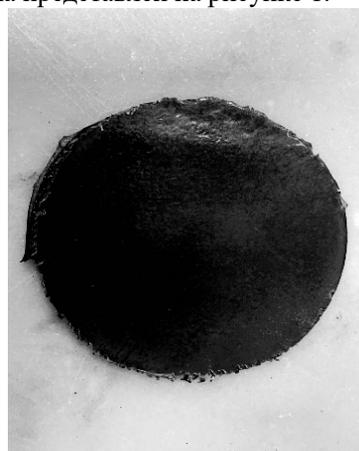


Рисунок 1. Приготовленный образец СВМПЭ + 5 масс. % Qc

После получения образцов были произведены механические испытания на разрыв, а также исследование образцов методом ИК-спектроскопии. Механические испытания были проведены с помощью разрывной машины Instron 5965. Для испытаний из пластин были вырублены образцы в форме двухсторонних лопаток с длиной рабочей части 10 мм. Испытания были проведены в режиме постоянной скорости движения зажимов (1 мм/мин) при непрерывной фиксации деформации и нагрузки на образце вплоть до разрыва. Испытания проводились при различной температуре: 24, 50, 80, 110, 125 °С. Результаты испытаний представлены на рисунке 2.

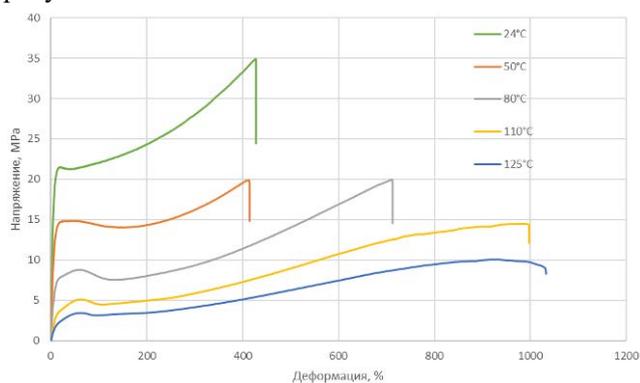


Рисунок 2. Нагрузочная кривая для образца композита СВМПЭ с 5 масс. % Qc при различной температуре

Наклон первоначального линейного участка характеризуется модулем упругости E . Начало области текучести можно охарактеризовать точкой, в которой $\sigma(\epsilon)$ достигает максимального значения σ_S – верхнего предела текучести, имеющего место при относительной деформации ϵ_S . При дальнейшем растяжении образца обычно наблюдается протяженный участок пластической деформации, связанный с перестройкой структуры полимера. В конце этого участка, как правило, происходит возрастание нагрузки (до величины предела прочности при растяжении σ_B , соответствующему относительному удлинению ϵ_B), которое предшествует разрыву образца при относительном удлинении ϵ_R [2].

В таблице 1 приведены данные механических испытаний (при комнатной температуре) на разрыв образцов на основе СВМПЭ и СВМПЭ+1 об. % Q_c были взяты для сравнения из работы [2], где образцы композитов были приготовлены смешением компонентов с последующим горячим прессованием.

Таблица 1. Механические свойства образцов

Образец	E , МПа	σ_B , МПа	ϵ_R , %
СВМПЭ	404	19	235 ± 68
СВМПЭ+1 об.% (4.5 мас.% Q_c) [2]	412	21	215 ± 31
СВМПЭ + 5 масс.% Q_c	417	35	427

Из таблицы 1 видно, что модуль упругости Юнга E практически не изменился, относительное удлинение ϵ_R образца увеличилось практически в 2 раза, предел прочности σ_B увеличился практически в 2 раза по сравнению с ненаполненным СВМПЭ и в 1.5 раза по сравнению с СВМПЭ+1 об. % Q_c [2].

Структурный анализ полученного композита был проведен методом ИК-спектроскопии. Исследование было проведено на аппарате «Спектрометр ИК-Фурье Nicolet i55». Во время исследования были сняты следующие спектры, полученные методом отражения: чистый СВМПЭ и СВМПЭ+ 5 масс. % Q_c . Полученные спектры представлены на рисунке 3.

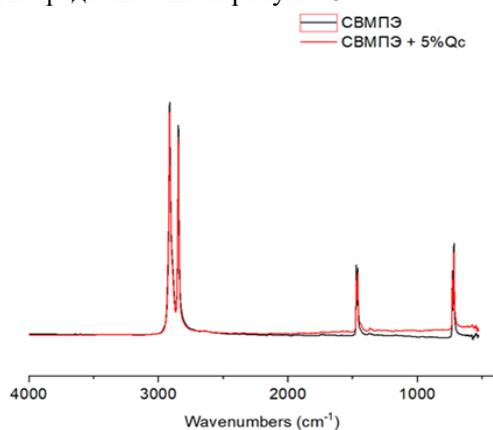


Рисунок 3. ИК-спектры образцов

Анализ спектров, представленных на рисунке 3, показал, что в процессе получения композитов не

образуется новых соединений, а наклон кривой (от 1500 до 500 см⁻¹) характеризует присутствие квазикристаллов.

Закключение

1. СВМПЭ является перспективным материалом в качестве матрицы полимерных композитов, так как обладает комплексом физико-механических и технологических свойств, обеспечивающих получение полимерных композиционных материалов с высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения.

2. Введение в полимерную матрицу такого наполнителя как квазикристаллический порошок обеспечивает значительное повышение механических свойств полимерных композитных материалов (ПКМ).

3. Получение композитов на основе СВМПЭ с добавлением квазикристаллического наполнителя методом полимеризационного наполнения позволяет добиться более равномерного распределения квазикристаллического порошка в объеме полимера, что приводит к улучшению механических свойств ПКМ.

Список литературы

1. Полимерные композиции с антифрикционными свойствами [Электронный ресурс]. — Режим <http://p-km.ru/polimernye-kompozicii-s-antifrikcionnymi-svoystvami.html> (дата обращения: 18.05.20).
2. Влияние квазикристаллического наполнителя на трибологические свойства композита на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. / Цетлин М. Б., Теплов А. А., Белоусов С. И., Чвалун С. Н., Головова Е. А., // Поверхность. Рентген., синхротр, и нейтрон. исслед. – 2015. – № 10. – С.77.
3. Медведева Е. В., Чердынцев В. В. Структура содержащих неравноосные неорганические включения полимерных композиционных материалов //Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 5. – С. 116-116.
4. Машков Ю.К.Трибофизика металлов и полимеров: монография. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2013. – 240 с.
5. Новокшонова Л.А. Каталитическая полимеризация на твердых поверхностях как метод введения наполнителей в полиолефины. / Новокшонова Л.А., Мешкова И.Н. // Высокомолекулярные соединения. – 1994. – № 4 (36). с. 629-639.
6. Заболотнов А.С. Износостойкость композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с наполнителями разного типа. / Заболотнов А.С., Бревнов П.Н., Акульшин В.В., Новокшонова Л.А., Доронин Ф.А., Евдокимов А.Г., Назаров В.Г. // Все материалы. энциклопедический справочник. – 2017. – № 12. – с. 13-19.
7. Дьячковский Ф.С. Синтез и свойства полимеризационно-наполненных полиолефинов / Дьячковский Ф.С., Новокшонова Л.А. // Успехи химии. – 1984. – №2 (53). – С. 200-207.
8. Бондалетова Л. И. Полимерные композиционные материалы / Л. И.Бондалетова., В. Г.Бондалетов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – 118с.

УДК 658.28:665.63:338.44

Рыжих Д.А.

СБОР ДАННЫХ ДЛЯ ПИНЧ-АНАЛИЗА ПРОЦЕССА ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ НА АВТ ЭЛОУ А12/2 В РЕЖИМЕ РАБОТЫ БЕЗ ВАКУУМНОГО БЛОКА

Рыжих Данила Андреевич, студент 4 курса бакалавриата факультета ЦиТХИн. e-mail: ddryzz1@yahoo.com
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125047, Москва, Миусская пл., 9.

В данной статье рассматривается сбор данных процесса первичной переработки нефти. Исследована технологическая схема установки по переработке нефти, выделены потоки, которые участвуют в процессе, составлена потоковая таблица и сеточная диаграмма. Актуальность темы состоит в том, что в ней представлено одно из возможных решений проблемы экономии энергопотребления в нефтегазовой сфере промышленности.

Ключевые слова: энергопотребление, энергоэффективность, переработка нефти, АВТ, теплообменная система, пинч-анализ.

DATA COLLECTING FOR PINCH ANALYSIS OF THE PROCESS OF AVDU A12/2 CRUDE DISTILLATION UNIT WITHOUT VACUUM COLUMN

Ryzhikh D.A.

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

In present article data collecting of the crude distillation process is considered. The basic flowsheet of the process as well as process streams which appeared in the process are investigated. Problem table and grid diagram are also presented in the given article. The relevance of this paper is that one of the potential energy using problem solving methods is proposed here.

Keywords: energy using, energy efficiency, crude oil distillation, AVDU, heat exchanging network, pinch analysis.

Введение

Сегодня одним из наиболее актуальных вопросов в перерабатывающих отраслях промышленности, в том числе и в нефтепереработке является снижение потребления топливно-энергетических. Около 90–95% всей добытой нефти проходит через установки первичной переработки [1]. Самой распространенной установкой на сегодняшний день является АВТ – атмосферно-вакуумная трубчатая [2]. Для заводов, на которых имеется эта установка задача по снижению общего уровня энергоресурсопотребления является одной из первостепенных. Многие установки на этих заводах вводились во времена СССР, и тогда приоритетной задачей было наращивание производственных мощностей – проблема потребления ресурсов и энергии отходила на второй план.

Пинч-анализ является одним из наиболее эффективных методов по достижению целевых показателей уровня энергоресурсоэффективности [3]. Сутью Пинч метода является поиск потенциала для улучшения и оптимизации теплообмена между различными частями теплообменной системы с целью увеличения объемов рекуперативного тепла, уменьшения количества потребления внешних тепловых потоков – утилит (как горячих, так и холодных) и соответственно их стоимости. Иными словами, пинч-анализ занимается поиском наиболее выгодных связей между аппаратами в сети теплообменников (СТО), так как модернизация всей структуры производства гораздо эффективнее, чем модернизация отдельных ее частей. В обзоре [4] описывается история возникновения пинч-анализа, а также области его применения и отрасли, в которых эта методика была успешной использована. В работах [5–8] представлена сбор данных для пинч-анализа различных процессов.

Процесс первичной переработки нефти на установке ЭЛОУ АВТ А12/2 в режиме без вакуумного блока

Сырая нефть, поступающая на установку перед блоками электрообессоливания (ЭЛОУ) подогревается в системе теплообмена (СТО) двумя потоками продуктов установки (рис. 1). После блока обессоливания нефть разделяется опять на два потока, каждый из которых параллельно подогревается в СТО и в печах П-1 и П-2 соответственно, и затем поступают в колонны К1 и К1-а. В колоннах К1, К1-а происходит отгонка легких фракций, газов, остатков воды. После К1, К1-а продукты в печах нагреваются до температуры, необходимый для подачи в колонны К2, К2-а. С низа колонны отгоняют тяжелую фракцию – мазут. Дистиллят с верха колонн К2 и К2-а, поступают в колонну К-3, где происходит разделение на дизель (кубовый остаток) и хвостовых фракций бензина. Важно отметить, что часть продуктов, полученных на разных этапах нефтепереработки служат энергоносителями в теплообменной системе подогрева нефти до поступления в колонны К1 и К1-а.

Анализ и изучение регламента установки, ее технологической схемы позволили синтезировать сеточную диаграмму существующей системы теплообмена (рис. 2), на которой изображены только технологические потоки, участвующие в теплообмене и теплообменные аппараты, размещенные на них. Данный анализ и сеточная диаграмма позволили записать потоковую таблицу СТО установки, в которой указаны все технологические данные потоков установки, участвующих в теплообмене (Таблица 1).

Потоковая таблица является цифровым образом существующей системы теплообмена установки и основой для создания проекта энергоэффективной реконструкции установки.

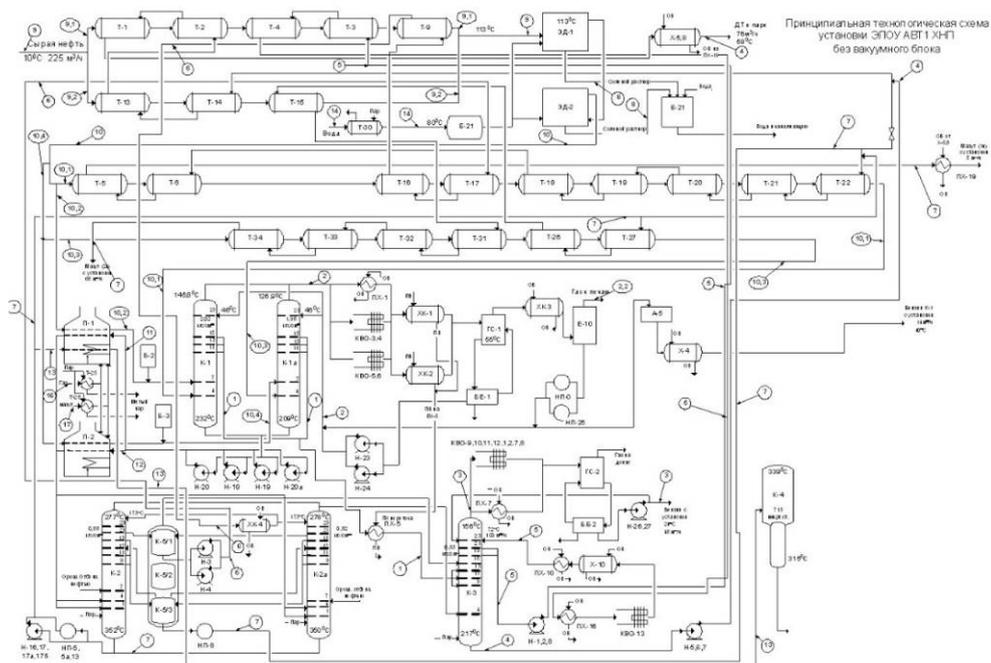


Рисунок 1. Технологическая схема установки ЭЛОУ АВТ А12/2 в режиме без вакуумного блока. К – колонна; П – печь; Т – теплообменник. В окрестностях показаны номера потоков в потоковой таблице.

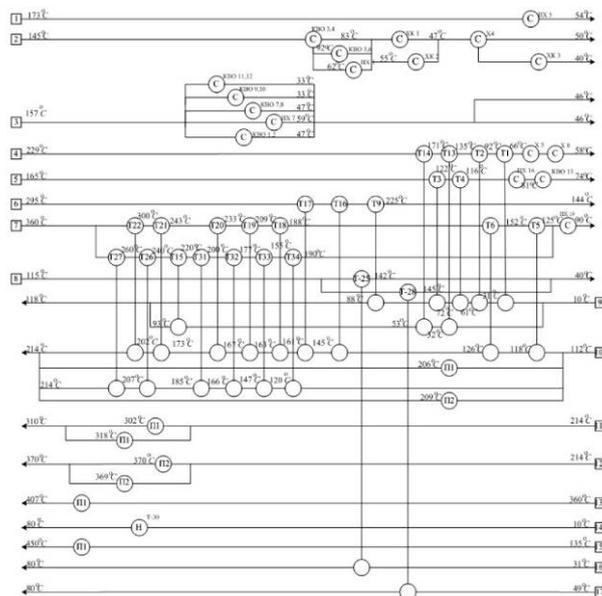


Рисунок 2. Сеточная диаграмма существующей системы теплообмена. С – холодильник; Н – паровой нагреватель; Т – теплообменный аппарат; П – трубчатые печи.

Таблица 2. Потокотаблица

№	Название потока	Тип	$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_T, ^\circ\text{C}$	G, т/ч	C, кДж/(кг·К)	r, кДж/кг	CP, кВт/К	ΔH , кВт	α , кВт/($\text{м}^2 \cdot \text{К}$)
1	Переток К-1,1а в К-3	гор	173	54	8,20	2,11	–	4,81	571,93	0,4
2,1	Охлаждение паров бензина К-1, 1а	гор	145	50	29,69	2,52	–	20,78	1974,36	0,1
2,2	Охлаждение газа из К-1, 1а	гор	145	40	2,78	2,52	–	1,95	204,33	0,1
2,3	Конденсация паров бензина К-1, 1а	гор	50	50	29,69	–	75	–	618,53	1
2,4	Охлаждение бензина К-1, 1а	гор	50	40	29,69	2,11	–	17,40	174,01	0,4
3,1	Охлаждение паров бензина К-3	гор	157	46	17,40	2,52	–	12,18	1351,98	0,1
3,2	Конденсация паров бензина К-3	гор	46	46	17,40	–	75	–	362,50	1
3,3	Охлаждение водяных паров К-3	гор	157	100	1,05	2,00	–	0,58	32,96	0,12
3,4	Конденсация водяных паров К-3	гор	100	100	1,05	–	2256	–	658,00	2
3,5	Охлаждение воды К-3	гор	100	46	1,05	4,19	–	1,22	65,99	0,8
4	Дизельное топливо	гор	229	200	71,11	2,70	–	68,29	1980,27	0,2

№	Название потока	Тип	$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_T, ^\circ\text{C}$	G, т/ч	C, кДж/(кг·К)	r, кДж/кг	CP, кВт/К	ΔH , кВт	α , кВт/($\text{m}^2 \cdot \text{K}$)
		гор	200	100	71,11	2,42	–	58,81	5880,67	0,2
		гор	100	58	71,11	2,10	–	51,76	2174,05	0,2
5	ЦО К-3	гор	165	74	75,79	2,11	–	55,87	5083,79	0,15
6	ЦО К-2,2а	гор	295	144	30,73	2,11	–	29,85	4507,90	0,15
7	Мазут	гор	360	300	79,79	2,90	–	89,94	5396,67	0,15
		гор	300	250	79,79	2,71	–	81,41	4070,55	0,15
		гор	250	200	79,79	2,54	–	73,74	3687,10	0,15
		гор	200	150	79,79	2,36	–	65,87	3293,68	0,15
		гор	150	90	79,79	2,17	–	57,37	3442,40	0,15
8	Солевой р-р с ЭЛОУ	гор	115	40	15,05	4,21	–	17,14	1285,61	0,8
9	Сырая нефть	хол	10	50	250,85	1,95	–	142,55	5701,96	0,1
		хол	50	118	250,85	2,10	–	170,22	11574,78	0,1
10	Обессоленная нефть	хол	112	150	248,34	2,28	–	192,17	7302,34	0,15
		хол	150	200	248,34	2,47	–	214,40	10720,07	0,15
		хол	200	214	248,34	2,65	–	231,36	3239,06	0,15
11	Отбензиненная нефть в АЗАЧП П-1	хол	214	250	56,00	2,75	–	54,87	1975,49	0,15
		хол	250	300	56,00	2,84	–	59,75	2987,44	–
		хол	300	371	56,00	3,18	–	66,73	4737,86	–
12	Отбензиненная нефть в ЛЗ П-2	хол	214	250	64,00	2,75	–	62,71	2257,71	0,15
		хол	250	300	64,00	2,84	–	68,28	3414,22	–
		хол	300	370	64,00	3,18	–	76,17	5331,73	–
13	Мазут через ВЗВЧП П-1	хол	360	407	53,29	2,90	–	65,68	3086,84	0,15
14	Вода на ЭЛОУ	хол	10	80	12,54	4,20	–	14,60	1021,87	0,8
15	Перегрев пара в П-1	хол	135	450	1,05	2,69	–	2,60	819,88	0,6
16	Газ к печам	хол	31	80	3,00	2,52	–	2,10	102,90	0,1
17	Мазут в печи	хол	49	80	3,79	2,05	–	2,32	71,80	0,1

Заключение

В ходе детального изучения технологической схемы установки первичной переработки нефти ЭЛОУ АВТ А 12/2, работающей без вакуумного блока, были определены технологические потоки, которые могут участвовать в теплообмене, и их термодинамические показатели. Была составлена приведена сеточная диаграмма СТО, потоковая таблица, которая является основой создания проекта энергоэффективной реконструкции установки.

Список литературы

1. Леффлер Уильям Л. Переработка нефти. / Уильям Л. Леффлер – 2-е изд., пересмотренное. Пер. с англ. – М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2004. – 224с. – ISBN 5-901028-05-8;
2. Савченков А.Л. Первичная переработка нефти и газа: учебное пособие / А.Л. Савченков– Тюмень: ТюмГНГУ, 2014. – 128 с. – ISBN 978-5-9961-0958-6;
3. Смит Р. Основы интеграции тепловых процессов / Смит Р., Клемеш Й., Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А., Ульев Л.М. // Харьков: Издательский центр НТУ «ХПИ», 2000. – с. 13 – 450;
4. Klemeš J. J. New directions in the implementation of Pinch Methodology (PM) / Jiří Jaromír Klemeš, Petar Sabev Varbanov, Timothy G. Walmsley, Xuexiu Jia. // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018 – V.98 – с. 439 – 468;
5. Ульев Л.М. Экстракция данных для пинч-анализа процессов выделения разделения широкой фракции легких углеводородов и пропан-пропиленовой фракции / Л.М. Ульев, А. Маатоук // Харьков. Издательский центр НТУ «ХПИ», 2015. – с.22 – 28;
6. Ульев Л.М. Экстракция данных для пинч-анализа процессов выделения бензол-толуол-ксилольной фракции и гидродеалкилата в производстве бензола / Л.М. Ульев, О.А. Яценко, М.В. Ильченко // Научные труды ОНАПТ., 2014. – Вып. 45. – Т. 3. – С. 125–130;
7. Ульев Л.М. Экстракция данных для процесса ректификации смеси ацетон-метанол / Ульев Л.М., Лунёв А.А. // Вестник НТУ «ХПИ». - Харьков. - Издательский центр НТУ «ХПИ», 2013. – с.31 – 47;
8. Сивак В.В. Экстракция данных для теплоэнергетической интеграции процесса очистки четыреххлористого титана методом ректификации / В.В. Сивак, Л.М. Ульев, А.Н. Сулима // Интегрированные технологии и энергосбережение, 2012. – с.3 – 8.

УДК 66.081.6

Сергеев Д.И., Ильина С.И., Путинцева М.Н., Баженов С.Д.

МЕМБРАННОЕ ЭМУЛЬГИРОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

Сергеев Дмитрий Игоревич, студент 1 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: kasimov35@gmail.com;

Ильина Светлана Игоревна, к.т.н., доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Путинцева Майя Николаевна, аспирант лаборатории полимерных мембран;

Баженов Степан Дмитриевич, к.х.н., научный сотрудник лаборатории полимерных мембран; Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия.

В статье рассмотрен способ получения наноразмерного катализатора синтеза Фишера-Тропша с использованием мембранного эмульгирования. Показана высокая важность контролирования дисперсности катализатора для его свойств. Перечислены основные технологии получения эмульсий и факторы, влияющие на размер капель дисперсной фазы.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, мембранное эмульгирование, нанокатализатор

FISCHER-TROPSCH NANOCATALYST VIA MEMBRANE EMULSIFICATION

Sergeev Dmitriy Igorevich, Ilyina Svetlana Igorevna, Putintseva Maia Nikolaevna*, Bazhenov Stepan Dmitrievich*.

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

* - A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia.

The article deals with a method for obtaining a nanoscale Fischer-Tropsch catalyst using membrane emulsification. The high importance of controlling the dispersion of the catalyst for its properties is shown. The main technologies for obtaining emulsions and factors affecting the size of droplets of the dispersed phase are listed.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, membrane emulsification, nanocatalyst

Современная химическая технология невозможна без применения катализаторов – веществ, увеличивающих скорость протекания реакции. Механизм действия катализатора заключается в образовании промежуточного соединения, в результате чего снижается суммарная энергия активации процесса [1]. Стоит заметить, что в случае сложных реакций скорость увеличивается неодинаково, поэтому при использовании катализатора также изменяется и селективность процесса.

Катализаторы позволяют осуществлять процессы, которые невозможны в их отсутствии, например, синтез Фишера-Тропша (СФТ). По данной технологии можно синтезировать ценные органические продукты, такие как спирты, насыщенные углеводороды, α -олефины, дизельное топливо, и воска из синтез-газа, который, в свою очередь, может быть получен из любого углеродсодержащего сырья (уголь, природный и попутный нефтяной газ, биомасса и бытовые отходы). Реакция протекает в присутствии металлов 8 группы, в частности, кобальта и железа, и сопровождается выделением тепла (от 104 до 165 кДж при превращении 1 моль СО) [2]. Важность СФТ трудно переоценить, поскольку он исключает зависимость от уровня добычи нефти вследствие истощения продуктивных месторождений, а также колебания цен на углеводородное сырье.

Большое влияние на свойства гетерогенных катализаторов, в том числе и катализаторов СФТ, оказывает размер частиц активной фазы. Как

правило, при уменьшении диаметра частиц возрастает его каталитическая активность вследствие увеличения удельной поверхности и доли поверхностных атомов, а в некоторых случаях также наблюдается изменение селективности процесса. Исследование размерного эффекта реакции окисления СО на платине показало, что уменьшение размера частиц с 30 до 5 нм приводит к увеличению скорости процесса в 3 раза [3]. Влияние размера частиц на селективность хорошо просматривается в процессе Фишера-Тропша. Так, при размере частиц менее 7 нм в значительной степени повышается селективность образования метана – основного подобного продукта процесса [4]. Кроме того, высокодисперсные катализаторы характеризуются меньшей металлоемкостью, что является немаловажным фактом, поскольку многие процессы протекают в присутствии драгоценных и редкоземельных металлов. Именно поэтому очень важно контролировать размер частиц и их распределение на стадии получения катализатора.

В основном, наночастицы катализатора получают диспергированием их на поверхности инертного носителя. Однако одной из главных проблем нанесенных катализаторов является их низкая стабильность. Находясь в реакторе со стационарным или псевдоожиженным слоем, носитель катализатора истирается, и активная фаза необратимо уносится из реактора в виде пыли. Помимо непосредственного уноса катализатора, производительность процесса снижается вследствие движения частиц по поверхности носителя, которое

приводит к их укрупнению и, как следствие, снижению удельной поверхности активной фазы катализатора реакции.

Всех перечисленных недостатков лишены катализаторы, суспендированные в жидкости, так называемые сларри-системы [5]. В качестве дисперсионной среды чаще всего применяют высококипящие углеводороды, например, расплав парафина. Агрегации частиц препятствует прочный адсорбционный слой частично окисленных углеводородов, образующихся на этапе получения катализатора. Кроме высокой стабильности таких систем, на показатели синтеза положительно влияет температурный режим процесса, который, по сравнению с реактором со стационарным слоем, в меньшей степени изменяется по сечению реактора из-за активного перемешивания. При работе с такими системами главную сложность представляет управление гидродинамическим режимом процесса: при повышенном расходе газа плотность реакционной среды снижается, и крупные частицы катализатора осаждаются. Наночастицы, в свою

очередь, участвуют в броуновском движении и, следовательно, устойчивы к седиментации, поэтому наноразмерный катализатор предпочтителен для использования в сларри-реакторе.

К основным способам получения нанокатализатора для сларри-реактора можно отнести капельный термолиз, флеш-пиролиз и разложение эмульсии водного раствора соли прекурсора. Последний вариант позволяет получить катализатор с узким распределением частиц по размерам непосредственно в реакторе. На первой стадии получения катализатора необходимо создать обратную эмульсию водного раствора прекурсора в неполярной жидкости, которая затем вводится в расплав парафина (Рис.1). При этом происходит испарение воды и разложение соли металла с образованием металлосодержащих частиц согласно уравнению (1).

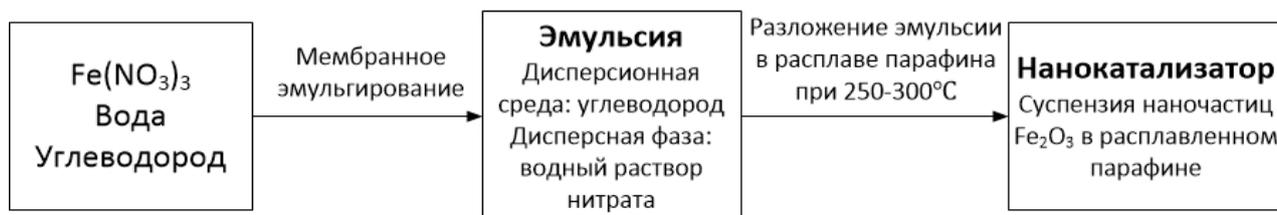
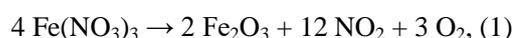


Рис. 1. Схема получения нанокатализатора через промежуточное формирование эмульсии

Прежде всего, размер получаемых частиц определяется размером капель эмульсии. Используемые в настоящее время методики получения такого рода дисперсных систем, а именно коллоидные мельницы и гомогенизаторы высокого давления, требуют высоких затрат энергии, большая часть которой необратимо теряется в виде тепла. В то же время мембранное эмульгирование, при котором дисперсная фаза вводится в дисперсионную среду через поры мембраны, осуществляется в относительно мягких условиях. Кроме того, применение мембранного эмульгирования позволяет получить эмульсию с узким распределением капель по размерам. Очень важно, чтобы ни дисперсная фаза, ни дисперсионная среда не отравляли катализатор и не реагировали с материалом мембраны, а также обладали умеренной вязкостью в условиях эмульгирования. Именно поэтому в качестве дисперсной фазы стоит использовать раствор соли прекурсора в воде, а в качестве дисперсионной среды – углеводород.

По методике эмульгирования и компоновке оборудования различают перекрестноточное и тупиковое эмульгирование [6]. В первом случае дисперсная фаза продавливается снаружи через поры трубчатой мембраны в эмульсию, циркулирующую по внутреннему каналу. Принципиальная схема метода приведена на рис. 2.

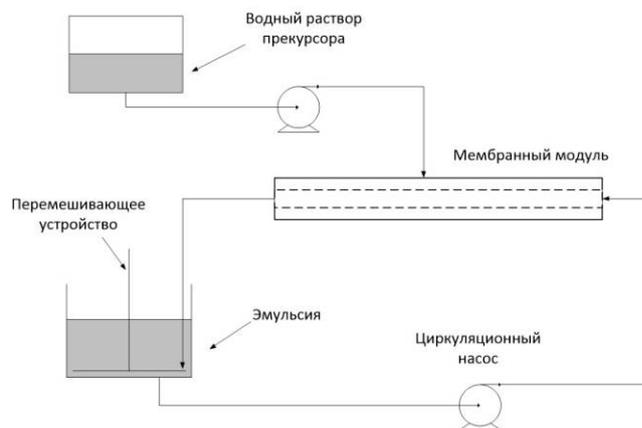


Рис. 2. Перекрестноточное эмульгирование

Тупиковое эмульгирование (Рис.3) может быть реализовано двумя способами: продавливанием дисперсной фазы в перемешиваемую дисперсионную среду или пропуском грубой эмульсии в ёмкость с целью измельчения уже существующих капель [7]. Данный метод позволяет получать как простые эмульсии, так и двойные. Достижение необходимой дисперсности при тупиковом эмульгировании обеспечивается повторением процедуры для сформированной эмульсии.

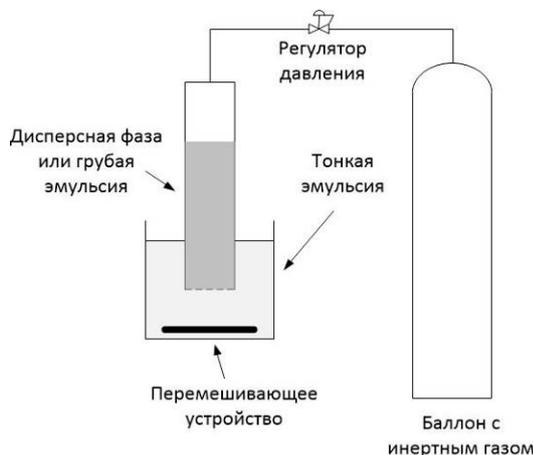


Рис.3. Тупиковое эмульгирование

Поскольку диаметр капель имеет непосредственное влияние на размер частиц катализатора, необходимо с особой тщательностью подбирать мембрану для проведения процесса. Так, наибольшее влияние на размер капель оказывают средний диаметр пор, смачиваемость материала мембраны дисперсной фазой и общая пористость [8]. Зависимость размера капель от диаметра пор может быть описана уравнением (2), где коэффициент пропорциональности x лежит в диапазоне от 2 до 10.

$$d_{\text{капель}} = x \cdot d_{\text{пор}}, \quad (2)$$

где $d_{\text{капель}}$ – диаметр капель, м;
 $d_{\text{пор}}$ – диаметр пор, м.

Поверхность мембраны должна смачиваться дисперсионной средой и не смачиваться дисперсной фазой. Данное свойство определяется материалом, из которого была изготовлена мембрана. Для получения эмульсий прекурсоров катализаторов необходимо выбирать мембрану с гидрофобной поверхностью, например, полимерные мембраны. Также возможно использование гидрофильных мембран (стеклянных или керамических), но в данном случае необходимо предварительное выдерживание мембраны в дисперсионной среде или химическая модификация поверхности. Стоит отметить, что вымачивание мембраны в дисперсионной среде подходит лишь для лабораторных исследований, поскольку такой способ лишь на время предупреждает растекание капель дисперсной фазы.

Другим важным параметром, определяющим производительность процесса, является скорость введения дисперсной фазы. Увеличение скорости позволяет получать большее количество эмульсии в единицу времени, но при этом увеличивается вероятность слияния капель на поверхности. Наибольшее влияние на скорость введения оказывают размер пор, общая пористость и толщина мембраны, определяющие ее проницаемость,

перепад давления на мембране и вязкость дисперсной фазы.

Высокая пористость облегчает перенос дисперсной фазы через мембрану, однако, также может привести к слиянию капель. Критическое значение пористости ($\epsilon_{\text{кр}}$) можно рассчитать по уравнению (3).

$$\epsilon_{\text{кр}} = 0,25 \cdot \pi / x^2, \quad (3)$$

Обобщая вышесказанное, можно выделить два этапа получения катализатора: мембранное эмульгирование и разложение эмульсии. И поскольку наибольшую важность имеет стадия образования эмульсии, необходимо акцентировать внимание именно на процессе эмульгирования. Варьирование приведенных параметров позволит сформировать эмульсию с заданной дисперсностью и в результате получить высокоактивный катализатор синтеза Фишера-Тропша. Кроме того, варьирование размера капель позволит получать катализаторы с заданной селективностью, что особенно важно в современном изменяющемся мире.

Список литературы

- 1) Вишняков А.В. Физическая химия: учебник для студентов высших учебных заведений / А. В. Вишняков, Н. Ф. Кизим. - Москва : Химия, 2012. - 839 с.
- 2) Шнур Ф., Коллинг Г., Аланд Е. Химические вещества из угля / [Под общ. ред. Ю. Фальбе]. - М. : Химия, 1980. - 614 с.
- 3) Бухтияров В.И. Размерные эффекты в катализе нанесенными наночастицами металлов // Катализ в промышленности. – 2008. - № 5. – с 44-56.
- 4) Yuanyuan Dai. Particle Size Effects of Cobalt Carbide for Fischer-Tropsch to Olefins // ACS Catal. - 2019, v. 9, № 2, p. 798–809.
- 5) Хаджиев С.Н., Крылова А.Ю. Синтез Фишера-Тропша в трехфазной системе в присутствии наноразмерных катализаторов (обзор) // Нефтехимия. – 2011. – т. 51, №2. – с. 84-96.
- 6) Spyropoulos F. Advances in membrane emulsification. Part A: recent developments in processing aspects and microstructural design approaches // J Sci Food Agric. – 2014. v. 94, p. 613–627.
- 7) Akmal Nazir*, Karin Schroën¹, Remko Boom. Premix emulsification: A review // Journal of Membrane Science. – 2010. - № 362, p. 1-11.
- 8) Gijbertsen-Abrahamse A.J., van der Padt A., Booma R.M. Status of cross-flow membrane emulsification and outlook for industrial application // Journal of Membrane Science. – 2004. v. 230, p. 149–159.

УДК 66.081.6-278

Степаненко А.В., Степаненко Е.В., Заболотная Е.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Степаненко Ангелина Владимировна, студентка 3 курс бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;
e-mail: avstep.info@yandex.ru

Степаненко Елена Владимировна, студентка 3 курс бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Заболотная Елена, аспирант 3 года обучения факультета цифровых технологий и химического инжиниринга кафедры логистики и экономической информатики.

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

В данной статье рассмотрена возможность применения трековых мембран в мембранном плазмаферезе. Проведен анализ метода получения трековых мембран и выявлена эффективность их использования.

Ключевые слова: мембранные технологии, трековые мембраны, плазмафильтр, мембранный плазмаферез.

EFFICIENCY OF USING TRACK MEMBRANES

Stepanenko Angelina Vladimirovna, Stepanenko Elena Vladimirovna, Zabolotnaya E.

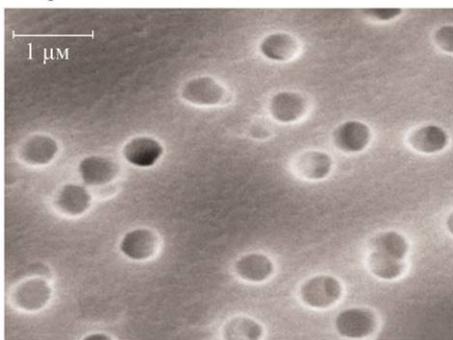
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, 125047, Miussskaya 9

This article discusses the possibility of using track membranes in membrane plasmapheresis. The analysis of the method of obtaining track membranes is carried out and the effectiveness of their use is revealed.

Keywords: membrane technologies, track, plasma filter, membrane plasmapheresis.

Трековая мембрана – это тонкая кристаллическая пленка из полиэтилентерефталата толщиной 10-20 мкм с порами диаметром около 0,4 мкм. Наличие в мембране пор такого диаметра позволяет свободно проходить через нее всем компонентам жидкой части крови и задерживать на ней все форменные элементы. Пористая структура трековых мембран

а) поверхность



формируется путем бомбардировки тонкой лавсановой пленки ионами инертных газов, разогнанными в промышленном ускорителе, в результате этого образуются сквозные отверстия заданного одинакового диаметра. На рисунке 1 изображена структура такой мембраны.

б) скол

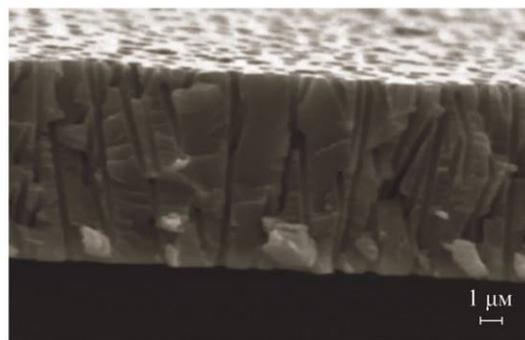


Рис. 1. Изображение поверхности(а) и скола(б) трековой мембраны [1]

Трековая мембрана - это пленка, в которой создана система сквозных пор. Для наглядности рассмотрим небольшой эксперимент. Возьмем исходную пленку, в которую заворачивают букеты цветов, поместим поверх бумаги и проведем линию обычным маркером. Бумага останется чистой. Если повторить опыт с мембраной, то чернила из маркера оставят полосу и на бумаге [2].

Трековые мембраны довольно широко распространены и применяются в таких сферах как:

1. Фильтрация различных жидкостей и газов;
2. Фильтрация крови в мембранном плазмаферезе;
3. Фильтрация питьевой воды;
4. В электронной промышленности, а именно в процедуре тонкой очистки воздуха;

5. В производстве лекарственных препаратов;

6. В пищевой промышленности при получении ферментных препаратов;

При всех высоких технологиях, лежащих в основе трековой мембраны, фильтр на ее основе является аналогом липидной мембраны живой клетки организма. На рисунке 2 представлен схематичный процесс получения трековых мембран. Сначала проводится обработка пленки восьми заряженными ионами аргона. Они поступают в ускоритель. Энергия ускоренных ионов составляет 2,4МэВ/нуклон, что в два раза меньше порога возникновения наведенной радиации. Управление потоком ионов осуществляется посредством электромагнита. В тех местах, где прошло ядро аргона, остались следы (след по-английски «track»,

откуда и пошло название мембраны) с деструкцией материала, и при травлении там формируются абсолютно круглые одинаковые поры, размер которых зависит от концентрации щелочного раствора и времени экспозиции. Обработанная ионами аргона и облученная ультрафиолетом пленка проходит несколько ванн: ванну с концентрированным раствором щелочи, ванны с уксусной кислотой, для нейтрализации щелочи, и промывочные ванны [3]. Промытая пленка обдувается воздухом и наматывается в рулоны. Сначала вырезаются форменные заготовки из мембраны, сетки, она имеет шестигранную форму ячеек, и полиэтиленовых рамок. Далее они поочередно складываются и запекаются в печи, образуя почти готовый аппарат. Далее его корпусируют и устанавливают разноцветные заглушки: красная- вход крови, белая- выход плазмы, синяя- выход крови.

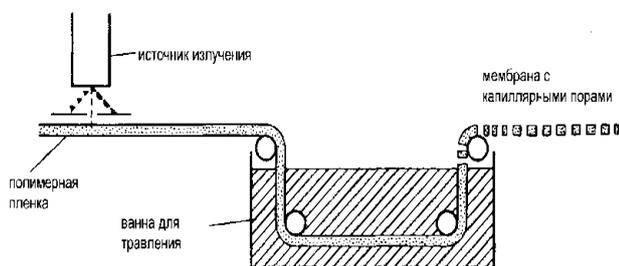


Рис. 2. Схема процесса получения трековых мембран [4]

У трековых мембран все поры являются «калиброванными». Ни один другой материал для микрофильтрации не обладает таким свойством. Для них характерен ситовый механизм задержания микрочастиц. Именно поэтому трековые мембраны используются в качестве эталонного теста при определении селективности других типов фильтров. Обладают узким распределением пор по размерам, по сравнению с анизотропными, высокой селективностью, производительностью и прочностью, химической стойкостью, стабильностью механических свойств в широком диапазоне температур, имеют низкую адсорбционную способность по отношению к вирусам [5]. Однако они характеризуются низкими физико-механическими свойствами, умеренной химической стойкостью и плохой термостойкостью (до 120°C). Это не позволяет использовать их в качестве матрицы для создания радиационно-защитных композитов, в том числе для космической промышленности [6]. Процесс фильтрации протекает на поверхности трековой мембраны, и размеры пор в процессе фильтрации не изменяются [7].

Уникальность трековых мембран как фильтрующего материала:

1. Правильная геометрия пор;
2. Возможность контролировать количество пор на единицу поверхности;
2. Чрезвычайно малая дисперсия пор по размерам (2-5%);
3. Высокая селективность;

4. Биологическая инертность;
5. Радиационной безопасности;
6. Низкий уровень дефектности.

Трековые мембраны хранятся в сухом виде относительно длительное время без какого-либо изменения их свойств, просты в обращении, легко регенерируются, а потому могут использоваться многократно.

Они устойчивы к микробиологическому воздействию, геометрия их пористой структуры не изменяется от pH или ионной силы фильтруемой среды, их термическая и химическая стабильность позволяет подвергать мембраны любым методам термической и химической стерилизации. Последнее чрезвычайно важно для мембранных процессов в биотехнологии и при фильтрации воды с бактериальным загрязнением.

Стоит отметить, что в России и за рубежом существуют мнения, что вода, проходящая через пористую мембрану, структурирована. То есть вода, очищенная с помощью фильтров на трековой мембране, не только чиста, но и полезна для здоровья человека [8].

Как известно, трековые мембраны изготавливаются исключительно плоскими, и они абсолютно совместимы с кровью. Клинический опыт доказывает эффективность применения эфферентной терапии при острых и хронических заболеваниях. Наиболее часто применяется плазмаферез, причем среди его методов - мембранный плазмаферез, который является не только самым физиологичным, но и безопасным, доступным и относительно дешевым. Целью мембранного плазмафереза является количественное и качественное изменение клеточного, белкового, водно-электролитного, ферментативного и газового состава крови. Плазмаферез относится к методам интенсивной терапии. Использование трековых мембран позволяет проводить плазмаферез при помощи всего лишь одноразового стерильного аппарата и системы для переливания.

Основу плазмафильтра для мембранного плазмафереза составляет трековая мембрана - тонкая кристаллическая пленка из полиэтилентерефталата толщиной 10-23 мкм с порами диаметром около 0,4 мкм. Наличие в мембране пор такого диаметра позволяет свободно проходить через нее всем компонентам жидкой части крови и задерживать на ней все форменные элементы. На основе трековых мембран создан кассетный плазмофильтр «Роса», представленный на рисунке 3.



Рис. 3. Плазмафильтр «Роса» [9]

Наиболее широко используется аппарат для мембранного плазмафереза АМПЛД-ТТ "ГЕМОФЕНИКС", который выпускается российской компанией "ТРЕКПОР Технолоджи". Используя аппарат ГЕМОФЕНИКС, можно проводить забор плазмы у доноров, тем более, что в этих условиях более предпочтительным является одноигльное соединение, которое предохраняет пациента от инфицирования и повышает безопасность процедуры в целом, а также минимально травмирует вены. Получение необходимого объема плазмы происходит достаточно быстро, а качество получаемой плазмы соответствует всем требованиям службы крови. Подвижность аппарата позволяет получать аутоплазму в условиях хирургических отделений или непосредственно во время операций, в отделениях интенсивной терапии. Кроме того, можно получить более концентрированную плазму с содержанием до 90% в фильтрате, по сравнению с 70% в нормальные условия, что очень важно при лечении тяжелобольных пациентов. С помощью аппарата "ГЕМОФЕНИКС" его можно проводить непрерывную плазмосорбцию и даже обычную гемосорбцию, т.е. этот прибор, при всей своей простоте, может заменить целый комплекс оборудования для обеспечения любых задач эфферентной терапии.

В настоящее время для микро- и ультрафильтрации применяются, в основном, импортные мембранные материалы, высокая стоимость которых ограничивает их широкое использование. Трековые мембраны в последние годы находят все более разнообразное применение для очистки природных вод и анализа загрязнений окружающей среды, очистки жидкостей и газов. Необходимо отметить применение ТМ для создания

чистых лабораторных и производственных помещений. Благодаря особенностям пористой структуры трековые мембраны обладают самым малым, по сравнению с мембранами других типов, газодинамическим сопротивлением в условиях диффузионного режима переноса газа. ТМ успешно служат для очистки белков и вирусов, лекарственных препаратов, производства антивирусных вакцин. Одна из важных областей применения трековых мембран – их использование для получения шаблонных металлических и диэлектрических наноструктур. Наиболее перспективно применение трековых мембран для микрофильтрационных процессов в биотехнологии, медицине, микробиологии и вирусологии.

Список литературы

1. <https://retrack.ru/atm/details/> (дата обращения 24.05.2020)
2. Воинов В. А. Мембранный плазмаферез. – 2004.
3. Воинов В. А. Эфферентная терапия. Мембранный плазмаферез //СПб.: Эскулап. – 2002.
4. V.V. Shirkova, S.P. Tretyakova Physical and chemical basis for the manufacturing of fluoropolymer track membranes Radiat. Meas., 28 (1997), pp. 791-798, 10.1016/S1350-4487(97)00186-8 ([https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(97\)00186-8](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(97)00186-8))
5. Акименко С. Н. и др. Свойства трековых мембран на основе полиэтиленнафталата //ВИНИТИ. Сер.«Критические технологии». Мембраны. – 2002. – №. 15. – С. 21-28.
6. M. Kutuzau, A. Kozlovskiy, D. Borgekov, I. Kenzhina, M. Zdorovets, A. Chernik, O. Alisienok, A. Shumskaya, E. Kaniukov Optimization of PET ion-track membranes parameters Mater. Today Proc., 7 (2019), pp. 866-871, 10.1016/j.matpr.2018.12.086 (<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.086>)
7. Свитцов А. А. Введение в мембранную технологию 2007.
8. <https://kt-819.livejournal.com/47401.html> (дата обращения 24.05.2020)
9. Трущенко А. М., Авдашова Л. П., Пушкарева И. Н. Заготовка компонентов крови методами плазмоцитафереза в 1477 военно-морском клиническом госпитале с 2009 по 2011 гг //Здоровье. Медицинская экология. Наука. – 2012. – Т. 47. – №. 1-2.

УДК 66.094.258.097

Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Шостаковский М.В., Шевченко А.А.

ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПРОПИЛЕНА НА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ ТИПА MFI

Писаренко Елена Витальевна, д.т.н., профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: evpisarenko@mail.ru;

Пономарев Андрей Борисович, к.х.н., старший научный сотрудник ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН;

Шостаковский Михаил Вячеславович, научный сотрудник ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН;

Шевченко Анна Анатольевна, студентка 1 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

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

ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Россия, Москва.

В работе изучен процесс неокислительного дегидрирования пропана на нанокатализаторах на основе модифицированных Pt, Zn, Cu цеолитов типа MFI. Исследована активность, селективность и длительность работы синтезированных образцов нанокатализаторов с различным составом и содержанием модификаторов. Установлено, что образец (0,5%Pt-1%Cu-1%Zn)Na характеризуется наилучшими показателями по активности и селективности. Приведены результаты термодинамических расчетов для реакций дегидрирования и крекинга пропана, равновесных составов реакционной смеси. Построены конкурирующие кинетические модели реакции. Показано, что модель №2 является наилучшей среди совокупности конкурирующих моделей и адекватно отражает экспериментальные данные.

Ключевые слова: катализаторы, каталитическая активность, кинетика, моделирование.

THE PROCESS OF PROPYLENE SYNTHESIS OVER HIGH-PERFORMANCE NANOCATALYSTS BASED ON MODIFIED MFI ZEOLITES

Pisarenko E.V., Ponomarev A.B., Shostakovskiy M.V., Shevchenko A.A.

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

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia.

The process of non-oxidative dehydrogenation of propane over nanocatalysts based on Pt, Zn, Cu modified MFI zeolites was studied. The activity, selectivity and time-on-stream of the synthesized 5 samples of nanocatalysts with different composition and modifier content were investigated. It was found that the sample (0,5%Pt-1%Cu-1%Zn)Na is characterized by the best activity and selectivity. The results of thermodynamic calculations of the propane dehydrogenation and the cracking reactions, the equilibrium compositions of the reaction mixture are presented. The competing kinetic models were derived. It is shown that model №2 is the best among the set of competing models and adequately reflects the experimental data.

Keywords: catalysts, activity of catalysts, kinetics, modeling.

Процесс получения пропилена является крупнотоннажным процессом нефтехимической промышленности. Пропилен используют для последующих химических синтезов полипропилена, акрилонитрила и других продуктов химического синтеза. В настоящее время промышленное получение пропилена путем дегидрирования пропана имеет ряд недостатков, связанных с быстрой дезактивацией катализатора, низкой конверсией пропана и селективностью по пропилену, высокой температурой реакции. Поэтому современные исследования направлены на преодоление этих препятствий.

Среди различных гетерогенных катализаторов, изученных до настоящего времени в реакции дегидрирования пропана, наиболее эффективными являются цеолиты с каркасом MFI, катализаторы на основе хрома, платины, ванадия и галлия. Многочисленные эксперименты показывают, что каталитическая активность этих материалов зависит

от различных факторов: характера подложки, промоторов, методики получения [1].

Образцы катализаторов были получены пропиткой цеолита MFI с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 80, раствором смеси солей металлов с последующим прокаливанием при 550°C и обработкой раствором Na_2CO_3 для введения натрия. В ходе проведения эксперимента было установлено, что полученный таким способом образец (0,5%Pt)Na-MFI продемонстрировал отсутствие активности в реакции дегидрирования пропана, а модифицированные медью и цинком цеолитсодержащие катализаторы (2%Cu+1%Zn+0,5%Pt)Na-MFI и (1%Cu+1%Zn+0,5%Pt)Na-MFI отличились высокой активностью и большой стабильностью, показав близкий к равновесному выход пропилена на протяжении 8 часов (рисунок 1).

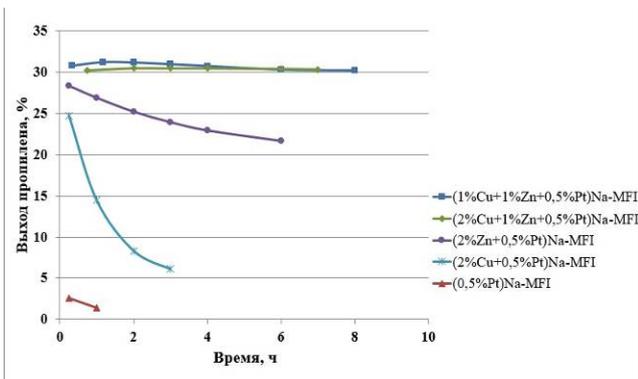


Рис.1. Зависимость выхода пропилена от времени проведения реакции для различных катализаторов при температуре реакции 550°C

Начальные селективности по пропилену представленных катализаторов составляют 93-96% и заметно растут (до 3%) на протяжении всего эксперимента. Катализаторы, содержащие только цинк или только медь, значительно менее стабильны, чем катализаторы, содержащие и цинк, и медь, что свидетельствует об обнаруженном синергетическом действии пары (Zn+Cu) при модифицировании платиновых цеолитных катализаторов этими металлами.

Построение конкурирующих кинетических моделей является важной математической задачей, решаемой путем долгого анализа, в ходе которого отбрасывают модели, хуже всего описывающие процесс, и оставляют модели, адекватно описывающие экспериментальные данные. Ниже представлены конкурирующие кинетические модели сложной многомаршрутной химической реакции дегидрирования пропана, построенные на основании уже существующих и научно обоснованных конкурирующих механизмов, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки [2].

$$K_{P, \text{дегидр.}} = e^{\frac{-116330,45 - 90,013T - 0,031 \cdot T^2 + 4,9 \cdot 10^{-6} T^3 - 2,04 \cdot 10^{-10} T^4 + 35,077 T \cdot \ln T}{9,314T}} \quad (5)$$

$$K_{P, \text{кр.}} = e^{\frac{-76784,25 - 21,464T - 0,049T^2 + 1,5 \cdot 10^{-5} T^3 - 2,16 \cdot 10^{-9} T^4 + 27,291 T \cdot \ln T}{9,314T}} \quad (6)$$

В таблице 1 приведены численные значения констант равновесия реакций при различных температурах, полученные по зависимостям (5) и (6),

$$\begin{cases} r_1 = \frac{k_1 \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-0,5} - k_2 \cdot P_{H_2}^{0,5} \cdot P_{C_3H_6}}{(1 + K_2 \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-0,5} + K_4 \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_5 \cdot P_{C_3H_6})^2} \\ r_2 = \frac{k_1 \cdot P_{C_3H_8} - k_2 \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}}{(1 + K_2 \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-0,5} + K_4 \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_5 \cdot P_{C_3H_6})^2} \\ r_3 = \frac{k_1 \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-1} - k_2 \cdot P_{C_3H_6}}{1 + K_2 \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-1} + K_4 \cdot P_{H_2}^{0,5}} \\ r_4 = \frac{k_1 \cdot P_{C_3H_8} - k_2 \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}}{1 + K_2 \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-0,5} + K_4 \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_5 \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}} \end{cases} \quad (1)$$

где r – скорость химической реакции, P – давление, k – константа скорости реакции, K_P – константа равновесия реакции.

Получен окончательный вид моделей, на примере кинетической модели №2:

$$r_2 = \frac{k_1 \cdot \left(P_{C_3H_8} - \frac{P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}}{K_P} \right)}{(1 + K_2 \cdot P_{C_3H_8} + K_2^{0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5})^2} \quad (2)$$

со следующими значениями кинетических констант для $T=550^\circ\text{C}$:

$$k_j=1,92 \text{ л/с}; K_2=0,4 \text{ атм.}^{-1}; K_3=0,0076 \text{ атм.}^{-1}; K_P=0,09669 \text{ атм.}$$

k и K_P рассчитываются как:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

$$K = K_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r S}{R} - \frac{\Delta_r H}{RT}\right) \quad (4)$$

где E_a – энергия активации реакции, $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ – изменение энтальпии и энтропии реакции при 550°C .

С использованием справочных данных [3] получена зависимость констант равновесия от температуры для реакций дегидрирования и крекинга пропана:

а также представлены некоторые данные из литературных источников.

Таблица 1. Значения констант равновесия реакций в зависимости от температуры

Реакция	Источник	K_p				
		$T=520^\circ\text{C}$	$T=532^\circ\text{C}$	$T=550^\circ\text{C}$	$T=568^\circ\text{C}$	$T=580^\circ\text{C}$
$C_3H_8=C_3H_6+H_2$	Расчетные значения	0,053	0,072	0,109	0,163	0,212
	Данные из [2]	0,050	0,067	0,102	0,153	0,199
	Данные из [4]	–	–	–	–	0,2
$C_3H_8=CH_4+C_2H_4$	Расчетные значения	54,41	65,13	84,45	108,23	126,92
	Данные из [4]	–	–	–	–	125,0

Введение водорода в систему и изменение температуры существенно влияют на процесс дегидрирования пропана [5]. На рисунках 2 и 3 приведены равновесные зависимости содержания

пропилена от соотношения H_2/C_3H_8 и температуры в диапазоне $520-580^\circ\text{C}$. Равновесные зависимости для конверсии пропана выглядят аналогично.

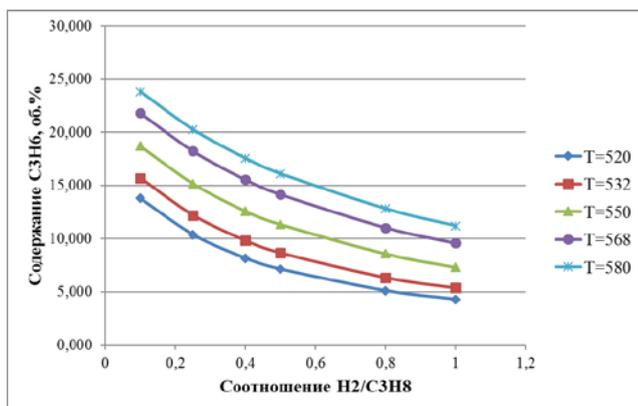


Рис.2. Равновесная зависимость содержания C₃H₆ от соотношения H₂/C₃H₈

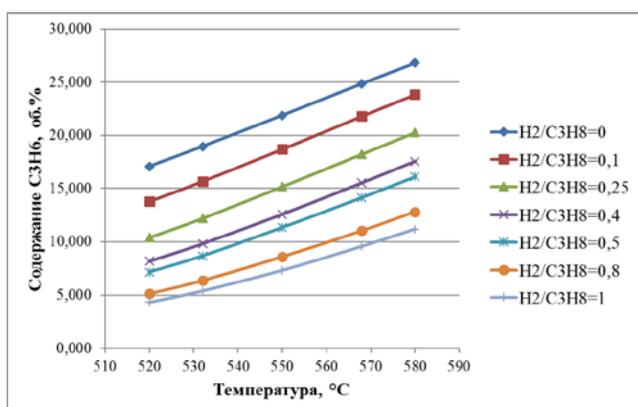


Рис.3. Равновесная зависимость содержания C₃H₆ от температуры

Итак, повышение температуры и уменьшение доли водорода в исходной смеси способствуют увеличению конверсии пропана и выхода целевого продукта (пропилена).

Моделирование процесса неокислительного

дегидрирования пропана в каталитическом реакторе позволило установить области высокоселективного проведения процесса. Оптимальные условия проведения процесса неокислительного дегидрирования пропана в пропилен (нанокатализатор 0,5%Pt-1%Cu-1%Zn/MFI): $T=550^{\circ}\text{C}$, $P=1$ атм., $\text{WHSV}=3$ ч⁻¹.

В результате адекватно отражающей экспериментальные данные была признана модель №2.

Список литературы

1. Atanga M.A., Rezaei F., Jawad A., Fitch M., Rownaghi A.A. Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – V. 220. – P. 429-445.
2. Qing L., Zhijun S., Xinggui Z., De C. Kinetics of propane dehydrogenation over Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 398, №1-2. – P. 18-26.
3. Рид Р. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. Пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
4. Скудин В.В., Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г., Стрельцов С.Г. Кинетика дегидрирования пропана в пропилен на молибден-керамическом мембранном катализаторе // Технологии нефти и газа. – 2009. – Т. 60, №1. – С. 23-28.
5. Караулов Р.А. Планирование эксперимента при изучении кинетики реакции дегидрирования пропана в пропилен на нанокатализаторах на основе модифицированных цеолитов. // выпускная квалификационная работа. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018 г.

УДК 669.295:66.061.34

Шперук Л.М.

АНАЛИЗ ЭНЕРГОРЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Шперук Любовь Михайловна, студентка 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжинирингаe-mail: shperuk.lm@gmail.com

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

*В статье рассматривается процесс производства тетрахлорида титана и проведен анализ его эффективности. Предложены методы повышения эффективности и уменьшения нормы образования отходов.***Ключевые слова:** тетрахлорид титана, хлорирование, энергоресурсоэффективность, энергоресурсосбережение.**ANALYSIS OF ENERGY RESOURCE EFFICIENCY OF PRODUCTION OF TITANIUM TETRACHLORIDE**

Shperuk Lyubov Mikhailovna

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

*The article discusses the production process of titanium tetrachloride and analyzes efficiency. Methods are proposed to increase the efficiency and reduce the rate of waste generation were offered.***Keywords:** titanium tetrachloride, chlorination, energy resource efficiency, energy saving.

Из числа химических соединений титана наибольший практический и технологический интерес представляет $TiCl_4$. Тетрахлорид титана получают в химической промышленности путем технологии хлорирования титаносодержащего сырья. Перерабатывая далее тетрахлорид титана, получают либо пигментный диоксид титана, либо титановую губку.

В настоящее время в Российской Федерации промышленное производство тетрахлорида титана осуществляется на базе способа хлорирования титаносодержащих шлаков в расплаве солей [1]. Данный способ производства сопровождается получением значительного количества отработанного расплава титановых хлораторов (ОРТХ), который является неиспользуемым отходом производства. В зарубежной практике хлорирование титаносодержащего сырья осуществляется в хлораторах кипящего слоя [3]. Процесс хлорирования в кипящем слое является малоотходным производством, однако необходимо учитывать, что зарубежные производства тетрахлорида титана как сырье используют рутиловые концентраты с содержанием диоксида титана 94-97% [4]. Также из-за дефицита природных рутиловых концентратов для хлорирования используется синтетический рутил. Данные виды сырья являются монодисперсными и мономинеральными, и как следствие это предопределяет метод хлорирования в кипящем слое и его малоотходность.

Массовая доля диоксида титана в титановом шлаке находится на уровне 80-86% [5], следовательно, и содержание примесей выше по сравнению с рутилом в 3-5 раз. Это и определяет высокий выход твердых хлоридных отходов при любом способе хлорирования. На данный момент на действующих отечественных производствах отсутствует технология переработки отработанных расплавов титановых хлораторов. Удаление отработанного расплава титановых хлораторов методом гидроразмыва обязывает

производство нести достаточно крупные издержки на сооружение и эксплуатацию очистных систем [6], без которых сброс растворов хлоридного плава в водоемы невозможен по экологическим и санитарным нормам и требованиям. А сброс нерастворимых остатков не отвечает задачам эффективного обращения с отходами производства в Указе Президента РФ [7].

Для производства тетрахлорида титана надлежащего качества для дальнейшего производства из него как пигментного диоксида титана, так и металлического титана используется хлорная технология. В металлургии для промышленного производства редких и цветных металлов использование хлора широко распространено. Реакционная способность хлора высокая, что обуславливает сравнительно легкое образование хлорида титана при взаимодействии с титаносодержащим сырьем. Стоит отметить, что образуются также и хлориды сопутствующих металлов в сырье. Главной особенностью получения тетрахлорида титана по хлорной технологии является возможность получения металлического титана через его тетрахлорид [8]. Хлорная технология осуществляется в непрерывном режиме. Из-за высокой реакционной способности хлора степень перехода исходного сырья в хлориды может достигать 99 % [9]. Процесс хлорирования титаносодержащего сырья проводится в присутствии восстановителя, и описывается ниже приведенными реакциями:



Как восстановитель могут использоваться твердые углеродные материалы (антрацит, кокс, древесный уголь), а также газообразный CO [10]. Для применения метода хлорирования используются титаносодержащее сырье с массовой долей TiO_2 85—95 % [11].

Основное сырье используемые для получения тетрахлорида титана – ильменитовые и рутиловые концентраты. Ильменитовые концентраты имеют

содержание диоксида титана от 40 до 65 % массовых, поэтому непосредственно для хлорирования концентрат не используется. Ильменитовые концентраты подвергают восстановительной плавке в электродуговой печи, после этого получают конечные продукты: чугун и пригодный для хлорирования титановый шлак [12].

Также значительная часть ильменитовых концентратов перерабатывается в синтетический

рутил. Синтетический рутил получают путем обогащения ильменита во вращающихся печах [13]. Один из крупнейших производителей синтетического рутила Австралия, которая экспортирует свою продукцию по всему миру. На рисунке 1 представлена схема основной отраслевой цепи использования титаносодержащего сырья.

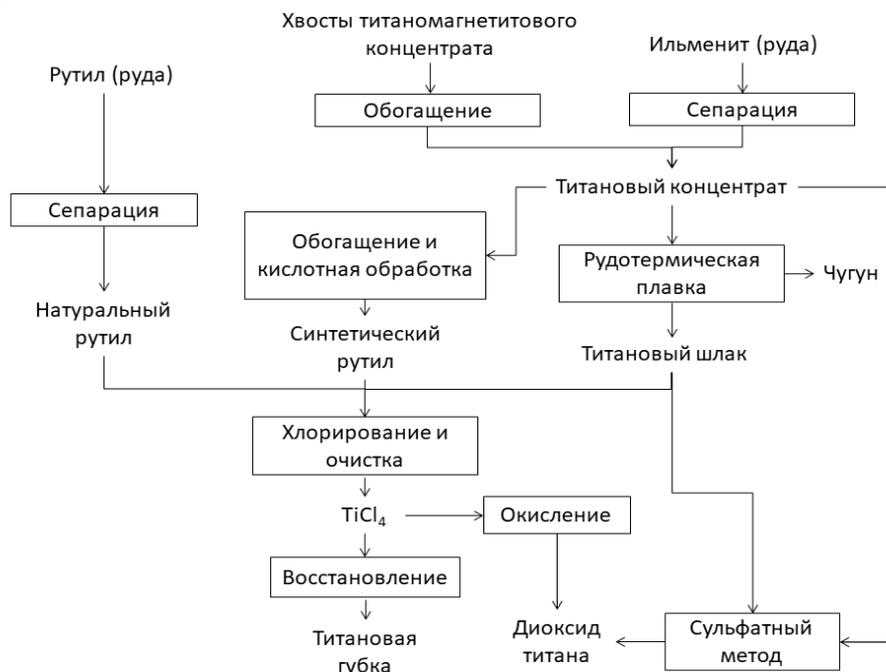


Рис. 1. Цепь использования титанового сырья

Крупнейший производитель тетрахлорида титана в мире и самый крупный в России - Государственная Корпорация ВСМПО «Ависма» в производстве использует именно титановый шлак, который получают в результате рудотермической плавки ильменитового концентрата. Далее рассмотрим и проанализируем существующие ХТС производства тетрахлорида титана, в том числе и технологию, которая эксплуатируется на Ависме.

Существует три способа производства тетрахлорида титана по хлорной технологии:

1. Хлорирование брикетированных шихт
2. Хлорирование в солевом расплаве
3. Хлорирование в кипящем слое

В данной работе будет рассматриваться технология производства тетрахлорида титана в реакторе с расплавом солей, которая эксплуатируется на производстве филиала ВСМПО «Ависма», г. Березники.

В 1954 году данная технология была принята в Советском Союзе и начала применяться для хлорирования титанового шлака [10]. Технология представляет собой процесс хлорирования титаносодержащего сырья, протекающий в расплаве хлоридов натрия и калия с добавлением восстановителя. Титановый шлак измельчается и вместе с коксом подается на поверхность расплава, в нижней части реактор через футеровки непрерывно подается хлор, который перемешивает расплав с

шихтой. Процесс в расплавном хлораторе проводится при температуре 750-850 °С [1]. Необходимая температура поддерживается за счет теплоты экзотермических реакций и подогрева и охлаждения реактора. Характерное устройство реактора для хлорирования в расплаве и принцип его эксплуатации показаны на рис. 2.

Основным преимуществом хлорирования в расплаве солей является возможность высокого содержания кальция и магния в исходном сырье. В отличие от хлоратора кипящего слоя, в котором хлориды кальция и магния ведут к залипанию слоя, в расплавном хлораторе эти хлориды просто переходят в расплав. Это объясняет, почему данная технология была принята в СССР и Китае, обладающих титаносодержащим сырьем с высоким содержанием CaO и MgO. Еще одним преимуществом хлорирования в расплаве является возможность хлорирования более мелких частиц.

Технология хлорирования в солевом расплаве также имеет ряд существенных недостатков, что является важной проблемой для производителя. Тетрахлорид титана после выхода из хлоратора поступает в конденсатор, а нелетучие хлориды металлов, образующиеся из примесей титанового шлака растворяются и накапливаются в расплаве, что повышает вязкость и ухудшает гидродинамический режим перемешивания расплава. Кроме того, в расплаве также накапливаются твердые

нехлорируемые частицы, которые приводят к загустеванию расплава. Вследствие чего процесс хлорирования замедляется, и появляется необходимость обновлять расплав.

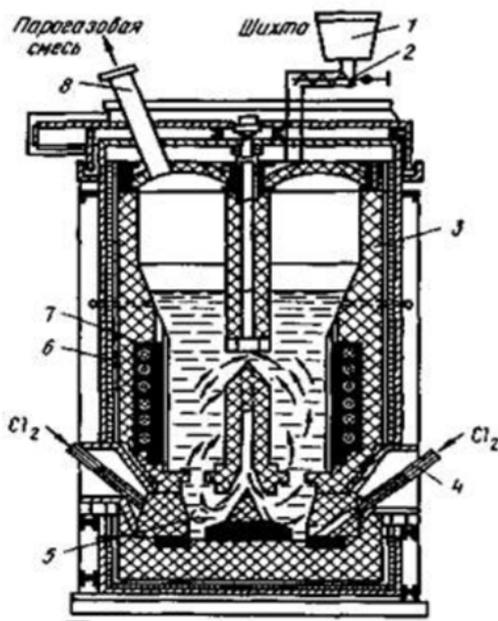


Рис. 2 Схема реактора для хлорирования в солевом расплаве: 1-бункер с шихтой; 2- питатель; 3-шамотная футеровка; 4- фурмы для вдувания хлора; 5-легка для выпуска расплава; 6 — корпус; 7-графитовые электроды; 8 — газозольная смесь.

Отработанный расплав периодически сливается и обновляется, вследствие чего образуются отходы в виде сточных вод после размыва расплава и сам нерастворимый остаток отработанного расплава титановых хлораторов (ОРТХ), который уже на протяжении долгих лет идет на отвалы в близлежащие территории рядом с городом Березники. Потери диоксида титана составляют около 7%, что существенно снижает технико-экономические показатели производства. Однако, даже возврат кокса из сухого остатка нейтрализации, например, способом флотации, позволит получить дополнительную экономию кокса порядка 40 кг на 1 тонну технического тетрахлорида титана. Далее, все нейтральные окислы после флотации могут быть также переработаны в товарные продукты или, в крайнем случае, сбрикетированы и складированы с целью их последующей переработки по мере потребности и наличия мощностей для переработки.

Стоит отметить, что TiO_2 в остатке после хлорирования, например синтетического рутила [14] не образует сростков с другими минералами и может напрямую обогащаться методами физической сепарации. В случае, когда физическое обогащение отходов хлорирования невозможно в виду недостаточной разности плотностей минералов, применяют методы гидрометаллургического обогащения.

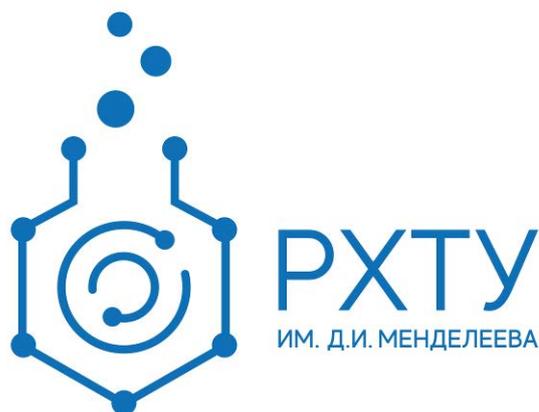
Анализ энергоресурсоэффективности производства тетрахлорида титана показал необходимость подробного изучения и анализа вещественного состава нерастворимого остатка отработанного расплава титановых хлораторов. Изучение и анализ химического

и минералогического состава нерастворимого остатка ОРТХ, а также апробация гидрометаллургических и физических методов обогащения нерастворимого остатка позволят разработать способы повышения энергоресурсоэффективности производства тетрахлорида титана в филиале ВСМПО Ависма в г. Березники.

Список литературы

1. Гармата В.А., Петрунько А.Н., Галицкий Н.В. и др. Титан. М.: Metallurgy, 1983. 559 с.
2. Позин М.Е. Технология минеральных солей Часть 2. Химия, 1974 - с. 793-1557.
3. Cardarelli F. Materials Handbook: A Concise Desktop Reference. 2nd edition. London: Springer-Verlag Limited, 2008. 1340 p.
4. Stanaway K. J. Overview of titanium dioxide feedstocks. Mining Engineering. 1994. Vol. 46. pp. 1367–1370.
5. Kale, A., Bisaka, K. Fluid bed chlorination pilot plant at Mintek. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2011. Vol. 111, No. 3. pp. 193-197.
6. Мешалкин В.П., Колесников А.В., Савельев Д.С., Колесников В.А., Белозерский А.Ю., Меньшова И.И., Масляникова Д.В., Сычева О.В. Анализ физико-химической эффективности электрофлотационного процесса извлечения продуктов гидролиза четырёххлористого титана из техногенных стоков. Доклады академии наук. 2019. No. 6. pp. 680-684. DOI: 10.31857/or. 2019. 02.25.
7. О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года: Указ Президента Российской Федерации от 07.05.2018 г. № 204.
8. Шахно, И.В. Химия и технология редких и рассеянных элементов / И.В. Шахно, З.Н. Шевцова, Часть 2, Изд. 2-е, перераб. и доп. – М: Высшая школа, 1976 – 360 с
9. Занавескин К.Л. Реакционная способность титаносодержащего сырья в процессе получения тетрахлорида титана / Занавескин К.Л., Масленников А.Н., Занавескина С.М., Власенко В.И. // Цветные металлы. – 2017. - №4. – С. 47-53.
10. Фурман А.А. Неорганические хлориды (химия и технология). – М.: Химия, 1980. — 416 с
11. Байтенов, Н.А. Производство тетрахлорида и двуоксида титана / Н.А. Байтенов – Алма-Ата: Наука, 1974. – 252 с.
12. Государственный доклад „О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах“. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. – М: 2018. – С. 203-214.
13. Тарасов, А.В. Metallurgy титана / А.В. Тарасов. – М: ИКЦ „Академкнига“, 2003. – 328 с.
14. V.S. Gireesh, V.P. Vinod, S. Krishnan Nair, Georgee Ninan. The recovery of Beneficiated Ilmenite (BI) and Calcined Petroleum Coke (CPC) from the Cyclone Discharge of Chlorination Plant Producing Titanium Tetrachloride. International Journal of Material Science Innovations (IJMSI) 1 (5): 286-292, 2013. ISSN 2289-4063.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIV

№ 3 (226)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9