

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVII

№ 11

Москва
2023

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 XXXVII,
У78 № 11 (273). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023. – 139 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XIX Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2023», XXXVII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2023», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

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

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

«Инжиниринг энергоресурсосберегающих химических технологий и инновационных материалов. Логистика ресурсосбережения, технологическая инноватика, стандартизация и сертификация в химической промышленности»

Башлаев Л.А., Каменский М.Н. Выбор параметров зубчато-реечного механизма подачи в грунтопрокалывающей установке	8
Вераксо Д.Э., Чикин Д.В., Пичугов Р.Д. Влияние чистоты ванадийсодержащего сырья на характеристики ванадиевой проточной батареи	11
Хтет Аунг, Со Тхурейн, Лин Маунг Маунг, Каграманов Г. Г. Очистка подземных вод от соединений железа и марганца методом ультрафильтрации.....	14
Глазов П.М., Василенко О.А. Циклические криогенные испытания цинксиликатного покрытия, модифицированного диэтиловым эфиром адипиновой кислоты с включением углеродистых нанотрубок	18
Харитонов А.О., Бусыгина Е.Б., Масленников И.М. Тарировка ротаметров средствами численного моделирования	20
Лопухова Е.В., Красавина К.А., Мазурова Д.В., Абрашов А.А. Исследование процесса осаждения селенидно-фосфатных покрытий на стали	23
Прудник Е.С., Мазурова Д.В., Ваграмян Т.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А. Разработка процесса осаждения износостойких фосфатных покрытий	25
Чикин Д.В., Петров М.М., Локтионов П.А., Карпенко К.А., Пичугов Р.Д. Биоанод микробного топливного элемента на основе модифицированного углеродного войлока.....	27
Щербакова А.В., Алешина В.Х., Григорян Н.С. Исследование сернокислого электролита меднения отверстий печатных плат	30
Красавина К.А., Лопухова Е.В., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Андреев Н.Н. Исследование процесса низкотемпературного защитно-декоративного чернения стали.....	33
Маслова В. В., Райков Г. А., Быков В. И., Ильина С. И., Равичев Л. В. Разработка проточных реакторов нового типа.....	35
Советин Ф.С., Комляшёв Р.Б., Гартман Т.Н., Панкрушина А.В., Калинин И.И. Разработка компьютерной модели технологической схемы процесса экстракционной очистки феноловой воды	38

Советин Ф. С., Гартман Т. Н., Панкрушина А. В., Калинин И. И., Сеннер С. А.
Разработка компьютерной модели технологической схемы водоподготовки и водоочистки при получении метанола из природного газа.....41

Советин Ф.С., Гартман Т.Н., Панкрушина А.В., Сафонова В.Д., Калинин И.И.
Разработка компьютерной модели сложной колонны разделения ароматических углеводов в производстве арендов из продуктов крекинга44

Сахапов Д.Р., Быков В.И., Ильина С.И., Равичев Л.В.
Влияние конструкции аппарата на проведение электродиализного разделения47

Информационные технологии, кибернетика и математика. Цифровые двойники новых материалов и технологий

Челышева Е.А., Окишева М.К., Абрамов А.А.
Разработка цифровой модели верхних дыхательных путей51

Аторин Н.В., Абрамов А.А., Гордиенко М.Г.
Получение пресс формы микроигл с использованием полимеризационного метода 3D-печати54

Бабкин М.А., Кольцова Э.М., Приходько В.Н.
Применение технологий виртуальной реальности для работы с цифровым двойником планетарной мельницы57

Самойлов А.В., Лущик Н.А., Васецкий А.М., Приходько В.Н.
Развитие алгоритмов виртуального химического практикума по общей и неорганической химии на платформе Godot60

Голубев Э.В., Сулова Е.Н., Лебедев А.Е.
Моделирование процесса сверхкритической сушки в аппарате промышленного масштаба с применением метода вычислительной гидродинамики.....63

Гордиенок И.А., Сулова Е.Н., Лебедев А.Е.
Исследование процесса сверхкритической адсорбции ментола в структуру органических аэрогелей67

Аверина Ю.М., Журавлева О.С., Масленников А.В., Юркин М.Е., Гусева Н.В., Рублева С.А.
Формирование системы трансфера технологий и управления знаниями в РХТУ имени Д.И. Менделеева70

Емельянова Е.П., Меньшутина Н.В.
Моделирование движения потока частиц сухого спрея в бронхолегочной системе73

Жарков В.В., Савицкая Т.В.
Модернизация программного приложения для задач оценки факторов влияния состояния магистральных нефтепроводов и магистральных нефтепродуктопроводов на степень риска аварий75

Ильин Д.В., Семенов Г.Н., Бродский В.А., Колесников А.В. Разработка базы данных для информационного обеспечения переработки опасных промышленных отходов	78
Кожухарь О.Ю., Дружкина Е.А., Скичко А.С. Исследование допустимости использования уравнения Холдейна для описания изменения удельной скорости процесса биоразложения парацетамола.....	81
Красников Е.А., Цыганков П.Ю., Михайлова С.Т. Исследование набухания в сверхкритическом диоксиде углерода каучуков различной химической природы.....	85
Магеррамов Т.М., Митричев И.И. Прогнозирование растворимости хладагентов в смазочных маслах на основе уравнений состояния на языке Python.....	89
Нгуен Ван Зуи, Цыганков П.Ю. Извлечение лигнина из растительного сырья	92
Окишева М.К., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю. Исследование влияния метода сушки на свойства материалов на основе альгината натрия и желатина	95
Петрикова Е.А, Гордиенко М.Г. Исследование влияния состава и технологических параметров на свойства порошковой ингаляционной композиции	99
Пилюян А.Р., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю. Исследование методов формирования иерархически пористой структуры материалов	102
Сорокин К.А., Басенкова Е.О., Сбоева Ю.В. Оценка размещения производства дополнительного азокрасителя на действующей химико-технологической системе.....	106
Слободчикова Ю.И., Скичко Е.А. Разработка онлайн-сервиса подачи документов в Подготовительное отделение для иностранных граждан Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева	109
Стрелец К.О., Ахрамович С.О., Гусева Е.В. Создание конструкции микрофлюидного аналитического устройства с применением ультразвука	112
Тихоненко К.А., Савицкая Т.В. Разработка программного приложения для автоматизированного расчёта показателей эксплуатационной надёжности технологического оборудования	114
Трепашко Д.А., Мохова Е.К., Гордиенко М.Г. Разработка методики получения матриц на основе хитозана и полициклодекстрина для применения в биомедицине и фармацевтике.....	117

Березовская Е.А., Ларреа Лапшина Л.Р., Федотова О.В., Цыганков П.Ю. Исследование технологии получения аэрогелей на основе целлюлозы с использованием различных способов гелеобразования	120
Ткачев Н.А., Лебедев И.В. Разработка алгоритмов моделирования структур аэрогелей с применением клеточно-автоматного подхода для реализации с использованием высокопроизводительных вычислений	123
Иванов.Н.К., Лебедев И.В. Разработка программного комплекса для моделирования экстракции.....	126
Кириллова И.Ю., Трохин В.Е., Челноков В.В., Бессарабов А.М. Системные исследования импортозамещения фармакопейного ассортимента химических реактивов, выпускаемых АО «ЭКОС-1»	129
Приоров Г.Г, Бессарабов А.М. Модернизации CALS-системы противогололедных реагентов на основе PDM STEP Suite 5.7	132
Чернухин А.В., Савицкая Т.В. Разработка multifunctional умного датчика информационной системы эвакуации с химического предприятия.....	135

«Инжиниринг энергоресурсосберегающих химических технологий и инновационных материалов. Логистика ресурсосбережения, технологическая инноватика, стандартизация и сертификация в химической промышленности»

УДК 624.05

Башлаев Л.А., Каменский М.Н.

Выбор параметров зубчато-реечного механизма подачи в грунтопрокалывающей установке

Башлаев Леонид Александрович – магистрант 1-го года обучения кафедры «Фундаментальная химия». Каменский Михаил Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование химических производств»; mkaemsky@yandex.ru.

Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Новомосковск, 301650, ул. Дружбы, дом 8.

В статье показана возможность применения зубчато-реечного механизма подачи в грунтопрокалывающей установке для повышения эффективности ее эксплуатации, а также разработана математическая модель для выбора рациональных параметров механизма подачи.

Ключевые слова: грунтопрокалывающая установка, зубчато-реечный механизм подачи.

SELECTION OF PARAMETERS OF THE RACK-AND-PINION FEEDING MECHANISM IN THE NO-DIG INSTALLATION

Bashlaev L.A., Kamensky M.N.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk, Russian Federation

The article shows the possibility of using a rack-and-pinion feed mechanism in a ground-piercing installation to increase the efficiency of its operation, and also a mathematical model for choosing rational parameters of the feed mechanism is developed.

Keywords: no-dig installation, rack-and-pinion feeding mechanism.

Введение

В настоящее время при строительстве подземных инженерных коммуникаций все большее распространение получают бестраншейные технологии, например, метод прокола. Это вызвано сложностью проведения подобных работ традиционными методами с внешней экскавацией грунта из-за ужесточения экологических требований.

Анализ широко распространенных конструкций грунтопрокалывающих установок позволил установить, что их механизмы подачи в основном выполнены в виде гидродомкратов, которые обладают рядом недостатков: различная величина усилия при проколе скважины и обратном ее расширении; повышенные требования к чистоте рабочей жидкости и проблемы утечек из-за низкого ресурса уплотнителей; ограниченное использование в холодное время года; относительно низкая скорость подачи исполнительного органа; значительные габариты вспомогательного оборудования и т.д.

Для устранения указанных недостатков разработана конструкция грунтопрокалывающей установки [1], отличающаяся применением зубчато-реечного механизма подачи (рис. 1), включающая: исполнительный орган 1, электродвигатель 2, подвижную раму 3, редуктор 4, на выходных валах которого смонтированы приводные зубчатые колеса 5 движителя, расположенные в горизонтальной плоскости, обкатывающиеся по зубчатым или цевочным рейкам 6, закреплённым на базовой платформе. С целью ликвидации избыточных связей на концах реек выполнены продольные пазы, обеспечивающие продольную подвижность рейки. Все элементы конструкции должны быть обработаны антикоррозионным покрытием [2].

Проведённый анализ позволил установить, что вопросам исследования точности прокалываемой трассы инженерных коммуникаций при реализации бестраншейных технологий уделено достаточное внимание. Причем исследований по применению в грунтопрокалывающих установках зубчато-реечных механизмов подачи не проводилось, и в большинстве методик практически нет анализа результатов по качественным показателям. Таким образом, представляется целесообразным определить рациональные параметры зубчато-реечного механизма подачи грунтопрокалывающей установки и предложить качественные показатели для сравнительной оценки различных конструктивных вариантов проектируемой передачи.

Экспериментальная часть

На первом этапе расчета основных параметров зубчато-реечного механизма подачи грунтопрокалывающей установки необходимо определить усилие прокола [3]. С целью обеспечения эффективной работы установки [4] усилие подачи должно быть не менее 400 кН и превышать необходимое усилие прокола. Для изготовления зубчатых колёс, работающих в аналогичных сложных условиях нагружения, принято использовать станки с числовым программным управлением (ЧПУ). При нарезании зубьев колеса на станках с ЧПУ более удобно заменять теоретический профиль зуба дугой окружности. Поэтому в работе для исследования принято зацепление с радиусным профилем зуба.

Одной из важнейших характеристик проектируемой передачи является скольжение в зацеплении колесо-рейка. Ранее решение этой задачи проводилось графически с использованием метода планов скоростей, либо с применением понятия аналогов скоростей

скольжения, что относительно сложно и не представительно, так как при повороте колеса только на один градус, необходимо строить новый план скорости.

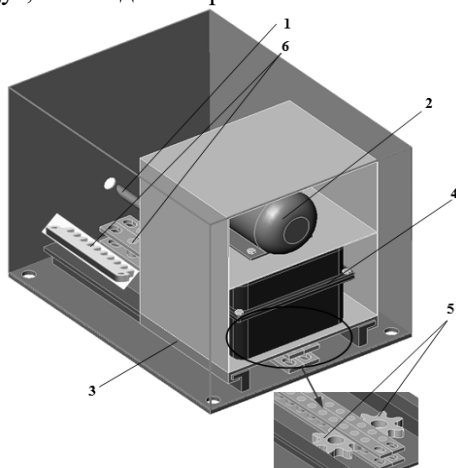


Рис. 1. Вариант общего вида грунтопрокалывающей установки

Для решения этой задачи представляется предпочтительным применение метода замкнутых векторных контуров (рис. 2).

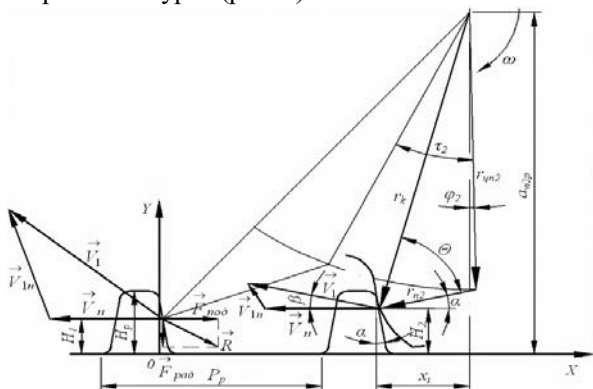


Рис. 2 Расчётная схема к определению параметров скольжения в зацеплении колесо-зубчатая рейка: p_p – шаг зацепления, мм; x_i – координата центра колеса двигателя, мм; H_2, H_1 – положение точки входа и выхода зубьев колеса из зацепления, мм; YOX – система отсчёта, описывающая положение системы «рейка-зубчатое колесо»; $F_{под}, F_{рад}, R$ – усилия подачи, радиальная составляющая и результирующее усилие в двигателе.

На основании указанного метода выведена зависимость для определения скорости скольжения в зацеплении колесо-рейка (1):

$$V_{in} = \sqrt{V_n^2 + V_1^2 - 2V_n V_1 \cos \beta}, \quad (1)$$

где, $V_1 = \omega \sqrt{r_{цн2}^2 + r_{n2}^2 - 2r_{цн2} r_{n2} \sin(\varphi_i - \alpha)}$ – окружная скорость;

$V_n = \omega(r_{цн2} \cos \varphi_i + r_{n2} \sin \alpha)$ – скорость подачи;

$$\beta = \frac{\pi}{2} - \alpha - \arcsin \left(\frac{r_{цн2}}{\sqrt{r_{цн2}^2 + r_{n2}^2 - 2r_{цн2} r_{n2} \sin(\varphi_i - \alpha)}} \cos(\varphi_i - \alpha) \right)$$

– угол между векторами скорости подачи и окружной скорости;

$$\varphi_2 = \arccos \left(\frac{a_{w2p} - r_{n2} \sin \alpha - H_2}{r_{цн2}} \right) - \text{угол входа в}$$

зацепление.

Здесь ω – угловая скорость приводного колеса двигателя, c^{-1} ; $r_{цн2}$ – радиус центров профиля зуба колеса, мм; r_{n2} – радиус профиля зуба, мм; α – угол наклона зуба рейки, рад; $r_{цн2}$ – радиус окружности, на которой расположены центры профилей зубьев колеса, мм; a_{w2p} – межосевое расстояние, мм; τ_2 – угловой шаг зацепления, рад.

Проведенный анализ [5] показал, что применение зубчатых реек позволяет значительно поднять эффективность механизма подачи грунтопрокалывающей установки, так как удельное скольжение по зубу в зубчатой рейке в 8 раз ниже удельного скольжения по цевке для цевочной рейки (рис. 3). Таким образом, в механизме подачи целесообразно применять зубчатые рейки.

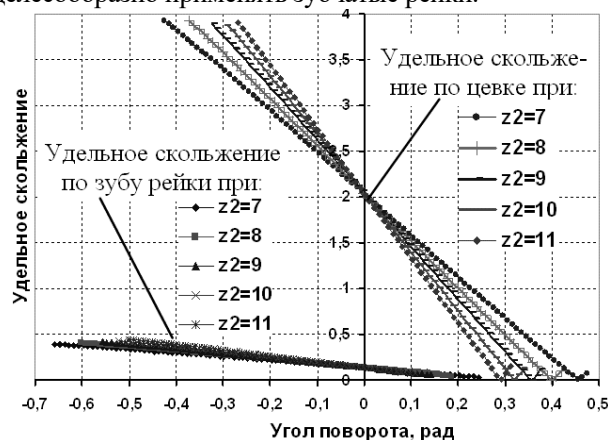


Рис. 3. Зависимость удельного скольжения от угла поворота колеса при различных числах зубьев колеса z_2 .

Зависимости скорости скольжения от угла поворота колеса, представленные на рисунке 3, построены при следующих исходных данных: угол наклона зуба рейки $\alpha=8^\circ$, шаг зацепления рейки $P_p=138$ мм, высота зуба рейки $H_p=75$ мм, радиус профиля зуба колеса $r_{n2}=52$ мм, изменение высоты точки входа $H_2=28$ мм и выхода из зацепления $H_1=56$ мм, угловая скорость $\omega=0,36 c^{-1}$, число зубьев колеса $z_2=7 \dots 11$.

С целью определения наиболее рациональных параметров проектируемых передач по соотношению габаритных и прочностных показателей при помощи пакета прикладных программ APM WinMachine 9.7 была разработана твердотельная расчётная модель приводного зубчатого колеса двигателя шириной 58 мм, [6,7] в основе которой лежит четырёхугольный тетраэдр со стороной 5 мм. Исследования модели колеса были проведены с использованием метода конечных элементов.

Исследование напряжённо-деформированного состояния зубчатого колеса (рис. 4) (тангенциальная составляющая усилия, действующего на зуб колеса – 200 кН) позволило определить, что при передаче усилия работает не только нагруженный зуб, но и основания двух соседних зубьев.

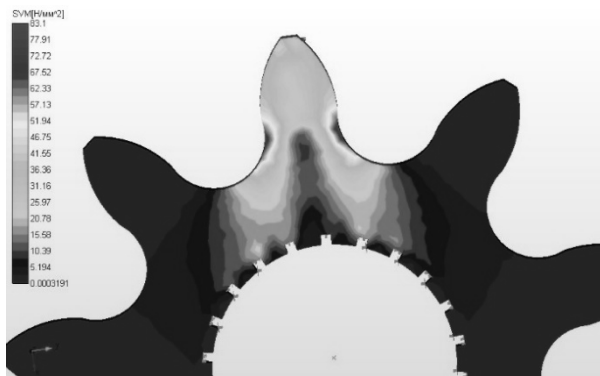


Рис. 4. Результаты исследования напряжённо-деформированного состояния зубчатого колеса

Для обеспечения необходимой и достаточной металлоемкости при соблюдении прочностных ограничений смоделирован процесс перемещения зубчатого колеса по рейке при различной жёсткости опор. Это позволило установить характер распределения напряжений в рейке и диапазон их изменения (до 22%). Анализ зависимостей, представленных на рисунке 5 показывает, что увеличение радиуса галтелей в рейке с 6 до 23 мм приводит к снижению эквивалентных напряжений на 35% при сохранении качественных характеристик работы передачи.

Таким образом, предложенные в работе критерии позволяют провести сравнение различных конструктивных вариантов передачи еще на стадии проектирования с точки зрения их изнашивания, что подтверждается опытом эксплуатации тяжело нагруженных зубчато-реечных передач и анализом напряженно-деформированного состояния элементов механизма подачи, проводимым в учебном процессе при изучении зубчатых зацеплений [8,9].

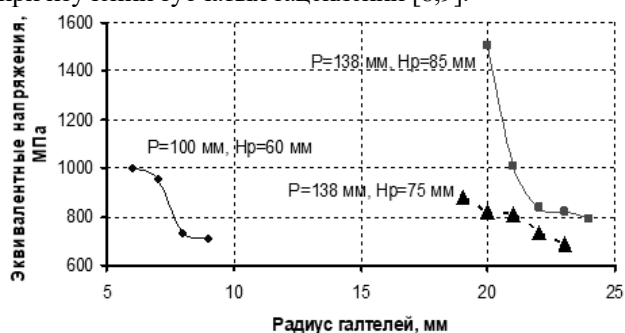


Рис. 5. Зависимость эквивалентных напряжений в зубе рейки от размера галтели

Заключение

Применение зубчато-реечного механизма подачи в предложенной грунтопрокалывающей установке [10] и разработанная математическая модель по выбору рациональных параметров зацепления позволяют: увеличить длину пилотных штанг и таким образом сократить время на вспомогательные операции; обеспечить постоянство необходимого усилия при проколе скважины и обратном её расширении; предложенная компоновка механизма подачи позволяет разместить разработанную грунтопрокалывающую установку в стесненных условиях стартового котлована; сократить время на проектирование и повысить

качество принимаемых конструкторских решений за счет применения усовершенствованной математической модели зубчато-реечного механизма подачи.

Работа поддержана грантом Правительства Тульской области в сфере науки и техники ДС/131 от 22.07.2022 г.

Список литературы

1. Лукиенко Л.В., Каменский М.Н. Применение зубчато-реечного механизма подачи для повышения эффективности грунтопрокалывающей установки // Мир транспорта и технологических машин. 2010. №4(31). С. 78–88.
2. Лобанов Н.Ф., Каменский М.Н. Создание объёмно-пространственной структуры газотермического подслоя противокоррозионного покрытия // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2014. №2. С. 62–67.
3. Лукиенко Л.В., Головин К.А., Пушкарев А.Е., Каменский М.Н. Определение необходимого усилия подачи исполнительного органа для установки управляемого прокола // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2010. №4-1. С. 15–21.
4. Додин Ю.С., Каменский М.Н. Расчет тепловыделения при сжатии заготовки без предварительного нагрева // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2015. №1. С. 93–100.
5. Лукиенко Л.В., Головин К.А., Каменский М.Н., Исаев В.В. Разработка математической модели зубчато-реечных механизмов перемещения с учётом особенностей нагружения и процесса изнашивания // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2012. №9. С. 126–131.
6. Каменский М.Н., Лукиенко Л.В. Жесткая система подачи на забой исполнительного органа прокалывающей установки как способ повышения эффективности применения машин для бестраншейной прокладки труб // Успехи в химии и химической технологии. 2009. Т.23. №7 (100). С. 91–94.
7. Лукиенко Л.В., Каменский М.Н. Совершенствование тяжело нагруженных зубчато-реечных систем перемещения с помощью программных продуктов НТЦ «АПМ» // САПР и графика. 2009. №9 (155). С. 108–110.
8. Цыцора В.Я., Лукиенко Л.В., Каменский М.Н. К вопросу о формировании коммуникативной компетентности студентов // Известия Тульского государственного университета. Педагогика. 2020. № 2. С. 64–67.
9. Цыцора В.Я., Лукиенко Л.В., Каменский М.Н. Активизация познавательной деятельности студентов как обязательное условие формирования компетенций // Известия Тульского государственного университета. Педагогика. 2020. № 4. С. 71–75.
10. Лукиенко Л.В., Ковалёва Т.В., Каменский М.Н. О применении качественных показателей при исследовании тяжело нагруженных зубчато-реечных передач // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2010. №1. С. 3–8.

УДК 681.11.031.1

Вераксо Д.Э., Чикин Д.В., Пичугов Р.Д.

Влияние чистоты ванадийсодержащего сырья на характеристики ванадиевой проточной батареи

Вераксо Дарья Эдуардовна – магистрант 2-го года обучения научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока»; darya.verakso@mail.ru

Чикин Дмитрий Владимирович – инженер-исследователь преподаватель научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока»;

Пичугов Роман Дмитриевич – кандидат физико-математических наук, старший преподаватель научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока»;

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

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

В статье рассмотрено влияние ванадийсодержащего сырья на эксплуатационные характеристики ванадиевой проточной редокс-батареи. На основании проведенных исследований установлено, что чистота ванадия резко влияет на все эксплуатационные характеристики: эффективности по заряду, напряжению и энергии, емкость, а также скорость падения емкости ванадиевой проточной редокс-батареи.

Ключевые слова: ванадий, ванадиевая проточная батарея, ванадиевый электролит, химические источники тока.

Influence of vanadium-containing raw material purity on the performance of vanadium redox flow battery

Verakso D.E., Chikin D.V., Pichugov R.D.

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

The article considers the purity impact of vanadium-containing raw material on the performance of vanadium redox flow battery. Purity level of vanadium drastically affects all operation characteristics of vanadium redox flow battery: coulomb, voltage and energy efficiency, capacity and rate of its loss.

Keywords: vanadium, vanadium redox flow battery, vanadium electrolyte, chemical power sources.

Введение

Будущее развитие электроэнергетики подразумевает увеличение доли альтернативных источников тока в структуре производства электроэнергии. Для альтернативных источников энергии, таких как солнечная и ветровая энергетика, присущ периодический характер производства энергии. По этой причине они могут эффективно обеспечивать электроэнергией потребителей только при работе в связке с накопителями энергии, аккумулирующими излишки сгенерированной энергии для ее потребления в периоды повышенного энергопотребления.

Среди технологий, способных обеспечить хранение и воспроизведение электроэнергии для перехода на источники периодического действия, особенное место занимают проточные редокс-батареи (ПРБ). Они позволяют независимо масштабировать мощность и емкость, не имеют саморазряда в режиме простоя. Так как в качестве электролитов используются водные растворы электроактивных соединений, отсутствуют риски возгорания/воспламенения. Экономические показатели ПРБ, такие как стоимость кВт-ч хранимой энергии, стоимость хранимой энергии на жизненном цикле, на 26-32% (в зависимости от масштаба энергоустановки) ниже аналогичных показателей для литий-ионных аккумуляторных батарей [1].

Среди различных видов ПРБ в разряд коммерческих приложений уже переходит технология ванадиевых ПРБ (ВПРБ). Она получила широкое распространение по сравнению с другими типами ПРБ (цинк-бромные, водородно-бромные, железо-бромные) благодаря тому, что в обеих полужайках ВПРБ используются электролиты одинакового химического состава - кислые

растворы соединений ванадия в степени окисления +3.5. Ванадиевый электролит в этой степени окисления заливают в оба резервуара ПРБ в равных объемах при первом запуске ванадиевой батареи. Одинаковый химический состав обеих полужайек ВПРБ исключает возможность перекрестного загрязнения электролитов вследствие кроссовера через мембрану и в перспективе делает теоретическое время работы электролитов бесконечным.

Стоимость электролита вносит существенную долю в капитальную стоимость энергоустановки на основе ВПРБ и зависит от чистоты исходного ванадийсодержащего сырья. При этом эксплуатационные характеристики ВПРБ могут также значительно зависеть от чистоты сырья, что отразится на операционных затратах на обслуживание энергоустановки. Таким образом, требуется находить баланс между капитальными и операционными затратами.

Цель данного исследования – продемонстрировать влияние чистоты ванадийсодержащего сырья на характеристики ванадиевой проточной редокс-батареи и скорость падения ее емкости.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальных исследований были приготовлены ванадиевые электролиты из двух видов сырья: коммерческого сульфата ванадила ($\text{VO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ чистотой ~97 масс. %, Реахим, Россия) и сульфата ванадила, полученного перекристаллизацией исходного. Для перекристаллизации исходное сырье добавляли в раствор 1 М H_2SO_4 , нагретый до 80 °С, до получения пересыщенного раствора, который впоследствии разделяли на фильтрат и осадок. Фильтрат

охлаждали до 5 °С, полученный осадок промывали дистиллированной водой, просушивали на фильтре, промывали ацетоном и высушивали под вакуумом.

Ванадиевый электролит состава 1.6 М V^{+3.5} в 2.4 М H₂SO₄ из сырья разной чистоты был приготовлен аналогично процедуре, описанной в [2]. Примесный состав образцов измерялся с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Состав и концентрация ванадия в электролитах контролировалась с помощью кулонометрического титрования.

Электрохимические испытания электролитов проводилось в единичных ячейках ВПРБ с конструкцией, описанной в [2]. Заряд-разрядные испытания ячеек проводили при постоянном токе 100 мА/см² в диапазоне напряжений 0.8 – 1.7 В для 50 циклов заряд-разряда. По результатам проведенных испытаний рассчитаны основные эксплуатационные характеристики ВПРБ, такие как: эффективные напряжения заряда и разряда, эффективности по заряду, напряжению и энергии, емкость и скорость падения емкости.

Энергетическая эффективность определяется как:

$$\eta_e = \eta_c \eta_v \quad (1)$$

где η_c – эффективность по заряду и η_v – эффективность по напряжению.

Эффективность по напряжению - отношение среднего (или эффективного) напряжения разряда (\bar{E}_d) к среднему напряжению заряда (\bar{E}_c) за полный цикл

$$\eta_v = \frac{\int_0^T \bar{E}_d dT}{\int_0^T \bar{E}_c dT} = \frac{\bar{E}_d}{\bar{E}_c} \quad (2)$$

Эффективность по заряду — это отношение выходного заряда батареи (Q_d) к общему заряду, подаваемому на батарею (Q_c) в процессе зарядки.

$$\eta_c = \frac{Q_d}{Q_c} \quad (3)$$

Степень использования емкости (CU) определяется как отношение пропущенного заряда на этапе разрядке

к теоретическому количеству заряда, которое рассчитывается по закону Фарадея:

$$CU = \frac{Q_d}{cVF} \quad (3)$$

где c – концентрация электроактивного вещества (1.6 М), V – объем электролита (0.02 л), $F = 96500$ Кл/моль – постоянная Фарадея.

Примесный состав исследованных образцов приведен в таблице 1. В исходном образце содержится большое количество железа, меди, магния, натрия и калия. Образец, полученный перекристаллизацией исходного сырья, содержит значительно меньшее количество примесных элементов.

Таблица 1. Примесный состав образцов сульфата ванадила разной чистоты.

Элемент	Содержание примесей, ppm	
	VOSO ₄ исходный	VOSO ₄ перекристаллизованный
Ca	<5	<5
Mg	33	<5
Cu	30	<1
Fe	150	<5
Al	33	<5
K	50	5
Na	50	5
Mn	<5	<5

Меньшее количество примесных элементов положительно влияет на эффективность работы ячейки ВПРБ: эффективность по заряду и по напряжению увеличиваются на 5 % и 3 %, соответственно (рис. 1).

В результате энергетическая эффективность ячейки ВПРБ, работающей на электролите из перекристаллизованного сульфата ванадила, выше на 6 % при практически равной степени использования емкости (рис. 2). Ключевое различие между образцами электролитов заключается в скорости падения емкости – образец, содержащих большое количество примесных элементов, демонстрирует резкое падение емкости с 87 до 15 % за 50 циклов заряд-разрядных испытаний (рис. 2 справа).

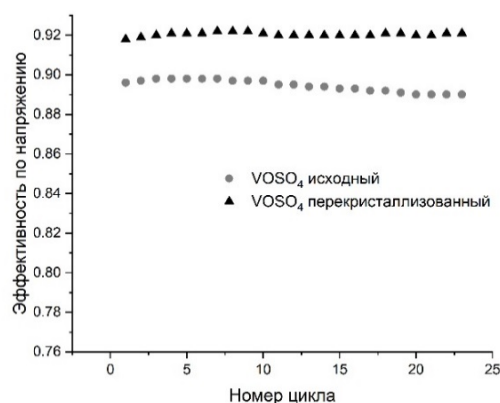
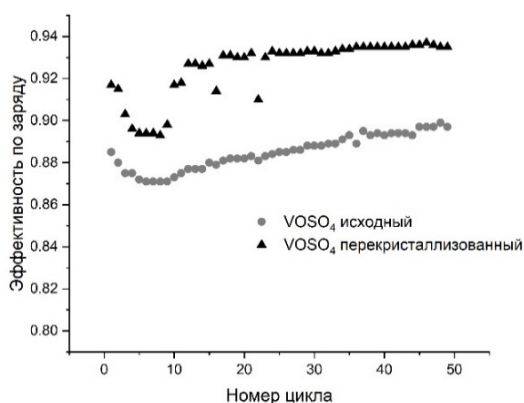


Рис. 1. Эффективности по заряду (слева) и напряжению (справа) ячеек ВПРБ для электролитов разной чистоты. Условия: диапазон напряжений 0.8-1.7 В, ток 100 мА/см².

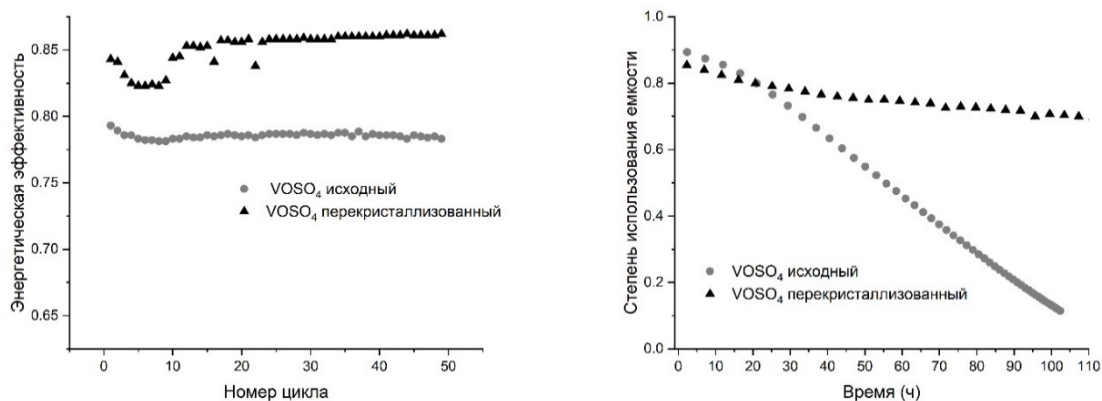


Рис. 2. (слева) Энергетическая эффективность и (справа) степень использования емкости ячеек ВПРБ для электролитов разной чистоты. Условия: диапазон напряжений 0.8-1.7 В, ток 100 мА/см².

Снижение емкости ванадиевой проточной батареи происходит вследствие кроссовера электроактивных компонентов и протекающих побочных процессов с выделением водорода в отрицательном электролите батареи [3], и вклад побочных процессов существенно зависит от чистоты ванадийсодержащего сырья.

Заключение

Чистота исходного ванадийсодержащего сырья оказывает значительное влияние на характеристики ванадиевой проточной батареи. При большом содержании примесных элементов существенно снижается эффективность работы ВПРБ и увеличивается скорость падения емкости. Несмотря на более низкую стоимость, сырье с большим количеством примесных элементов не может использоваться для создания долговечного накопителя энергии на основе ВПРБ.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента для молодых кандидатов наук, проект № МК-3473.2022.1.3.

Список литературы

1. Lazard's Levelised Cost of Energy Storage Analysis Version 3.0 (November 2017)
2. Loktionov P.A. et al. Calibration-free coulometric sensors for operando electrolytes imbalance monitoring of vanadium redox flow battery// Journal of Power Sources. – 2023. – Т. 553. – С.232242-232252.
3. Jirabovornwisut T. et al. A review on the electrolyte imbalance in vanadium redox flow batteries// International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Т. 44. – №. 45. – С.24485-24509.

УДК 66.081.6

Хтет Аунг, Со Тхурейн, Лин Маунг Маунг, Каграманов Г.Г.

Очистка подземных вод от соединений железа и марганца методом ультрафильтрации

Хтет Аунг – аспирант 4-го года обучения кафедры мембранной технологии; htet.aung92@mail.ru

Со Тхурейн – аспирант 4-го года обучения кафедры мембранной технологии;

Лин Маунг Маунг - докторант кафедры мембранной технологии;

Каграманов Георгий Гайкович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой мембранной технологии;

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

В статье рассмотрено удаление железа и марганца из подземных вод с помощью процесса ультрафильтрации (УФ). Исследовано влияние технологических параметров, таких как рабочее давление и температура, на характеристики УФ-мембраны. Показано, что высокие величины рабочего давления и температуры приводят не только к повышению удельной производительности, но и к угугшению величины селективности УФ-мембраны. Настоящее исследование дает ценную информацию о применении ультрафильтрации при очистке подземных вод для удаления железа и марганца.

Ключевые слова: ультрафильтрация, подземная вода, удельная проиводительность, селективность, удаление железа, удаление марганца.

Purification of groundwater from iron and manganese compounds by ultrafiltration

Htet Aung, Saw Thurain, Lin Maung Maung, Kagramanov G.G.

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

The article discusses the removal of iron and manganese from groundwater using the ultrafiltration (UF) process. The influence of technological parameters such as operating pressure and temperature on the characteristics of the UF membrane is investigated. It is shown that higher operating pressures and temperatures lead not only to an increase in the flux rate, but also to an improvement in the rejection values of the UF membrane. This study provides valuable insights for the use of ultrafiltration in the treatment of groundwater to remove iron and manganese.

Keywords: ultrafiltration, underground water, flux, rejection, iron removal, manganese removal.

Введение

Вода является важнейшим ресурсом, имеющим решающее значение для поддержания жизни, и доступ к безопасной и чистой питьевой воде является основополагающим правом человека [1]. Однако в Мьянме, как и во многих других странах, природные источники подземных вод часто содержат повышенные уровни железа и марганца, что требует эффективной очистки для обеспечения качества питьевой воды [2].

Актуальность этой статьи заключается в рассмотрении насущной необходимости очистки природных источников подземных вод в Мьянме для улучшения качества питьевой воды. Железо и марганец, обычно содержащиеся в подземных водах, могут поступать из естественных геологических источников или в результате антропогенной деятельности, такой как добыча полезных ископаемых и промышленные процессы [3]. Их присутствие не только влияет на качественные характеристики воды, но и может представлять значительный риск для здоровья людей [4].

Для уменьшения загрязнения подземных вод железом и марганцем используются различные методы очистки воды. Ультрафильтрация (УФ), нанофильтрация (НФ) и обратный осмос (ОО) являются высокоэффективными баромембранными методами очистки, используемыми в системах очистки воды для достижения качества питьевой воды за счет эффективного удаления загрязняющих веществ [5]. Среди этих методов процесс ультрафильтрации

является весьма перспективным методом благодаря своей эффективности в удалении твердых частиц и растворенных веществ [6]. В работе [7], был представлен анализ физических и химических свойств подземных вод в Мьянме, наряду с исследованием потенциальных методов очистки. При ультрафильтрации используется полупроницаемая мембрана, которая пропускает молекулы воды, эффективно удерживая загрязняющие вещества, такие как соединения железа и марганца.

Целью данного исследования является исследование характеристик процесса ультрафильтрации – удельной производительности и селективности при удалении железа и марганца из природных источников подземных вод в Мьянме.

Экспериментальная часть

В данной работе исследования проводили с использованием лабораторной УФ установки, схема которой представлена на рис-1. Характеристики процесса изучали, используя модуль на основе полволоконных УФ мембран фирмы «Текон МТ». Исследование характеристик УФ мембран (размер пор – 20 нм, отсечка – 100 кДа) проводили в “тупиковом” режиме. Измерения концентрации ионов железа и марганца в очищенной воде УФ мембраной выполнены методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре (ААС) Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Для измерения температуры и величины рН раствора использовали ртутный термометр ($\pm 0,2$ °С) и рН метр ($\pm 0,01$ рН).

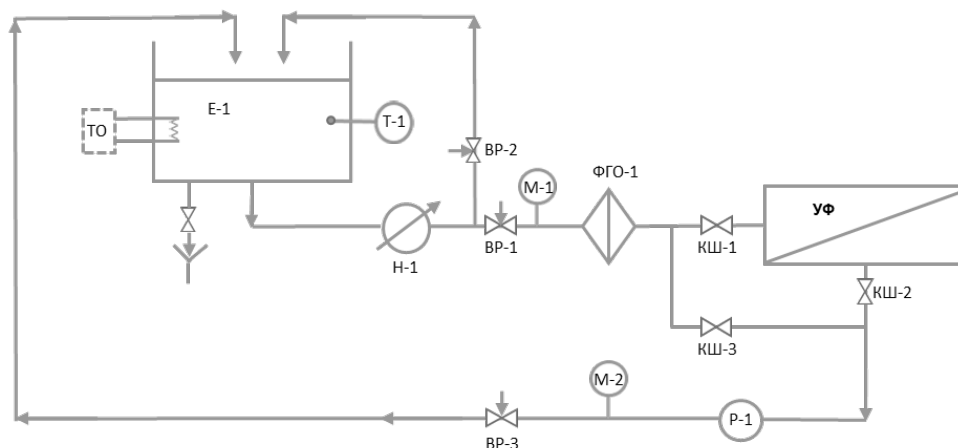


Рис-1. Схема лабораторной установки УФ

Где Е-1 – емкость исходного раствора; Н-1 – насос; ФГО-1 – фильтр грубой очистки; УФ – мембранный аппарат ; ВР и КШ – вентили и краны шаровые; Р-1 – ротаметр; М-1 – манометр.

Эксперименты очистки подземных вод проводили на модельных растворах, состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства природных подземных вод

Состав	Номер источника		ПДК
	1	2	
TDS, мг/л	7901	10066	600
Fe ²⁺ , мг/л	14	10	0,3
Mn ²⁺ , мг/л	11,5	8,5	0,1
Ca ²⁺ , мг/л	226,4	731,4	180
Mg ²⁺ , мг/л	434,5	407,1	40
Na ⁺ , мг/л	2075	2117	120
K ⁺ , мг/л	10,95	10,85	50
NO ₃ ⁻ , мг/л	354	305,1	50
Cl ⁻ , мг/л	2739	3855	250,0
SO ₄ ²⁻ , мг/л	2065	2642	250,0
Общая жесткость, мг/л	2353	3500	100
pH	7,35	7,48	6,5-8,5
EC, мС/см	10204	12710	2500

Согласно представленному составу подземные воды являются солоноватыми.

Результаты и их обсуждения

Железо и марганец присутствуют в подземных водах преимущественно в виде растворенных соединений двухвалентного железа (Fe²⁺) и марганца (Mn²⁺) [8, 9]. Для их перевода в нерастворимые соединения используют различные окислители: гипохлорит натрия для окисления железа до нерастворимого гидроксида (Fe³⁺), а перманганат калия для окисления марганца до оксида Mn⁴⁺. Перед этапом ультрафильтрации был проведен процесс фильтрации для удаления крупных или дисперсных частиц из пробы воды. Основное внимание в этом

исследовании было уделено оценке эффективности ультрафильтрации при удалении железа и марганца из источников подземных вод для оптимизации технологического процесса.

Исследование влияния рабочих характеристик (температуры подаваемого раствора и рабочего давления) на эффективность УФ-мембраны (удельную производительность и селективность) было проведено на мембранных полуволоконных аппаратах.

Было отмечено, что увеличение рабочего давления приводит к повышению удельной производительности из-за увеличения движущей силы – перепада давления по обе стороны мембраны. На рис.2(а) и 2(б), селективность УФ-мембраны оценивается при различных величинах рабочего давления. Величину селективности определяли по удельной электропроводности раствора и общему солесодержанию по TDS. Было замечено, что увеличение рабочего давления приводит к более высокой селективности по отношению к загрязняющим компонентам железу и марганцу.

Температура также значительно влияет на эффективность процесса очистки вод, содержащих железо и марганец, ультрафильтрацией [10]. Согласно данным, представленным на рис. 3(а) и 3(б), повышение температуры оказывает положительное влияние на характеристики УФ-мембраны за счет увеличения удельной производительности и селективности УФ-мембраны. Однако слишком высокие (>40 °С) температуры потенциально могут привести к деградации мембранного полимера, что в свою очередь влечет снижение селективности мембраны. Важно определить оптимальный температурный диапазон, который обеспечивает баланс между селективностью мембраны, стабильностью мембранной системы и энергопотреблением.

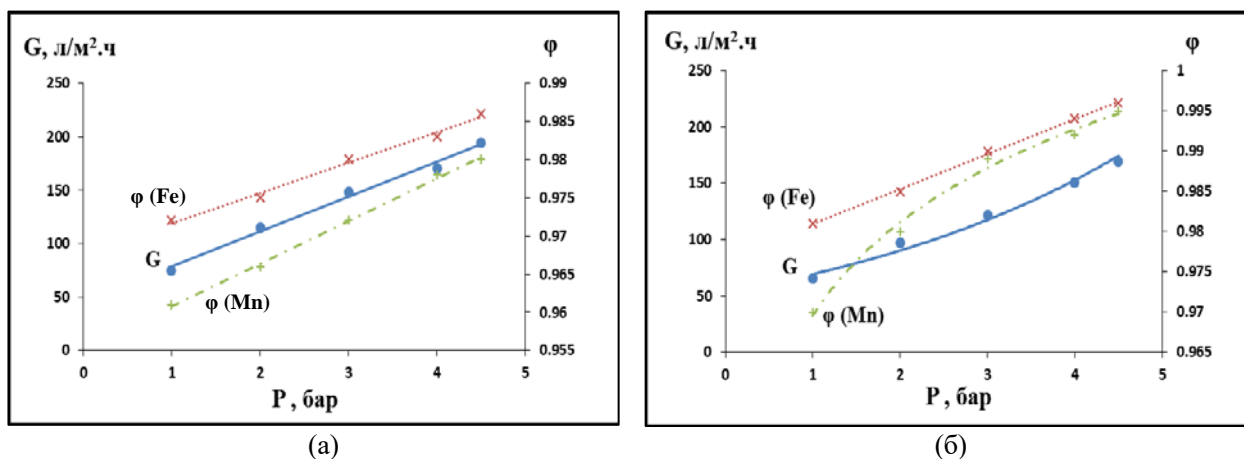


Рис-2. Влияние рабочего давления на селективность и удельную производительность УФ мембраны при очистке (а) раствор 1 (б) раствор 2
 $T = 20^{\circ}\text{C} \pm 1$; $\text{pH} = 6,8 \pm 0,5$; $\text{TDS}(\text{Раствор 1}) - 7,9 \text{ г/л}$; $\text{TDS}(\text{Раствор 2}) - 10 \text{ г/л}$

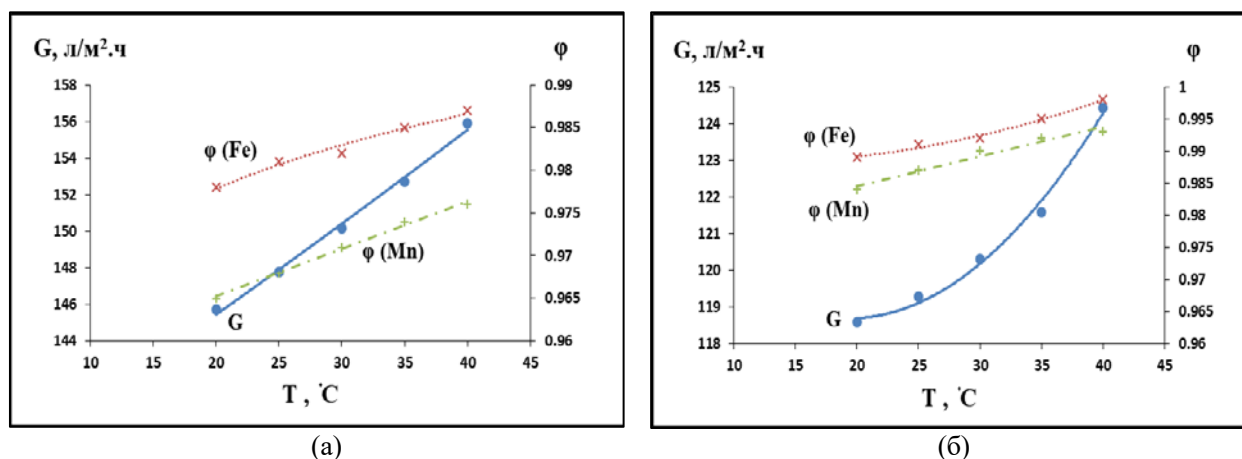


Рис-3. Влияние температуры исходного раствора на селективность и удельную производительность УФ мембраны при очистке (а) раствор 1 (б) раствор 2
 $P = 3 \text{ бар}$; $\text{pH} = 6,8 \pm 0,5$; $\text{TDS}(\text{Раствор 1}) - 7,9 \text{ г/л}$; $\text{TDS}(\text{Раствор 2}) - 10 \text{ г/л}$

После ультрафильтрации вода подается на стадию обратного осмоса, чтобы уменьшить общее солесодержание и, в том числе, содержание солей жесткости (ионов кальция и магния). В процессе обратного осмоса вода разделяется на два потока: пермеат, который представляет собой обессоленную воду, и концентрат – концентрированный поток, в котором концентрация солей в четыре раза выше, чем в исходной воде. Очистка обратным осмосом обеспечивает замечательную селективность (более 99%) по солям, однако требует тщательной предварительной обработки воды, включая стадию ультрафильтрации. Полученная очищенная вода соответствует требованиям к питьевой воде, установленным Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ).

На рис.4 показан основной технологический процесс, применяемый при очистке природных подземных вод, содержащих ионы железа и марганца.

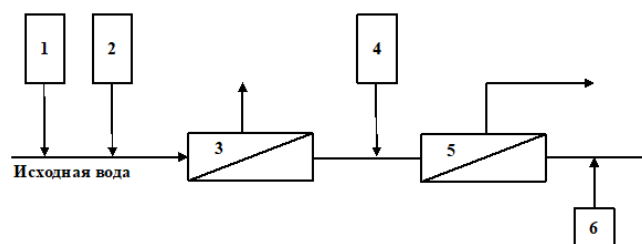


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема очистки природных вод

1 – емкость гипохлорита натрия; 2 – емкость перманганата калия; 3 – установка УФ; 4 – емкость пиросульфата натрия; 5 – установка ОО; 6 – емкость для хлорирования.

Заключение

Полученные результаты подчеркивают важность оптимизации рабочих параметров процесса

мембранного разделения – давления и температуры, для достижения более высоких величин удельной производительности и селективности. В дальнейших исследованиях планируется провести ресурсные испытания УФ-мембран и изучить стабильность и устойчивость процесса УФ при различных условиях эксплуатации и изменяющихся характеристиках качества воды.

Список литературы

1. The Human Right to Water and Sanitation: site UN-Water. [Electronic resource]. 2010. Update date: 15.05.2023. URL: <https://www.un.org/es/comun/docs/?symbol=A/RES/64/292> (date of access: 15.05.2023).
2. Sobsey, M. D., Stauber, C. E., Casanova, L. M., Brown, J. M., Elliott, M. A., & Farrah, S. R. Point of use household drinking water filtration: a practical, effective solution for providing sustained access to safe drinking water in the developing world // *Environmental Science & Technology*. 2008. Vol. 42(12). P. 4261-4267. doi: 10.1021/es702746n
3. Kavcar, P., Sofuoglu, A., & Sofuoglu, S. C. A Health risk assessment for exposure to trace metals via drinking water ingestion pathway // *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 2009. Vol. 212(2). P. 216-227. doi: 10.1016/j.ijheh.2008.05.002
4. Guidelines for drinking-water quality. 4-th Ed. site World Health Organization. [Electronic resource]. 2011. Update date: 15.05.2023. URL: <https://www.who.int/publications/i/item/9789241548151> (date of access: 15.05.2023).
5. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. Часть 2. Массообменные процессы и аппараты. М.: Химия, 1995.
6. Ng, H. Y., & Lee, S. L. A review on the application of ultrafiltration and microfiltration in the removal of suspended solids from wastewater // *Journal of Environmental Management*. 2017. Vol. 190. P. 140-153.
7. Лин Маунг Маунг, Хтет Аунг, Со Тхуреин, Парусов. Д.В., Каграманов. Г.Г., Фарносова Е.Н. Методическое обоснование и выбор технологии очистки артезианских вод Республики Союз Мьянма // *Экология и промышленность России*, 2021. Т. 25. № 8. С. 34 – 39.
8. Kumar, R., Kaushik, A., & Sharma, S. Manganese removal from groundwater: a comprehensive review // *Environmental Science and Pollution Research*. 2019. Vol. 26(12), P. 11361-11382.
9. Kavcar, P., Sofuoglu, A., & Sofuoglu, S. C. A health risk assessment for exposure to trace metals via drinking water ingestion pathway // *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 2009. Vol. 212(2). P. 216-227.
10. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986.

УДК 667.6

Глазов П.М., Василенко О.А.

Циклические криогенные испытания цинксиликатного покрытия, модифицированного диэтиловым эфиром адипиновой кислоты с включением углеродистых нанотрубок

Глазов Павел Михайлович - аспирант; pglazov97@mail.ru.

Василенко Оксана Анатольевна - к.т.н., доцент кафедры; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены циклические криогенные испытания цинксиликатного антикоррозионного покрытия, модифицированного диэтиловым эфиром адипиновой кислоты с включением углеродистых нанотрубок.

Описаны системы покрытий, которые испытывались в циклических испытаниях. Проведен анализ цинксиликатного покрытия до и после проведения циклических криогенных испытаний и после, проведена оценка покрытия на различные физико-химические параметры.

Дано описание по отбору и подготовке проб и оборудование, которое применялось для исследования. Описаны циклы криогенных испытаний, которые включают в себя помещения образцов в различные температурные режимы с последующей их оценкой.

Ключевые слова: защита от коррозии; цинковые покрытия; цинксиликатное покрытие; пластификаторы; диэтиловый эфир адипиновой кислоты; циклические испытания; криогенные испытания; жидкий азот.

Cyclic cryogenic tests of a zinc silicate coating modified with adipic acid diethyl ether with the inclusion of carbon nanotubes

Glazov P.M.¹, Vasilenko O.A.¹

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

The article discusses cyclic cryogenic tests of a zinc silicate anticorrosive coating modified with adipic acid diethyl ether with the inclusion of carbon nanotubes. Coating systems that have been tested in cyclic tests are described. The zinc silicate coating was analyzed before and after cyclic cryogenic tests and after, the coating was evaluated for various physico-chemical parameters.

The description of sampling and preparation of samples and the equipment that was used for the study is given. The cycles of cryogenic tests are described, which include placing samples in various temperature regimes with their subsequent evaluation.

Keywords: corrosion protection; zinc coatings; zinc silicate coating; plasticizers; adipic acid diethyl ether; cyclic tests; cryogenic tests; liquid nitrogen.

Введение

Цинксиликатные покрытия в настоящее время являются универсальным способом защиты металлоконструкций и агрегатов от воздействия агрессивных сред, приводящих к коррозионным процессам. Они обладают необходимыми свойствами для изоляции и консервации объекта от воздействия среды.

Цинксиликатные покрытия используются в различных отраслях. Одной из острых проблем в современных технологических системах является циклическое воздействия среды на узлы оборудования, которые вследствие подобных нагрузок испытывают усталость, что в последствии приводит к появлению дислокаций и разрушению. Поэтому применяются особые требования к покрытиям, которые эксплуатируются в подобных средах, где происходят температурные скачки, перепад концентраций реагентов, смена режимов смешения компонентов и т.д. Циклические криогенные испытания способствуют определению возможности использования покрытий на различных промышленных площадках и их срока службы [1].

Для испытания в качестве покрытия использовали цинксиликатную систему на стальной подложке, содержащую особо чистый цинковый порошок >99,9 %, и силикатное связующее, модифицированное

диэтиловым эфиром адипиновой кислоты (ДЭАК) с интеграцией углеродистых нанотрубок (УНТ).

Предварительно рассматривались соотношения компонентов цинксиликатной системы. Содержание цинка в системе > 70% по массе, а силикатного связующего 28-30% по массе. Введение ДЭАК свыше 5% по массе приводило к сильному повышению вязкости силикатного связующего и гелеобразованию, в следствие чего невозможности нанесения данного покрытия, поэтому содержания ДЭАК в конечной системе <5%. Углеродистые нанотрубки вводились при различных соотношениях от 0,001% по массе до 0,1% по массе.

Экспериментальная часть

1. Отбор проб и проведение испытаний осуществляли согласно ГОСТ 9980.2-2014 и технической документации на лакокрасочный материал.

Стальные пластины (марка стали Ст3) предварительно подвергали дробеструйной очистке с использованием песка фракции 0,5-2,5 мм до степени шероховатости 50-90 мкм. Степень шероховатости образцов определяли с помощью профилметра Elcometer 224. На рисунке 1 представлен внешний вид пластины после дробеструйной очистки (а) и фотография, полученная с помощью микроскопа Микромед-МС (4x) (б) [2].

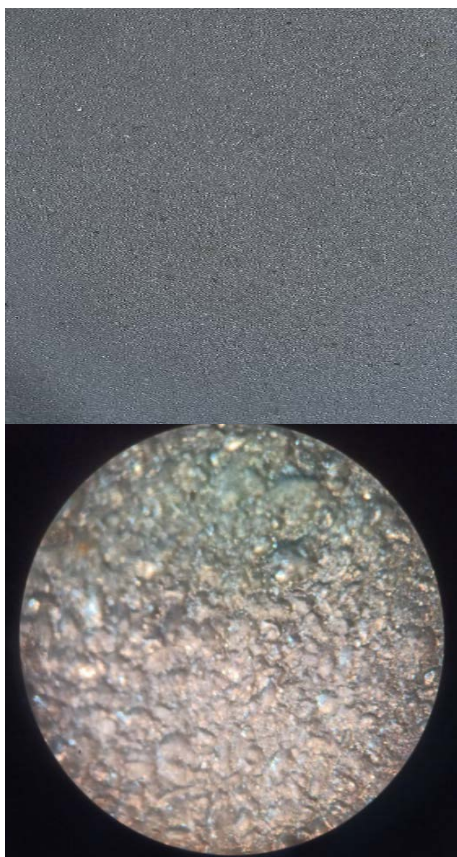


Рис.2. Внешний вид пластины после дробеструйной очистки (а) и фотография, полученная с помощью микроскопа Микромед-МС (4х) (б).

2. Жидкое связующее смешивалось с цинковым порошком в равных пропорциях и перемешивалось строительным миксером. Время индукции системы - 15 минут.

3. Перед нанесением покрытия поверхность пластин обеспыливали сжатым воздухом до степени 1 по ИСО 8502-3 с помощью воздушного компрессора Fubag VDC 400/50 см³. Оценку чистоты воздуха перед обеспыливанием на наличие загрязнений и масляных компонентов проводили на зеркале [3].

4. Нанесение покрытия проводили методом горизонтального и вертикального полосования с помощью воздушного краскопульта Walcom Slim S THE SR с диаметром сопла 2,5 мм.

5. Перед проведением испытаний каждый образец выдерживали несколько дней до полной полимеризации компонентов.

Контроль толщины сухого покрытия определяли толщиномером Elcometer 456, а время высыхания до степени 3 – по ГОСТ 19007-73. В табл. 1 представлена характеристика образцов, использованных в криогенных испытаниях.

Таблица 1. Характеристика образцов

№	Тип подложки	Толщина покрытия, мкм	Степень шероховатости образца, мкм	Время высыхания до степени 3, мин
1	Сталь Ст3	112	83	14
2	Сталь Ст3	138	85	16
3	Сталь Ст3	161	86	18

Проведение испытаний.

1. Образцы выдерживали в течение 1 часа в жидком азоте (-196°C), 1 часа при температуре окружающей среды, 1 часа при воздействии температуры 200°C, 1 часа при температуре окружающей среды (количество циклов – 5).

2. Перед и после проведения испытаний образцы визуально оценивали на наличие дефектов, растрескивания, нарушения сплошности. Оценку проводили с помощью микроскопа ЛОМО МЕТАМ РВ-21-2 при различном увеличении (x50, x300, x500).

3. Для оценки адгезии по методу решетчатых надрезов использовали адгезиметр Elcometer 107.

Заключение

По результатам испытаний все образцы выдержали циклические испытания без потери начальных физико-химических свойств покрытия.

До проведения испытаний адгезия по методу решетчатых надрезов составила 0 баллов по ГОСТ 31149-2014, при визуальной оценке покрытия, как сплошного и однородного, без видимых дефектов на поверхности.

После проведения испытаний адгезия по методу решетчатых надрезов также составила 0 баллов по ГОСТ 31149-2014, при визуальной оценке покрытия, как сплошного и однородного, без видимых дефектов на поверхности [4].

Толщина цинксиликатного покрытия при данных испытаниях не повлияла на сплошность и адгезию покрытия к подложке. При данных условиях эксплуатации покрытия сохраняет свои заявленные физико-химические свойства. Покрытие после циклических воздействий сохраняет свою матовость и однородность, на поверхности не видно образования трещин, шагрени или иных видов дефектов.

Список литературы

1. Медведев М. С. Современные способы защиты металла от коррозии // Эпоха науки. – 2019. – №. 20. – С. 176-179.

2. Слэндер С.Дж., Бойд У.К. Коррозионная стойкость цинка. – М.: Металлургия. 1976. 200 с.

3. Глазов П. М. Электрохимические свойства и оценка влияния воздействия агрессивной кислой среды на цинксиликатное покрытие «Циноферр» // Фундаментальные и прикладные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации сборник статей L Международной научно-практической конференции, Состоявшейся 15 ноября 2021 г. в г. Пенза. — Наука и просвещение, г. Пенза, 2021. — С. 19–26.

4. Анализ антикоррозионных свойств цинксодержащих лакокрасочных покрытий / В. А. Ашуйко [и др.] // Химическая технология и техника: материалы 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 31 января - 12 февраля 2022 г. - Минск: БГТУ, 2022. – С. 211-215.

УДК 681.121

Харитонов А.О., Бусыгина Е.Б., Масленников И.М.

Тарировка ротаметров средствами численного моделирования

Харитонов Александр Олегович – д.т.н., профессор кафедры инженерного проектирования технологического оборудования, alharitonov@yandex.ru.

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

Бусыгина Елена Борисовна – к.т.н., доцент кафедры инженерного проектирования технологического оборудования, bus-elena3@yandex.ru.

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

Масленников Игорь Марселевич – старший преподаватель кафедры инженерного проектирования технологического оборудования, maslennikov.i.m@muctr.ru.

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

В статье предложена методика тарировки датчиков расхода постоянного перепада давления численным моделированием по методу конечных элементов течения жидкости в ротаметре. Решение получено на базе приложения FLOTRAN CFD программы ANSYS 5.6ED.

Ключевые слова: расход жидкости, ротаметр, метод конечных элементов, тарировка, давление.

Calibrating of rotameters means of numerical modeling

Kharitonov A.O.,¹ Busygina E.B.,¹ Maslennikov I.M.¹

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

In article the technique of calibrating of sensors an expense of constant pressure difference is offered numerical modeling on finite element method currents of liquid in the rotameter. The decision is received on the basis of the FLOTRAN CFD application of the ANSYS 5.6ED program.

Key words: liquid consumption, rotameter, finite element method, calibrating, pressure.

Введение

Простота конструкции, надежность в эксплуатации и минимальные затраты, вязанные с обслуживанием расходомеров постоянного перепада давления или ротаметров, обусловили их широкое применение в трубопроводах относительно низкого давления. Линейная зависимость величины расхода жидкости от величины давления пропорционально также линейно отображается на шкале прибора. Поэтому тарировка ротаметров на стенде не сопряжена с какими-либо техническими сложностями. При этом тарировка выполняется для жидкости только определенной вязкости. Изменение ее вязкости, связанное чаще всего с изменением температуры, делает необходимым переход на другую шкалу. Выполнение тарировки на натуральных стендах требует дополнительных затрат времени. Использование средств численного моделирования для тарировки ротаметров на жидкости различной вязкости позволит повысить оперативность выполнения пересчета расхода.

Экспериментальная часть

В данной работе предложена методика выполнения тарировки ротаметров с использование метода конечных элементов. Численное моделирование течения жидкости в датчике переменного перепада давления выполнили применительно к стеклянному ротаметру с местным показанием типа РМ-0,1000 ЖУЗ-К (рис. 1,а) [1].

Ротаметр с местными показаниями типа РМ предназначен для измерения объемного расхода плавно меняющихся однородных потоков жидкости и газов с верхним пределом 0,1 м³/ч и рабочим избыточным давлением – 0,63 МПа. Измерительным элементом указанного ротаметра является поплавковый указатель из стали 12Х18Н9Т.

Целью моделирования работы ротаметра является оцифровка точки его условно равномерной шкалы. В качестве рабочей среды рассматривалась вода с кинематической вязкостью ν_v , равной $0,883 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, и плотностью ρ_v , равной 998,20 кг/м³. Постоянная величина разности избыточного давления p_1 на входе и p_2 на выходе из ротаметра связана с силами, действующими на поплавковый указатель, без учета сил трения жидкости о его поверхность, соотношением [2]:

$$p_1 - p_2 = (G - A)/S_m, \quad (1)$$

где $G = 0,318 \text{ Н}$ – сила тяжести поплавкового указателя с плотностью стали $\rho_{ст}$, равной 7929,6 кг/м³, диаметром миделя d_m , равным $18 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, и объемом V , равным $4,11 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$; $A = 0,0403 \text{ Н}$ – подъемная (Архимедова) сила; $S_m = 254,47 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ – площадь поперечного сечения миделя поплавка диаметром d_m , равным $18 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

Решением уравнения (1) было определено расчетное значение избыточного давления p_2 на выходе в размере 0,628 МПа.

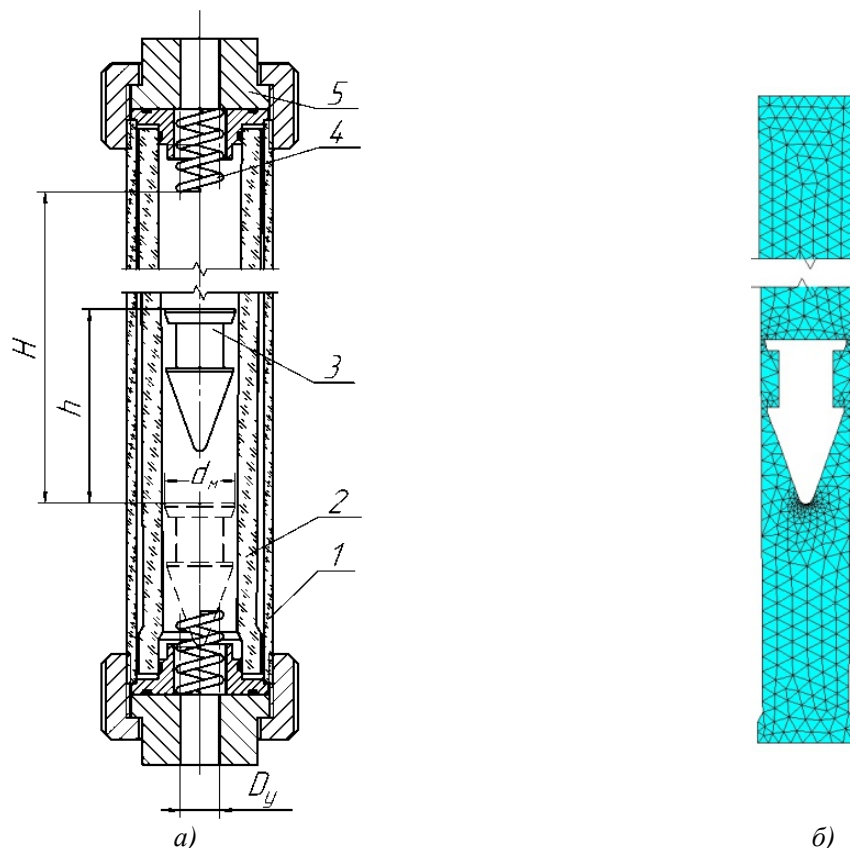


Рис. 1. Ротаметр с местным показанием типа РМ-0,1000 ЖУЗ-К:

а – общий вид ротаметра: 1 – обойма, 2 – трубка ротаметрическая, 3 – поплавковый указатель, 4 – стопор, 5 – штуцер; б – конечно-элементная расчетная сетка.

Теоретическая часть

Уравнение равновесия поплавкового указателя в потоке жидкости имеет вид [3]:

$$G = C_x \cdot \frac{\rho_B \cdot v_M^2}{2} \cdot S_M, \quad (2)$$

где C_x – коэффициент сопротивления поплавка; v_M – средняя скорость потока жидкости в наиболее узкой части ротаметрической пары на уровне миделя поплавкового указателя, м/с.

При этом объемный расход жидкости определяется по формуле:

$$Q = \frac{d_M h \operatorname{tg} \alpha + h^2 \operatorname{tg}^2 \alpha}{d_M} \sqrt{\frac{8\pi G}{C_x \rho_B}}, \quad (3)$$

где h – высота, определяющая положение поплавкового указателя 3 над нижним стопором 4 (рис. 1,а), м;

$\alpha = 20^\circ$ – угол конуса поплавкового указателя.

Подставляя значение силы тяжести поплавкового указателя (2) в уравнение (3), получим выражение для определения объемного расхода Q , как функцию двух переменных: высоты h и средней скорости потока жидкости v_M :

$$Q = \frac{d_M h \operatorname{tg} \alpha + h^2 \operatorname{tg}^2 \alpha}{d_M} \sqrt{\frac{8\pi v_M^2}{2}} S_M. \quad (4)$$

Кроме того, величина объемного расхода связана со скоростью витания жидкости $v_{\text{вит.}}$ соотношением:

$$Q = \frac{\pi D_y^2}{4} v_{\text{вит.}}, \quad (5)$$

где D_y – диаметр условного прохода штуцера, равный $10 \cdot 10^{-3}$ м.

Совместное решение уравнений (4) и (5) возможно только по методу итераций, т.к. имеется избыточное число неизвестных: высоты h , скорости витания $v_{\text{вит.}}$ и скорости жидкости на уровне миделя v_M .

Численное моделирование

Значения указанных неизвестных определяли по результатам численного моделирования течения жидкости в рабочем пространстве ротаметра. Всю область решения делили на 952 конечных элемента FLUID141 (рис. 1,б) из приложения FLOTTRAN CFD программы ANSYS 5.6ED. Избыточное давление p_1 на входе и давление p_2 на выходе из ротаметра входили в массив исходных данных для численного решения задачи. Граничные условия формировали из известных компонент скорости на рабочих поверхностях датчика.

На первом шаге итераций вычисления производились для произвольно принятого положения поплавкового указателя, которое определялось высотой h , равной $45 \cdot 10^{-3}$ м, в интервале рабочего хода H , равного $180 \cdot 10^{-3}$ м. Пятипроцентная сходимость результатов в определении объемного расхода по выражениям (4) и (5) была достигнута на четвертом шаге итераций при величине h , равной $36 \cdot 10^{-3}$ м.

Результаты моделирования представлены изолиниями распределения давления и поля скоростей (рис. 2).

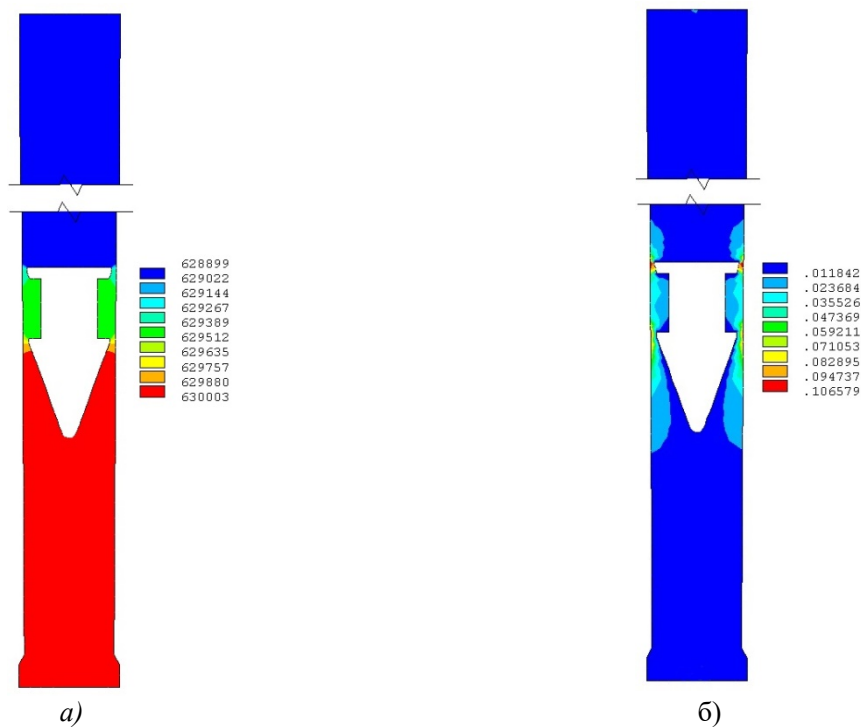


Рис. 2. Результаты численного моделирования:
 а – распределение давления, Па; б – изолинии поля скоростей, м/с

По изолиниям поля скоростей определены скорость витания $v_{\text{вит.}}$, равная 0,0118 м/с и средняя скорость на уровне миделя $v_{\text{м.}}$, равная 0,071 м/с. Расчетный часовой объемный расход воды по выражениям (4) и (5) составил 0,3268 м³/ч и 0,3334 м³/соответственно. Расхождение не превышало 2,5%.

Выполнение аналогичных работ для избыточного давления p_1 с заданным приращением позволит осуществить оцифровку шкалы датчика на всей длине рабочего хода H в силу, отмеченной выше, ее условной равномерности.

Заключение

Таким образом, предложенная методика тарировки датчиков постоянного перепада давления средствами численного моделирования обладает достаточной для поверочных работ точностью. Кроме

того, ее использование способно заменить трудоемкий пересчет градуированного значения расхода при изменении свойств жидкости.

Список литературы

1. Ротаметры с местным показанием типа РМ, модификации РМФ. Руководство по эксплуатации. ЛГФИ.407142.001 РЭ. ОАО «АПЗ» 2005 21 с.
2. Ломакин Ю.В., Смородин С.Н., Громова Е.Н. Гидродинамика и тепломассообмен в газодисперсных потоках: учебно-методическое пособие для выполнения лабораторных работ / ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб. 2017. – 57 с.
3. ГСИ. Расходомеры постоянного перепада давления. Пересчет метрологических характеристик: методические указания / М. – Изд-во стандартов. 1987. – 22 с.

УДК 621.794.61

Лопухова Е.В., Красавина К.А., Мазурова Д.В., Абрашов А.А.

Исследование процесса осаждения селенидно-фосфатных покрытий на сталиЛопухова Екатерина Владимировна – студент; lopuhova18@gmail.com

Красавина Кристина Александровна – студент;

Мазурова Диана Викторовна – к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Абрашов Алексей Александрович – к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии.

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

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

Целью работы являлось исследование процесса осаждения селенидно-фосфатных покрытий на стали. Определены концентрации основных компонентов раствора и условия процесса, при которых формируются покрытия с оптимальными значениями коэффициента поглощения солнечного света и защитной способностью. Исследовано влияние солей фосфорной кислоты на качество получаемого покрытия. Установлено влияние последующей обработки в веретенном масле.

Ключевые слова: селенидно-фосфатные покрытия, черные фосфатные покрытия, чернение стали при комнатной температуре, защита от коррозии, конверсионные покрытия.

Study of the process of deposition of selenide-phosphate coatings on steelLopuhova E.V.¹, Krasavina K.A.¹, Mazurova D.V.¹, Abrashov A.A.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

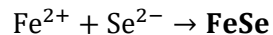
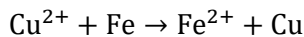
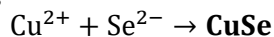
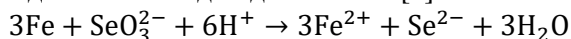
The aim of the work was to study the process of applying selenide-phosphate coatings on steel. The concentrations of the main components of the solution and the technological conditions under which coatings with optimal values of the absorption coefficient of sunlight and protective ability are formed are determined. The effect of phosphoric acid salts on the quality of the resulting coating is investigated. The effect of subsequent treatment in spindle oil is determined.

Key words: selenic-phosphate coatings, black phosphate coatings, room-temperature blackening, corrosion protection, conversion coatings.

Введение

Цвет покрытия зачастую определяет назначение изделий: черный цвет необходим при термической лазерной обработке, чем больше коэффициент поглощения излучения, тем больше поверхностное упрочнение. Существуют различные способы нанесения черных покрытий. Самый распространенный из них – термическое оксидирование – обладает рядом существенных недостатков (высокой температурой процесса (около 135 °С) и использованием сильно-концентрированных щелочных растворов), что является веской причиной для разработки процессов безопасного низкотемпературного чернения [1].

Холодное чернение производится при комнатной температуре. Образование покрытия также происходит за счет конверсионных превращений, но вместо оксида на поверхности осаждается селенид меди и железа [2]:



Основными компонентами традиционного раствора для холодного чернения являются соли меди и селеновая кислота [3]. Данный процесс прост в реализации и не требует больших затрат энергии, но при этом покрытие не обладает достаточным качеством.

Экспериментальная часть

С учетом литературных рекомендаций для решения поставленной задачи был выбран раствор, содержащий ионы селенита и меди, вводимые в виде селенита натрия и пятиводного сульфата меди. Так как наиболее важным критерием являлся черный цвет покрытия, то основным показателем для исследования был выбран коэффициент поглощения солнечного излучения, определяемый с помощью рефлектометра. Чем больше значение коэффициента, тем темнее покрытие.

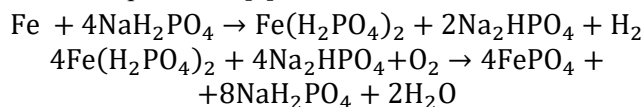
Проведены исследования по определению влияния основных компонентов на качество покрытия. На диаграмме (рис. 1) представлены диапазоны концентраций компонентов, при которых образуется сплошное покрытие.

Таблица 1 - Зависимость α^* от состава раствора (* - коэффициент поглощения солнечного излучения)

		Концентрация SeO_3^{2-} , г/л (в виде Na_2SeO_3)							
		1,47	2,20	2,94	3,67	4,40	5,87	6,61	7,34
Концентрация Cu^{2+} , г/л (в виде $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	0,40	0,914	0,952	0,941	0,941	0,943	0,939	0,948	0,955
	0,80	0,934	0,946	0,97	0,974	0,974	0,971	0,937	0,952
	1,19	0,954	0,97	0,977	0,975	0,973	0,973	0,966	0,967
	1,59	0,93	0,927	0,95	0,963	0,972	0,975	0,967	0,94
	1,99	0,944	0,911	0,912	0,934	0,957	0,965	0,955	0,948
	2,39	0,955	0,928	0,911	0,92	0,92	0,954	0,948	0,942
		> 0,97		0,97 > x > 0,96		0,96 > x > 0,94		0,94 >	

Интервал концентраций, в которых покрытие отличалось наибольшей глубиной черного цвета – 3-6 г/л SeO_3^{2-} и 0,8-1,6 г/л Cu^{2+} . Самое большое значение КПСИ в данном интервале составляет 0,977, что является очень хорошим показателем для черных покрытий. Определена защитная способность покрытий с использованием реактива Акимова: можно заметить, что в области низких концентраций сульфата меди наблюдается наибольшая защитная способность, прослеживается закономерность – с увеличением концентрации ионов меди защитная способность покрытия уменьшается.

Основываясь на данных научно-технических источников добавление фосфатов должно благоприятно сказаться на защитной способности таких покрытий. Это связано с тем, что процесс фосфатирования является достаточно медленным при комнатной температуре, поэтому зерна покрытия образуются вплотную друг к другу и растут только в одном направлении [3].



Был проведен ряд экспериментов, который показал, что добавление фосфатов натрия не происходило значительного ухудшения цвета покрытия, но при этом защитная способность покрытия возросла. Были опробованы различные концентрации фосфатов (вводились одно- и двумещенные в соотношении 1:1) и установлено, что при добавлении 0,8 г/л фосфат-ионов в виде однозамещенного фосфата натрия качество покрытия соответствует первоначальному цвету (КПИ 0,97), а ЗСА при этом увеличивается с 18 до 30 секунд (рис. 2).

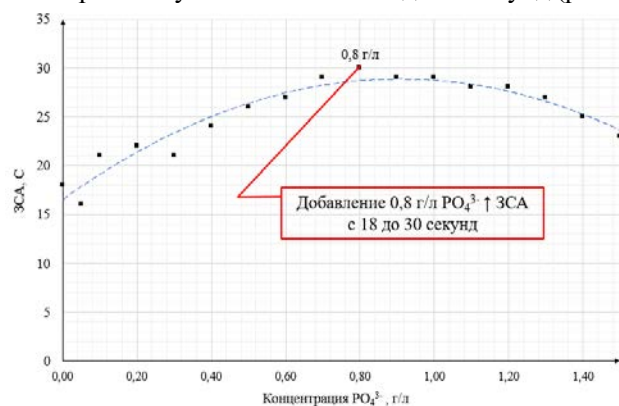


Рис. 1. Зависимость защитной способности по Акимову черненных образцов от концентрации ионов PO_4^{3-} в растворе

При помощи спектрофотометра был определен цвет полученного покрытия, а также было проведено сравнение с уже запатентованными аналогами: одним зарубежным и отечественным ЦКН. При помощи программы показания спектрофотометра были конвертированы в цвет. Исходя из полученных данных установлено, что полученное нами покрытие чернее аналогов (рис. 3). Так как покрытие все еще не обладает достаточным защитным действием ЗСА = 30 секунд, то его пропитка в маслах или ингибиторах

является обязательной. Испытания показали, что веретенное масло наилучшим образом подходит для увеличения защитной способности (ЗСА составляет 25 минут). Коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что полученное нами покрытие после пропитки в веретенном масле не уступает аналогам в защитных характеристиках, при этом оно имеет более глубокий черный цвет.

Таблица 2 - Цвет покрытий, определенный при помощи координат CIELAB

	Чернение УМ-СФ	Зарубежный аналог	Чернение ЦКН-51
Яркость (L)			
Зеленый/красный (a)			
Синий/желтый (b)			
α^*	0,98	0,83	0,76

Заключение

Таким образом, был разработан раствор низкотемпературного чернения состава: SeO_3^{2-} (в виде Na_2SeO_3) – 3-6 г/л, Cu^{2+} (в виде $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – 0,8-1,6 г/л, PO_4^{3-} (в виде NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 , 1:1) – 0,8 г/л, позволяющий при комнатной температуре за 5 минут формировать черные защитно-декоративное фосфатно-селенидные покрытия с защитной способностью 30 с и коэффициентом поглощения солнечного излучения $\alpha > 0,98$. Установлено, что добавление фосфатов натрия в раствор чернения (до 1 г/л) увеличивает ЗСА покрытия до 40 секунд. Последующая пропитка веретенным маслом И-20А увеличивает ЗСА покрытия до 25 мин. Разработанные фосфатно-селенидные покрытия не уступают по своим характеристикам покрытиям, нанесенным из растворов зарубежных и отечественных аналогов, а результаты коррозионных испытаний в камере соляного тумана показали, что покрытия, формирующиеся в разработанном растворе, соответствуют требованиям ISO 9227:2017 [4].

Список литературы

1. Григорян Н.С., Абрашов А.А., Кулюшина Н.В., Ваграмян Т.А. Защитные металлические и конверсионные покрытия // М.: 2013. 149 с.
2. Лопухова ЕВ, Мазурова Д.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С. Исследование процесса осаждения черных покрытий на стали // тез. докл. XIII Плесской международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», Плес, 05-09 сентября 2022 г. С. 82.
3. Yufeng Zhang, Xi Zhang, Minrui Li et. al. Study of Film Layer Structure and Resistance on High Strength Room Temperature Blackening // Applied Mechanics and Materials, 2014, V. 687-691, P. 4183-4186.
4. ISO 9227. «Corrosion tests in artificial atmospheres — Salt spray tests». 2017. 18 p.

УДК 621.7.029:621.794.62

Прудник Е.С., Мазурова Д.В., Ваграмян Т.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А.

Разработка процесса осаждения износостойких фосфатных покрытий

Прудник Емельян Сергеевич – студент; emprudnik@yandex.ru.

Мазурова Диана Викторовна – к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

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

Абрашов Алексей Александрович – доцент, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Ваграмян Тигран Ашотович – профессор, д.т.н., заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

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

В статье исследован процесс осаждения конверсионного марганец-фосфатного покрытия на сталь методом погружения, а также показано влияние активирующего состава, продолжительности процесса на характеристики получаемых покрытий.

Ключевые слова: коррозия, износостойкие покрытия, фосфатирование, фосфат марганца.

Development of a deposition process for wear-resistant phosphate coatings

Prudnik E.S., Mazurova D.V., Vagramyan T.A., Grigoryan N.S., Abrashov A.A.,

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

The article discusses the process of deposition of a conversion phosphate coating on steel, as well as the dependence of quality of the resulting coating on the components of the activating composition, on the time of the process.

Key words: corrosion, wear resistant coatings, phosphating, manganese phosphate.

Введение

Низколегированная сталь широко используется в промышленности из-за отличных механических характеристик и небольшой стоимости. Однако в агрессивных средах, в том числе в условиях атмосферной коррозии изделия из этой стали разрушаются и могут выйти из строя. В настоящее время значительное внимание уделяется модификации поверхности, разработкам защитных покрытий. Существует множество видов поверхностной обработки стали, например, плазменное напыление, методы химического осаждения покрытий, гальванопокрытия и методы ионной имплантации. Во многих случаях процесс химической конверсии стальной поверхности имеет такие преимущества, как низкая стоимость, быстрое формирование покрытий и пригодность для обработки неровных поверхностей. Фосфатирование играет значительную роль в промышленности из-за отличной коррозионной стойкости покрытий, износостойкости, адгезии и т. д. Ванны фосфатирования классифицируются как цинксодержащие, марганцевые, железные, кальциевые, системы магния и хромата, в основе классификации лежит применяемый основной компонент раствора и соответственно покрытия [1].

Фосфатные пленки из цинксодержащих растворов являются одними из наиболее часто применяемых конверсионных покрытий. Фосфатные покрытия используются для защиты поверхности стальных деталей, подвергающихся трению и склонных к механическому износу, например, стальных поршней в двигателях внутреннего сгорания [2]. Традиционно при защите стали использовались черные цинк-фосфатные покрытия (Zn-P), однако, образуемые пленки имели большое количество микротрещин, что плохо отражалось на сопротивлении износу [3]. В качестве

альтернативы было предложено использовать фосфатные пленки на основе марганца (Mn-P) [4].

Экспериментальная часть

В качестве образцов для нанесения фосфатного покрытия были использованы пластины из стали размером 50×30×1 мм. Подготовка материала перед нанесением покрытия традиционно включает в себя такие стадии как механическая очистка, обезжиривание, травление, активация. В качестве основного материала образцов была использована сталь марки 08пс. Полученные из нее образцы не имели на поверхности значительных очагов коррозии, поэтому стадию травления и механической обработки решено было пропустить. Процесс обезжиривания проводился в 5% водном растворе слабощелочного моющего вещества при температуре 55°C на протяжении 10 минут.

После обезжиривания образцы промывались дистиллированной водой. Активация поверхности проводилась в промышленных составах АФ-4 и М1 [5]. Время активации составило 1 минуту для обоих растворов. После активации образцы помещались в раствор фосфатирования.

Основной процесс фосфатирования проводился в растворе при температуре 95°C. Для определения удельной массы фосфатного слоя был применен разрушающий метод, в ходе которого фосфатная пленка полностью стравливалась в растворе хромового ангидрида при температуре 75°C.

Установлено, что применение в качестве активатора состава М1 приводит к увеличению удельной массы фосфатной пленки и формированию более крупнокристаллической структуры по сравнению с слоями, полученными с использованием АФ-4 (рис. 1). В обоих случаях при температуре раствора фосфатирования 95 °С формирование слоя массой 13,0

и $7,5 \text{ г/м}^2$ соответственно происходит уже за 5 минут, о чем свидетельствует стабилизация удельной массы фосфатного слоя. Увеличение продолжительности процесса приводит даже к некоторому растворению фосфатных покрытий.

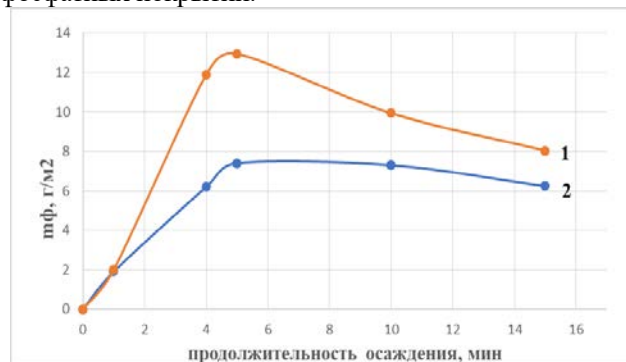


Рис. 1 Зависимость удельной массы фосфатного слоя от продолжительности процесса осаждения:

1 – активация М1; 2 – активация АФ-4

Качество покрытий было изучено при помощи ускоренного метода измерения защитной способности по Акимову (ЗСА), было измерено время с момента нанесения раствора, содержащего медь, на поверхность фосфатированного образца до момента изменения цвета капли. Проведено исследование зависимости защитных характеристик получаемых покрытий с использованием активатора М1 от продолжительности проведения процесса (рис. 2).

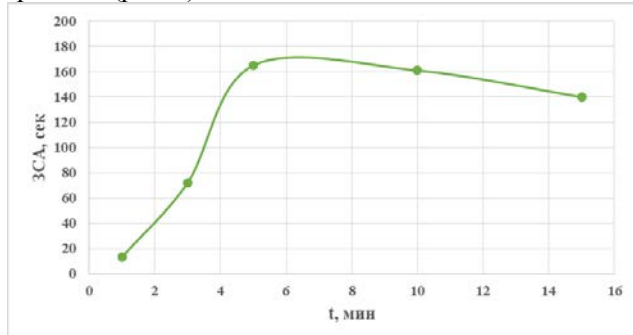


Рис. 2 Зависимость защитной способности по Акимову покрытий от продолжительности процесса фосфатирования

Таким образом, была определена оптимальная продолжительность процесса фосфатирования для данного раствора, которая составила 5-10 минут.

Одним из требований к износостойким марганец-содержащим слоям является большая удельная масса покрытий, таким образом, применение активатора АФ-4 хоть и позволяет сформировать качественные покрытия, но толщина их меньше, кроме того ниже и защитная способность (ЗСА).

Морфология покрытия, осажденного с использованием активатора М1, была исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), результаты исследования приведены на рисунке 3. Полученные фотографии свидетельствуют о наличии крупных кристаллов порядка 25-50 мкм предположительно хуралита марганца в поверхностном слое.

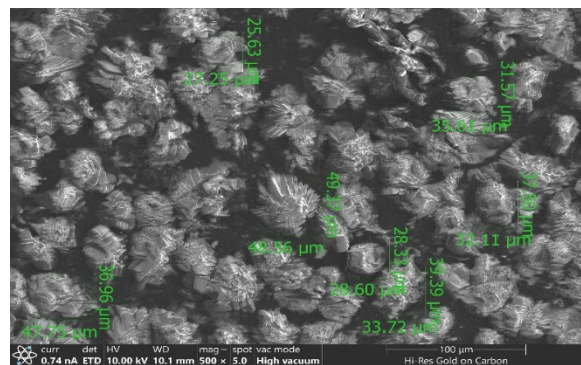


Рис. 3 Фотография поверхности фосфатного слоя, сформированного с использованием активатора М1 (СЭМ)

Для измерения толщины полученного фосфатного покрытия был использован магнитный толщиномер «Константа К6Ц». Для данного режима процесса толщина слоя, измеренная с помощью толщиномера, не превышала 5-10 мкм. Фотография шлифа фосфатированного образца, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа, подтверждает, что формируются достаточно тонкие покрытия толщиной 2,5-5 мкм (рис. 4).

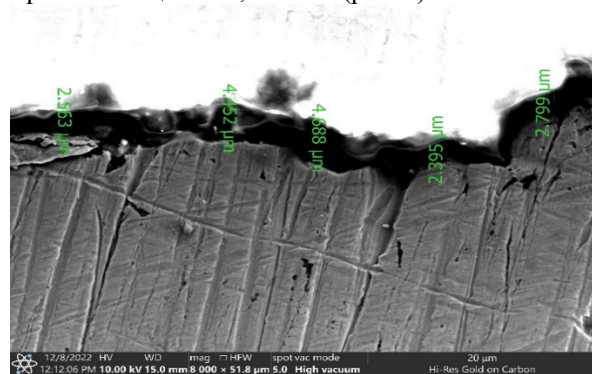


Рис. 4 Фотография шлифа фосфатированного стального образца (СЭМ)

Результаты

В результате проведенных исследований показано, что в изучаемом растворе фосфатирования при $95 \text{ }^\circ\text{C}$ за 5 минут процесса формируются фосфатные пленки толщиной до 5 мкм с защитной способностью 160 с. Изучено влияние активатора на процесс осаждения фосфата марганца, установлено, что при использовании состава М1 формируются покрытия с большей удельной массой и защитной способностью.

Список литературы

1. P. Saravanan, V. S. Raja and S. Mukherjee, Corros. Sci. 74 – 2013 – pp. 106–115.
2. Jian Zhang, Hongwei Li, Influence of manganese phosphating on wear resistance of steel piston material under boundary lubrication condition // Surface and Coatings Technology – V.304 – 2016 – pp. 530-536
3. Wang Y H. Comparative study of manganese and zinc series phosphating treatment at high temperature // Materials Protection. – V. 41(2) – 2008 – pp. 72-74
4. Патент US9506151 B2 29.11.2016
5. Электронный ресурс URL: <https://findpatent.ru/patent/221/2213804.html> Дата обращения 15.03.2023

УДК 544.6

Чикин Д.В., Петров М.М., Локтионов П.А., Карпенко К.А., Пичугов Р.Д.

Биоанод микробного топливного элемента на основе модифицированного углеродного войлока

Чикин Дмитрий Владимирович – инженер-исследователь научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока»; chikin.d.v@muctr.ru.

Петров Михаил Михайлович – кандидат физико-математических наук, старший преподаватель научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока».

Локтионов Павел Андреевич – научный сотрудник научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока».

Карпенко Кирилл Анатольевич – кандидат химических наук, научный сотрудник научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока».

Пичугов Роман Дмитриевич – кандидат физико-математических наук, старший преподаватель научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока».

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

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

Данная работа посвящена получению углеродного войлока, модифицированного пирролом и динатриевой солью антрахинон-2,7-дисульфокислоты, и изучению перспективы его использования в качестве биоанода микробного топливного элемента. Описанная модификация углеродного войлока позволяет повысить мощность проточного микробного топливного элемента, питаемого сточными водами.

Ключевые слова: микробные топливные элементы, модифицированные электроды, редокс-медиаторы.

Microbial fuel cell bioanode based on modified carbon felt

Chikin D.V., Petrov M.M., Loktionov P.A., Karpenko K.A., Pichugov R.D.

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

This work is devoted to carbon felt production modified with pyrrole and disodium salt of anthraquinone-2,7-disulfonic acid and studying the prospects for its use as a bioanode of a microbial fuel cell. The described modification of carbon felt makes it possible to increase the power of a flow-through microbial fuel cell fed by wastewater.

Key words: microbial fuel cells, modified electrodes, redox-mediators.

Введение

Микробный топливный элемент (МТЭ) – химический источник тока, генерирующий электроэнергию из химической энергии органических молекул благодаря биопленке анаэробных экзoeлектрогенных бактерий. Такие бактерии существуют в почве, например, в ил-содержащих отложениях на дне водоемов. Данные бактерии в процессе своей жизнедеятельности окисляют химические вещества, высвобождая протоны и электроны, что позволяет их использовать в топливных элементах на анодной стороне, в то время как на катодной стороне происходит реакция восстановления кислорода воздуха. Такой тип источников тока является безопасным для окружающей среды и перспективным для создания масштабных систем очистки и обезвреживания сточных вод при одновременной генерации электроэнергии.

К настоящему моменту опубликовано большое количество работ, посвященных МТЭ различных типов, которое с каждым годом неуклонно растет, но практическое применение данных источников тока ограничено низкой мощностью, связанной, в частности, с анодными потерями, так как некоторые экзoeлектрогенные бактерии не обладают способностью самостоятельно переносить электрон на поверхность электрода [1-3]. Для осуществления данного переноса могут применяться редокс-медиаторные соединения [4-5]. С целью повысить

эффективность и конкурентоспособность таких систем в данной работе исследуется возможность применения модифицированных пирролом и динатриевой солью антрахинон-2,7-дисульфокислоты (pPy/AQDS) электродов в качестве биоанодов.

Экспериментальная часть

Конструкция ячейки мембранно-электродного блока (МЭБ), использованная в настоящей работе, включала в себя: анионообменную мембрану Fumasep FAP-450, тефлоновую пластину типа «flow-through» для подвода/отвода электролита в приэлектродную область, на анодной стороне - углеродный войлок, отожженный в пламени газовой горелки, с активной площадью поверхности 4 см² (немодифицированный и модифицированный), на катодной стороне - углеродную бумагу, покрытую платиновыми чернилами с загрузкой платины 0,23 мг/см².

Прокачивание субстрата (при температуре 30 °С) и подача увлажненного воздуха обеспечивались перистальтическим насосом со скоростью подачи 5 мл/мин и 2 мл/мин, соответственно. Прокачиваемый субстрат (250 мл) был подобран таким образом, чтобы его состав имитировал сточные воды: раствор готовился путем добавления к «искусственной» сточной воде 1,25 мл концентрированного раствора витаминов и 3 мл концентрированного раствора минералов (см. табл. 1).

Модификацию углеродного войлока проводили в трехэлектродной ячейке в 0,1 М фосфатно-солевом буферном растворе (ФСБ) в присутствии 0,1 М пиррола (Py) и 0,025 М AQDS при наложении на ячейку 0,8 В отн. Ag/AgCl (нас. KCl) на протяжении 30 мин.

Перед использованием в ячейке МТЭ анод подвергали процессу инокуляции бактерий: он выдерживался двое суток в контейнере с ил-содержащими отложениями со дна естественного водоема с целью получения биопленки на его поверхности.

На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы немодифицированного и модифицированных электродов. Видно, что модификация полипирролом позволяет увеличить площадь поверхности электрода, а добавление AQDS приводит к закреплению редокс-медиатора в структуре электрода (редокс-пики в области от -0,5 до 0,25 В).

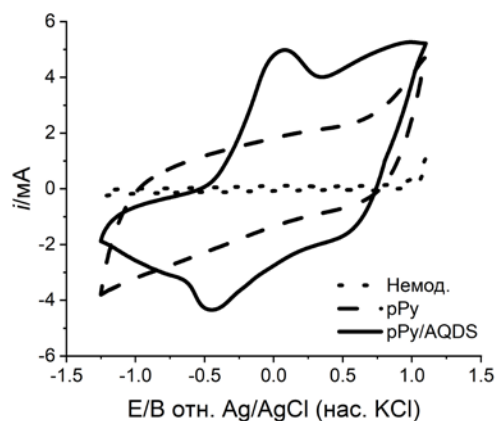


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы немодифицированного (точки), модифицированных полипирролом рPy (пунктир) и рPy/AQDS (сплошная линия); скорость развертки 5 мВ/с, фоновый электролит – 0,1 М ФСБ.

Таблица 1. Составы растворов для приготовления субстрата

Состав раствора «искусственной» сточной воды		Состав раствора минералов		Состав раствора витаминов	
Вещество	Концентрация, г/л	Вещество	Концентрация, г/л	Вещество	Концентрация, мг/л
CH ₃ COONa·3H ₂ O	1,658	MgSO ₄ ·7H ₂ O	6,14	Тиамин HCl (B1)	17
Na ₂ CO ₃	0,38	MnSO ₄ ·H ₂ O	0,50	Рибофлавин (B2)	27
KCl	0,045	CaCl ₂	0,76	Никотинамид (B3)	270
NaCl	0,415	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0,10	D-пантотенат кальция (B5)	49
NH ₄ Cl	0,1	ZnCl ₂	0,34	Пиридоксин HCl (B6)	22
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,1	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,04	Биотин (B7)	0,5
-	-	H ₃ BO ₃	0,01	Фолиевая кислота (B9)	2
-	-	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0,03	Цианокобаламин (B12)	0,04
-	-	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,02	-	-
-	-	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	0,03	-	-

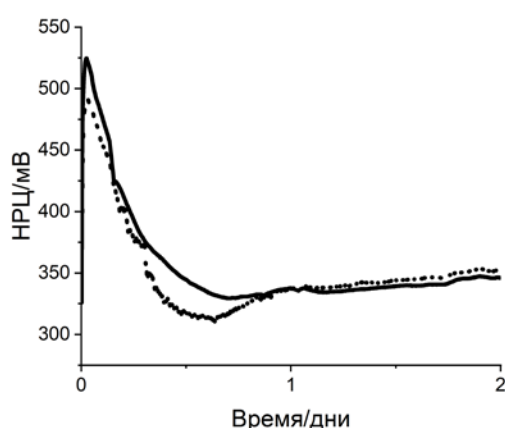


Рис. 2. Транзиенты напряжения разомкнутой цепи ячеек с рPy/AQDS-анодами в процессе «акклиматизации».

После сборки ячейки проводили ее «акклиматизацию» (то есть подготовку ячейки к разрядным испытаниям), в процессе которой регистрировали напряжение разомкнутой цепи (рис. 2). По рис. 2 видно, как напряжение стабилизируется уже через сутки. Кроме того, совпадение кривых для двух

отдельных ячеек на рис. 2 говорит о воспроизводимой методике модификации электродов.

Для того, чтобы оценить перспективу использования полученных модифицированных электродов в МТЭ проводили разрядные испытания двух ячеек (с необработанным и модифицированным рPy/AQDS-войлоками в качестве анодов) в течение тринадцати дней.

Как видно из рис. 3а, на первом этапе испытаний (5 дней) максимальная мощность ячейки с модифицированным электродом была сильно больше соответствующей величины для ячейки с немодифицированным электродом. После замены электролитов для обеих ячеек наблюдался рост максимальной мощности (на протяжении 4 дней) вследствие роста биопленки. Однако после 9 дней максимальная мощность ячейки с немодифицированным электродом снизилась, в то время как максимальная мощность ячейки с модифицированным электродом была стабильна на протяжении последующих четырех дней, вплоть до окончания разрядных испытаний.

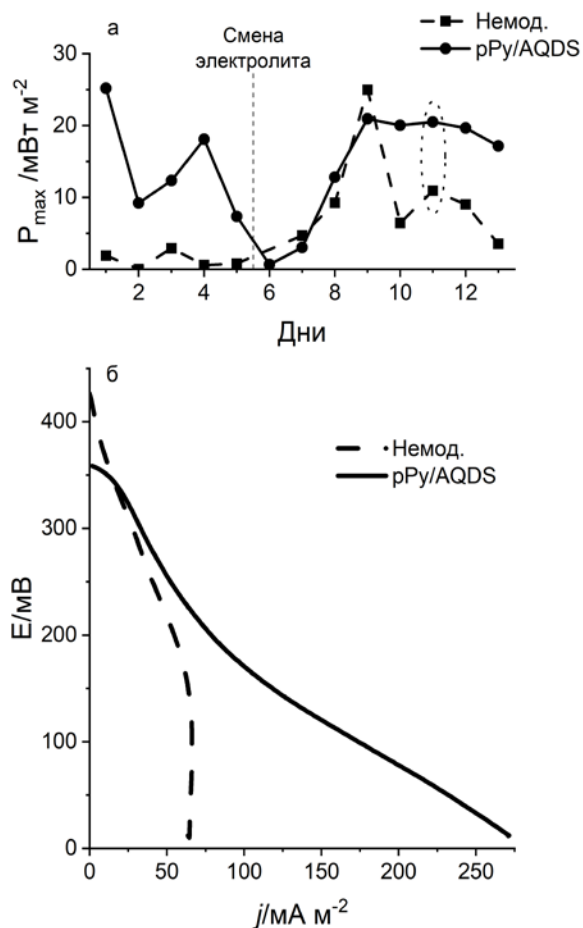


Рис. 3. (а) Зависимость максимальной мощности от дня для ячеек с немодифицированным и PPy/AQDS-анодами; (б) Поляризационные кривые для ячеек с немодифицированным и PPy/AQDS-анодами для 11 дня испытаний; Вольтамперные характеристики и значения мощностей получены с помощью метода линейной развертки (скорость развертки 5 мВ/с).

На рис. 3б приведены поляризационные кривые для ячеек с немодифицированным и модифицированным анодами для одиннадцатого дня разрядных испытаний, демонстрирующие различие разрядных характеристик двух ячеек. На поляризационной кривой для ячейки с немодифицированным электродом видны большие активационные потери, а также заметен участок диффузионных ограничений. Кроме того, угол

наклона линейного участка поляризационной кривой, соответствующий поляризационному сопротивлению, больше такового для ячейки с модифицированным электродом – 3,5 Ом \cdot м 2 против 0,8 Ом \cdot м 2 , соответственно. Различие в сопротивлении вызвано более развитой поверхностью модифицированного электрода и облегчению переноса заряда на границе электрод-биопленка-электролит благодаря наличию редокс-медиатора AQDS. Поэтому ячейка с модифицированным электродом демонстрирует большие токи, а соответственно и большую мощность, согласно рис. 3.

Заключение

Полученные результаты позволяют сделать несколько выводов:

- 1) модификация пирролом и AQDS углеродного войлока позволяет увеличить активную поверхность и закрепить редокс-медиатор на электроде;
- 2) модификация электрода позволяет повысить мощность ячейки и обеспечить стабильность ее работы, что говорит о перспективности использования такого электрода в качестве биоанода микробного топливного элемента.

Исследование выполнено при поддержке Внутреннего Инициативного Гранта РХТУ им. Д.И. Менделеева (№ ВИГ-2022-071).

Список литературы

1. Walker D. Green future // Nature. 2011. Vol. 471, № 7336. 130 p.
2. Rojas-Flores S. et al. An Analysis of Global Trends from 1990 to 2022 of Microbial Fuel Cells: A Bibliometric Analysis // Sustain. 2023. Vol. 15, № 4.
3. Prashanthi R. A review on microbial fuel cell and green energy // Ionics. Springer Berlin Heidelberg, 2023. 1667–1697 p.
4. Feng C. et al. A polypyrrole/antraquinone-2,6-disulphonic disodium salt (PPy/AQDS)-modified anode to improve performance of microbial fuel cells // Biosens. Bioelectron. 2010. Vol. 25, № 6. P. 1516–1520.
5. Yaqoob A.A., Ibrahim M.N.M., Rodríguez-Couto S. Development and modification of materials to build cost-effective anodes for microbial fuel cells (MFCs): An overview // Biochem. Eng. J. Elsevier B.V., 2020. Vol. 164, № September. P. 107779.

УДК 621.357.7

Щербакова А.В., Алешина В.Х., Григорян Н.С.

Исследование сернокислого электролита меднения отверстий печатных плат

Щербакова Анастасия Владимировна – студент 4-го курса бакалавриата кафедры логистики и экономической информатики, почта nastya909168@mail.ru;

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

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

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

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

Настоящая публикация посвящена разработке отечественной технологии электрохимического меднения отверстий печатных плат, удовлетворяющей высоким современным требованиям по рассеивающей способности, ресурсу и стабильности электролита. Исследовано влияние концентрации ионов меди и серной кислоты на рассеивающую способность электролита, определен диапазон рабочих плотностей тока и температуры электролита.

Ключевые слова: электрохимическое меднение, печатные платы, сернокислый электролит, рассеивающая способность.

STUDY OF SULFURIC ELECTROLYTE OF COPPER PLATING OF HOLES OF PRINTED BOARDS

Shcherbakova A.V., Aleshina V.Kh., Grigoryan N.S.

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

The process of electrochemical copper plating is one of the factors determining the reliability and durability of the printed circuit board. An important requirement for the coating, which characterizes its quality, is uniformity in thickness in the holes and on the surface of the printed circuit board. The ability of an electrolyte to form coatings uniform in thickness is determined by its throwing power. The influence of the concentration of copper ions and sulfuric acid on the throwing power of the electrolyte has been studied, and the range of operating current densities and electrolyte temperatures has been determined.

Key words: electrochemical copper plating, printed circuit board, sulfuric electrolyte, throwing power.

Введение

Печатные платы (ПП) используются практически во всех современных электронных приборах и устройствах и предназначены для электрического и механического соединения электронных компонентов. В многостадийном процессе изготовления ПП одной из основных является стадия металлизации отверстий, которая определяет качество и срок службы электронного устройства. Металлизация включает стадии осаждения проводящего слоя (химическое медное покрытие, токопроводящий полимер и др.), последующую затяжку слоем гальванической меди и затем, после проявления токопроводящего рисунка на внешних слоях ПП, доразивания до требуемой толщины медного покрытия. Основным требованием к гальваническому медному покрытию является его равномерность по толщине на поверхности и в отверстиях ПП. Наиболее широкое применение для меднения отверстий ПП получили сернокислые электролиты меднения, которые стабильны и просты в эксплуатации. Однако, данным электролитам присущи такие недостатки, как крупнозернистая структура получаемого осадка и низкая рассеивающая способность (РС), которая, главным образом, определяет равномерность покрытия на поверхности и в отверстиях ПП. С целью повышения рассеивающей способности сернокислого электролита меднения в него вводят, как известно, три типа добавок – ингибирующие, выравнивающие и блескообразующие. Наряду с этим, РС электролита, в

меньшей степени, но все-таки зависит и от содержания и, особенно, соотношения компонентов базового электролита.

Целью настоящей работы является определение оптимальных концентраций ионов меди и серной кислоты в электролите, а также плотности тока и температуры, при которых достигается наилучшее распределение металла в сквозных отверстиях ПП.

Основная часть

Рассеивающая способность – способность электролита формировать равномерные по толщине покрытия на сложнопрофилированных изделиях, или же способность электролита улучшать первичное распределение тока по поверхности катода [1, 2]. Факторы, влияющие на рассеивающую способность, подразделяют на две группы: 1) геометрические (форма и размер электродов, расположение электродов друг относительно друга и относительно стенок электролизера); 2) электрохимические (изменение катодного потенциала при различной плотности тока, электропроводность раствора, зависимость выхода по току от плотности тока) [3]. Чем больше поляризуемость катода и электропроводность раствора, тем лучше РС и равномернее распределение тока по поверхности катода [1]. Одним из факторов, определяющих перечисленные характеристики, является состав электролита.

В рамках настоящей работы исследовали влияние концентрации ионов меди и серной кислоты на РС электролита (таблица 1).

Таблица 1 – Зависимость рассеивающей способности электролита (%) от концентрации ионов меди и серной кислоты

		Концентрация H ₂ SO ₄ , г/л					
		50	100	150	200	250	300
Концентрация Cu ²⁺ , г/л	10	10	36	39	45	54	60
	15	13	27	23	24	43	53
	25	9	32	29	33	56	61
	35	10	21	27	37	43	*

*образование осадка медного купороса.

Для определения рассеивающей способности использовали ячейку Херинга-Блюма, представляющую собой сосуд прямоугольного сечения, в котором между двумя плоскими катодами на разном расстоянии помещен анод. Расчёт рассеивающей способности производился по формуле:

$$PC = \frac{K-M}{K} \cdot 100\% \quad (1)$$

где K – соотношение между расстояниями до ближнего и дальнего катода, M – фактическое распределение металла, выраженное отношением масс металлов, выделившихся на ближнем и дальнем катодах [4]. Величина K была принята равной 4, поскольку именно такое соотношение наилучшим образом отражает распределение тока в отверстиях печатной платы. Электроосаждение проводили при плотности тока 2 А/дм² в течение 60 минут и температуре электролита 20-25°C.

Экспериментально определена область оптимальных концентраций сульфата меди 5-водного (40-100 г/л) и серной кислоты (100-300 г/л), которая отвечает максимальной РС электролита. Однако покрытия, осаждаемые из электролита, содержащего только серную кислоту и ионы меди, характеризуются избыточным нарастанием покрытия на входе в отверстия (эффект «собачья кость»).

Для улучшения рассеивающей способности в сернокислый электролит меднения вводят специальные неорганические и органические добавки. К числу неорганических добавок относят Cl⁻, органические подразделяют по механизму действия на 3 типа – ингибирующие, выравнивающие и ускоряющие. На кафедре ИМиЗК разработан электролит, содержащий в качестве ингибирующей добавки ПЭГ 4000, выравнивающей – Janus Green B (JGB), ускоряющей – 3-меркапто-1-пропансульфоновою кислоты (MPS).

Было исследовано влияние катодной плотности тока (рис. 1) и температуры электролита (рис. 2) на распределение покрытия в отверстиях ПП. Равномерность покрытия определяли, используя шлифы тест-купонов – пластин нефольгированного диэлектрика (стеклотекстолита) FR-4 толщиной 1,5 мм с набором отверстий разного диаметра от 0,2 до 0,8 мм, широко используемых в производстве печатных плат для контроля качества. В данной работе распределение покрытия оценивалось в отверстиях с наименьшим диаметром (0,2 мм) и

аспектным соотношением 7,5:1. РС рассчитывали по известной методике [5] по уравнению:

$$PC = \frac{(B_1 + B_2)/2}{(S_1 + S_2 + S_3 + S_4)/4} \cdot 100\% \quad (2),$$

где B₁, B₂ – толщина покрытия в середине отверстия; S₁–S₄ – толщина покрытия на поверхности ПП, измеренная на расстоянии 25 мкм от края отверстия.

Установлено, что наиболее равномерные покрытия осаждаются в диапазоне плотностей тока 1-3 А/дм². При повышении плотности тока до 5 А/дм² осаждаются менее равномерные покрытия, но они также удовлетворяют предъявляемым требованиям (PC > 85%).

Повышение температуры электролита с 25 до 30°C позволило повысить рассеивающую способность на ~5% (рис. 2), дальнейшее повышение температуры не повлияло на распределение покрытия. При температуре электролита 40 °C наблюдалось снижение блеска покрытий с 600 GU до 300 GU.

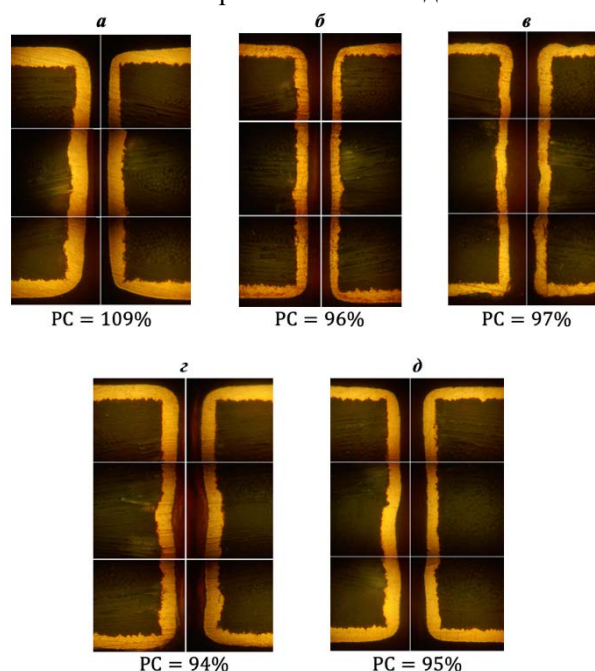


Рисунок 1 – Фотография поперечного шлифа отверстия (∅ 0,2 мм) с покрытием, полученным в электролите (з/л): CuSO₄·5H₂O 100; H₂SO₄ (96%) 200; NaCl 0,11; полиэтиленгликоль 4000 1; JGB 0,006; MPS 0,005, при t 25°C и i_к (А/дм²): а) 1; б) 2; в) 3; з) 4; д) 5

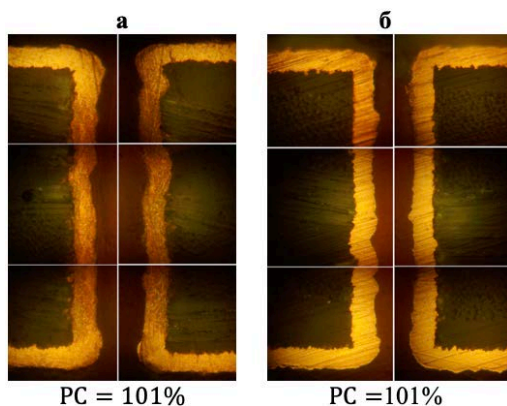


Рисунок 2 – Фотография поперечного шлифа отверстия ($\varnothing 0,2$ мм) с покрытием, полученным в электролите (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100; H_2SO_4 (96%) 200; NaCl 0,11; полиэтиленгликоль 4000 1; JGB 0,006; MPS 0,005, при i_k 2 А/дм² и t (°С): а) 30; б) 40

Заключение

Установлено, что наибольшая рассеивающая способность исследованного сернокислого электролита меднения ПП достигается при содержании в нем 40-100 г/л 5-водного сульфата меди и 100-300 серной кислоты.

Равномерные и блестящие покрытия получаются из электролита, содержащего (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100;

H_2SO_4 (96%) 200; NaCl 0,11; полиэтиленгликоль 4000 1; JGB 0,006; MPS 0,005, при плотностях тока 1-5 А/дм² и температуре электролита 20-30°С.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта ВИГ-2022-015».

Список литературы

1. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.
2. Слесаренко И.И. Прикладная электрохимия: метод. указания к лабораторным работам. Минск: БГТУ, 2014. 78 с.
3. Агладзе Р.И., Ваграмян Т.А., Гофман Н.Т., Кудрявцев Н.Т. и др. Прикладная электрохимия: учеб. для вузов. М.: Химия, 1984. 520 с.
4. Игнатъев В.И., Ионычева Н.С., Марейчев А.В., Мелашенко Н.В. и др. Гальванические покрытия в машиностроении: справочник в 2-х томах. М.: Машиностроение, 1985. 240 с.
5. Aleshina V.Kh., Grigoryan N.S., Asnis N.A., Vagramyan T.A., Kuznetsova T.I. Additives to the electrolyte for copper plating of through-holes in multilayer printed-circuit boards // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2021. Vol. 10, No 4. P. 1661-1676.

УДК 621.7.029: 621.794.62

Красавина К.А., Лопухова Е.В., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Андреев Н.Н.

Исследование процесса низкотемпературного защитно-декоративного чернения сталиКрасавина Кристина Александровна – студент группы МТ-13; kristina_kras@mail.ru

Лопухова Екатерина Владимировна – студент группы МТ-15;

Абрашов Алексей Александрович – к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты;

Ваграмян Тигран Ашотович – профессор, д.т.н., заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

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

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

Андреев Николай Николаевич – д.х.н., заведующий лаборатории окисления и пассивации металлов и сплавов;

ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН»,

Россия, Москва, 119071, Ленинский проспект, 31 корп. 4

Химическое окисление – процесс получения защитно-декоративных пленок на поверхности стали, в котором как правило используются горячие щелочные растворы. В статье рассмотрен процесс получения черных покрытий из раствора холодного чернения на основе селенита натрия. Исследована роль введения фосфатов в электролит, а также влияние последующих обработок на свойства получаемых покрытий.

Ключевые слова: чернение стали, холодный раствор чернения, селенитно-фосфатные покрытия, конверсионные покрытия.

Investigation of the process of low-temperature protective-decorative blackening of steelKrasavina K.A.¹, Lopuhova E. V.¹, Abrashov A.A.¹, Vagramyan T.A.¹, Andreev N.N.².

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

2 The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (IPCE RAS), Moscow, Russian Federation

Chemical oxidation is the process of obtaining protective and decorative films on the surface of steel, in which hot alkaline solutions are usually used. The article describes the process of obtaining black coatings from a cold blackening solution based on sodium selenite. The role of the introduction of phosphates into the electrolyte, as well as the effect of subsequent treatments on the properties of the coatings obtained are investigated.

Key words: steel blackening, cold bluing solution, selenite-phosphate coatings, conversion coatings.

Введение

Воронение – процесс получения черных декоративных и защитно-декоративных покрытий на стали, заключающийся в окислении ее поверхности в растворе, содержащем 600-800 г/л гидроксида натрия и окислители, такие как нитрат и нитрит натрия.

Процесс ведется при высоких температурах (100-120°C), в течении продолжительного периода времени (30-90 минут) [1].

В связи с недостатками процесса, связанными с его длительностью, тяжелыми условиям труда, агрессивностью используемого раствора, большими энергопотерями все больше находит применение альтернативный способ получения черных декоративных покрытий – холодное чернение стали.

Холодное чернение стали проводят в растворах, основными компонентами которого являются медный купорос и селенит натрия [2]. Процесс чернения в таких растворах не требует подогрева, ведется при температуре 20-30 °С, занимает достаточно непродолжительное время – в среднем не более 10 минут. Получаемые данным методом покрытия пористые и требуют обязательной последующей обработки в масле или ингибирующем составе [3].

Экспериментальная часть

В данной работе в качестве объекта исследования процесса холодного чернения стали выбран раствор, содержащий селенид натрия, сульфат меди, ЭДТА,

гидро- и дигидрофосфаты натрия. Покрытия получали на холодно катанной стали марки 08пс.

С помощью с помощью рефлектметра 410-Solar (Surface Optics Corporation, США) определяли коэффициент поглощения солнечного излучения.

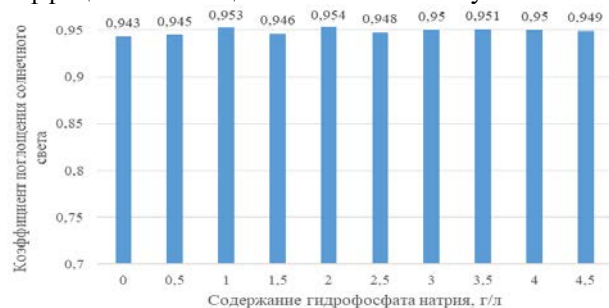


Рис. 1. Значение коэффициента поглощения солнечного света при разных концентрациях гидрофосфата натрия в исследуемом растворе.

Существенного влияния на коэффициент поглощения покрытий от содержания гидрофосфат-иона в растворе выявлено не было, при концентрации вещества от 0 до 4,5 г/л данный показатель составлял от 0,943 до 0,951 (Рис.1).

Коррозионные испытания промасленных (веретенное масло марки И-20А) покрытий с различным содержанием гидрофосфата натрия в составе раствора чернения проводились в камере соляного тумана марки Ascott S450Ip, где происходило непрерывное

распыление раствора хлористого натрия (50 г/л) при температуре 35°C (ASTM B117).

Коррозионная стойкость и защитная способность определялась, как время до появления следов коррозии покрытия и основы соответственно (ИСО 9227).

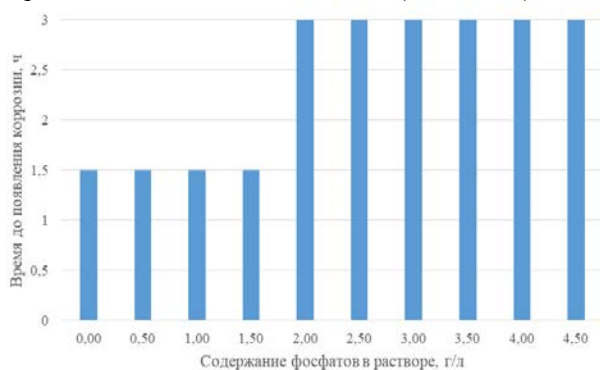


Рис. 2. Зависимость времени до появления коррозии от содержания гидрофосфата натрия в растворе чернения.

Как можно видеть из рисунка 2 – введение и последующее повышение концентрации гидрофосфата натрия в составе раствора чернения положительно сказывается на защитной способности покрытий, увеличивая время до появления коррозии.

На потенциостате-гальваностате AUTOLAB PGSTAT100 были сняты диаграммы Эванса и рассчитаны ток, потенциал и скорость коррозии для покрытий, полученных из исследуемого раствора чернения, а также из импортного и отечественного (ЦКН-51) аналогов с различными видами последующих обработок и без них.

По данным, представленным в таблице 1 видно, что ни один состав нельзя использовать без последующей обработки, так как скорость коррозии у таких покрытий выше, чем скорость коррозии необработанной стали (образец №0).

Так же отмечено, что исследуемый нами раствор обеспечивает степень защиты сравнимую с импортным и отечественными составами.

Использование веретенного масла И-20А обеспечивает меньшую степень защиты, чем другие виды пассивирующих растворов.

Нами было опробовано применение камерного ингибитора коррозии (КИМ) в качестве последующей обработки. Из данных следует, что данный вид обработки обеспечивает степень защиты, сравнимую с обработкой покрытий в других видах пропиток и может быть потенциально использован для увеличения защитных характеристик разрабатываемых покрытий.

Таблица 1 – Результаты испытаний на коррозию.

№ образца	Состав раствора	Вид последующей обработки	Потенциал коррозии, мВ	Ток коррозии А/см ²	Скорость коррозии мм/год
0	-	-	-0,56885	1,963*10 ⁻⁵	0,4556
1	ЦКН-51	Импортная ингибирующая пропитка	-0,44564	4,432*10 ⁻⁶	0,10281
2	ЦКН-51	Веретенное масло И-20А	-0,49509	2,938*10 ⁻⁵	0,68154
3	Импортный аналог	-	-0,59074	4,464*10 ⁻⁵	1,0362
4	Импортный аналог	Импортная ингибирующая пропитка	-0,46371	1,1*10 ⁻⁵	0,25523
5	Импортный аналог	Веретенное масло И-20А	-0,52123	2,315*10 ⁻⁵	0,53705
6	Se-P	Камерный ингибитор коррозии	-0,43465	1,333*10 ⁻⁵	0,30939
7	Se-P	Импортная ингибирующая пропитка	-0,40306	2,796*10 ⁻⁶	0,064846
8	Se-P	Веретенное масло И-20А	-0,45902	1,473*10 ⁻⁵	0,34164
9	Se-P	ЦКН-26	-0,51697	1,311*10 ⁻⁵	0,30404
10	Se-P	-	-0,55028	2,576*10 ⁻⁵	0,59781
11	Se-P	ИФХАН-39У	-0,46181	1,448*10 ⁻⁵	0,33598

Заключение

Таким образом, экспериментально установлено, что наличие гидрофосфата натрия в составе исследуемого раствора является необходимым, а увеличение его содержания положительно сказывается на коррозионной стойкости покрытия.

Была показана принципиальная возможность применения камерного ингибитора коррозии в качестве последующей обработки получаемых покрытий.

Список литературы

1. Оксидирование и фосфатирование металлов. Грихилес С.Я., Л., «Машиностроение», 1971. – С. 120.
2. Патент РФ № 2017111662, 06.04.2017.
3. Yufeng Zhang 1a, Xi Zhang 1b, Minrui Li 1c and Bo Wang. Study of Film Layer Structure and Resistance on High Strength Room Temperature Blackening // Applied Mechanics and Materials – № 687-691 – 2014. – pp 4183-4186.

УДК 62 – 97/98

Маслова В.В., Райков Г.А., Быков В.И., Ильина С.И., Равичев Л.В.

Разработка проточных реакторов нового типаМаслова Василиса Владимировна – студентка группы Тм-36; vasilisamaslova14@mail.ru.Райков Глеб Алексеевич – студент группы Тм-36; ukt.df@yandex.ru.Быков Владислав Игоревич – ассистент кафедры процессов и аппаратов химической технологии; wladbig@gmail.com.

Равичев Леонид Владимирович – д.т.н., заведующий кафедрой процессов и аппаратов химической технологии;

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

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

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

В статье рассмотрен обратный электродиализ, как метод альтернативной энергетики, способы его применения и возможности развития потенциала обратного электродиализа для получения электрической энергии. Выдвинута гипотеза о возможности создания нового реактора проточного типа, а также проведен анализ использования материалов для его изготовления.

Ключевые слова: обратный электродиализ, альтернативная энергетика, ионообменные мембраны, катионит, полидиметилсилоксан, силиконовые каучуки.

Development of a new type of flow reactors

Maslova V.V., Raykov G.A., Bykov V.I., Ravichev L.V., Ilina S.I.

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

The article considers reverse electrodialysis as a method of alternative energy, the ways of its application and the possibility of developing the potential of reverse electrodialysis to produce electrical energy. The hypothesis of the possibility of creating a new flow type reactor, as well as an analysis of the use of materials for its manufacture has been put forward

Keywords: reverse electrodialysis, alternative energy, anion-exchange membranes, cationite, polydimethylsiloxane, silicone rubbers.

Введение

Сейчас основной объем энергии человечество получает за счет невозобновляемых ископаемых источников энергии: нефть, уголь, газ. Однако их запасы уменьшаются с каждым годом, а население и его нужды растут несоразмерно быстро. Поэтому уже долгое время люди задумываются о возможности создания условий, при которых с развитием промышленности и производства мы не будем уничтожать нашу планету. Все больше интереса проявляется к технологиям замкнутого цикла для различных технических производств.

Теоретическая часть

Современные технологии направлены на поиск альтернативных методов получения энергии. Уже давно люди освоили применение энергии ветра, солнца и моря. (рис.1)

Основная проблема заключается в том, что себестоимость такой зеленой энергии достаточно велика [1]. Поэтому люди продолжают развивать область чистой энергетики и ищут новые методы использования природных ресурсов. Одним из методов альтернативной энергетики может стать обратный электродиализ (рис. 2). Суть метода заключается в том, что через камеры с поочередно расположенными анионообменными и катионообменными мембранами прокачивается соленая и пресная вода, за счет чего образуется разность потенциалов.

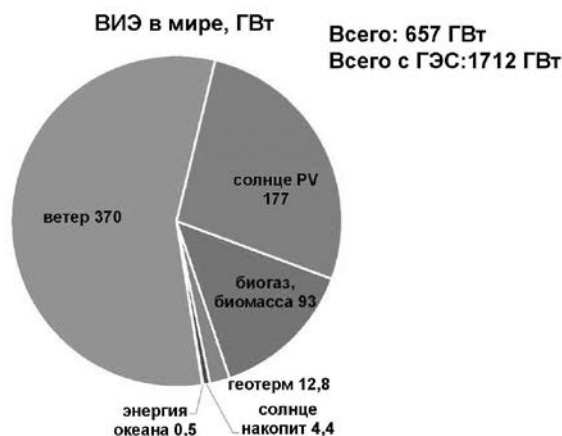


Рис. 1. Использование различных возобновляемых источников энергии в мире [1].

Нами были проведены эксперименты и расчеты, в результате которых было установлено, что концентрация соленого потока должна превышать концентрацию обессоленного потока в 15-20 раз [2]. Следовательно, такие установки целесообразно располагать в местах впадения рек в океан или море. Эта идея активно обсуждается в различной литературе, но мы не можем ждать милости от природы - энергетические нужды растут слишком быстро.

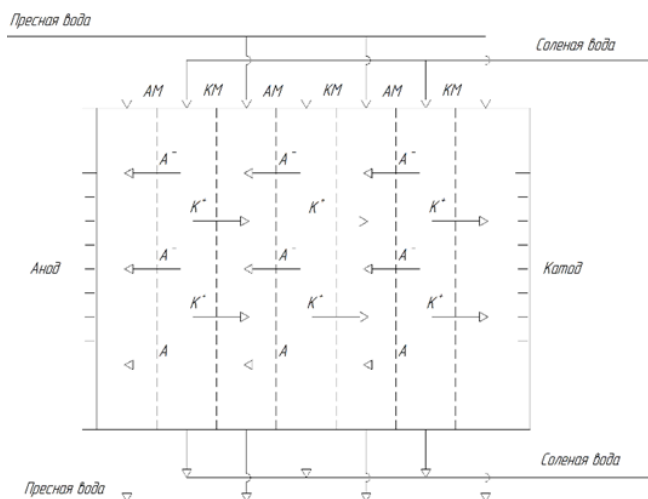


Рис.2. Схема установки обратного электродиализа для перекачивания соленой и пресной вод.

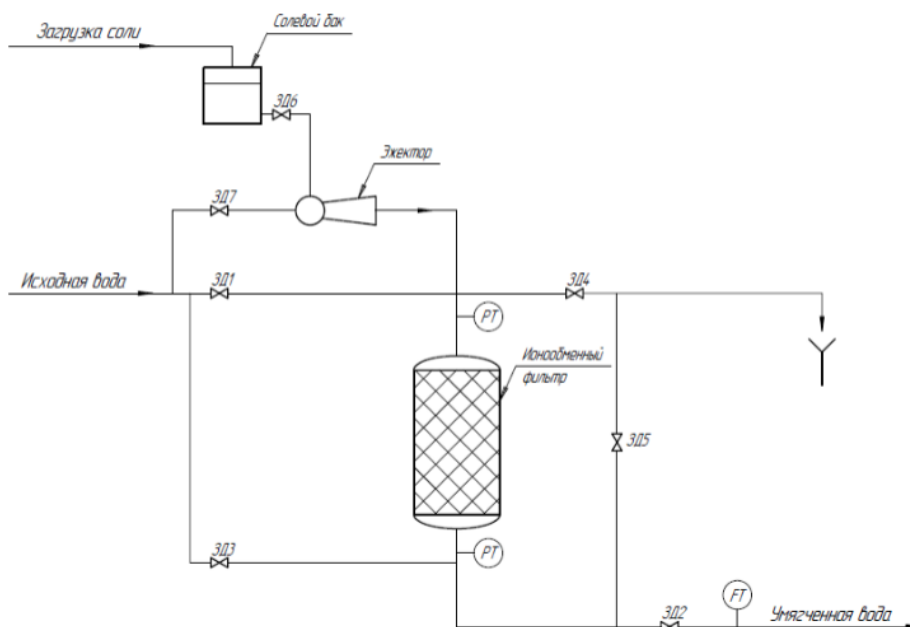


Рис.3. Схема установки умягчения воды Na-катионированием: 3Д1-3Д7 – задвижки.

Мы предлагаем растворение проводить в два этапа. На первом этапе получать высококонцентрированные растворы соли. А дальнейшее разбавление проводить в аппарате посредством обратного электродиализа. В таком случае, мы готовим раствор NaCl нужной концентрации и при этом получаем некое количество электроэнергии. При этом стоит отметить, что электродиализные аппараты имеют длительный срок службы и, при грамотном использовании, требуют минимума капитальных затрат [4]. Электродиализатор будет играть роль гальванического элемента или, иными словами, батарейки, а значит можно в последствии использовать любые потоки, как и в привычном нам гальваническом элементе, например, кислоту и щелочь.

Это наводит на мысль об использовании электродиализа с ионообменными мембранами как

Мы предлагаем обратить внимание на промышленные предприятия, где перекачивание потоков с разной соленостью и так необходимо для процесса производства (рис. 3). Например, на многих предприятиях необходимо проводить умягчение воды. Для этого часто используют катионообменное умягчение, в процессе которого ионы жесткости из воды замещаются на ионы Na^+ катионита [3]. В таком процессе необходима периодическая регенерация растворами NaCl, которые готовят путем растворения соответствующей соли.

реактора для проведения ионного обмена, если камеры заполняются кислотой и щелочью. То есть будет происходить реакция нейтрализации и можно будет снять разность потенциалов, которая в последствии может быть использована для производственных нужд предприятия. Реакция нейтрализации часто применяется для очистки сточных вод химических, фармацевтических и пищевых предприятий, таким образом, использование обратного электродиализа на стадии нейтрализации кислых или щелочных вод не только позволит сделать систему замкнутой и цикличной, но и снизит энергозатратность процесса за счет получения дополнительной энергии [5].

Итак, мы пришли к выводу, что фактически можно создать новый тип проточных реакторов, в которых помимо синтеза веществ попутно можно получать электрическую энергию. Однако для эффективного использования таких реакторов они

должны быть изготовлены из материалов, соответствующих определенным требованиям: термической стойкостью, устойчивостью к агрессивным средам, небольшим электрическим сопротивлением.

Учитывая требования к возможности проведения электродиализа при повышенных температурах, стоит принять во внимание термическую нестойкость матриц ионообменных мембран на основе полистирола, например, МК-40 и МА-40. Поэтому нами предлагается использование матриц на основе силиконовых каучуков. Одним из распространённых силиконовых полимеров является полидиметилсилоксан (ПДМС). Ионообменные мембраны на основе ПДМС способны выдерживать температуры до 250 °С [6], что позволяет нам применять их в рассматриваемой установке электродиализа.

Однако помимо температурной стойкости, стоит обратить внимание на электрическую проводимость и химическую стойкость используемых мембран. Так в сравнении с вышеупомянутыми мембранами МК-40 и МА-40 мембраны на основе ПДМС обладают низкой электрической проводимостью. Данную проблему можно решить путём введения в объём силиконового полимера электропроводящих материалов. Наиболее распространёнными проводниками являются наночастицы серебра, технический углерод [7]. В силу высокой цены на серебро его применение в качестве добавки для увеличения электрической проводимости нецелесообразно. Технический углерод, напротив, широкодоступен. Как видно из исследования [8] при введении порядка 25% масс. технического углерода в матрицу ПДМС электрическая проводимость составила 25 См/м, что значительно превосходит показатели проводимости чистого ПДМС. Учитывая, что в процессе электродиализа камеры могут заполняться щёлочью, стоит обратить внимание на химическую неустойчивость ионообменных мембран на основе силикона в сильнощелочных растворах [9]. Что ставит вопрос о необходимости в альтернативной, более химически устойчивой мембране.

Заключение

В связи со сложившейся экологической обстановкой развитие альтернативной энергетики является необходимым условием технического прогресса. Это

приводит к разработке новых решений в аппаратном оформлении процессов. Также можно сделать вывод о необходимости разработки новых материалов с заданными свойствами.

Список литературы

1. Сообщество потребителей энергии – URL: Smart Energy Summit, Москва, 31 марта 2017 года, Возобновляемые источники энергии: Мировые тренды и опыт России. Виктор Набойченко, директор по регулированию рынка Enel, Россия — Презентации и выступления — Сообщество потребителей энергии (np-ace.ru) (дата обращения 20.05.2023)
2. В. И. Быков, С. И. Ильина, В. Я. Логинов, Л. В. Равичев, А. А. Титов Мембранные методы получения электрической энергии// Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т.36. - №10. – С. 11-13.
3. Б.Н. Фрог, А.Г. Первов «Водоподготовка», Москва. Издательство АСВ. - 2015. – С. 512.
4. В. И. Быков, С. И. Ильина, В. Я. Логинов, Л. В. Равичев, А. А. Свитцов Электродиализ: история и перспективы развития // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 24. - №7. – С. 5-10.
5. М. К. Джубари, Н. В. Алексеева Эффективность электродиализа при очистке промышленных сточных вод// Вестник технологического университета. – 2020. – Т. 23. - №7. – С. 33-39.
6. В.И. Платонов, Ю.Г. Кураева, Л.А. Онучак, Д.М. Казуров, И.С. Гончарова, Сорбционные свойства смешанной стационарной фазы “полидиметилсилоксан-перметилированный β-циклодекстрин” в условиях газовой хроматографии, 2012.
7. Cyril Baby K., Ubaidul Fikri and Norbert Schwesinger. Resistive Characterization of Soft Conductive PDMS Membranes for Sensor Applications, 2016. С. 1-6.
8. X. Z. Niu, S. L. Peng, L. Y. Liu, W.J. Wen, and P. Sheng, "Characterizing and patterning of PDMS-based conducting composites" Advanced Materials, 2007, Vol. 19, No.18. С. 1-5.
9. Gaëlle Ducom, Baptiste Laubie, Aurélie Ohannessian, Claire Chottier, Patrick Germain and Vincent Chatain Hydrolysis of polydimethylsiloxane fluids in controlled aqueous solutions. - 2013. - С. 5-7.

УДК 66.048.3:004.942

Советин Ф.С., Комляшёв Р.Б., Гартман Т.Н., Панкрушина А.В., Калинин И.И.

Разработка компьютерной модели технологической схемы процесса экстракционной очистки феноловой воды

Советин Филипп Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования; fsovetin@inbox.lv;

Комляшёв Роман Борисович - кандидат технических наук, доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии; rareran@mail.ru;

Гартман Томаш Николаевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой информатики и компьютерного проектирования; tngartman@gmail.com;

Панкрушина Алла Вадимовна – кандидат технических наук, доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования; avpankrushina@gmail.com;

Калинин Иван Иванович – студент 2-ого курса бакалавриата кафедры Сколтеха «Органические и гибридные материалы для преобразования и запасания энергии»; ivan-navi-kia2003@yandex.ru

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

Разработана и реализована компьютерная модель многостадийного процесса обесфеноливания воды методом жидкостной экстракции с применением комплекса программ CHEMCAD. Проведено сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными, при этом наблюдается удовлетворительная сходимость.

Ключевые слова: экстракция, экстрактор, комплекс программ, модель

Development of the computer model of the technological line of the extractive purification of phenol water

Sovetin F. S.,¹ Komliashchev R. B.,¹ Gartman T. N.,¹ Pankrushina A. V.,¹ Kalinin I. I.¹

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

The computer model of a multi-stage process of water dephenolation by liquid extraction was developed and realized by using of the simulator CHEMCAD. The simulation results are compared with experimental data, and a satisfactory convergence is observed.

Key words: extraction, extractor, simulator, model

Введение

Из всех выбросов химических предприятий наибольшая доля по тоннажу приходится на сточные воды. При этом экологическая опасность содержащихся в сточных водах веществ в подавляющем большинстве случаев существенно выше, чем для веществ в газовых и твёрдых отходах и выбросах. Поэтому очистка сточных вод имеет ключевое значение во всех производственных процессах. Качественная очистка сточных вод требуется как в случае сброса их в окружающую среду, так и в случае их повторного использования.

Наибольшую экологическую опасность представляют сточные воды, содержащие биологически жёсткие неразлагающиеся органические соединения со специфическими токсическими свойствами. К таким соединениям относятся фенолы, содержащиеся в отходах предприятий нефтеперерабатывающей, нефтехимической и химической промышленности.

Очистка сточных вод может быть осуществлена различными методами, выбор которых определяется видом загрязнений и количеством загрязняющих веществ. В настоящее время наиболее перспективными методами очистки сточных вод от фенолов считаются окислительные методы [1, 2, 3], адсорбционные [4] и биосорбционные [5]. Однако вышеперечисленные методы относятся к деструктивным методам очистки, поскольку извлекаемые вещества уже не могут быть использованы, либо вследствие их разрушения, либо вследствие трудности их извлечения из сорбента. При значительных концентрациях фенолов в сточных водах

рационально применять рекуперационные методы очистки, позволяющие использовать извлечённые вещества. Из рекуперационных методов для извлечения фенолов наиболее перспективным методом является экстракция.

Для обеспечения оптимальной работы технологических схем экстракционного обесфеноливания воды необходимо применять их компьютерные модели. Для подготовки исходных данных для проектирования таких технологических схем необходимо уже на стадиях предпроектных разработок создавать их компьютерные модели, с помощью которых решать задачи энерго- и ресурсосбережения [6]. Разрабатывать такие модели не представляется возможным без применения современных комплексов программ, позволяющих создавать «виртуальные» производства. Кроме того, использование указанных комплексов программ позволяет без значительных материальных и временных затрат осуществлять исследования указанных процессов на их моделях (осуществлять вычислительные эксперименты) [7-8].

В представленной работе решается задача разработки компьютерной модели промышленного процесса обесфеноливания сточных вод с применением комплекса программ CHEMCAD. Технологическая схема процесса обесфеноливания сточных вод методом жидкостной экстракции и её описание заимствованы из [9]. Указанная технологическая схема, реализованная в среде комплекса проблемно-ориентированных программ CHEMCAD изображена на рис. 1.

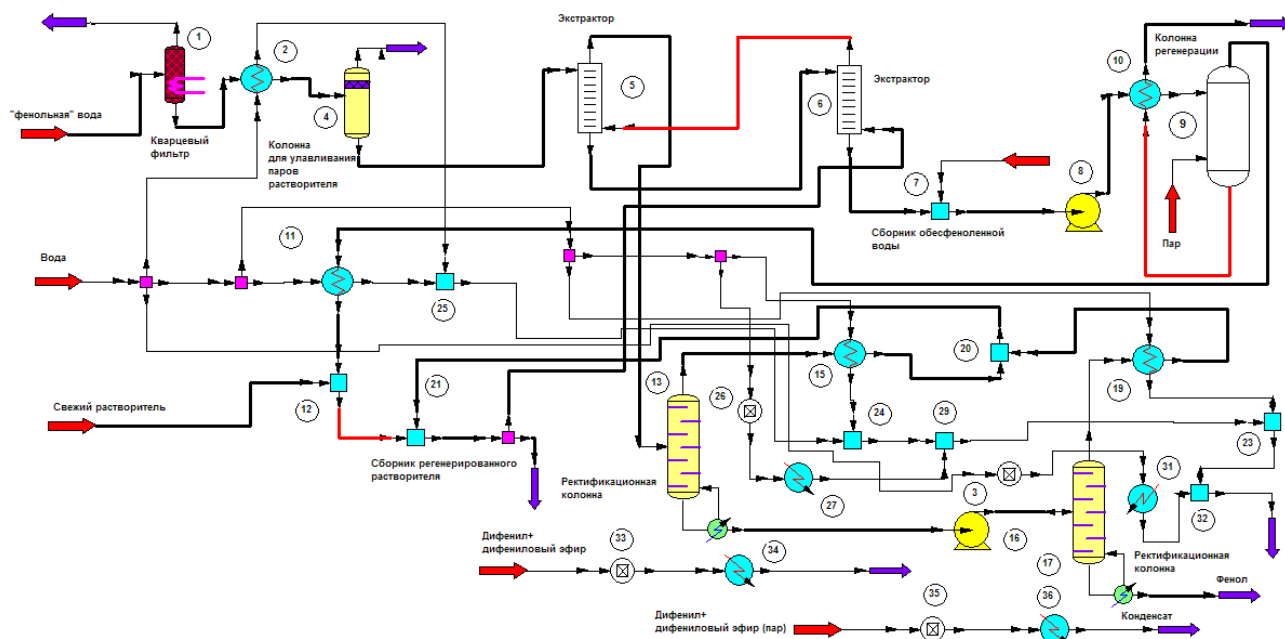


Рис.1 Технологическая схема процесса экстракционной очистки фенольной воды, реализованная в среде комплекса программ CHEMCAD. Обозначения: 1-модуль сепаратора компонентов, 2,10,11,15,19,27,31,34,36 – модули теплообменников, 5,6 – модули экстракционных колонн, 3,8 – модули насосов, 9 – модуль колонны регенерации, 13 и 17 – модули ректификационных колонн, 33,35 – модули статических контроллеров.

Описание технологической схемы процесса экстракционной очистки «феноловой» воды

Фенольная вода подаётся в кварцевый фильтр (модуль 1), затем охлаждается в теплообменнике (модуль 2), после чего подаётся в колонну для улавливания паров растворителя (модуль 4).

Обесфеноливание воды осуществляется в двух последовательно соединённых экстракторах (модули 5 и 6). Затем смесь подаётся в сборник обесфеноленной воды (модуль 7), а оттуда в колонну регенерации (модуль 9). Нижний выходной поток – вода, верхний выходной поток – вода и экстрагент (н-бутилацетат).

Выделение экстрагента из экстракта (модуль 5, выходной поток) осуществляется в двух последовательно соединённых ректификационных колоннах (модули 13 и 17). Конденсаторы колонн охлаждаются водой. Кипятильник первой ректификационной колонны (модуль 13) обогревается жидкой смесью дифенила и дифенилового эфира. Кипятильник второй ректификационной колонны (модуль 17) обогревается паровой смесью дифенила и дифенилового эфира.

Описание хода моделирования технологической схемы процесса экстракционной очистки «феноловой» воды

Кварцевый фильтр (модуль 1) моделируется модулем сепаратора компонентов, в котором выходные расходы фенола и воды равны их входным расходам (фенол – 1, вода – 1). Колонна для улавливания паров растворителя (модуль 4) моделируется модулем фазового сепаратора. Заданы давление и температура ($p = 2$ бар, $t = 20$ °C).

Первый экстрактор (модуль 5) моделируется модулем экстрактора. Используется алгоритм Тиле-

Геддеса. Число тарелок – 5, питание подаётся на первую тарелку, экстрагент – на последнюю. Давление на вершину колонны – 2 бар.

Второй экстрактор (модуль 6) моделируется модулем экстрактора. Число тарелок – 5, питание подаётся на первую тарелку, экстрагент – на последнюю. Результаты компьютерного моделирования процесса экстракции приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты компьютерного моделирования узла экстракции

Свойство потока	Входной поток (в первый экстрактор)	Выходной поток (из второго экстрактора)
Температура; C	20	20
Давление; бар	2	2
Общий расход; т/час	0.95	0.91
Массовая доля компонента; масс.%		
Вода	96.84	99.99
Фенол	3.16	-

Колонна регенерации (модуль 9) моделируется модулем строгого расчёта ректификации и абсорбции. Используется алгоритм Тиле-Геддеса. Давление на вершину колонны – 2 бар. Число тарелок – 10. Питание подаётся на первую тарелку, острый пар – на последнюю (расход пара – 100 кг/ч). Флегмовое число – 10 (укрепляющая колонна).

Первая ректификационная колонна (модуль 13) моделируется модулем строгого расчёта ректификации. Используется алгоритм Тиле-Геддеса.

Давление на верху колонны – 2 бар. Число тарелок – 20. Номер тарелки питания – 15. Флегмовое число – 3. Массовый расход кубового остатка – 50 кг/ч. Поток воды, подаваемой для охлаждения дефлегматора (расход – 1000 кг/ч), моделируется модулем теплообменника (модуль 27). Модуль статического контроллера (модуль 26) передаёт расчётную тепловую нагрузку дефлегматора модулю теплообменника с учётом знака. Процедура комбинирования стандартных расчётных модулей комплекса программ CHEMCAD для моделирования ректификационных процессов изложена в [10]. Поток смеси дифенила и дифенилового эфира (расход – 10000 кг/ч), подаваемого для обогрева кипятильника колонны, моделируется модулем теплообменника (модуль 34). Модуль статического контроллера (модуль 33) передаёт расчётную тепловую нагрузку кипятильника модулю теплообменника с учётом знака.

Вторая ректификационная колонна (модуль 17) моделируется модулем строгого расчёта ректификации. Давление на верху колонны – 10 бар. Число тарелок – 20. Номер тарелки питания – 15. Флегмовое число – 10. Массовый расход кубового остатка – 30 кг/ч. Поток воды, подаваемой для охлаждения дефлегматора (расход – 1000 кг/ч), моделируется модулем теплообменника (модуль 31). Модуль статического контроллера (модуль 3) передаёт расчётную тепловую нагрузку дефлегматора модулю теплообменника с учётом знака. Поток смеси паров дифенила и дифенилового эфира (расход – 6000 кг/ч), подаваемого для обогрева кипятильника колонны, моделируется модулем теплообменника (модуль 36). Модуль статического контроллера (модуль 35) передаёт расчётную тепловую нагрузку кипятильника модулю теплообменника с учётом знака.

Для разработки компьютерной модели полной технологической схемы экстракционной очистки «феноловой воды» использовался метод обеспечения сходимости рециклов – метод простых итераций. Также использовано методическое обеспечение для компьютерного моделирования технологических линий в целом, разработанное в работе [11].

Заключение

1. Разработаны и реализованы компьютерные модели аппаратов технологической схемы экстракционной очистки «феноловой воды»

2. Разработана компьютерная модель полной технологической схемы экстракционной очистки «феноловой воды»

3. Намечены пути модернизации данной технологической схемы.

Список литературы

1. Соколов Э.М., Шейнкман Л.Э., Дергунов Д.В. Технология очистки промышленных сточных вод от фенольных соединений // Вода: химия и экология – 2012. – № 4. – с. 26-32.

2. Иванцова Н.А., Петрищева М.С. Окислительная деструкция фенола при совместном воздействии озона и пероксида водорода // Вода: химия и экология – 2013. – № 10. – с. 90-95.

3. Гасанова Ф.Г., Оруджев Ф.Ф., Исаев А.Б. Фотоэлектрокаталитическое окисление фенола на $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ аноде // Вода: химия и экология – 2013. – № 2. – с. 100-103.

4. Краснова Т.А., Горелкина А.К., Тимошук И.В., Ожерельева А.В. Адсорбционная очистка сточных вод от хлорфенола и фенола // Вода: химия и экология – 2011. – № 11. – с. 28-32.

5. Аронбаев С.Д., Насимов А.М., Аронбаев Д.М. Биосорбция фенола из водных растворов с использованием клеточных стенок дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* // Вода: химия и экология. – 2014. – № 1. – с. 54-63 .

6. Зиятдинов Н. Н. Моделирование и оптимизация химико-технологических систем // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51. № 6. С. 613-617.

7. Гартман Т. Н., Клушин Д. В. Моделирование химико-технологических процессов. Принципы применения пакетов компьютерной математики. С.-Пб.: «Лань», 2020. 404 с.

8. Гартман Т. Н., Советин Ф. С. Аналитический обзор современных пакетов моделирующих программ для компьютерного моделирования химико-технологических систем // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 11 (140). С. 117-120.

9. Печуро Н. С., Капкин В. Д., Песин О. Ю. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. М.: «Химия». 1986. 349 с.

10. Советин Ф.С., Гартман Т.Н. Логико-вычислительные процедуры разработки блочных компьютерных моделей реакторных и ректификационных процессов // Известия ТулГУ. Технические науки. 2011. Вып. 5. Ч. 3. С. 277–282.

11. Советин Ф.С., Гартман Т. Н., Шакина Э.А., Шумакова О. П., Царёва Е. В. Алгоритм разработки компьютерных моделей сложных химических производств с применением комплексов моделирующих программ // Химическая промышленность сегодня. № 2. 2018. С. 49-56.

УДК 66.048.3:004.942

Советин Ф.С., Гартман Т.Н., Панкрушина А.В., Калинин И.И., Сеннер С.А.

Разработка компьютерной модели технологической схемы водоподготовки и водоочистки при получении метанола из природного газа

Советин Филипп Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования; fsovetin@inbox.lv;

Гартман Томаш Николаевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой информатики и компьютерного проектирования; tngartman@gmail.com;

Панкрушина Алла Владимовна – кандидат технических наук, доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования; avpankrushina@gmail.com;

Калинин Иван Иванович – студент 2-ого курса бакалавриата кафедры Сколтеха «Органические и гибридные материалы для преобразования и запасания энергии»; ivan-navi-kia2003@yandex.ru

Сеннер Сергей Александрович – ассистент кафедры информатики и компьютерного проектирования; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Разработана и реализована компьютерная модель технологической схемы процесса водоподготовки и водоочистки при получении метанола из природного газа с применением комплекса программ CHEMCAD. Проведено сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными, при этом наблюдается удовлетворительная сходимость.

Ключевые слова: очистка, система, комплекс программ, модель

Development of the computer model of the technological line of the preparation and purification of water in the production of methanol from natural gas

Sovetin F.S., Gartman T.N.,¹ Pankrushina A.V.,¹ Kalinin I.I.¹, Senner S.A.¹

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

The computer model of a multi-stage process of the preparation & purification of water in the production of methanol from natural gas was developed and realized by using of the simulator CHEMCAD. The simulation results are compared with experimental data, and a satisfactory convergence is observed.

Key words: purification, system, simulator, model

Введение

Вода является одним из ключевых компонентов в различных технологических процессах химической промышленности. Она используется в роли теплоносителя, хладагента, а также для промывки и многих других операций на производствах [1]. Поэтому к ее качеству предъявляются повышенные требования. Среди наиболее частых проблем промышленной водоподготовки, требующих решения с помощью специальных установок являются деминерализация, удаление механических примесей, деаэрация и многие другие.

Промышленная очистка сточных вод занимает важное место во всех производственных процессах. С одной стороны, качественная очистка промышленных сточных вод требуется для соблюдения экологического законодательства, а с другой стороны, сточные воды после очистки могут быть использованы повторно, т. е. возможна реализация принципов организации безотходных или малоотходных технологий [2]. Существующее оборудование по очистке сточных вод может быть основано на различных методах.

Для обеспечения оптимальной работы технологических схем процессов водоподготовки и водоочистки необходимо применять их компьютерные модели. Методики моделирования процессов водоподготовки и водоочистки изложены в [3-4]. Однако один вопрос требует дополнительного рассмотрения – применение специализированных

программных комплексов, предназначенных для расчётов аппаратов химических производств, для построения компьютерных моделей узлов водоподготовки и водоочистки при последующем включении данных моделей в модели многостадийных химических производств.

Одним из таких программных комплексов является программный комплекс CHEMCAD, обладающий следующими свойствами [5-6]:

- дружественный интерфейс;
- простота применения;
- требуемое количество программных модулей;
- полноте описания физико-химической сущности процессов;
- надёжная сходимость алгоритмов вычислений.

В представленной работе решается задача построения компьютерных моделей промышленных процессов водоподготовки и водоочистки производства метанола с применением комплекса проблемно-ориентированных программ CHEMCAD при их последующем включении в модель полной многостадийной технологической схемы получения метанола из природного газа.

Описание технологической схемы процесса водоподготовки и водоочистки

Технологическая схема процесса деаэрации отделения водоподготовки и водоочистки производства метанола из природного газа, реализованная в среде комплекса программ CHEMCAD изображена на рис. 1.

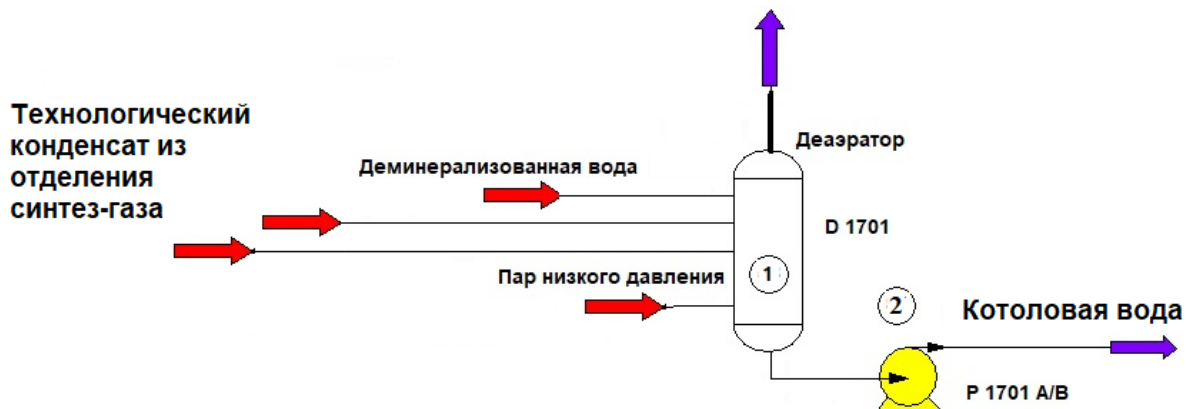


Рис. 1 Технологическая схема процесса деаэрации в производстве метанола из природного газа, реализованная в среде комплекса программ CHEMCAD. Обозначения: 1-модуль деаэратора, 2 – модуль насоса,

Поток деминерализованной воды из водопроводной сети направляется в деаэратор (рис. 1, модуль 1), куда также подаются паровой конденсат из подогревателя кислорода (перед вторичным паровым реформингом кислород предварительно подогревается), и из кипятыльника третьей ректификационной колонны. Кроме перечисленных потоков в деаэратор также подаётся пар. Данный аппарат предназначен для очистки воды от растворённых газов. Получается «котловая вода», которая подаётся в паровой барабан контура отделения синтеза метанола, куда также направляется паровой конденсат из сатуратора. Из парового барабана контура вода подаётся в межтрубное пространство реактора синтеза метанола, где превращается в пар.

Технологический конденсат представляет собой воду, в которой содержится небольшое количество примесей и получается при отделении воды от синтез-газа в фазовых сепараторах, а также при разделении смеси метанол-вода в третьей ректификационной колонне отделения ректификации. Суммарный поток разделяется: одна часть потока подаётся в сатуратор, а остаток – в колонну разделения технологического конденсата, представляющую собой простую абсорбционную колонну.

Технологическая схема процесса очистки технологического конденсата отделения водоподготовки и водоочистки производства метанола из природного газа, реализованная в среде комплекса программ CHEMCAD изображена на рис. 2.

Описание хода моделирования процессов водоподготовки и водоочистки в производстве метанола из природного газа.

Деаэратор моделируется модулем колонны разделения углеводородных фракций. Содержит 20 тарелок. Давление на веру колонны – 1.9 бар, перепад давления по колонне – 0.1 бар, № тарелок питания – 1, 5, 15 (жидкие потоки) и 20 (паровой поток). Парциальный конденсатор. Массовый расход дистиллята – 638 кг/ч. Без кипятыльника. Используется алгоритм Inside/Out [7].

Отпарной аппарат технологического конденсата моделируется модулем колонны разделения углеводородных фракций. Содержит 10 тарелок. Давление на веру колонны – 47 бар, перепад давления по колонне – 0.1 бар, № тарелок питания – 1 (жидкий поток) и 2 (паровой поток). Нет кипятыльника и конденсатора. Используется алгоритм Теиле-Геддеса [7].

Результаты компьютерного моделирования отпарного аппарата разделения технологического конденсата в табл. 1.

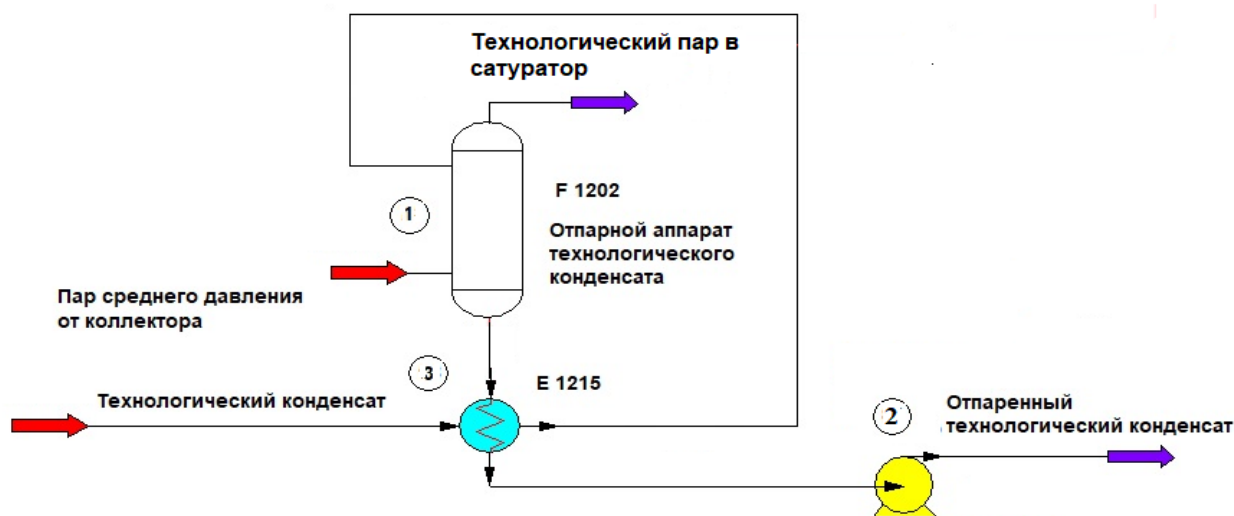


Рис. 2 Технологическая схема процесса очистки технологического конденсата в производстве метанола из природного газа, реализованная в среде комплекса программ CHEMCAD. Обозначения: 1-модуль абсорбера, 2 – модуль насоса, 3 – модуль теплообменника-рекуператора

Таблица 1. Результаты компьютерного моделирования отпарного аппарата разделения технологического конденсата

Свойство потока	Входные потоки		Выходные потоки	
	Жидкий поток	Паровой поток	Жидкий поток	Паровой поток
Температура; °С	240	428	139	260
Давление; бар. изб.	46.5	60	46	46
Общий расход; кг/ч	32527	8352	32073	8806
Расход компонента; кг/ч				
Вода	32525	2549.6	32073	8804
Метанол	2	–	-	2

Для разработки компьютерной модели технологической схемы процесса водоподготовки и водоочистки использовался метод обеспечения сходимости рециклов – метод простых итераций. Также использовано методическое обеспечение для компьютерного моделирования технологических линий в целом, разработанное в работе [8].

Заключение

1. Разработаны и реализованы компьютерные модели аппаратов технологической схемы процессов водоподготовки и водоочистки производства метанола из природного газа

2. Разработана компьютерная модель полной технологической схемы процессов водоподготовки и водоочистки производства метанола из природного газа

3. Намечены пути модернизации данной технологической схемы.

Авторы приносят искреннюю благодарность академику Мешалкину Валерию Павловичу за научно-методические консультации при проведении данной работы

Список литературы

1. Широносков В.Г., Широносков О.В., Минаков В.В., Аверкиев М.С., Казанцева С.Р., Пигалев С.А., Дедюхина О.Н., Яговкина О.В., Широносков Г.И., Егоркина С.Б., Зарипова Р.А. Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение на основе неравновесных конденсированных сред // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2012. № 1 (49). С. 20-26.

2. Алдошина О.Н., Аверина Ю.М. Разработка организационно-экономической модели бизнес-процесса создания систем водоподготовки и водоочистки для предприятий Московской области // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 11 (140). С. 81-84.

3. Коваленко А.А., Хабарова Е.И. Совершенствование технологий водоочистки // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2014. № 9 (81). С. 44-50.

4. Пантелеев А.А., Шаповалов Д.А., Календарев Р.Н., Ларионов С.Ю. Требования к проектированию систем водоочистки // Новое в российской электроэнергетике. 2015. № 10. С. 16-26.

5. Зиятдинов Н. Н. Моделирование и оптимизация химико-технологических систем // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51. № 6. С. 613-617.

6. Гартман Т. Н., Советин Ф. С. Аналитический обзор современных пакетов моделирующих программ для компьютерного моделирования химико-технологических систем // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 11 (140). С. 117-120.

7. Гартман Т. Н., Клушин Д. В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. М: «Академкнига», 2008. 415 с.

8. Советин Ф.С., Гартман Т. Н., Шакина Э.А., Шумакова О. П., Царёва Е. В. Алгоритм разработки компьютерных моделей сложных химических производств с применением комплексов моделирующих программ // Химическая промышленность сегодня. № 2. 2018. С. 49-56.

УДК 66.048.3:004.942

Советин Ф.С., Гартман Т.Н., Панкрушина А.В., Сафонова В.Д., Калинин И.И.

Разработка компьютерной модели сложной колонны разделения ароматических углеводородов в производстве аренов из продуктов крекинга

Советин Филипп Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования; fsovetin@inbox.lv;

Гартман Томаш Николаевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой информатики и компьютерного проектирования; tngartman@gmail.com;

Панкрушина Алла Вадимовна – кандидат технических наук, доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования; avpankrushina@gmail.com;

Сафонова Вера Дмитриевна – старший преподаватель кафедры информатики и компьютерного проектирования; safonovavd@gmail.com

Калинин Иван Иванович – студент 2-ого курса бакалавриата кафедры Сколтеха «Органические и гибридные материалы для преобразования и запасания энергии»; ivan-navi-kia2003@yandex.ru

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

Разработана и реализована компьютерная модель процесса ректификации ароматических углеводородов в производстве аренов их продуктов крекинга с применением комплекса программ CHEMCAD. Предложена сложная колонна (с боковыми отпарными секциями) для разделения смеси аренов.

Ключевые слова: ректификация, флегмовое число, комплекс программ, модель

Development of a computer model of a complex aromatic hydrocarbon separation column in the production of arenes from cracked products

Sovetin F. S.,¹Gartman T. N.,¹ Pankrushina A. V.,¹ Safonova V. D. ¹, Kalinin I. I.¹

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

The computer model of the process of distillation of aromatic hydrocarbons in the production of arenes of their cracked products was developed and realized by using of the simulator CHEMCAD. The complex column (with side stripping sections) was proposed for separating a mixture of arenes

Key words: distillation, reflux ratio, simulator, model

Введение

Низшие ароматические углеводороды – бензол, толуол и ксилолы (БТК) имеют важное значение в области народного хозяйства. Из них получают красители, взрывчатые вещества, лекарственные препараты и т.д. [1-2]. В последнее время БТК получают методом ароматизации лёгких алканов, продуктов крекинга и газового конденсата. Известные компании, разработавшие промышленные технологии получения ароматических углеводородов их лёгких алканов – Суclar, Sanyo Petrochemical и Алканар. Обзор указанных технологий приведён в работах [3-5], однако в данных работах не достаточно рассмотрен вопрос ректификационного разделения БТК с позиции энергосбережения (в технологии компании Суclar установлена одна ректификационная колонна для отделения лёгких углеводородов от БТК).

Разработка энергосберегающих технологических схем ректификации (ТСР) многокомпонентных смесей является важной задачей в промышленности органического и нефтехимического синтеза [6]. Ректификация является процессом, получившим наиболее широкое применение для разделения смесей органических продуктов на отдельные фракции, но этот процесс обладает высокой энергоёмкостью, и во многих случаях энергозатраты достигают 70% от всех энергозатрат на производство в целом [5-6]. Из-за крупнотоннажности производств основного органического и нефтехимического синтеза, а также

некоторых производств тонкого органического синтеза, даже незначительное снижение энергопотребления может привести к обеспечению существенного экономического эффекта для производства в целом.

В работах [7-8] были разработаны ТСР для разделения смесей ароматических углеводородов. Технологические узлы разделения содержали только простые ректификационные колонны. Работы [9-12] были посвящены моделированию процессов ректификационного разделения в колоннах с перегородками. Работы [13-14] посвящены созданию моделей процессов ректификационного разделения с использованием сложных ректификационных колонн.

Нами предлагается разделять смесь ароматических углеводородов, получаемых ароматизацией продуктов крекинга в одной простой и одной сложной ректификационной колонне.

Выполнение вышеуказанной задачи не представляется возможным без создания компьютерных моделей и проведения многократных вычислительных экспериментов. Разрабатывать такие модели не представляется возможным без применения современных комплексов программ, позволяющих создавать «виртуальные» технологические схемы. Кроме того, использование указанных комплексов программ позволяет без значительных материальных и временных затрат осуществлять исследования указанных процессов на их моделях [7-8].

Описание технологической схемы узла разделения ароматических углеводородов, получаемых из продуктов крекинга

Технологическая схема узла ректификационного разделения ароматических углеводородов, реализованная в среде комплекса программ CHEMCAD изображена на рис. 1.

Входной поток (выходной поток технологического узла сепарации) направляется в первую

ректификационную колонну (рис. 1, модуль 1), представляющую собой простую колонну, где разделяются лёгкие углеводороды и БТК. Затем кубовый остаток первой колонны направляется во вторую.

Вторая ректификационная колонна представляет собой сложную колонну с боковыми отпарными секциями, в которой БТК разделяется на чистые или практически чистые компоненты.

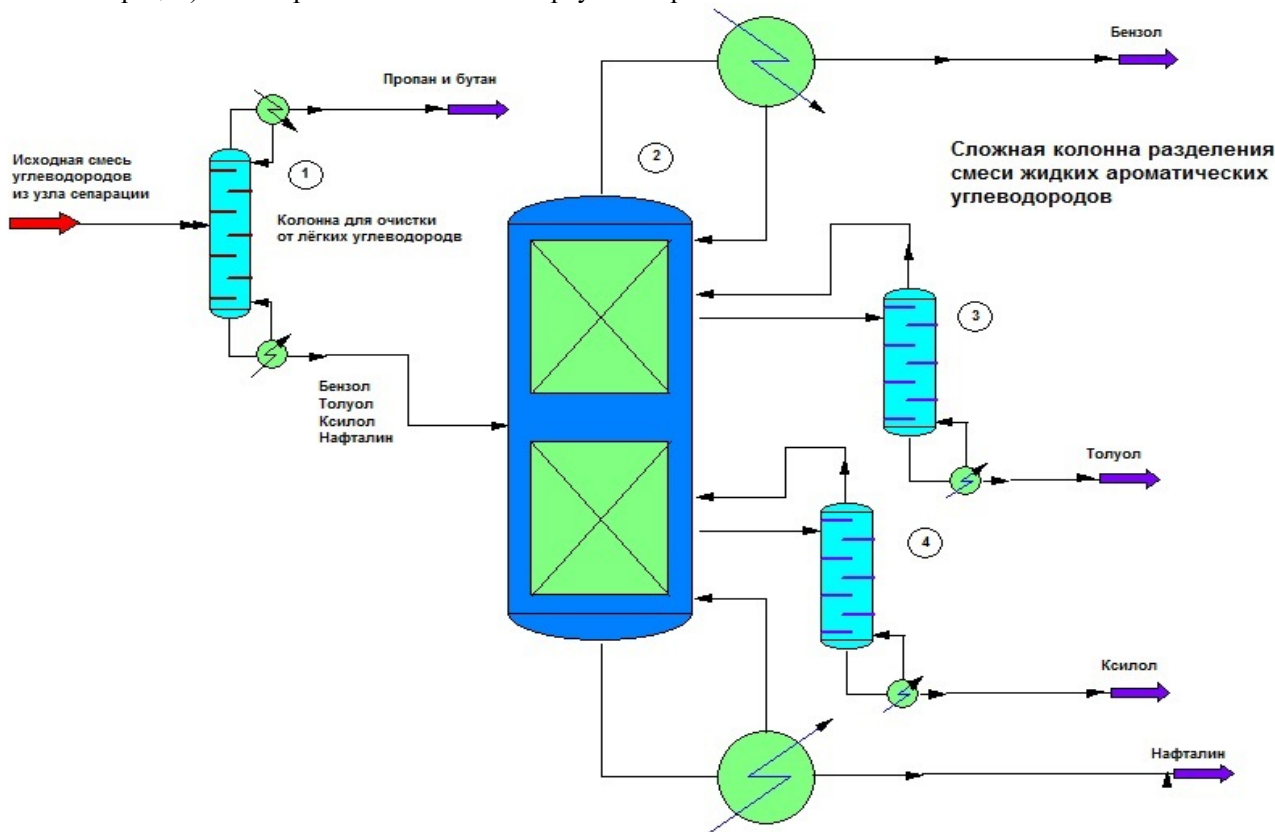


Рис. 1 Технологическая схема процесса деаэрации в производстве метанола из природного газа, реализованная в среде комплекса программ CHEMCAD. Обозначения: 1-модуль ректификационной колонны разделения углеводородных фракций, 2 – модуль сложной колонны

Описание хода моделирования процессов ректификации в технологическом узле разделения ароматических углеводородов из продуктов крекинга.

Первая ректификационная колонна моделируется модулем колонны разделения углеводородных фракций. Содержит 20 тарелок. Давление на верху колонны – 1.9 бар, перепад давления по колонне – 0.1 бар, № тарелки питания – 10. Полный конденсатор. Массовый расход кубового остатка – 9761.31 кг/ч. Флегмовое число – 1.5. Диаметр колонны – 0.31 м., высота – 6 м. Используется алгоритм Inside/Out [15]. Результаты компьютерного моделирования первой ректификационной колонны приведены в табл. 1.

Вторая ректификационная колонна моделируется модулем сложной колонны разделения углеводородов и углеводородных фракций. Число тарелок – 30. № тарелки питания – 15. Верхний боковой отбор (в верхнюю отпарную секцию) отбирается в виде жидкого потока с 10-ой тарелки, и пар возвращается на 9-ую. Нижний боковой отбор (в

нижнюю отпарную секцию) отбирается в виде жидкого потока с 20-ой тарелки, и пар возвращается на 19-ую. Диаметр колонны – 2 м., высота – 60 м. Флегмовое число – 10. Паровое число – 10. Тип конденсатора – полный. Также используется алгоритм Inside/Out [15].

Таблица 1. Результаты компьютерного моделирования первой ректификационной колонны

Свойство потока	Входной поток	Дистиллят	Кубовый остаток
G; кг/ч	10000	239	9761
t; °C	20	30	121
p; бар	2	1.75	1.75
ω_i ; % масс			
C ₃ H ₈	0.77	32.07	-
C ₄ H ₁₀	1.62	67.77	-
C ₆ H ₆	27.09	0.16	27.75
C ₇ H ₈	50.43	-	51.66
C ₈ H ₁₀	16.11	-	16.51
C ₁₀ H ₈	3.98	-	4.08

Для разработки компьютерной модели технологической ректификационного разделения БТК в производстве ароматических углеводородов их продуктов крекинга использовался метод обеспечения сходимости рециклов – метод простых итераций. Также использовано методическое обеспечение для компьютерного моделирования технологических линий в целом, разработанное в работе.

Заключение

1. Разработаны и реализованы компьютерные модели аппаратов технологической схемы процессов ректификационного разделения ароматических углеводородов.

2. Разработана компьютерная модель полной технологической схемы разделения углеводородов в производствах аренов из продуктов крекинга нефти.

3. Намечены пути модернизации данной технологической схемы.

Список литературы

1. Советин Ф. С. Гартман Т. Н. Применение комплекса программ CHEMCAD для разработки компьютерной модели технологического узла нитрования крупнотоннажного производства нитробензола // Химическая техника. № 4. 2012 г. с. 44–45.

2. Медведев А. Ю., Советин Ф. С., Гартман Т. Н., Павлов А.С., Сеннер С. А. Компьютерное моделирование крупнотоннажной технологической схемы процесса алкилирования бензола этиленом // Химическая техника. № 7. 2015 г. С. 44–47.

3. Дергачев А. А., Лapidус А. Л. Каталитическая ароматизация низших алканов // Российский химический журнал. Т. 102, № 4. 2008. С. 15–21.

4. Карташёв И. Ю. Ароматизация легких алканов на промотированных высококремнеземных цеолитах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва. РГУНГ им. И. М. Губкина. 2005.

5. Боровкова Е. А. Моделирование технологических схем процессов с газофазными гетерогенно-каталитическими реакциями в производствах синтез-газа и ароматических углеводородов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. 05.17.04 и 05.13.18. М. РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2016

6. Гартман Т. Н., Клушин Д. В. Основы компьютерного моделирования химико-

технологических процессов. М: «Академкнига», 2008. 415 с.

7. Боровкова Е. А., Советин Ф. С., Рамазанова А. А., Гартман Т. Н. Разработка энергосберегающей подсистемы ректификации в производстве ароматических углеводородов из лёгких алканов // Химическая промышленность сегодня № 8. 2015. С. 39-50.

8. Гартман Т.Н., Советин Ф. С., Новикова Д. К., Панкрушина А. В. Разработка технологической схемы ректификации в производстве ароматических углеводородов из продуктов крекинга // Химическая техника. № 8. 2017. С. 36-40.

9. Панкрушина А. В., Гартман Т. Н. Технологический расчёт сложных комплексов ректификационных колонн и оценка их эффективности с учётом колебания состава питания // Химическая технология № 8. 2016. С. 367-376.

10. Панкрушина А. В. Гартман Т.Н. Перерва О. В., Новикова Д. К., Клушин Д. В. Критериальный метод синтеза комплекса ректификационных колонн с внутренними перегородками // Химическая промышленность сегодня. № 4. 2017. С. 45-55.

11. Панкрушина А. В. Гартман Т.Н. Перерва О. В., Новикова Д. К., Клушин Д. В. Эффективный выбор вариантов ректификации для колонн с внутренними перегородками // Химическая промышленность сегодня. № 5. 2017. С. 9-16.

12. Панкрушина А.В. Компьютерное моделирование сложных колонн с внутренней разделительной стенкой в статических и динамических режимах // Химическая промышленность сегодня. 2018. № 4. с.22-27.

13. Гартман Т. Н., Советин Ф. С. Применение пакетов программ CHEMCAD для моделирования процессов многокомпонентной ректификации в тарельчатых колоннах при получении синтетического жидкого топлива // Химическая техника. 2010 г., № 2. С. 36-38.

14. Данилов В.А., Гартман Т.Н., Советин Ф.С., Сартаков М.В., Шаталов К.И. Сравнение результатов моделирования процесса ректификации нефтяных фракций с использованием реальных и псевдокомпонентов // Химия и технология топлив и масел. 2021. № 2. С.8-11.

15. Гартман Т. Н., Клушин Д. В. Моделирование химико-технологических процессов. Принципы применения пакетов компьютерной математики. С.-Пб.: «Лань», 2020. 404 с.

УДК 66.011

Сахапов Д.Р., Быков В.И., Ильина С.И., Равичев Л.В.

Влияние конструкции аппарата на проведение электродиализного разделения

Сахапов Динар Рустемович – аспирант кафедры процессов и аппаратов химической технологии;
 Быков Владислав Игоревич – аспирант кафедры процессов и аппаратов химической технологии;
 Ильина Светлана Игоревна – к.т.н., доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии;
 Равичев Леонид Владимирович – д.т.н., заведующий кафедрой процессов и аппаратов химической технологии;
 ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
 Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены явления переноса при электродиализном разделении. Определены факторы, влияющие на перенос ионов через мембрану. Отмечено влияние гидродинамики на протекание электродиализа. Сделаны выводы о возможности интенсификации процесса путем изменения геометрии канала электродиализной ячейки. Ключевые слова: электродиализ, плотность тока, пограничный слой.

Effect of the apparatus design on electro dialysis separation.Sakhapov D.R., Bykov V.I., S.I. Ilyina, L.V. Ravichev¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article deals with the phenomena of transfer during electro dialysis separation. The factors influencing the transfer of ions through the membrane have been determined. The effect of hydrodynamics on the course of electro dialysis is noted. Conclusions are drawn about the possibility of intensification of the process by changing the channel geometry of the electro dialysis cell.

Key words: electro dialysis, current density, the boundary layer.

Введение

В наше время область применения процесса электродиализа довольно обширна. Установки используют для получения сверхчистой воды для котлов, очистки вод, концентрирования растворов и для много другого. Многообразие процессов приводит к необходимости учета различных факторов. На данный момент какого-либо универсального теоретически обоснованного подхода в подборе электромембранного оборудования нет, в связи с этим при проектировании больше полагаются на практические данные. Однако стоит учесть, что такой подход из-за конструктивных различий не является универсальным.

Многие компании, производящие электродиализные установки, предлагают свои

программы расчета и подбора установок под требуемые условия, но они основаны, в первую очередь, на эмпирических характеристиках своих модулей.

Благодаря этому разработка теоретических методов изучения электродиализа, в частности, моделирования, адекватно описывающего массопереноса, является актуальным.

Целью работы является изучение влияния конструктивных особенностей аппаратов на процесс электродиализного разделения.

Экспериментальная часть

Исследование проводилось на циркуляционной лабораторной электродиализной установке.

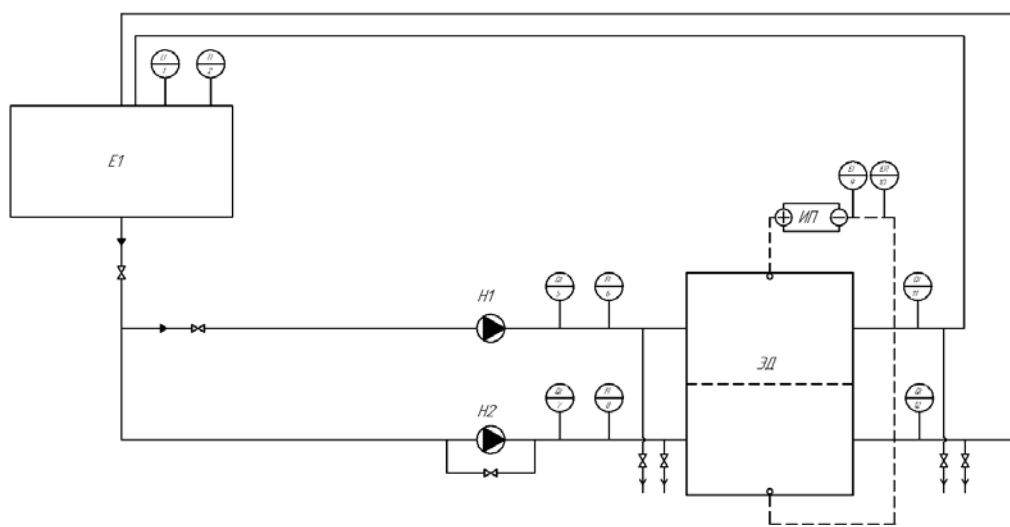


Рис. 1 - Технологическая схема лабораторной электродиализной установки: E1 – емкость; ЭД - электродиализный мембранный аппарат; ИП - источник питания (в зависимости от проводимого эксперимента - постоянного или пульсирующего тока); H1, H2 – насосы.

Электродиализный аппарат выполнен в конструкции типа фильтр-пресс. Он состоит из пакета мембран, ограниченного двумя прижимными пластинами с электродами и плотно стянутыми при помощи шпилек (рис. 2).

Пакет мембран состоит из шести ячеек, каждая из которых представляет собой последовательно установленные анионо- и катионообменные мембраны, ограниченные сеткой-турбулизатором и рамкой.

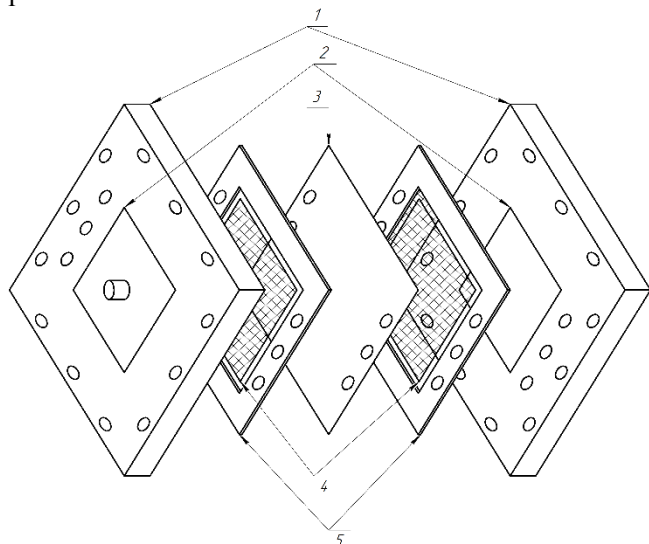


Рис. 2 – Устройство электродиализного аппарата: 1 – прижимные пластины, 2 – электроды, 3 – мембрана, 4 – рамка, 5 – сетка-турбулизатор

Объемные расходы растворов контролируются с помощью ротаметров. Пробы отбираются на входе и выходе из электродиализного аппарата.

Теоретическая часть

Анализ явлений переноса показал, что движущими силами процесса электродиализа являются разность концентраций (т.е. процесс можно отнести к массообменным) и разность потенциалов, в связи с этим нами рассмотрен метод математического описания, основанный на критериальных соотношениях [1, 2].

$$Nu_D = Sh = f(F_0, F_{0q}, F_{0D}, Re, Pr, Pr_q, Pr_D, i/i_{пр}, l/d, \dots) \quad (1)$$

Из уравнения (1) видно, что определяемое диффузионное число Нуссельта, или Шервуда, характеризующее процесс массоотдачи в ячейке зависит от числа Рейнольдса, соотношений рабочей и предельной плотностей тока и геометрических размеров ячейки, что, собственно, и является обоснованием выбранной нами цели.

Рассмотрим подробнее перечисленные выше параметры.

Соотношение геометрических размеров ячейки само по себе является конструктивной особенностью, в связи с чем дальнейший анализ этого параметра не является необходимым. Также интерес представляет следующее выделенное нами соотношение рабочей и предельной плотностей тока. Предельная плотность тока обусловлено концентрационной поляризацией. При

электродиализе концентрационная поляризация проявляется в большей степени, чем при других мембранных процессах. Вблизи поверхности мембраны существует неподвижный слой жидкости, называемый пограничным, в котором перенос происходит только за счет диффузии, без участия конвекции, из-за чего наблюдается градиент концентраций в примембранной области. Вне пограничного слоя наблюдается интенсивное перемешивание жидкости, и концентрация в этой области постоянна. Толщина пограничного слоя у поверхности мембраны со стороны концентрированного раствора равна толщине пограничного слоя со стороны разбавленного раствора.

Уменьшение концентрации ионов у поверхности мембраны со стороны обессоленного раствора ограничивает величину плотности тока. При очень низкой концентрации катионов у поверхности мембраны наблюдается существенное увеличение электрического сопротивления. Вблизи поверхности будет происходить диссоциация воды [3, 4].

Предельная плотность тока может быть определена из уравнения:

$$i_{пр} = \frac{zFC}{\bar{t}_g - t_g} \left(\frac{D}{\delta} + \frac{4\bar{D}C}{Xd} \right) \quad (2)$$

где z - заряд ионов; F - число Фарадея; C - концентрация в растворе; \bar{t}_g - число переноса ионов в мембране; t_g - число переноса ионов в растворе; D - коэффициент диффузии ионов в мембране; \bar{D} - коэффициент диффузии ионов в растворе; δ - толщина диффузионного слоя; X - концентрация фиксированных ионов в мембране; d - толщина мембраны.

Таким образом, одним из определяющих параметров является толщина диффузионного слоя, зависящая от гидродинамического режима в ячейке.

Следовательно, нам, как и в случае с числом Re , необходимо знать режим течения жидкости в канале.

Толщина пограничного слоя при ламинарном режиме течения жидкости в условиях естественной конвекции может быть описана как:

$$\delta \sim (D\mu / \Delta C)^{1/4} \quad (3)$$

где D - коэффициент диффузии, ΔC - разница концентраций.

А в условиях вынужденной конвекции в ламинарном потоке, характеризующемся скоростью потока:

$$\delta = const \cdot \omega^{-1/2} \mu^{1/6} D^{1/3} \quad (4)$$

Для определения режима течения, главным фактором является геометрия канала. Это можно проиллюстрировать таким примером, как: при течении теплоносителей в трубах кожухотрубного теплообменника считаем, что ламинарный режим наблюдается при $Re < 2300$, а в пластинчатых - $Re < 50$. Объясняется это тем, что профиль скоростей при течении жидкости в трубах формируется постепенно: в начале канала имеется некий стабилизационный участок. Если поставить турбулизирующие устройства (любые местные сопротивления) на

расстоянии друг от друга меньшим, чем стабилизационный участок, то какими бы не были значения числа Рейнольдса, мы никогда не сможем достичь ламинарного режима. Как известно, массоотдача интенсивнее в развитом турбулентном режиме, собственно, поэтому в мембранных модулях очень часто используют вставки-турбулизаторы.

Однако помимо массообмена необходимо учитывать и затраты на перекачку раствора, связанные с гидравлическим сопротивлением. Как известно, гидравлическое сопротивление складывается из потерь на трение и местные сопротивления [5].

Для расчета потерь на трение можно использовать уравнение Дарси:

$$\Delta P = \lambda \frac{l}{d_3} \cdot \frac{\rho \omega^2}{2} \quad (5)$$

где λ – коэффициент Дарси, l – длина канала, d_3 – эквивалентная длина канала, ρ – плотность жидкости, ω – скорость жидкости в канале.

Турбулизирующие вставки в аппаратах типа фильтр-пресс обычно выполняются в виде сеток и, помимо функции турбулизации потока, служат для предотвращения контакта и слипания мембран под действием давления, что улучшает гидродинамические свойства движения раствора.

Для учета сопротивления турбулизирующей сетки вводится коэффициент сопротивления ξ , зависящий от параметров сетки-турбулизатора:

$$\Delta P_C = \Delta P_{ПК} \cdot \xi \quad (6)$$

При этом коэффициент сопротивления всегда больше 1.

Таким образом, увеличение местных сопротивлений приводит к увеличению общего гидравлического сопротивления, что обуславливает рост энергозатрат на перекачку жидкости через

модуль. Следовательно, должен существовать оптимальный геометрический размер ячейки и размещения вставок-турбулизаторов.

Заключение

На основании вышесказанного можно сделать вывод, что одним из определяющих факторов является гидродинамика в каналах камер обессоливания. В связи с этим, меняя геометрию канала возможно выбрать оптимальные условия проведения процесса электродиализного разделения.

Список литературы

1. С.И. Ильина, Л.В. Равичев, В.И. Быков, В.Я. Логинов, А.А. Свитцов, А.А. Титов. Математическое описание электромассообменных процессов// МЕМБРАНЫ-2022. XV Юбилейная всероссийская научная конференция (с международным участием): тезисы докладов. – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2022 –С. 290-291
2. Критерии в моделировании электромассообменных процессов/ Равичев Л.В., Ильина С.И., Титов А.А., Быков В.И., Свитцов А.А., Логинов В.Я // Материалы 4 международной научной конференции «Марушкинские чтения».-17 ноября 2021.-С.52
3. Электромембранные процессы: учебное пособие./ С.И. Ильина – М. РХТУ им.Менделеева, 2013. – 57с.
4. Электрохимическая очистка сточных вод и водоподготовка: конспект лекций./ Жилинский В.В. – Белорусский государственный технологический университет, 2013. – 191с.
5. Процессы и аппараты химической технологии: учеб. для вузов. / Ю.И. Дытнерский. – 2-е. изд.– М.: Химия, 1995. – 400 с.

**Информационные технологии, кибернетика и
математика. Цифровые двойники новых материалов
и технологий**

УДК 004.942

Чельшева Е.А., Окишева М.К., Абрамов А.А.

Разработка цифровой модели верхних дыхательных путей

Чельшева Елизавета Александровна – студент 1 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; liz08880@mail.ru

Окишева Мария Константиновна – студент 4 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга

Абрамов Андрей Александрович – ассистент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Разработана виртуальная модель органов верхних дыхательных путей. Для построения геометрии модели были использованы медицинские данные, полученные с помощью компьютерной томографии. Изображения обрабатывались в специализированном программном обеспечении 3D Slicer. Результаты, полученные в ходе данной работы, могут быть использованы для тестирования зон осаждения лекарственных средств.

Ключевые слова: цифровая модель, компьютерная томография, органы дыхательной системы.

Development of a digital model of upper respiratory tract

Chelysheva E.A., Okisheva M.K., Abramov A.A.

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

A virtual model of the upper respiratory tract organs has been developed. To build the geometry of the model, medical data obtained using computed tomography were used. The images were processed in a 3D Slicer specialized software. The results obtained in the course of this work can be used to test the deposition zones of drugs.

Keywords: digital model, computed tomography, respiratory system organs.

Введение

Современные методы визуализации медицинских данных позволяют разработать модели различных органов, применение которых возможно во многих областях, включая медицину и разработку инновационных систем доставки лекарственных препаратов. В настоящий момент в медицинской практике результаты компьютерной томографии (КТ) и магнитно-резонансной томографии (МРТ) могут использоваться для построения и визуализации цифровых моделей органов, которые могут отображать различные опухоли и заболевания, а также для тестирования методов их лечения. Данные модели используют для повышения безопасности пациента и сокращения времени при сложных хирургических операциях. Например, в работе [1] с использованием компьютерной томографии была построена 3D-модель сердца и изготовлена на 3D-принтере. Полученная модель была использована для планирования проведения операции по устранению дефектов сердечной мышцы. Кроме того, в ряде работ [2,3] используют компьютерную томографию для устранения дефектов опорно-двигательного аппарата и построения геометрии персонифицированных имплантатов.

Современные достижения в области визуализации позволяют получать анатомически схожие участки тканей и органов для разработки инновационных систем доставки лекарственных препаратов.

В настоящий момент является актуальным и перспективным направлением разработок в фармацевтической отрасли получение новых ингаляторных и интраназальных лекарственных препаратов. Данные системы доставки лекарственных веществ используются для лечения

широкого спектра заболеваний, в том числе психических расстройств. Однако для достижения требуемого терапевтического эффекта при лечении психических расстройств необходимо осаждение частиц лекарственного вещества в области клеток решетчатого лабиринта. Данная область сформирована тканью, отвечающей за функцию обоняния, и напрямую связана с головным мозгом. Таким образом, при попадании лекарства в клетки решетчатого лабиринта будет достигнут требуемый терапевтический эффект.

Цифровые модели, полученные на основании обработки результатов медицинских исследований, могут быть использованы для разработки систем доставки *in silico*. Данный подход подразумевает использование математического моделирования с применением вычислительной гидродинамики для исследования мест осаждения лекарственных препаратов [4-6]. Кроме того, современные достижения в области обработки результатов медицинских исследований и процессов 3D-печати позволяют получать физические модели тканей и органов для тестирования зон осаждения лекарственных средств *in vitro*.

Для получения цифровых моделей органов и тканей человека необходимо применять КТ или МРТ снимки, так как с их помощью возможно получение 3D изображения. Во время разработки модели верхних дыхательных путей выбирается метод визуализации. На основе полученных КТ снимков в формате DICOM выделяется нужная область. После получения 3D-модели верхних дыхательных путей проводится обработка геометрии, которая включает в себя сглаживание поверхности и удаление дефектов или артефактов.

В данной работе рассматривается процесс получения цифровой модели верхних дыхательных путей с использованием современных систем обработки медицинских данных.

Экспериментальная часть

Разрабатывая модель для определенной задачи, необходимо сделать выборку полученных КТ снимков. В данной работе были выбраны КТ снимки передней части головы, где расположены верхние дыхательные органы. При создании модели тестирования доставки лекарственных препаратов первостепенный интерес представляет область воздушного пространства, через которую будет проходить лекарственное вещество и попадать в клетки решетчатого лабиринта. На рисунке 1 представлено строение верхних дыхательных путей и ротовой полости (рис. 1).

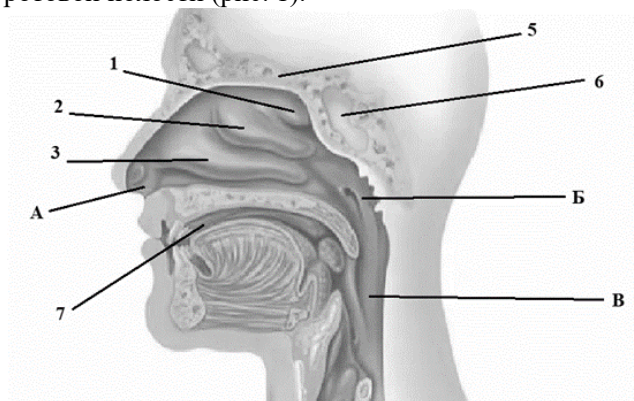


Рис. 1. 1 - верхняя носовая раковина, 2 - средняя носовая раковина, 3 - нижняя носовая раковина, 4 - основное воздушное пространство (А - носовая полость, Б - носоглотка, В - гортань), 5 - клетки решетчатого лабиринта, 6 - клиновидные пазухи, 7 - ротовая полость

Модель, разработанная для исследования мест осаждения лекарственных препаратов, включает в

себя: клиновидные пазухи, верхнюю носовую раковину, среднюю носовую раковину, нижнюю носовую раковину, основное воздушное пространство, клетки решетчатого лабиринта.

Перед началом работы были получены и проанализированы снимки верхних дыхательных путей в трех плоскостях (рис. 2). Выбор снимков заключался в точности схождении срезов и качестве самого изображения.

После выборки снимков их переносят в программное обеспечение для обработки. В данной работе было выбрано программный продукт 3D Slicer.

Сначала снимки обрабатываются с помощью команды Crop Volume, где выделяется и редактируется нужный участок снимка. Также определяется его положение в пространстве. Далее с помощью команды Segment Editor выделяются области, которые входят в состав верхних дыхательных путей: три вида носовых раковин, которые крепятся к латеральной стенке и расположены в основном воздушном пространстве. Клетки решетчатого лабиринта - парная пазуха, образованная ячейками решетчатой кости, за которыми расположены клиновидные пазухи. Затем с помощью команды Segmentation проектируется 3D модель (рис. 3).

В полученном с помощью программного продукта 3D Slicer изображении были удалены все участки передней части головы, которые не планируется использовать в дальнейшем математическом моделировании. По представленным изображениям видно, что модель имеет дефекты, поэтому после создания она сохраняется в формате STL для импорта в редактор ZBrush, чтобы сгладить и исправить геометрию верхних дыхательных органов.

В программном обеспечении ZBrush были исправлены все дефекты модели (рис. 4).

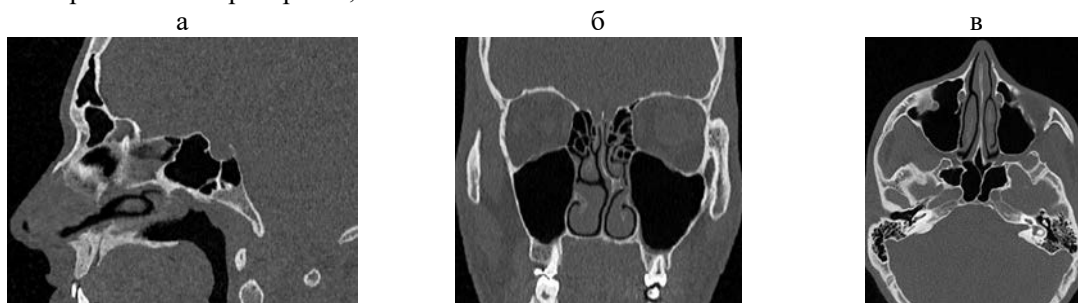


Рис. 2. а - Сагиттальная плоскость; б - Фронтальная плоскость; в - Аксиальная плоскость

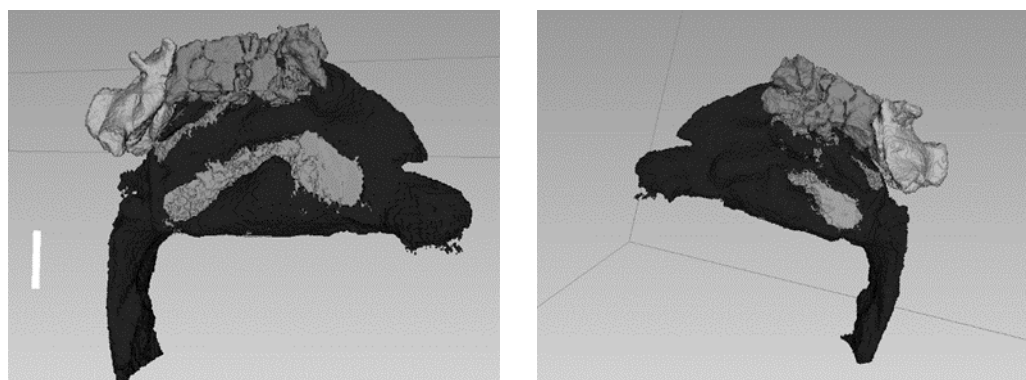


Рис. 3. Трехмерное изображение верхних дыхательных органов в программном продукте 3D Slicer

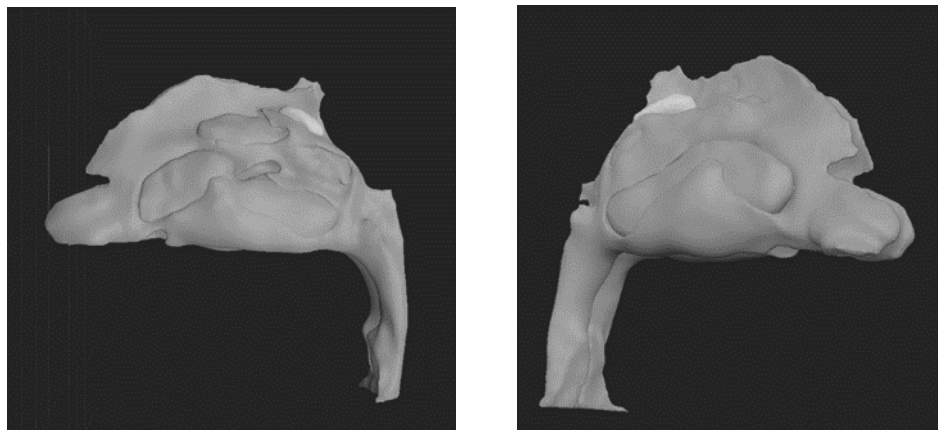


Рис. 4. Цифровая трехмерная модель верхних дыхательных путей

Этот этап обработки полученной геометрии необходим, так как множественные дефекты, вызванные методикой получения 3D модели по результатам компьютерной томографии, повлияли бы на ход результатов математического моделирования зон осаждения лекарственного вещества. Готовая модель включает в себя основное воздушное пространство, как пространство передвижения частиц лекарственных препаратов и три носовые раковины, как возможные препятствия на пути доставки. Клетки решетчатого лабиринта отсутствуют в конечной модели, так как нам необходимо определить путь лекарственного вещества по основному воздушному пространству. После обработки модель готова к проведению тестирования зон осаждения ЛС *in silico*.

Заключение

В данной работе была построена цифровая модель верхних дыхательных путей, которые включают в себя основное воздушное пространство и три носовые раковины. Проведена обработка КТ снимков в трех плоскостях, затем нужные области были выделены с помощью программного обеспечения 3D Slicer. В программном обеспечении ZBrush были исправлены все дефекты и неровности 3D-модели. Полученные данные могут быть использованы при выполнении математического моделирования для исследования зон осаждения лекарственных средств *in silico*. Кроме того, разработанная геометрия может быть применена для получения физической модели органов верхних дыхательных систем с помощью аддитивных технологий. Такой подход позволит определить зоны осаждения лекарственных средств *in vitro*.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научной тематики FSSM-2022-0004

Список литературы

1. Valverde I., Gomez-Ciriza G., Hussain T. Three-dimensional printed models for surgical planning of complex congenital heart defects: an international multicentre study // *European Journal of Cardio-Thoracic Surgery*. – 2009. – Т. 52. – №. 6. – С. 1139-1148.
2. Javaid M., Haleem A. Additive manufacturing applications in orthopaedics: A review // *Clinical Orthopedics and Trauma*. – 2018. – Т. 9. – №. 3. – С. 202-206.
3. Kwok C. W. 3D-printed patient-specific applications in orthopedics // *Orthopedics Research and Reviews*. – 2016. – Т. 8. – С. 57-66.
4. Martonen T. B. Mathematical model for the selective deposition of inhaled pharmaceuticals // *Research Articles*. – 1993. – Т. 82. – №. 12. – С. 1191-1199.
5. Nadithe V., Rahamatalla M., Finlay W. H., Mercer J. R., Samuel J., Finlay Evaluation of nose-only aerosol inhalation chamber and comparison of experimental results with mathematical simulation of aerosol deposition in mouse lungs // *Research Articles*. – 2003. – Т. 92. – №. 5. – С. 1066-1076.
6. Fleming J.S., Hashish A.H., Conway J.H., Nassim M.A., Holgate S.T., Halson P., Moore E., Bailey A.G., Martonen T.B. Assessment of Deposition of Inhaled Aerosol in the Respiratory Tract of Man Using Three-Dimensional Multimodality Imaging and Mathematical Modeling // *Journal of Aerosol Medicine*. – 1996. – Т. 9. – №. 3. – С. 317-327.

УДК 66.085.3

Аторин Н.В., Абрамов А.А., Гордиенко М.Г.

Получение пресс формы микроигл с использованием полимеризационного метода 3D-печати

Аторин Николай Владимирович – студент группы МК-16; atorinnikolay@gmail.com.

Абрамов Андрей Александрович – ассистент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;

Гордиенко Мария Геннадьевна – д.т.н., профессор кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;

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

Россия, 123514, Москва, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

В статье представлена методика получения с помощью LCD печати пресс форм для микроигл. Моделирование выполнялось в программе Autodesk Fusion 360. Были использованы две формы микроигл (конус и четырехгранная пирамида), а также были выбраны разные соотношения высоты к ширине основания. Пост-обработка полимерных моделей проводилась с использованием ультразвука.

Ключевые слова: микроиглы, LCD 3D-печать, моделирование.

Obtaining microneedle molds using polymerization 3D-printing method

Atorin N.V., Abramov A.A., Gordienko M.G.

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

The article presents a technique of LCD printing of microneedles molds. The modeling was performed in the Autodesk Fusion 360 program. Two shapes of microneedles (cone and tetrahedral pyramid) were used, and different ratios of height to width of the base were chosen. The obtained molds were processed using ultrasound.

Key words: microneedles, LCD 3D-printing, modeling.

Введение

Современная медицина использует разнообразные формы лекарственных препаратов, а также систем дозирования. Рациональный выбор той или иной конкретной технологии доставки лекарственного препарата зависит от уникальных фармакологических свойств препарата, и нужен для того чтобы в полной мере использовать терапевтические эффекты препарата и снизить его побочное действие в практическом применении в терапии.

Каждый способ введения лекарственных средств имеет свои преимущества и недостатки. Пероральное введение является популярным и простым в повседневной жизни методом, но этот способ введения не подходит для некоторых людей, а также имеет относительно низкую биодоступность из-за элиминации при первом прохождении через печень и разложения в желудочно-кишечном тракте [1,2]. Подкожные, внутримышечные и внутривенные инъекции обеспечивают попадание молекул препарата в подкожную клетчатку и сосуды, но могут вызвать боль и повреждение тканей. Инъекции также предъявляют высокие требования к препаратам, такие как хорошая растворимость в воде [3–4]. Другим способом введения лекарств является трансдермальная доставка, такая как крем для местного применения, который является традиционным и простым в использовании способом. Однако роговой слой кожи человека представляет собой жесткий физический барьер для химических сред, ограничивающий проникновение и действие лекарственных средств [5–7].

Поэтому требуется усовершенствовать существующие стратегии доставки лекарств и найти безопасные, эффективные и рентабельные варианты.

Возможна либо модификация «свободных» лекарств носителями частиц, либо усовершенствование технологии доставки [8–11]. По сравнению с химической модификацией на молекулярном уровне разработка новых технологий доставки гораздо удобнее, так как обеспечивает общее решение для различных видов лекарств.

Наряду с расширением использования лекарств способы их доставки в организм вызывают все больше интереса со стороны исследователей и пациентов. Одним из новых методов доставки лекарственных препаратов является использование микро- и наноигл. Микро- и наноиглы представляют собой одну или несколько игл, соединенных в особом порядке. Микро- и наноиглы могут стать надежной технологией для эффективной, неинвазивной и удобной доставки лекарств. Также одним из достоинств наноигл является то, что по сравнению с обычной инъекцией, может прокалывать биомембраны для переноса препарата внутри игл без повреждения тканей или нервов. Также относительно местного высвобождения лекарств, микро- и наноиглы более эффективны, чем пероральное введение или использование крема для местного применения. Микро- и наноиглы это эффективная лекарственная форма, которая демонстрирует эффективность при лечении различных заболеваний, таких как диабет, борьба с ожирением, может быть использована для контрацепции через кожу. В современной научно-технической литературе большое внимание уделено разработке новейших типов микро- и наноигл, а также методов для их оптимизации и повышения эффективности доставки лекарств с их помощью. Одним из наиболее простых методов получения микроигл является метод основанный на LCD (liquid crystal display) 3D-печати.

Также в последнее время идет разработка различных стимулирующих методов, способствующих повышению эффективности микро- и наноигл, такие методы как электрическая и магнитная стимуляция широко применяются для увеличения глубины проникновения и улучшения эффекта переноса.

Экспериментальная часть

Моделирование пресс форм микроигл

Моделирование микроигл происходило в программе Autodesk Fusion 360. Fusion 360 имеет встроенные возможности для 3D-моделирования, симуляции и документации. Программа может управлять производственными процессами такими как: механическая обработка, фрезерование, токарная обработка и аддитивное производство.

Разработанная модель микроигл представляет собой параллелепипед с коническими (рис 1 А) и пирамидальными (рис 1 Б) иглами со специальными стенками между рядами игл. Эти стенки служат для того, чтобы можно было с помощью одной 3D-модели получать наборы пресс-форм микроигл с разной высотой путем заливки в углубления заданного количества полимера основания.

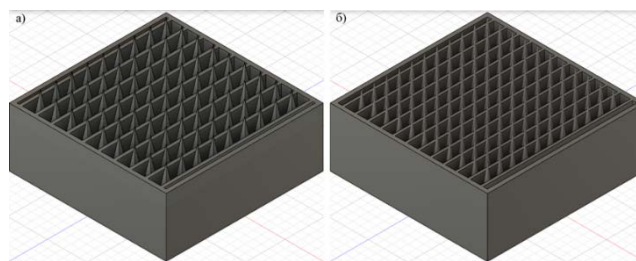


Рисунок 1. 3D-модели микроигл с иглами конической и пирамидальной формы.

Всего было разработано 36 моделей микроигл (18 с иглами пирамидальной формы и 18 с иглами конической формы) размер параллелепипеда в основании составил 10x10 мм, высота 3 мм. Высота микроигл варьировалась от 0.5 мм до 3 мм, высота стенок между рядами составляет половину высоты иглы. Диаметры микроигл имели размеры 1/3, 1/4 и 1/5 от высоты иглы. Все размеры представлены в таблице 1.

Таблица 1. Размеры микроигл

Высота микроигл (мкм)	Диаметр окружности или длина стороны в основании микроиглы (мкм).		
	Соотношение 3:1	Соотношение 4:1	Соотношение 5:1
500	167	125	100
1000	333	250	200
1500	500	375	300
2000	667	500	400
2500	833	625	500
3000	1000	750	600

Печать пресс форм микроигл

Печать проводилась на 3D-принтере Phrozen Shuffle XL lite, Данная установка снабжена LCD дисплеем, который проецирует геометрию слоя на фотополимерную смолу и вызывает ее отверждение. Параметры процесса печати: толщина слоя 50 мкм, время засветки базовых слоев 9с, количество базовых слоев: 4, общее время печати 1 час. Материалом печати был фотополимер Model White производства компании HARZ Labs. Для удаления непрореагировавшей смолы, полученные модели пресс форм микроигл были помещены в ультразвуковую ванну с изопропиловым спиртом на 30 минут. Для завершения процесса полимеризации изделия были подвергнуты воздействию УФ излучения на протяжении 1 часа.

Выше качество детализации было получено на моделях с длиной иглы от 2 до 3 мм. На моделях с меньшими размерами в ходе печати образовывались дефекты, вызванные недостаточной для таких размеров разрешающей способностью принтера и слишком высокой сложностью моделей. На рисунке 2 представлены фотографии, полученные с использованием оптического микроскопа в отраженном свете.

Как видно на представленных фотографиях 2 А

(конические иглы высотой 3 мм) и 2 Б (конические иглы высотой 2.5 мм) полученные микроиглы имеют достаточно целостную структуру и высокую детализацию. Модели с меньшими размерами игл получились с различными дефектами, это предположительно обусловлено высокой вязкостью фотополимера. Для повышения качества и эффективности печати более сложных моделей можно использовать менее вязкие фотополимеры.

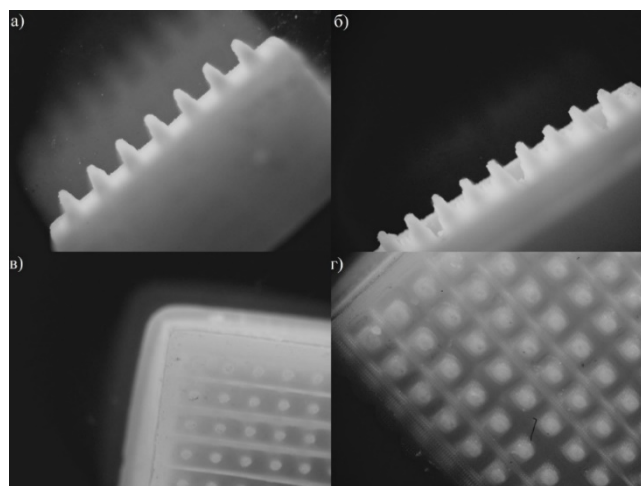


Рисунок 2. Изображения напечатанных пресс форм.

На фотографиях представлены виды сверху моделей с коническими иглами (2 В) и пирамидальными (2 Г). Изучив фотографии можно сделать вывод что при изготовлении пресс форм для микроигл методом LCD печати модели с коническими иглами получаются с более высокой степенью детализации, такая тенденция прослеживается по всей размерной сетке распечатанных моделей.

Заключение

В ходе проведенных исследований были разработаны 3Д-модели пресс форм микроигл, а также была разработана методика получения микроигл с помощью LCD печати. Был проведен анализ полученных результатов и сделаны выводы об уровне эффективности LCD печати при изготовлении микроигл. Полученные пресс формы могут быть использованы для изготовления отливных форм микроигл из полидиметилсилоксана которые в свою очередь могут быть использованы для отливки микроигл из биосовместимых материалов в том числе таких которые могут разлагаться непосредственно в коже человека.

Список литературы

1. Park K., Kwon I. C., Park K. Oral protein delivery: Current status and future prospect //Reactive and Functional Polymers. – 2011. – Т. 71. – №. 3. – С. 280-287.
2. Thanki K. et al. Oral delivery of anticancer drugs: challenges and opportunities //Journal of controlled release. – 2013. – Т. 170. – №. 1. – С. 15-40.

3. Hickling J. K. et al. Intradermal delivery of vaccines: potential benefits and current challenges //Bulletin of the World Health Organization. – 2011. – Т. 89. – С. 221-226.

4. Nir Y. et al. Fear of injections in young adults: prevalence and associations //The American journal of tropical medicine and hygiene. – 2003. – Т. 68. – №. 3. – С. 341-344.

5. Shuster S. Skin Biology //British Medical Journal. – 1971. – Т. 1. – №. 5739. – С. 56.

6. Ventrelli L., Marsilio Strambini L., Barillaro G. Microneedles for transdermal biosensing: current picture and future direction //Advanced healthcare materials. – 2015. – Т. 4. – №. 17. – С. 2606-2640.

7. Mandal A. et al. Cell and fluid sampling microneedle patches for monitoring skin-resident immunity //Science translational medicine. – 2018. – Т. 10. – №. 467. – С. eaar2227.

8. Rosenblum D. et al. Progress and challenges towards targeted delivery of cancer therapeutics //Nature communications. – 2018. – Т. 9. – №. 1. – С. 1-12.

9. Sang W. et al. Recent advances in nanomaterial-based synergistic combination cancer immunotherapy //Chemical Society Reviews. – 2019. – Т. 48. – №. 14. – С. 3771-3810.

10. Kearney C. J., Mooney D. J. Macroscale delivery systems for molecular and cellular payloads //Nature materials. – 2013. – Т. 12. – №. 11. – С. 1004-1017.

11. Lee J. W., Prausnitz M. R. Drug delivery using microneedle patches: not just for skin //Expert opinion on drug delivery. – 2018. – Т. 15. – №. 6. – С. 541-543.

УДК 519.6:004.946

Бабкин М.А., Кольцова Э.М., Приходько В.Н.

Применение технологий виртуальной реальности для работы с цифровым двойником планетарной мельницы

Бабкин Михаил Андреевич – аспирант 3-го года обучения, ассистент кафедры информационных компьютерных технологий; shar170@yandex.ru

Кольцова Элеонора Моисеевна – д.т.н., профессор, заведующий кафедры информационных компьютерных технологий; koltsova.e.m@muctr.ru

Приходько Валентина Николаевна – старший преподаватель кафедры информационных компьютерных технологий;

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

В статье рассмотрены преимущества использования технологий виртуальности реальности для реализации взаимодействия с цифровым двойником планетарной мельницы. В статье описывается применение балансовой математической модели в цифровом двойнике, а так приведены иллюстрационные материалы, отображающие результат интеграции планетарной мельницы и математической модели в виртуальное окружение.

Ключевые слова: технологии виртуальной реальности, цифровой двойник, планетарная мельница

Application of virtual reality technologies to work with the digital counterpart of the planetary mill

Babkin M.A., Koltsova E.M., Prikhodko V.N.

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

The article discusses the advantages of using virtual reality technologies to implement interaction with the digital twin of a planetary mill. The article describes the application of a balanced mathematical model in a digital double, as well as illustrative materials showing the result of integrating a planetary mill and a mathematical model into a virtual environment.

Keywords: virtual reality technologies, digital twin, planetary mill

Введение

Современная промышленность сталкивается с множеством проблем, связанных с оптимизацией работы технологических процессов, повышением производительности и снижением затрат на производство. В этой связи, цифровые технологии, такие как цифровые двойники, становятся все более популярными и актуальными[1].

В данной статье рассматривается создание цифрового двойника планетарной мельницы, используя технологии виртуальной реальности. Планетарная мельница – это устройство, которое используется для измельчения материалов, таких как порошки, керамика, металлы и другие. Она находит широкое применение в различных отраслях промышленности, включая фармацевтику, электронику, металлургию и другие.

В статье описывается процесс создания цифрового двойника, преимущества его использования и примеры его применения. Также рассматривается возможность использования технологий виртуальной реальности для разработки цифрового двойника и применения его в реальной жизни.

Теоретическая часть

Планетарная мельница – это промышленное устройство, часто используемое для измельчения материалов, таких как керамика, металлы и другие. Принцип ее работы основан на вращении контейнера с шаровидными телами вокруг своей оси. Контейнер имеет несколько режимов вращения, в том числе

вращение вокруг своей оси и вращение вокруг общего центра масс. Этот принцип позволяет добиться высокой степени измельчения материала и получения равномерной смеси.

Планетарные мельницы используются в различных отраслях промышленности, включая фармацевтику, электронику, металлургию и другие. Например, в фармацевтической промышленности планетарные мельницы часто используются для измельчения сырья и получения порошков, которые затем используются для производства таблеток и капсул. В металлургической промышленности планетарные мельницы используются для получения порошковых металлов и металлических сплавов.

Цифровой двойник – это виртуальная копия реального объекта или системы, которая позволяет смоделировать их работу и оптимизировать процессы на основе полученных данных. Он может быть использован для различных целей, включая тестирование и отладку, обучение персонала, управление производственными процессами и многое другое. В контексте планетарной мельницы, цифровой двойник позволяет моделировать и оптимизировать ее работу, что может привести к значительной экономии времени и средств.

Преимущества использования цифрового двойника мельницы включают:

1. Возможность тестирования и отладки мельницы без риска повреждения реального устройства.

2. Улучшение производительности и эффективности мельницы.
3. Уменьшение затрат на эксплуатацию и обслуживание мельницы.
4. Обучение персонала без необходимости использования реальной мельницы.

Одним из способов создания цифрового двойника мельницы является использование технологий виртуальной реальности. Такой подход позволяет создавать виртуальную среду, которая полностью повторяет работу реальной мельницы. Это позволяет улучшить точность и реалистичность цифрового двойника, а также упростить процесс его создания.

Для создания цифрового двойника мельницы необходимо выполнить следующие шаги:

1. Получение точной модели мельницы, включая ее параметры и характеристики.
2. Создание математической модели мельницы на основе полученных экспериментальных данных.
3. Разработка программного обеспечения для взаимодействия с цифровым двойником мельницы.
4. Тестирование и отладка цифрового двойника.

Цифровой двойник планетарной мельницы, созданный с использованием технологий виртуальной реальности, может стать ценным инструментом для повышения эффективности и производительности производственных процессов в различных отраслях промышленности.

Технологии виртуальной реальности (VR) – это средства, позволяющие создавать виртуальные миры и среды, которые пользователь может исследовать и взаимодействовать с ними в режиме реального времени. VR используются в различных областях, таких как развлечения, обучение, медицина, производство и другие.

VR технологии могут быть использованы для создания цифрового двойника планетарной мельницы. Виртуальная реальность позволяет создавать виртуальную среду, которая полностью повторяет работу реальной мельницы. При этом VR-технологии позволяют улучшить точность и реалистичность цифрового двойника, а также упростить процесс его создания.

Математическая модель

Цифровой двойник является виртуальной копией реального объекта или системы, которая может быть использована для моделирования и оптимизации ее работы. В рамках производства, использование цифрового двойника планетарной мельницы с использованием технологий виртуальной реальности может иметь значительные преимущества для производственных процессов. Это позволяет моделировать и оптимизировать работу мельницы, тестировать новые материалы и сплавы, обучать

персонал и улучшить производительность и эффективность мельницы.

В основе математической модели лежит уравнение Вебера, отвечающего за движущую силу измельчения.

$$We = \frac{\rho_2^0 d_i v^2}{2\Sigma_{r1} - \Sigma_{rr}}, \quad (1)$$

где ρ_2^0 – плотность частиц; Σ_{r1} – поверхностная энергия частицы; Σ_{rr} – поверхностная энергия в зоне контакта частиц; v – скорость частиц; d_i – диаметр частиц.

В [2] была получена структура движущей силы дробления частиц на основе применения термодинамического подхода к уравнению сохранения массы, импульса и энергии гетерогенной системы. Уравнение баланса числа частиц, входящее в эту систему, имеет вид:

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

где f – плотность функции распределения частиц по их объемам; r – размер частицы; γ – размер родительских частиц; $A(r)$ – функция характеризующая вероятность дробления размера; $B(r, \gamma)$ – плотность функции распределения частицы объема r при разрушении частицы объема γ .

Цифровой двойник

Разрабатываемый цифровой двойник планетарной мельницы с использованием технологий виртуальной реальности применяет математическую модель, основанную на реальных экспериментальных данных по измельчению оксида алюминия. Эта модель позволяет оценить эффективность измельчения и оптимизировать работу мельницы, что может привести к улучшению ее производительности и эффективности. Благодаря использованию технологий виртуальной реальности, можно создавать более точные и реалистичные цифровые двойники, что упрощает процесс их создания и улучшает их точность и реалистичность.

В качестве основы для реализации цифрового двойника использовалась открытая технология, разработанная компанией *Epic Games*. Разработанное этой компанией решение – *Unreal Engine* является игровым двигателем для реализации виртуального окружения и взаимодействия с ним пользователя. В рамках данной технологии была построена трёхмерная модель планетарной мельницы, в которую была интегрирована математическая модель (2). Ниже представлены результаты разработанной виртуальной среды. На первом кадре (рис. 1) изображена планетарная мельница в окружении виртуальной лаборатории.

В начале пользователь проходит аудио-инструктаж о порядке и характере действий с лабораторной мельницей. При работе с мельницей оператор выполняет ряд действий. Закрывает барабаны с подготовленным материалом. Далее следует закрыть крышки мельницы и включение питания мотора. Запуск осуществляется управляющим рубильником.

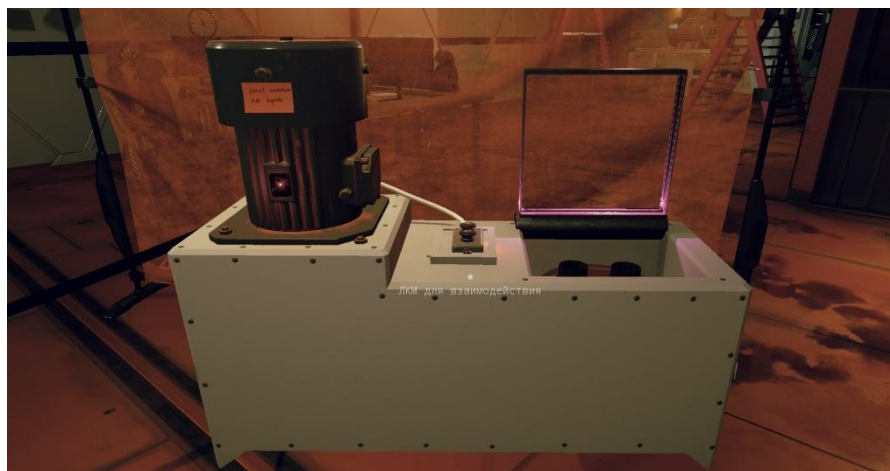


Рис.1. Планетарная мельница в виртуальном окружении.

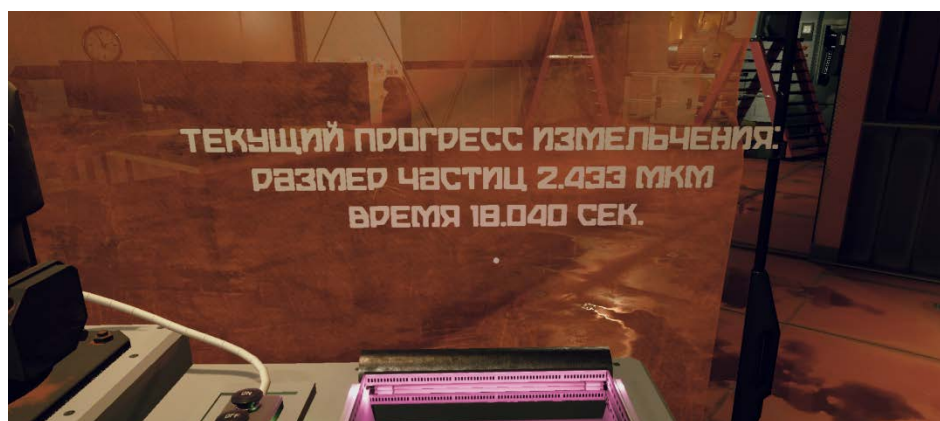


Рис.2. Отображение результата работы математической модели.

Сверху над мельницей отображается динамика изменения среднего размера частиц во времени (рис. 2). Виртуальная среда активизирует режим инспектирования оборудования и корпус мельницы становится прозрачным, благодаря чему, можно осмотреть состояние подвижных частей, которое индицируется от зелёного до красного, где красный обозначает критическое состояние компонентов. Когда измельчение заканчивается мельницу необходимо выключить управляющим рубильником. В случае несоблюдения мер осторожности или переработки оборудования включается событие «аварии».

Заключение

Создание цифрового двойника планетарной мельницы с использованием технологий виртуальной реальности может иметь значительные преимущества для производственных процессов. Это позволяет моделировать и оптимизировать работу мельницы,

тестировать новые материалы и сплавы, обучать персонал и улучшить производительность и эффективность мельницы. Создание цифрового двойника мельницы включает получение точной модели мельницы, создание математической модели, разработку программного обеспечения и тестирование цифрового двойника. Благодаря использованию технологий виртуальной реальности, можно создавать более точные и реалистичные цифровые двойники, что упрощает процесс их создания и улучшает их точность и реалистичность.

Список литературы

1. Moreno-Atanasio R and Ghadiri M Chemical engineering science 2006 P. 61
2. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии. Энтропийный и вариационный методы неравновесной термодинамики в задачах химической технологии М.: Наука, 1988. 367 с.

УДК 004.9:378.147.88

Самойлов А.В., Лущик Н.А., Васецкий А.М., Приходько В.Н.

Развитие алгоритмов виртуального химического практикума по общей и неорганической химии на платформе Godot

Самойлов Андрей Вадимович – студент 4 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Лущик Никита Андреевич – студент 4 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Васецкий Алексей Михайлович – старший преподаватель кафедры информационных компьютерных технологий;

Приходько Валентина Николаевна – старший преподаватель кафедры информационных компьютерных технологий;

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

В работе представлены разработанные программные сценарии, механики и виртуальная среда для проведения лабораторных химических практикумов. Были смоделированы 3D объекты на платформе Godot Engine.

Ключевые слова: виртуальная лаборатория, конструктор, моделирование, Godot Engine

Development of algorithms for a virtual chemistry workshop on general and inorganic chemistry on the Godot engine

Samoylov A.V., Lushchik N. A., Vasetsky A.M., Prikhodko V.N.

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

The paper presents the developed software scenarios, mechanics and virtual environment for conducting chemical laboratory workshops. The 3D objects have been modeled using the Godot Engine platform.

Key words: virtual laboratory, designer, simulation, Godot Engine.

Введение

В связи с потребностью учебных заведений в проведении виртуальных практикумов, в том числе химических, необходимо разработать соответствующее программное обеспечение для них. Как правило, оно содержит графические модели, которые делятся на статические и динамические, объединённые общими сценариями, работающими по событийной модели.

Основной целью данного проекта является создание виртуального лабораторного практикума по общей и неорганической химии. Представленная работа является дальнейшим развитием проекта, который ведётся на кафедре информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д.И. Менделеева. Для создания графических моделей использовались редакторы 3D-графики Blender и 3ds Max, а интерактивная сценарная часть разрабатывалась на платформе Godot Engine.

Основная часть

Линейка практикумов по общей и неорганической химии разрабатывается кафедрой ИКТ с 2008 года. В ходе работ были созданы ряд программных продуктов на платформах Adobe Flash и Unity 3D [1] на методической базе РХТУ [2]. Представленная работа является дальнейшим развитием проекта [3] в ходе которого была создана базовая платформа для практикума. Данный практикум представляет собой программный комплекс для персональных компьютеров, для которого не требуется никакое дополнительное оборудование, кроме одного единственного компьютера.

В ходе разработки с помощью графических редакторов Blender и 3ds Max были созданы ряд новых динамических и статических объектов химической лаборатории в различных категориях, а также переработаны и улучшены ряд ранее созданных объектов, которые далее были интегрированы в сценарную часть практикума, реализованную на платформе Godot [4]. Список созданных объектов представлен в таблице 1.

В ходе разработки были также переработаны некоторые механики взаимодействия с объектами, в целях устранения проблем взаимодействия и для осуществления возможности привязки несколько действий к одному объекту. Добавлены новые механики, а именно: возможность перетаскивать предметы, добавлять в пробирку различные жидкости, брать объекты в руку, а также ускоренное перемещение и изменение угла обзора.

На конечном этапе разработки были сформированы сценарии лабораторных работ на основе существующих описаний в учебных материалах. Данные сценарии были реализованы программно, основываясь на событийной модели. Как правило, они состоят из следующих фаз – ожидания, проверки и экспозиции:

1. Ожидание события (действий пользователя).
2. Проверка условий правильности выполнения действия пользователем.
3. Экспозиция результатов действия (анимация химических реакций, перемещение оборудования и реактивов и т.п.)
4. Проверка завершения сценария.

Таблица 1. 3D-модели

Категория	Модель	Категория	Модель	
Лабораторная посуда	Пробирка 1	Интерьеры	Дверь	
	Пробирка 2		Окно	
	Пробирка 3		Выключатель	
	Колба Вюрца		Комната 1	
	Химический стакан		Комната 2	
	Эксикатор		Холл	
	Вещества	Круглая колба	Мебель	Табурет
		Чашка Петри		Передвижная меловая доска
		Бутыль 1		Встраиваемая раковина
		Тигель		Вытяжной шкаф
Осадок		Стол для встраиваемой раковины		
Жидкость	Стол 1			
Фрагмент металла	Стол 2			
Фрагмент неметалла	Шкаф для оборудования			
Металл в керосине	Лабораторное оборудование	Электроплитка		
Инструменты		Груша		Бутыль с клапаном
		Воронка	Ареометр	
		Пинцет	Дистиллятор	
		Фильтровальная бумага	Аппарат Киппа	
		Вата	Весы	
		Пипетка	Стойка для пробирок	
		Лучина		
	Нихромовая спираль			

Созданы различные интуитивно понятные интерфейсы и меню взаимодействия для облегчения использования практикума, а также частично реализованы гибкие меню настроек, позволяющие настраивать программный комплекс с учетом оборудования пользователя. На рис. 1 представлен интерфейс главного меню практикума.

Механика практикума базируется на интерактивном виртуальном взаимодействии пользователя с оборудованием лаборатории и реагентами. Можно здесь выделить алгоритмы

поведения элементов практикума и, собственно, сценарий самой работы.

Для поведения динамических элементов характерно ожидание действий пользователя. На рис. 2а показан один из алгоритмов поведения динамического элемента (в данном случае пробирки или колбы) при добавлении в неё порции жидкости.

На рис. 2б показан сценарий одной из лабораторных работ, основанный на обнаружении определенных событий и экспозиции откликов на них.

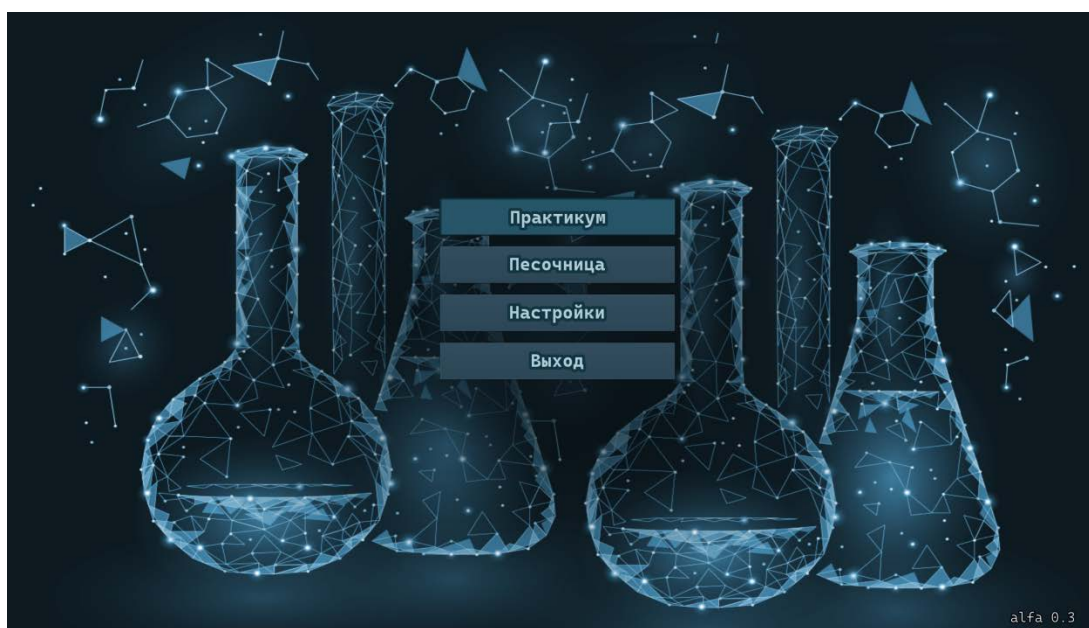


Рис. 1. Главное меню практикума

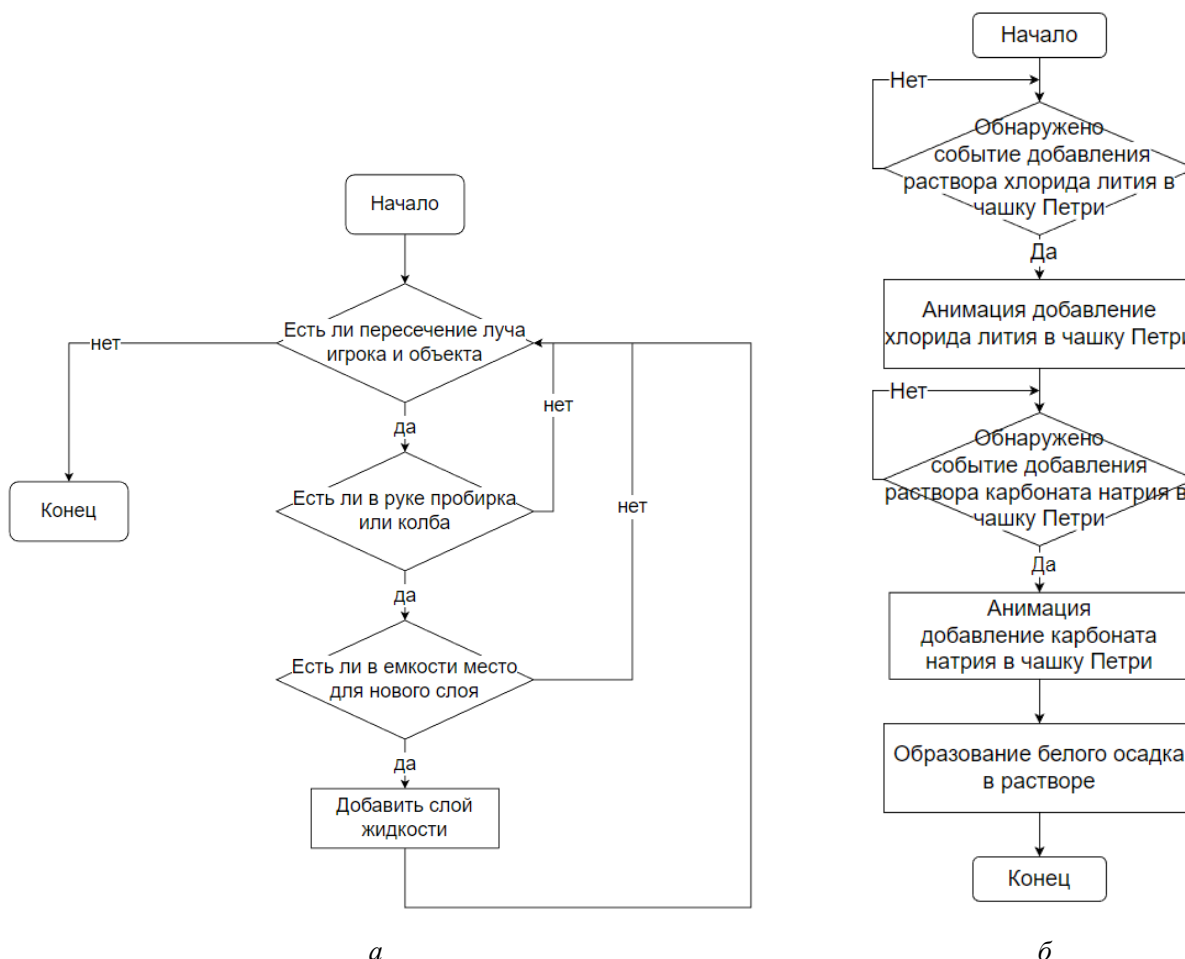


Рис. 2. Блок-схемы (а) добавления жидкости;
(б) лабораторной работы для реакции образования карбоната лития.

Характерной особенностью реализованной модели сценариев является то, что в некоторых из них последовательность действий пользователя может быть вариативной. То есть, последовательность независимых химических реакций может быть реализована в любом порядке. В таком случае лабораторная работа считается завершённой лишь тогда, когда все реакции закончены.

Заключение

В данном проекте реализуется универсальный подход к конструированию сценариев лабораторных работ схожей механики. Многие работы достаточно похожи алгоритмически и позволяют сравнительно небольшими усилиями реализовать их вариативность в зависимости от использованных оборудования и реагентов. Среди сложности в реализации проектов подобной направленности следует отметить то, что они создаются непостоянным составом разработчиков и при возрастающем объёме работ становится труднее обеспечивать преемственность

подходов к реализации поведения динамических элементов и сценариев лабораторных работ.

Список литературы

1. Эволюция виртуальных лабораторных практикумов по общей и неорганической химии / Е. Б. Филиппова, А. М. Васецкий, Н. Н. Дикая [и др.] // Математические методы в технологиях и технике. 2021. № 7. С. 115-118.
2. А.Ф. Воробьев. Практикум по неорганической химии/ А.Ф. Воробьев, С.И. Дракин, В.М. Лазарев и др. — М.: Химия, 1984. —248 с.
3. И. В. Басистый, А. М. Васецкий, Разработка конструктора химических лабораторных работ по неорганической химии, Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 10(245). – С. 57-59.
4. Godot docs [Электронный ресурс] // URL: <https://docs.godotengine.org/ru/stable/index.html> (дата обращения: 20.05.2023).

УДК 004.942

Голубев Э.В., Сулова Е.Н., Лебедев А.Е.

Моделирование процесса сверхкритической сушки в аппарате промышленного масштаба с применением метода вычислительной гидродинамики

Голубев Эльдар Валерьевич – бакалавр 4 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; e-mail: eldgo101@gmail.com;

Сулова Екатерина Николаевна – кандидат технических наук, заведующий лабораторией, научный сотрудник кафедры химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Лебедев Артем Евгеньевич – кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник кафедры химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева.

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

Целью работы является исследование процесса сверхкритической сушки аэрогелей с помощью его моделирования методом вычислительной гидродинамики в аппарате промышленного масштаба. Проводится варьирование нескольких параметров, а именно массового расхода сушильного агента и отношения диаметра аппарата к его высоте. Главной задачей является достижение наименьшего значения времени сушки. Модель реализована с применением метода вычислительной гидродинамики в программном пакете ANSYS Fluent.

Ключевые слова: математическое моделирование, сверхкритическая сушка, аэрогель.

Simulation of the supercritical drying process in an industrial-scale apparatus using the computational fluid dynamics method

Golubev E.V., Suslova E.N., Lebedev A.E.

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

The aim of the work is to study the process of supercritical drying of aerogels by means of its modeling by the method of computational fluid dynamics in an industrial-scale apparatus. Several parameters are varied, namely, the mass flow rate of the drying agent and the ratio of the diameter of the apparatus to its height. The main task is to achieve the lowest drying time. The model is implemented using the computational fluid dynamics method in the ANSYS Fluent software package.

Key words: mathematical modeling, supercritical drying, aerogel.

Введение

Процесс сверхкритической сушки является одним из основных этапов получения аэрогелей [1]. В ходе процесса происходит удаления растворителя из пористой структуры материала без её разрушения. В качестве растворителя в данной работе используется изопропиловый спирт. Такой органический растворитель хорошо растворяется в сверхкритическом диоксиде углерода, который является сушильным агентом при сверхкритической сушке [2].

Процесс сверхкритической сушки включает в себя следующие массообменные процессы: диффузионный и конвективный массопереносы [3]. В ходе диффузионного массопереноса происходит переход растворителя из объема материала к его поверхности. В ходе конвективного массопереноса – удаление растворителя с поверхности материала и из свободного объема аппарата.

Лимитирующим фактором сверхкритической сушки является диффузионное замещение, а, следовательно, коэффициент диффузии. Из этого следует, что увеличение массового расхода сушильного агента будет влиять на скорость сушки только во время конвективного массопереноса. Таким образом, необходимо определить максимально возможное значение массового расхода диоксида углерода, которое будет значительно влиять на

скорость сушки. Кроме того, важным фактором, который влияет на скорость проведения процесса сверхкритической сушки, являются геометрические параметры аппарата высокого давления. В данной работе рассмотрено влияние отношения диаметра аппарата к его высоте на время проведения процесса.

Математическое моделирование процесса сверхкритической сушки является важной задачей, так как с помощью него возможно определение оптимальных параметров проведения данного процесса с целью нахождения минимального значения времени сушки [4]. При этом не требуется проведение множества энергозатратных и дорогостоящих экспериментов в сверхкритическом оборудовании.

Описание математической модели

Для моделирования гидродинамики процесса сверхкритической сушки с целью определения оптимальных параметров используются положения механики сплошных сред, применяемые для описания движения газообразных, жидких и деформируемых твердых тел. В рамках подбора уравнений модели многокомпонентная система рассматривается как вязкая сжимаемая жидкость. Расчет проводится в двух областях: пористом теле и в свободном объеме аппарата определенного масштаба.

Математическая модель включает в себя две системы дифференциальных уравнений: для

свободного объема аппарата (уравнение 1) и объема пористого тела (уравнение 2). Системы дифференциальных уравнений включают в себя уравнения неразрывности по компонентам системы, уравнения сохранения количества движения и уравнения сохранения энергии.

Система уравнений для свободного объема аппарата (Θ):

$$\begin{cases} \frac{\partial(\rho Y_1)}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} Y_1) = \nabla(\rho D \nabla Y_1) \\ \frac{\partial(\rho Y_2)}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} Y_2) = \nabla(\rho D \nabla Y_2) \\ \frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla P + \nabla(\tau^{kl}) + \rho \vec{g} \\ \frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \nabla(\vec{v}(\rho E + P)) = \nabla(\lambda \nabla T) \end{cases} \quad (1)$$

Система уравнений для свободного объема пористого тела (Ω):

$$\begin{cases} \frac{\partial(\rho Y_1)}{\partial t} = \nabla(\rho D \nabla Y_1) \\ \frac{\partial(\rho Y_2)}{\partial t} = \nabla(\rho D \nabla Y_2) \\ \frac{\partial(\rho E)}{\partial t} = \nabla(\lambda \nabla T) \end{cases} \quad (2)$$

Решение системы уравнений математической модели включает использование метода конечных объемов, который реализован в программном пакете Ansys Fluent. В Таблице 1 приведены условия проведения вычислительного эксперимента.

Таблица 1. Условия проведения вычислительного эксперимента

Температура стенки и входного потока, К	313.15					
Давление в системе, Па	$12 \cdot 10^6$					
Объем аппарата, м ³	0.07					
Объем материала, м ³	0.0435					
Массовый расход диоксида углерода на входе в аппарат, кг/ч	35	50	100	150	200	250
Отношение диаметра аппарата к его высоте, d/h	1:2.5		1:3		1:3.5	

Основными результатами проведения вычислительного эксперимента являются расчетные кривые кинетики процесса сверхкритической сушки при различных параметрах. Эти кривые представляют собой зависимость массовой доли изопропилового спирта в аппарате от времени проведения процесса. На основе кривых делаются выводы о минимальном времени проведения сверхкритической сушки, которое необходимо для получения качественного материала. Условием окончания процесса сушки принимается достижение массовой доли растворителя в материале не более 5%.

Экспериментальная часть

С целью оценки адекватности результатов дополнительно проводится экспериментальное исследование кинетики процесса сверхкритической сушки в аппарате объемом 70 л. Такой аппарат входит в состав опытно-промышленной установки, которая расположена на территории предприятия ООО «Ниагара» в г. Щёлково. Проводится один эксперимент при массовом расходе диоксида углерода, равном 100 кг/ч и отношении диаметра аппарата к его высоте, равном 1:2.5.

Кинетика процесса определялась следующим образом: изопропиловый спирт, выходящий из аппарата, собирался в заранее подготовленные сосуды, которые менялись на новые на протяжении всего процесса сушки через определенные промежутки времени и взвешивались, тем самым определялось количество выделенного изопропилового спирта из аппарата. Чтобы снизить унос паров изопропилового спирта с потоком диоксида углерода сосуды охлаждались льдом для дополнительной конденсации. Условия проведения

эксперимента те же, что для вычислительного эксперимента. На рис. 1 представлена экспериментально полученная кривая кинетики процесса сверхкритической сушки.

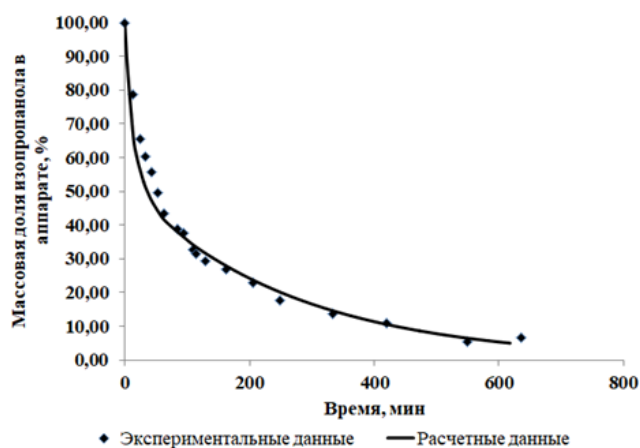


Рис. 1. Графики экспериментальных и расчетных кривых кинетики сверхкритической сушки.

По графикам видно, что представленная модель адекватно описывает эксперимент, и средняя относительная ошибка между данными составила 9.7%. Следовательно, модель может быть использована для описания процесса сверхкритической сушки.

Результаты

В ходе вычислительного эксперимента получены расчетные кривые кинетики процесса сверхкритической сушки при различных параметрах (рис. 2).

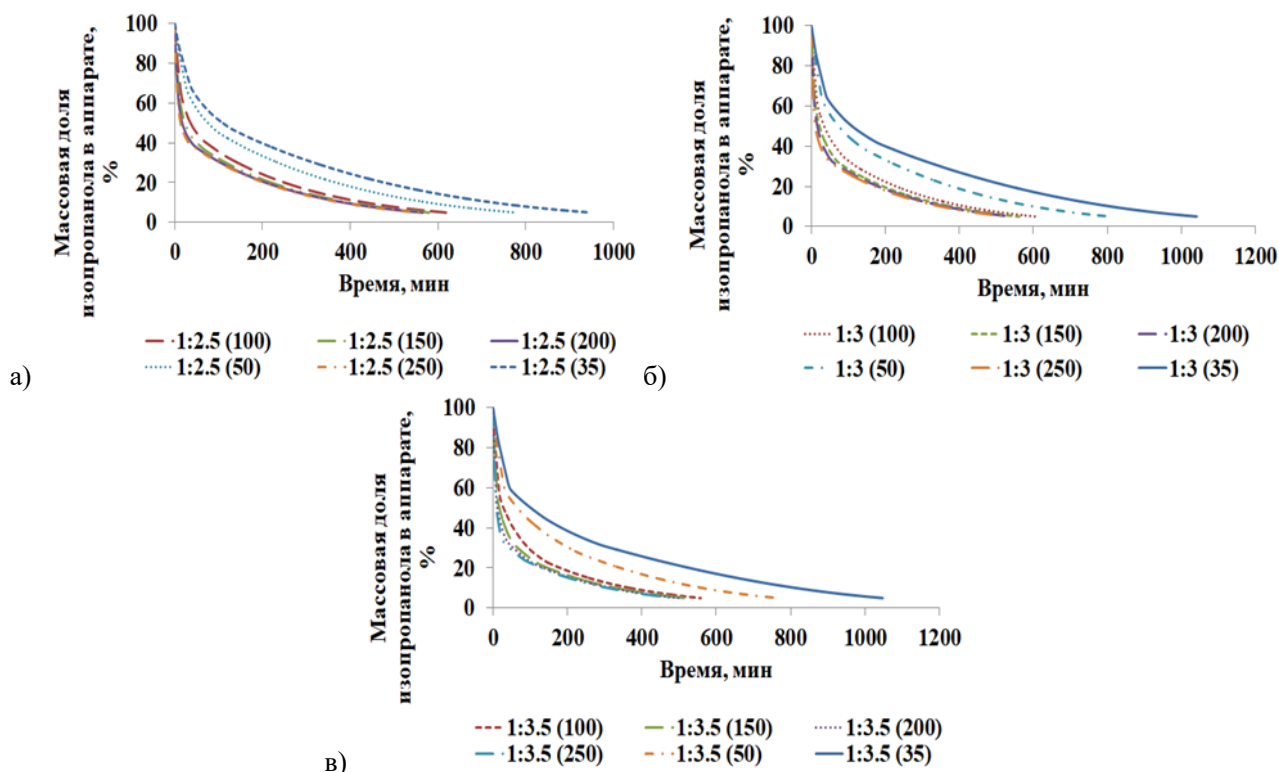


Рис. 2. Расчетные кривые процесса сверхкритической сушки соотношениях диаметра аппарата к его высоте: а – 1:2.5; б – 1:3; в – 1:3.5.

По графикам видно, что минимальное время, необходимое для проведения сушки, уменьшается с увеличением массового расхода диоксида углерода.

В таблице 2 приведены значения среднего времени пребывания диоксида углерода в аппарате, которые рассчитывались по формуле:

$$\tau = \frac{V_{св}}{\dot{V}} \quad (3)$$

где τ – среднее время пребывания, с; $V_{св}$ – свободный объем аппарата, значение которого равно 0.0265 м^3 ; \dot{V} – объемный расход диоксида углерода, м^3 .

Кроме того в Таблице 2 приведены минимально необходимые значения времени сушки при

различных соотношениях диаметра и высоты аппарата, а также различных значениях массового расхода диоксида углерода.

По рис. 3 видно, что зависимость минимального значения времени сушки от массового расхода диоксида углерода носит экспоненциальный характер. Это подтверждает тот факт, что массовый расход в большей степени влияет на начальный этап сушки, в ходе которого происходит вытеснение растворителя из свободного объема аппарата. На втором же этапе преобладающий характер носит диффузионное замещение и соответственно определяющим фактором является коэффициент диффузии.

Таблица 2. Минимальные значения времени сушки при различных соотношениях диаметра и высоты аппарата и различных значениях массового расхода диоксида углерода

Минимальное время сушки, мин		Массовый расход, кг/ч					
		35	50	100	150	200	250
Отношение диаметра аппарата к его высоте	1:2.5	949	778	618	580	565	557
	1:3	1042	807	606	562	543	531
	1:3.5	1048	768	559	518	502	492
Среднее время пребывания, мин		51.4	36.0	18.0	12.0	9.0	7.2

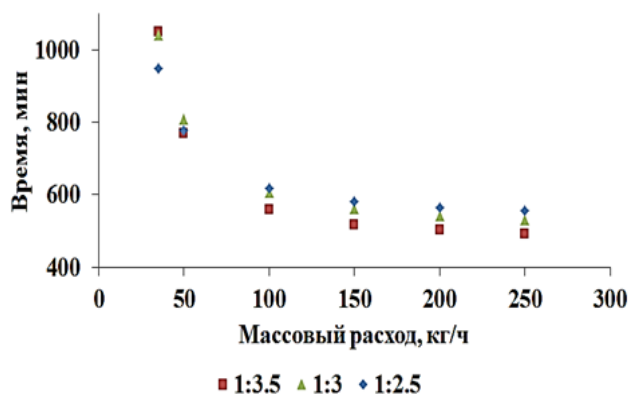


Рис. 3. Зависимость минимального значения времени сушки от массового расхода диоксида углерода при различном отношении d/h .

По результатам видно, что при одном и том же значении массового расхода диоксида углерода, наименьшее значение времени сушки достигается при отношении диаметра аппарата к его высоте равном 1:3.5. Принимается, что оптимальным массовым расходом диоксида углерода является значение 100 кг/ч. Дальнейшее увеличение этого параметра не приводит к значительному увеличению скорости процесса сверхкритической сушки, а, следовательно, не является целесообразным. При таких параметрах время сверхкритической сушки составляет 9 ч.

Заключение

В ходе работы было проведено математическое моделирование процесса сверхкритической сушки аэрогеля при различных значениях массового расхода

диоксида углерода и соотношения диаметра аппарата к его высоте. Были получены расчетные кривые кинетики процесса, на основе которых делался вывод о необходимом минимальном времени сушки. По полученным результатам были определены оптимальные параметры проведения процесса сверхкритической сушки: массовый расход диоксида углерода – 100 кг/ч, отношение диаметра аппарата к его высоте – 1:3.5. Минимально необходимое время сушки при таких параметрах составляет 9 ч.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00154.

Список литературы

1. Hatami T. et al. Production of alginate-based aerogel particles using supercritical drying: Experiment, comprehensive mathematical model, and optimization // The Journal of Supercritical Fluids. 2020. Vol. 160. P. 104791.
2. Gupta R.B., Shim J.-J. Solubility in Supercritical Carbon Dioxide. – Boca Raton: CRC Press, 2006. 960 p.
3. Dirauf M.P., Wagner P.C., Braeuer A.S. Mass transfer kinetics inside bio-(aero)gels during solvent exchange and supercritical drying: On the relevance of advection, gel-porosity and a peculiarity regarding the tortuosity // The Journal of Supercritical Fluids. 2022. Vol. 191. P. 105762.
4. Lebedev A.E., Katalevich A.M., Menshutina N.V. Modeling and scale-up of supercritical fluid processes. Part I: Supercritical drying // The Journal of Supercritical Fluids. 2015. Vol. 106. P. 122–132.

УДК 544.774.2.

Гордионок И.А., Сулова Е.Н., Лебедев А.Е.

Исследование процесса сверхкритической адсорбции ментола в структуру органических аэрогелей

Гордионок Ирина Андреевна – бакалавр 4 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; irina.gordionok@yandex.ru;

Сулова Екатерина Николаевна – к.т.н., научный сотрудник кафедры химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ им. Д. И. Менделеева;

Лебедев Артем Евгеньевич – к.т.н., старший научный сотрудник кафедры химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Был исследован процесс сверхкритической адсорбции ментола в пористую структуру аэрогелей на основе альгината натрия. Были исследованы массовая загрузка ментола и время его высвобождения из матрицы-носителя.

Ключевые слова: сверхкритическая адсорбция, альгинат натрия, аэрогель, ментол

Investigation of the process of supercritical adsorption of menthol into the structure of organic aerogels

Gordionok I.A., Suslova E.N., Lebedev A.E.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The process of supercritical adsorption of menthol into the porous structure of aerogels based on sodium alginate was investigated. The mass loading of menthol and the time of its release from the carrier matrix were investigated.

Keywords: supercritical adsorption, sodium alginate, aerogel, menthol

Введение

С развитием медицины, пищевой промышленности и косметологии всё чаще набирает популярность использование нанопористых материалов, в которые можно внедрить функциональные соединения. В таком случае материалы будут выполнять функцию матрицы-носителя. К таким материалам можно отнести аэрогели, которые благодаря своему способу получения обладают высокой удельной площадью поверхности и пористостью [1].

В медицине, фармацевтике, косметологии и пищевой промышленности важно, чтобы материал обладал биоразлагаемостью и не токсичностью. Поэтому в данных областях промышленности обрели популярность органические аэрогели [2]. Органические аэрогели чаще всего получают из полисахаридов (альгината натрия, хитозана, целлюлозы, пектина и др.) и белков. В данной статье рассматривается получение органических аэрогелей на основе альгината натрия.

Альгинат натрия – это природный полисахарид, который получаю из бурых водорослей. Благодаря своему строению, а именно ионам натрия, входящих в состав полисахарида, альгинат натрия способен к гелеобразованию при взаимодействии с ионами кальция. Для получения геля, как правило, раствор полисахарида прокапывают в сшивающий агент – растворимую соль кальция. Ионы кальция в растворе замещают ионы натрия и образуется гель. Однако, есть ещё один способ гелеобразования. В статье [3] было проведено гелеобразование альгината натрия под давлением. Сшивка в данном случае тоже происходит благодаря бивалентным катионам кальция.

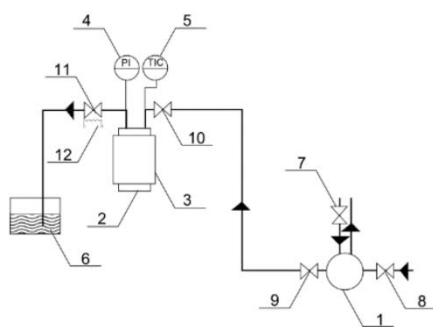
После получения геля важным этапом является проведение замены растворителя перед

сверхкритической сушкой (СК-сушка), т.к. образование гелей происходило в водной среде, а вода плохо смешивается с сверхкритическим диоксидом углерода (СК- CO_2) [4]. Замена растворителя – это многостадийный процесс, который происходит с постепенным увеличением концентраций растворителя – 10-30-50-70-90-100-100-100 масс%. Важно проводить данный процесс ступенчато, чтобы не возникало схлопывания пор из-за градиента концентраций.

После замены растворителя проводят СК-сушку для получения аэрогеля. Для проведения процесса сверхкритической сушки гели помещают в реактор высокого давления, в который подают сверхкритический флюид. В качестве сверхкритического флюида, обычно, используют CO_2 , т.к. он является нетоксичным, дешевым и возобновляемым [5].

Функциональные соединений могут быть внедрены в матрицу-носитель несколькими способами. Один из них подразумевает внедрение соединения из его раствора за счет диффузии перед этапом СК-сушки. В таком случае соединение не должно быть растворимо в СК- CO_2 , иначе во время процесса соединения покинет аппарат вместе с сушильным агентом.

Для внедрения соединений, которые растворимы в СК- CO_2 , проводят сверхкритическую адсорбцию (СК-адсорбция). Для этого аэрогели вместе с функциональным соединением помещают в установку для проведения СК-адсорбции при параметрах, которые обеспечивают наиболее высокую растворимость соединения в СК- CO_2 . Установка для проведения СК-адсорбции представлена на рис. 1



а

б

Рис. 1. Схема установки для СК-адсорбции (а) и ее общий вид (б): 1 – жидкостной мембранный насос; 2 – реактор высокого давления; 3 – нагревательная рубашка; 4 – манометр; 5 – регулятор температуры с панелью оператора; 6 – емкость для сбора вещества; 7 – запорный вентиль охлаждения насоса; 8, 9 – запорные вентили насоса; 10 – вентиль на входе в реактор; 11 – вентиль на выходе из реактора; 12 – нагревательный элемент

Основной элемент установки – аппарат высокого давления 2 объемом 60 мл. Подача диоксида углерода в установку осуществляется при помощи мембранного насоса 1, позволяющего перекачивать жидкий диоксид углерода. Вентилем 7 регулируется подача воды для охлаждения насоса 1. Вентили 8 и 9 служат для отключения насоса из линии, всасывающая линия ведет к баллону с жидким диоксидом углерода, нагнетающая линия – в реактор 2. При открытии вентилей 8, 9 и 10 газ из баллона с помощью насоса 1 поступает в реактор 2. При открытии вентилей 11 диоксид углерода из реактора поступает в емкость 6. Рубашка 3 реактора способна поддерживать температуру в реакторе 2 не более 200 °С. Ток, подаваемый на нее, регулируется с помощью ПИД-регулятора 5. Давление в реакторе отслеживают по манометру 4. Нагревательный элемент 12 служит для подогрева вентилей 11.

После окончания процесса СК-адсорбции может быть получен аэрогель с внедренным в него функциональным соединением. Таким образом, получаемые материалы, могут использоваться в качестве систем доставки лекарств, пищевых добавок и косметических средств [6].

Экспериментальная часть

Процесс получения аэрогелей на основе альгината натрия с внедренным функциональным соединением включает в себя несколько стадий: гелеобразование, замена растворителя, СК-сушка и СК-адсорбция.

Для проведения стадии гелеобразования приготовили 2 масс% раствор альгината натрия в воде. Далее в полученный раствор добавляли мелкодисперсный карбонат кальция концентрацией 0.37 масс% от массы раствора альгината натрия. Полученную смесь разливали по чашкам Петри и помещали в аппарат высокого давления при температуре 25 °С и давлении 50 бар. Давление

увеличивалось за счёт поступления в аппарат CO₂, который образовывал слабую угольную кислоту в водном растворе. В следствии этого pH среды уменьшалось и увеличивалась растворимость карбоната кальция. Гелеобразование происходило за счёт замещения ионов натрия в альгинате натрия ионами кальция. Через 12 часов гели доставались из аппарата и помещались в воду.

Далее проводилась ступенчатая замена растворителя с постепенным увеличением концентрации: 10-30-50-70-90-100-100-100 масс%. После процесса замены растворителя гели помещали в автоклав высокого давления для проведения СК-сушки. СК-сушка осуществлялась при температуре 40°С и давлении 120 бар с массовым расходом CO₂ 500 г/ч.

В качестве функционального соединений в данной работе был выбран ментол, обладающий высокой растворимостью в СК-CO₂ [7]. Для его внедрения в аэрогель проводился процесс СК-адсорбции. Предварительно фиксировались массы аэрогеля и ментола до адсорбции. Затем аэрогель с ментолом помещались в реактор высокого давления для СК-адсорбции. После герметизации в реакторе постепенно набирали температуру и давление. После достижения температуры 40 °С и давлении 120 бар материалы выдерживали в реакторе на сутки. Через 24 часа материалы доставались из ячейки и проводилось повторное взвешивание для вычисления массовой загрузки ментола.

Массовая загрузка определялась по формуле:

$$w(\%) = \frac{m_{a2} - m_{a1}}{m_{a2}} \times 100\%, \quad (1)$$

где m_{a1} – масса аэрогеля до СК-адсорбции (г),
 m_{a2} – масса аэрогеля после СК-адсорбции (г).

Массы материалов до СК-адсорбции и после представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Массы материалов до и после сверхкритической адсорбции

Название вещества	Масса до СК-адсорбции, г	Масса после СК-адсорбции, г	Массовая загрузка ментола w, %
Аэрогель на основе альгината натрия	0.427	0.576	25.9
Ментол	0.438	0	

После процесса СК-адсорбции масса аэрогеля увеличилась на 0.149 г. Масса ментола после СК-адсорбции равна 0 г. Скорее всего часть ментола адсорбировалась на аэрогеле, а оставшаяся часть растворилась в СК-СО₂ и покинула установку при сбросе давления.

Благодаря СК-адсорбции были получены материалы с массовой загрузкой ментола 25.9%. Следовательно, с помощью представленного способа можно получать аэрогели с различными функциональными соединениями в структуре материала.

Дополнительно было проведено исследование высвобождения ментола из полученных материалов с помощью влагоанализатора AGS200. Полученные данные сравнивались с испарением ментола вне матрицы-носителя. Исследования проводились при температуре 35°C, т.к. температура плавления ментола составляет 36-38°C. График зависимости изменения массы ментола и аэрогеля с ментолом от времени представлены на рис. 2.

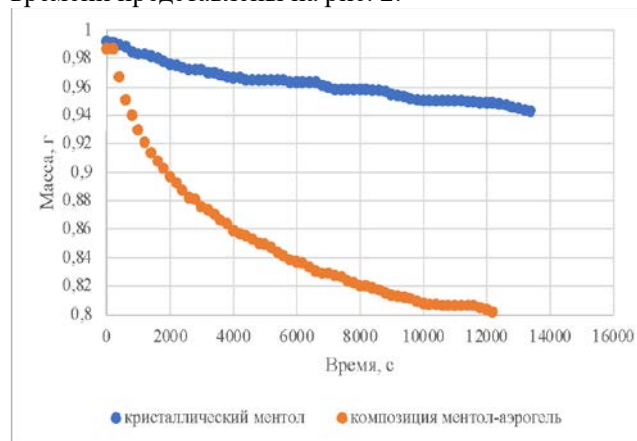


Рис. 2. График зависимости изменения массы ментола и аэрогеля с ментолом от времени

Из полученных результатов видно, что высвобождение ментола из аэрогеля быстрее, чем из его кристаллической формы. Аэрогель обладает развитой поверхностью и высокой пористостью, а активное вещество находится внутри его пор преимущественно в аморфном состоянии. За счет этого скорость испарения ментола значительно увеличивается по сравнению с испарением из кристаллического состояния. Предложенные в работе материалы на основе органического аэрогеля с включенным активным веществом могут быть успешно использованы для ускоренного

высвобождения. Особенно это интересно для ароматических веществ в пищевой и косметической промышленности.

Заключение

СК-адсорбция является эффективным способом внедрения функциональных соединений в аэрогели, т.к. применение СК-СО₂, который отличается высокой растворяющей способностью, позволяет добиться быстрого внедрения и равномерного распределения активного вещества внутри аэрогеля.

Таким образом, внедрение соединений в пористую структуру аэрогелей способствует наиболее быстрому высвобождению функционального вещества из матрицы-носителя по сравнению с его кристаллической формой. С помощью СК-адсорбции можно получать функциональные, биосовместимые и экологически чистые материалы, которые могут быть использованы в пищевой промышленности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00154.

Список литературы

1. Aerogels Handbook. 2011th edition / ed. Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M. New York: Springer, 2011. 963p.
2. Smirnov V.M. Aerogels // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 1987. Vol. 152, № 5. P. 133.
3. Гордионов И. А., Сулова Е. Н., Лебедев А. Е. Исследование процесса гелеобразования под давлением в ходе получения аэрогелей на основе альгината натрия // Успехи в химии и химической технологии. — Т. 36 из № 2 (251). — РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2022. — С. 71–73.
4. Gurikov P. et al. A novel approach to alginate aerogels: carbon dioxide induced gelation // RSC Adv. 2015. Vol. 5, № 11. P. 7812–7818.
5. Lovskaya D.D., Lebedev A.E., Menshutina N.V. Aerogels as drug delivery systems: In vitro and in vivo evaluations // The Journal of Supercritical Fluids. 2015. Vol. 106. P. 115–121.
6. Smirnova I., Suttirungwong S., Arlt W. Feasibility study of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels as drug delivery systems // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2004. – V. 350. – P. 54-60.
7. Гупта Р.Б. и Шим Дж.-Дж. (2006). Растворимость в сверхкритическом диоксиде углерода (1-е изд.).

УДК 330.341.4 .001.36, 347.77.334.02

Аверина Ю.М., Журавлева О.С., Масленников А.В., Юркин М.Е., Гусева Н.В., Рублева С.А.

Формирование системы трансфера технологий и управления знаниями в РХТУ имени Д.И. Менделеева

Аверина Юлия Михайловна – к.т.н., заведующий кафедрой кафедры логистики и экономической информатики, averina.i.m@muctr.ru;

Журавлева Ольга Станиславовна – главный специалист Управления трансфера технологий, zhuravleva.o.s@muctr.ru;

Масленников Александр Владимирович – директор департамента инновационной инфраструктуры, maslennikov.a.v@muctr.ru;

Юркин Максим Евгеньевич – магистр 1-ого года обучения;

Гусева Наталия Владимировна – аспирант 1-года обучения, ассистент кафедры логистики и экономической информатики, guseva.n.v@muctr.ru;

Рублева Софья Алексеевна – магистр 1-го года обучения, rubleva.s.a@muctr.ru.

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

В статье рассмотрена актуальность создания центра трансфера технологий в РХТУ имени Д.А. Менделеева, цель и задачи, а также состояние на сегодняшний день и направления развития.

Ключевые слова: центр трансфера технологий, коммерциализация результатов интеллектуальной деятельности, инновации, экономика знаний

Formation of a technology transfer and knowledge management system at the D.I. Mendeleev Russian Technical University

Averina Y.M., Zhuravleva O.S., Maslennikov A.V., Yurkin M.E., Guseva N.V., Rubleva S.A.

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

The article considers the relevance of the creation of a technology transfer center at the D.A. Mendeleev Russian Technical University, the purpose and objectives, as well as the current state and directions of development.

Key words: technology transfer center, commercialization of intellectual activity results, innovation, knowledge economy

Введение

В современных реалиях создание и развитие центров трансфера технологий в университетах является неотъемлемой частью достижения технологического суверенитета Российской Федерации, объявленного Президентом России одной из приоритетных задач. В настоящее время в России действуют 18 центров трансфера технологий [1]. При этом Министерство образования и науки наращивает масштабы как организационного, так и финансового содействия созданию и развитию системы центров трансфера технологий. По словам Заместителя Председателя Правительства РФ Дмитрия Чернышенко, в 2023 году на развитие таких центров будет направлено более 235 млн руб., в 2024 — 400 млн руб. [2]. В РХТУ имени Д.И. Менделеева уже выстроена система управления интеллектуальной собственностью, разработана нормативно-правовая база, регламентирующая весь путь оформления трансфера интеллектуальной собственности, а также механизмы выплаты авторам. Сформулированы основные цели, задачи, необходимость и проблемы создания и развития центра трансфера технологий, определена его роль для развития коммерциализации результатов интеллектуальной научной деятельности, повышения вовлеченности научного сообщества университета в создание востребованных и

перспективных для реализации результатов интеллектуальной деятельности и увеличения количества их успешных продаж. Что, в целом, согласуется со сложившимися современными представлениями о месте, роли, основных функциях и задачах центров трансфера технологий на рынке интеллектуальной собственности [3, 4].

Экспериментальная часть

Целью создания центра трансфера технологий (ЦТТ) в существующей научно-инновационной экосистеме РХТУ имени Д.И. Менделеева является рост добавленной стоимости научных исследований и технологических заделов университета. В задачи центра входят создание и управление портфелем технологий Университета, проектирование и выведение на рынок новых технологических продуктов, формирование консорциума организаций-держателей технологий по приоритетным направлениям ЦТТ.

Научный задел формируется на базе кафедр, факультетов и учёных мирового уровня (рис. 1) [5]. В рамках УНТП сформированы научно-исследовательские центры и консорциумы и центры компетенций НТИ.



Рис. 1. Центр трансфера технологий в существующей научно-инновационной экосистеме университета.

Центр трансфера технологий может опираться на центр коллективного пользования, сертификационные центры, Менделеевский инжиниринговый центр, также планируется к созданию проектное бюро.

Для собственного запуска проектов существуют Менделеев венчурные инвестиции, куда входят акселератор Менделеев, стар тап студия, Долина Менделеева и под управлением центра трансфера технологий дочерние организации, созданные в рамках статьи 103 Федерального закона от 29.12.2012 № 273-ФЗ «Об образовании в Российской Федерации», так называемые МИП [6].

Интеллектуальная собственность является результатом научно-исследовательских работ. Объем их финансирования от реального сектора экономики, как правило, небольшой. Однако для их внедрения необходимы опытно-конструкторские работы, а для строительства завода и внедрения технологий в производство необходимо проводить дополнительные работы.

В основе предлагаемой концепции лежит возможность продажи интеллектуальной собственности Центром трансфера технологий на различных стадиях готовности, а именно, как опытно-конструкторские работы, так и предпроектные исходные данные проектной документации (рис.2).

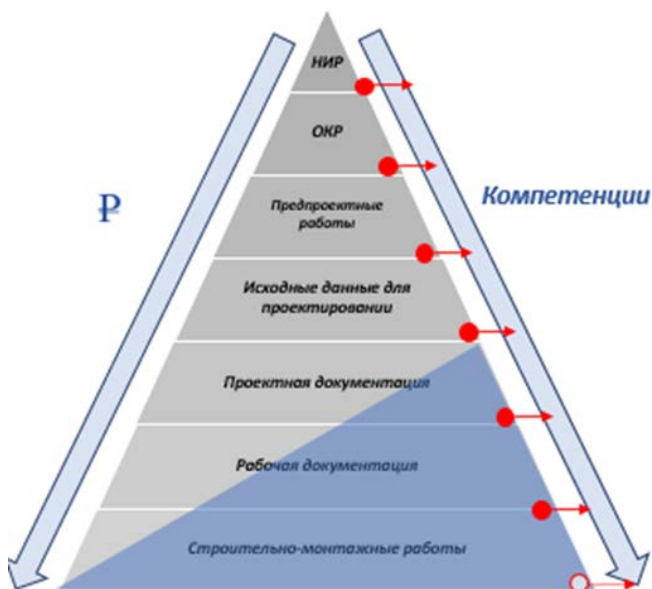


Рис.2. Компетенции ЦТТ и выходные точки коммерциализации

Также в рамках деятельности ЦТТ возможно осуществление авторского надзора на стадии

строительно-монтажных работ, что позволит увеличить объем компетенций ЦТТ и получить большую доходность, использовать образовательный процесс и тем самым увеличить ключевые позиции и Университета, и собственно химической технологии.

Ключевые мероприятия ЦТТ для достижения ожидаемых результатов можно разделить действия в нескольких направлениях.

1. В сфере экономики и маркетинга:

- анализ производственных цепочек в ключевых кластерах-партнерах, поиск свободных ниш в цепочках добавленной стоимости;
- разработка продуктовой стратегии Центра трансфера технологий;
- подбор и подготовка кадров в соответствии со специализацией ЦТТ;

2. В сфере права:

- научно-технологическая франшиза, а именно разработка и утверждение типовых форм договоров, где интеллектуальная собственность не принадлежит заказчику, а только оставляет за ним право преимущественной покупки;
- совершенствование норм правовой охраны РИД в России и за рубежом;
- трансформация корпоративной политики в отношении дочерних организаций: не учет, а управление и содействие в развитии;

3. Организационные и технические:

- создание конструкторского бюро;
- конструирование и развитие регионального консорциума;
- формирование портфельного подхода к управлению РИД и НИОКТР, системы «поток проектов»;

4. Вклад в развитие национальной системы трансфера технологий:

- создание системы управления знаниями и мотивации авторов РИД;
- выстраивание сетевой работы с региональными кластерами;
- увеличение присутствия в глобальных инновационных сетях.

Заключение

Центр трансфера технологий является, с одной стороны, необходимым и важным звеном между производителями результатов интеллектуальной деятельности и рынком индустрии, с другой стороны, центром разработки инструментов, создания среды и повышения эффективности коммерциализации РИД.

Список литературы

1. Национальные проекты РФ: Официальный сайт. - [Электронный ресурс]. - URL: <https://xn--80aarpmpemcchfmo7a3c9ehj.xn--p1ai/news/tsentry-transfera-tekhnologiy-poluchat-granty-na-razvitie>.
2. Министерство науки высшего образования: Официальный сайт. - [Электронный ресурс]. - URL: <https://minobrnauki.gov.ru/press-center/news/novosti-ministerstva/63698/>.
3. Угнич Е.А., Изотов М.А., Волощенко И.И. Коммерциализация результатов интеллектуальной деятельности в университетах: концепция инновационной экосистемы // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 7, №4 (2015): Официальный сайт. - [Электронный ресурс]. - URL: <http://naukovedenie.ru/PDF/30EVN415.pdf>.
4. Рождественский И.В., Рождественский О.И., Таршин А.Ю. Модель эффективной системы технологического трансфера в вузах и научных организациях РФ // Инновации №11 (205), 2015. С. 106-109.
5. ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»: Официальный сайт. - [Электронный ресурс]. - URL: <https://www.muctr.ru/university/edu-dep/>.
6. Федеральный закон от 29.12.2012 № 273-ФЗ «Об образовании в Российской Федерации»: Официальный сайт. - [Электронный ресурс]. - URL: <https://fzrf.su/zakon/ob-obrazovanii-273-fz/>.
7. Создание образовательными организациями высшего образования хозяйственных обществ и хозяйственных партнерств, деятельность которых заключается в практическом применении (внедрении) результатов интеллектуальной деятельности, и участие образовательных организаций высшего образования в хозяйственных обществах и хозяйственных партнерствах, 103 статья Федерального закона «Об образовании в Российской Федерации» от 29.12.2012 N 273-ФЗ (ред. от 17.02.2023): Официальный сайт. - [Электронный ресурс]. - URL: <https://fzrf.su/zakon/ob-obrazovanii-273-fz/st-103.php>.

УДК 532.511

Емельянова Е.П., Меньшутина Н.В.

Моделирование движения потока частиц сухого спрея в бронхолегочной системе

Емельянова Екатерина Павловна, магистрант 2 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, katty2999@list.ru;

Меньшутина Наталья Васильевна – д.т.н., профессор, заведующая кафедрой химического и фармацевтического инжиниринга;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Мнусская площадь, дом 9.*Разработана математическая модель движения частиц в бронхолегочной системе. Получена геометрия части бронхолегочной системы, начиная с трахеи. Получены результаты распределения потока частиц в участке дыхательной системы. Определено число частиц, вводимых частиц в систему, а также максимальная и минимальная скорости в конце расчетов.**Ключевые слова: математическое моделирование, заболевание дыхательных путей.***Simulation of the flow of dry spray particles in the bronchopulmonary system**

Emelyanova E.P., Menshutina N.V.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*A mathematical model of particle motion in the bronchopulmonary system has been developed. The geometry of a part of the bronchopulmonary system, starting with the trachea, was obtained. The results of the distribution of the particle flow in the respiratory system area were obtained. The number of particles introduced into the system, as well as the maximum and minimum velocities at the end of calculations are determined.**Keywords: mathematical modeling, respiratory tract disease.***Введение**

В современном мире большой интерес представляют собой заболевания органов дыхания, так как возбудители инфекций становятся более устойчивы к лекарственным препаратам, что представляет серьезную угрозу профилактике и лечению все более широкого спектра инфекций.

Одной из эффективных методик лечения данных заболеваний является доставка лекарственных препаратов ингаляционным путем. При ингаляционной терапии лекарственные средства (ЛС) проникают непосредственно в легкие, что позволяет достичь терапевтически эффективных концентраций при введении меньших доз препарата и уменьшить риск возникновения побочных эффектов.

Большой интерес представляет моделирование системы дыхательных путей, позволяющих прогнозировать доставку ингаляционных средств в очаг заболевания, что в свою очередь, помогает обеспечивать надлежащий и более эффективный способ их лечения.

Для моделирования движения потока частиц была разработана цифровая модель части бронхолегочной системы для моделирования движения потока частиц [1]. В качестве рассматриваемого объекта был выбран участок дыхательной системы, представленный на рис. 1.

Экспериментальная часть

В основу данной модели легла модифицированная модель Вейбеля, насчитывающая 23 генерации дыхательных путей, заканчивающиеся альвеолами [2]. Поступление воздуха с препаратом происходит через вход диаметром 16 мм. Выходами служат 17 отверстий различных диаметров.

Для осуществления математического моделирования был выбран подход «Эйлера-Лагранжа», основанный на анализе траекторий частиц.

Данный подход позволяет предсказать положение частицы в любой момент времени, определяет траектории отдельных частиц в непрерывной фазе [3].

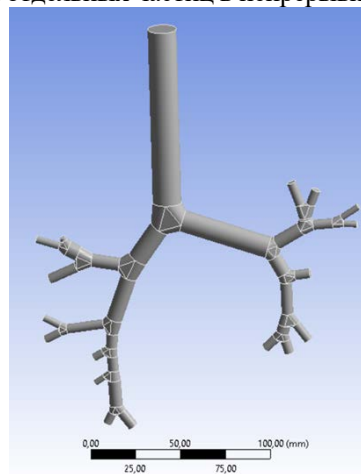


Рис. 1. Цифровая модель части дыхательной системы.

В нем газовая фаза, в качестве которой выступает воздух, рассматривается как непрерывная и описывается уравнениями неразрывности и Навье-Стокса (1).

$$\rho \left(\frac{du}{dt} + u \cdot \nabla u \right) = -\Delta p + \nu \Delta^2 u + F_M, \quad (1)$$

где ρ – плотность среды, $\frac{du}{dt}$ – изменение скорости среды, t – время, u – вектор скорости, p – давление в среде, F_M – вектор массовых сил.

Уравнение неразрывности является законом сохранения массы. Так как воздух можно представить, как несжимаемую жидкость, уравнение принимает упрощенный вид (2).

$$\frac{dp}{dt} + \nabla \cdot (\rho U) = 0, \quad (2)$$

где $\frac{d\rho}{dt}$ – локальная производная плотности по времени, $\nabla \cdot (\rho U)$ – плотность потока.

Так как доля дисперсной фазы невелика используется упрощенная (односторонняя) модель взаимодействия, в которой учитывается только воздействие воздуха на частицу диаметром 1,46 мкм, а воздействие частиц на непрерывную фазу пренебрегается. В рамках данного подхода для дисперсной фазы записывается уравнение движения в форме второго закона Ньютона для каждой частицы (3).

$$\rho_{\alpha} \frac{du_{\alpha i}}{dt} = F_{\alpha, i}, \quad (3)$$

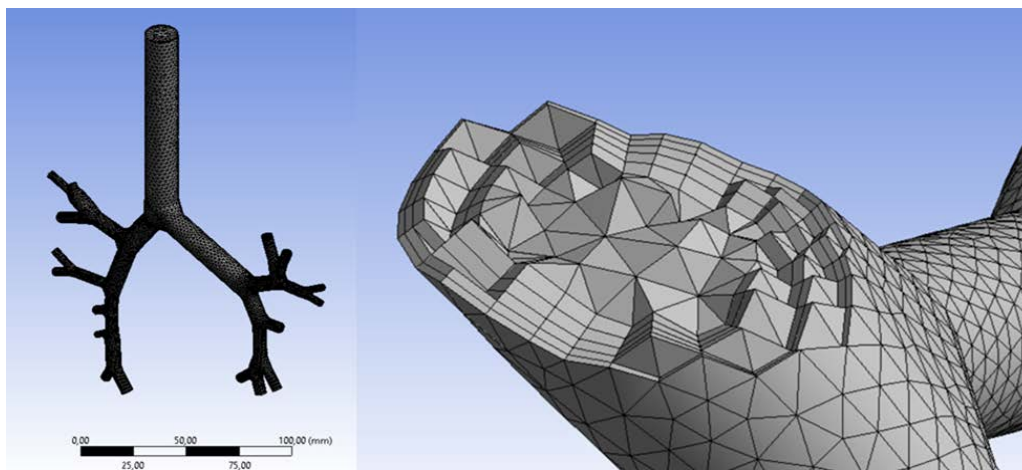


Рис. 2. Расчетная сетка.

Следующим этапом математического моделирования является задание физической модели процесса, или предпроцессинг (задание свойств среды, начальных и граничных условий, вида расчета и пр.). В таблице 1 представлены параметры, необходимые для расчета.

Таблица 1. Параметры для расчета

Параметр	Значение
Скорость частиц на вдохе	4,7 м/с
Плотность частиц	558,6 кг/м ³
Диаметр частиц	1,46 мкм
Время расчета	2 с
Массовый расход	1e-20 кг/с

В качестве граничного условия расчета давление на входе было равным 760 мм. рт. ст. (101,325 кПа), а скорость потока была равной 4,7 м/с.

В результате данной работы была построена модель распределения частиц в дыхательной системе человека, представленная на слайде. Минимальная скорость частиц после 2,5 секунд расчета составила 4,56 м/с, максимальная 6,27 м/с, а число вводимых частиц оказалось равным 13899 (рис. 3).

Заключение

В данной работе была разработана математическая модель движения потока частиц в бронхолегочной системе. Построена расчетная сетка на первом этапе моделирования. Исследованы распределение частиц в участке дыхательной системы, а также получены данные о числе вводимых частиц в систему на втором этапе моделирования. На основании полученных данных можно проводить более сложное математическое моделирование.

где $F_{\alpha, i}$ – сила воздействия газа на частицу; $\rho_{\alpha} = n_{\alpha} \cdot m_{\alpha}$ – плотность частиц, $u_{\alpha, j}$ – скорость частиц, n_{α} – концентрация частиц (число частиц в единице объема); m_{α} – масса одной частицы, $\frac{d}{dt}$ – полная производная по времени (берется вдоль траектории частицы).

На первом этапе процесса математического моделирования была проведена пространственная дискретизация разработанной геометрии модели. Элементами сетки были выбраны тетраэдры. Количество элементов было равным 160968 (рис. 2).

Исследования выполнены при финансовой поддержке
Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации в рамках научной тематики
FSSM-2022-0004

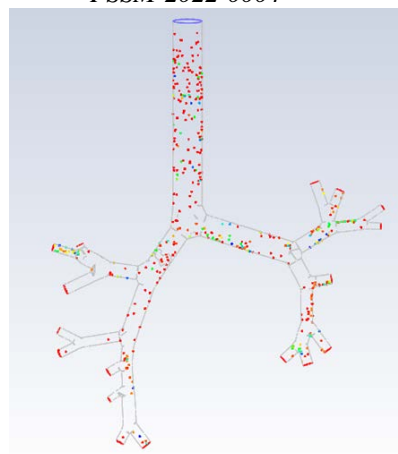


Рис. 3. Результаты расчета математического моделирования распределения частиц.

Список литературы

1. Horsfield K. et al. Models of the human bronchial tree //Journal of applied physiology. – 1971. – Т. 31. – №. 2. – С. 207-217.
2. Вейбель Э.Р. Морфометрия легких человека. М.: Медицина, 1970. 176 с.
3. Ohsaki S. et al. Effect of particle–wall interaction and particle shape on particle deposition behavior in human respiratory system //Chemical and Pharmaceutical Bulletin. – 2019. – Т. 67. – №. 12. – С. 1328-1336.

УДК 004.021:621.643.8:620.193

Жарков В.В., Савицкая Т.В.

Модернизация программного приложения для задач оценки факторов влияния состояния магистральных нефтепроводов и магистральных нефтепродуктопроводов на степень риска аварий

Жарков Владислав Владимирович – аспирант 2-го года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов; vladislav.zharkov@internet.ru.

Савицкая Татьяна Вадимовна – доктор технических наук, профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов;

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

Рассмотрено модернизированное программное приложение, реализующее новую методику «Балльная оценка факторов влияния состояния опасных производственных объектов магистральных нефтепроводов и магистральных нефтепродуктопроводов на степень риска аварий». Рассмотрено влияние изменения весовых коэффициентов на степень риска аварий на магистральном нефтепроводе и нефтепродуктопроводе в методике 2022 года по сравнению с 2016 годом.

Ключевые слова: программное приложение, магистральный нефтепровод, риск аварий, балльная оценка

Modernization of the software application for the tasks of assessing the factors of influence of the state of main oil pipelines and main oil product pipelines on the degree of risk of accidents

Zharkov V.V., Savitskaya T. V.

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

A modernized application is proposed that implements the new technique "Ballroom assessment of the state of stocks of production facilities of the main oil pipelines and main oil product pipelines on the degree of risk". Excluded the impact of changing weight coefficients on the degree of risk of accidents on the main oil pipeline and oil product pipeline in the methodology of 2022 compared to 2016.

Key words: software application, main oil pipeline, risk of accidents, scoring

Введение

Разработанное программное приложение для задач оценки факторов влияния состояния магистральных нефтепроводов и магистральных нефтепродуктопроводов на степень риска аварий [1], представленное в статьях [2,3], использует методику «Балльная оценка факторов влияния состояния опасных производственных объектов магистральных нефтепроводов и магистральных нефтепродуктопроводов (ОПО МН и МНПП) на степень риска аварий» [4] от 2016 года. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору выпустила приказ № 478 от 29 декабря 2022 г [5] изменяющий методику балльной оценки для магистральных нефтепроводов. Методика балльной оценки состоит из 5 групп факторов: внешние антропогенные факторы, коррозия, природные воздействия, конструктивно-технологические факторы и дефекты тела труб и сварных труб. Основные изменения затронули весовые коэффициенты для групп факторов риска. Поэтому для приложения была разработана новая форма для изменения весовых коэффициентов. На рис. 1 и 2 представлены коэффициенты для старой и новой методики.

Для 1 группы коэффициент снизился с 0,6 до 0,3. Для 2 группы увеличился с 0,05 до 0,2. Весовой коэффициент 3 группы факторов изменился с 0,05 на 0,1. Для 4 группы также увеличился с 0,1 до 0,2. Не изменился весовой коэффициент только для 5 группы

факторов эксплуатируемых нефтепроводов и равен 0,2.

Для проектируемых нефтепроводов изменились весовые коэффициенты только для 1, 4 и 5 группы факторов. Для 1 группы снизилось с 0,6 до 0,3. Для 4 и 5 группы изменилось с 0,1 на 0,3 и 0,2 соответственно. Не изменились для 2 и 3 группы и равны 0,1.

Весовые коэффициенты						
Весовые коэффициенты для эксплуатируемого ОПО МН и МНПП:						
	1	2	3	4	5	Сумма
Группы факторов	0,6	0,05	0,05	0,1	0,2	1
Факторы группы 1	0,4	0,2	0,4			1
Факторы группы 2	0,25	0,25	0,25	0,25		1
Факторы группы 3	0,2	0,15	0,15	0,5		1
Факторы группы 4	0,35	0,3	0,15	0,2		1
Факторы группы 5	0,3	0,2	0,5			1

Весовые коэффициенты для проектируемых ОПО МН и МНПП:						
	1	2	3	4	5	Сумма
Группы факторов	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1	1
Факторы группы 1	0,4	0,2	0,4			1
Факторы группы 2	0,5	0,5				1
Факторы группы 3	0,2	0,15	0,15	0,5		1
Факторы группы 4	0,35	0,3	0,15	0,2		1
Факторы группы 5	1					1

Частота возникновения отверстия:					
	Свищ	Малая трещина	Средняя трещина	Гильотинный разрыв	Сумма
Доля разрывов	0,7	0,165	0,105	0,03	1

Рис.1. Весовые коэффициенты по методике 2016 года

Весовые коэффициенты						
Весовые коэффициенты для эксплуатируемого ОПО МН и МНПП:						
	1	2	3	4	5	Сумма
Группы факторов	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	1
Факторы группы 1	0,4	0,2	0,4			1
Факторы группы 2	0,25	0,25	0,25	0,25		1
Факторы группы 3	0,2	0,15	0,15	0,5		1
Факторы группы 4	0,35	0,3	0,15	0,2		1
Факторы группы 5	0,3	0,2	0,5			1

Весовые коэффициенты для проектируемых ОПО МН и МНПП:						
	1	2	3	4	5	Сумма
Группы факторов	0,3	0,1	0,1	0,3	0,2	1
Факторы группы 1	0,4	0,2	0,4			1
Факторы группы 2	0,5	0,5				1
Факторы группы 3	0,2	0,15	0,15	0,5		1
Факторы группы 4	0,35	0,3	0,15	0,2		1
Факторы группы 5	1					1

Частота возникновения отверстия:					
	Свищ	Малая трещина	Средняя трещина	Гильотинный разрыв	Сумма
Доля разрывов	0,7	0,165	0,105	0,03	1

Сохранить

Рис.2. Весовые коэффициенты по методике 2022 года

Экспериментальная часть

В 2022 проводились плановые учения на нефтепроводе «Восточная Сибирь – Тихий океан» [6]. Проводились различные мероприятия по обслуживанию, ремонту и диагностики оборудования магистрального нефтепровода. Для бесперебойной и безаварийной перекачки нефти важно правильно оценивать риск аварий.

Чтобы рассмотреть влияние изменений весовых коэффициентов новой методики на степень риска аварий было проведено варьирование параметров, фиксируя другие факторы. На рис. 3 и 4 представлены графики варьирования для новой и старой методики.

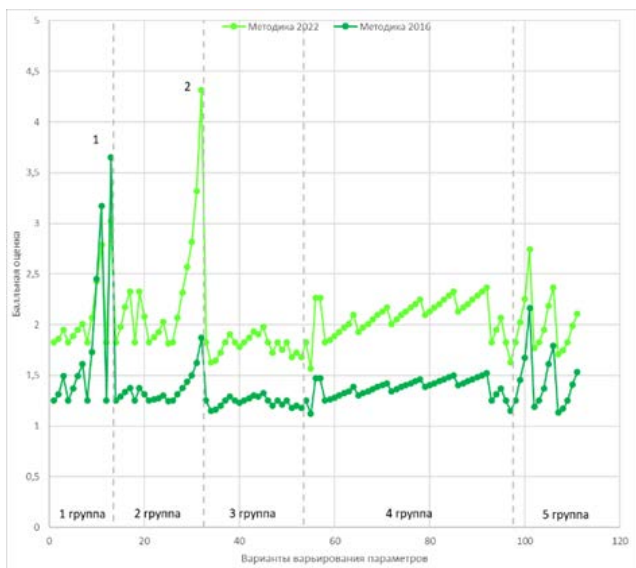


Рис.3. График зависимости балльной оценки от вариантов варьирования параметров

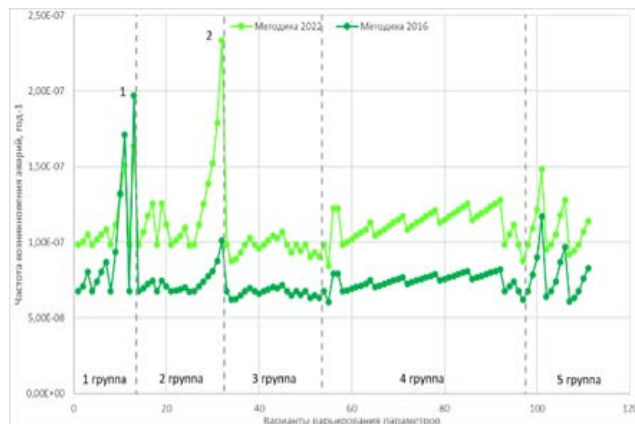


Рис.4. График зависимости частоты возникновения аварий от вариантов варьирования параметров

Всего получилось 111 вариантов. В каждой группе есть несколько параметров оценки. У параметров в свою очередь есть несколько значений, которой может принимать параметр. Графики поделены пунктирной линией для разделения групп факторов.

По графику (рис. 3) видно, что по новой методике балльная оценка выше при тех же параметрах. В методике 2016 года наибольший весовой коэффициент имела 1 группа факторов «Внешние антропогенные воздействия». В действующей методике весовой коэффициент для 1 группы снизился и распределился по другим группам факторов. Из-за этого повысилась риск аварий.

Только в одном месте по старой методике балл выше, чем по новой. На графиках это пик под номером 1. Данный параметр называется «Опасность диверсий и врезок». Это происходит из-за высокого весового коэффициента для 1 группы факторов.

По рисунку 3 можно заметить, что самым опасным фактором по старой методике является «Опасность диверсий и врезок» (пик номер 1). При условии на эксплуатируемом участке ранее фиксировали попытки хищения нефти(нефтепродуктов), но меры защиты не принимали.

По новой методике самый опасный фактор «Количеством лет, прошедшим с момента проведения последних измерений с помощью выносного электрода» из 2 группы факторов «Коррозия» (пик номер 2). При условии больше 50 лет не проводились измерения.

Заключение

Проведена апробация модернизированного программного приложения для задач оценки факторов влияния состояния магистральных нефтепроводов и магистральных нефтепродуктопроводов на степень риска аварий. В перспективе будет проведена апробация приложения для проектируемых магистральных нефтепроводов.

Список литературы

1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2021617442 РФ.

- Программное приложение для задач оценки факторов влияния состояния магистральных нефтепроводов и магистральных нефтепродуктопроводов на степень риска аварий [Электронный ресурс] — URL: https://fips.ru/registers-doc-view/fips_servlet?DB=EVM&DocNumber=2021617442&TypeFile=html (дата обращения 14.05.2023).
2. Жарков В.В., Савицкая Т.В. Разработка и апробация программного приложения для задач оценки факторов влияния состояния магистральных нефтепроводов и магистральных нефтепродуктопроводов на степень риска аварий // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. XXXV. – №. 3. – С. 18-21.
 3. Жарков В.В., Савицкая Т.В., Сверчков А.М. Исследование влияния факторов состояния магистральных нефтепроводов на степень риска аварий // Безопасность труда в промышленности. — 2021. — № 10. — С. 71–76. DOI: 10.24000/0409-2961-2021-10-71-76
 4. Приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 17 июня 2016 г. N 228 "Об утверждении Руководства по безопасности "Методические рекомендации по проведению количественного анализа риска аварий на опасных производственных объектах магистральных нефтепроводов и нефтепродуктопроводов" [Электрон. ресурс]: Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». Режим доступа: <http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=EXP&n=660703#06008688047856834> (дата обращения: 13.05.2023).
 5. Приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 29 декабря 2022 г. N 478 " Об утверждении руководства по безопасности "Методические рекомендации по проведению количественного анализа риска аварий на опасных производственных объектах магистральных нефтепроводов и нефтепродуктопроводов" [Электрон. ресурс]: Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». Режим доступа: <http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&rnd=FmfaaQ&base=LAW&n=440799&dst=100006&field=134#ScJ67eTmEqcjJnxm1> (дата обращения: 13.05.2023).
 6. Амурская правда, новости Благовещенска и Амурской области [Электронный ресурс] — URL: <https://ampravda.ru/2022/11/18/117370.html> (дата обращения 14.05.2023).

УДК 004.658

Ильин Д.В., Семенов Г.Н., Бродский В.А., Колесников А.В.

Разработка базы данных для информационного обеспечения переработки опасных промышленных отходов

Ильин Денис Владимирович, студент 1 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Семенов Геннадий Николаевич, к.т.н, доцент кафедры информационных компьютерных технологий;

Бродский Владимир Александрович, к.х.н, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Колесников Артем Владимирович, к.т.н, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

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

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

Спроектирована база данных, содержащая сведения об оборудовании для переработки опасных промышленных отходов. Разработанная в сводно-распространяемой системе управления базами данных PostgreSQL база данных предназначена для представления данных оборудования на различных линиях и стадиях переработки отходов и решения ряда технологических задач.

Ключевые слова: база данных, PostgreSQL, опасные промышленные отходы, оборудование.

Development of a database for information support for the processing of hazardous industrial waste

Ilyin D.V., Semenov G.N., Brodsky V.A., Kolesnikov A.V.

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

A database has been designed containing information about equipment for the processing of hazardous industrial waste. Developed in the PostgreSQL free database management system the database made it possible to represent equipment data at various lines and stages of waste processing and solve a number of technological tasks.

Keywords: database, PostgreSQL, hazardous industrial waste, equipment.

Введение

В настоящее время цифровые двойники – одно из ведущих направлений технологического развития. Они становятся обязательным инструментом работы для промышленных предприятий [1]. В РХТУ им. Менделеева активно ведутся работы по разработке и реализации промышленных технологий переработки опасных промышленных отходов [2]. Повышение эффективности химических предприятий возможно с применением цифровых технологий на всех стадиях производства.

В данной работе представлен проект разработки базы данных оборудования для процессов переработки опасных отходов. База данных предназначена для использования данных по оборудованию при создании цифрового двойника предприятия, а именно, для отображения данных оборудования на линиях переработки и решения задач по обработке данных. Для этого проекта использовалась современная свободно-распространяемая объектно-реляционная система управления базами данных (СУБД) PostgreSQL, которая обладает большим набором функциональных возможностей и она является одним из наиболее популярных решений среди российских СУБД в сфере российского импортозамещения.

Процесс разработки базы данных здесь представлен следующими этапами:

- системный анализ предметной области и разработка инфологической модели базы данных;
- разработка даталогической модели базы данных в СУБД PostgreSQL 14;
- форматирование и ввод данных;

- создание запросов, представлений, функций;
- тестирование базы данных.

Системный анализ предметной области

На этапе системного анализа предметной области выполняется подробное словесное описание ее объектов и связей между ними. В работе используется предметный подход к выбору состава и структуры предметной области. В этом случае не невозможно выделить минимальный набор объектов предметной и информационные потребности будущих пользователей базы данных жестко не фиксируются. Поэтому здесь в описание данных входят только наиболее значимые объекты и их взаимосвязи для предметной области. В таком подходе база данных развивается по мере ее эксплуатации, дополняется объектами и связями. Для описания предметной области были представлены спецификации оборудования, технологические схемы и циклограммы (в виде диаграмм Ганта) для каждой линии переработки. Одной из особенностей таких технологий является использование одного типа оборудования, которое может находиться или в действующем или в резервном состоянии, на различных линиях периодического процесса переработки.

После проведения системного анализа предметной области была разработана инфологическая модель данных. графическое изображение которой представлено в виде диаграммы сущность-связь (рис. 1). Инфологическая модель, которая включает в себя сущности, атрибуты и связи между ними, отображающих необходимые характеристики оборудования для различных линий переработки отходов.

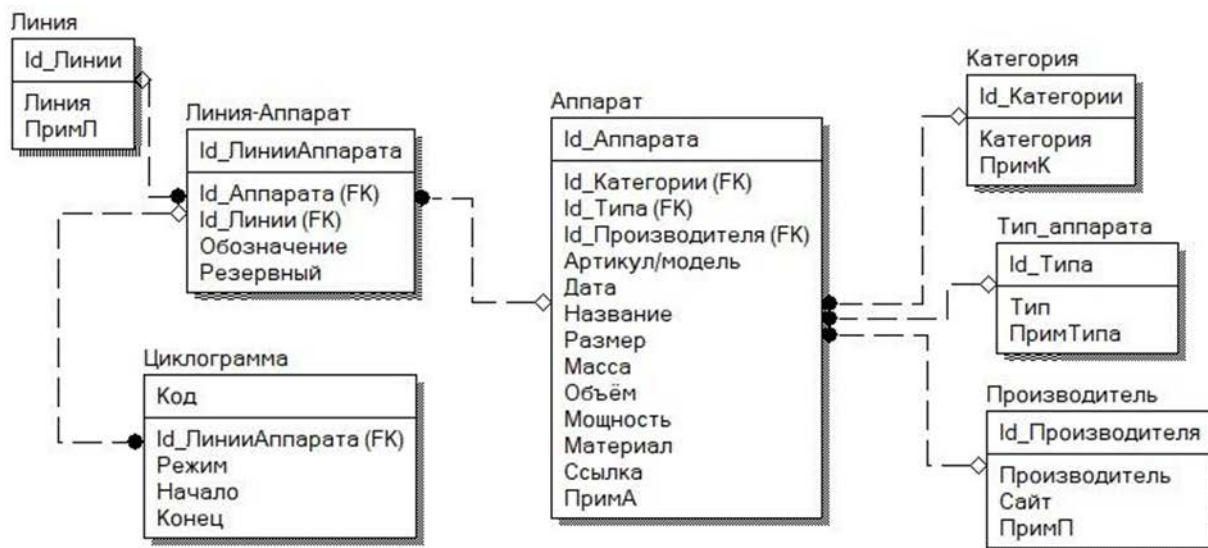


Рис. 1. Инфологическая модель базы данных.

Построенная модель включила в себя семь связанных сущностей, каждая из них имеет свой уникальный набор атрибутов, отражающих все её свойства:

1. «Категория» – на спецификации все оборудование разделено на шесть категорий: емкости, основное оборудование, насосное оборудование, запорная арматура.; атрибуты (id_Категории – идентификатор, Категория, Примечание);

2. «Производитель» – данные производителя, атрибуты (id_Производителя – идентификатор, Производитель – название предприятия производителя оборудования, Сайт – ссылка на сайт производителя, Примечание);

3. «Тип_аппарата» – оборудование выделено в типы, атрибуты: (id_Типа – идентификатор, Тип например, емкости с усиленной стенкой, реактор с коническим днищем, ПримТипа – некоторые характеристики для соответствующего типа);

4. «Аппарат» – (id_Аппарата – идентификатор, id_Категории, id_Типа, id_Производителя, Артикул/модель – обозначение артикула или модели аппарата, Дата – дата обновления, Название – краткое наименование аппарата, Размер – габаритные размеры, Масса в кг, Объем в литрах, Мощность в кВт, Материал – наименование материала, Ссылка – ссылка на файл трехмерного изображения аппарата, Примечание);

5. «Линия» – линия переработки, атрибуты: (id_Линии, Линия – обозначение линии на технологической схеме, Примечание),

6. «Линия_Аппарат» – связующая сущность между сущностями «Линия» и «Аппарат», атрибуты: (id_Линии_Аппарата, id_Аппарата, id_Линии, Обозначение – обозначение аппарата на технологической схеме, Резервный(да/нет));

7. «Циклограмма» – данные циклограммы работы аппарата основного оборудования на линии переработки, атрибуты (Код, id_Линии_Аппарата, Режим – режим работы аппарата, (например, заполнение, опорожнение), Начало – время от начала

цикла в минутах, Конец – время окончания от начала цикла в минутах).

На основе инфологической модели данных, разработана даталогическая модель, которая обеспечивает конкретные требования выбранной СУБД в определении таблиц, связей и других физических реализаций параметров данных. Структура данных даталогической модели практически не отличается от структуры инфологической модели за исключением того, что в сущность «Циклограмма» добавлен атрибут «Стадия», который маркирует стадию линий переработки, например, для кислотно-щелочной линии есть отдельно кислотная и щелочная стадия переработки.

В спроектированной базе данных было протестировано выполнение запросов различного типа, включая поиск информации по оборудованию на различных линиях переработки и выполнение сложных аналитических запросов. Для типовых пользовательских запросов были созданы представления, которые являются объектами базы данных и обеспечивают доступ к данным для определенного круга пользователей. Благодаря возможностям СУБД PostgreSQL были разработаны хранимые процедуры и функции для обработки и предоставления данных по произвольному набору входных параметров.

Результаты тестирования базы данных

Создана функция «List» (входной параметр - Номер линии), показывающая в зависимости от номера линии для каждого аппарата расположение его на технологической схеме, название и отношение к резервному или основному оборудованию (рис. 2).

	Линия text	Обозначение text	Название text	Резервный boolean
5	КЩ	E1	Емкость	false
6	КЩ	E2	Емкость	false
7	КЩ	E3	Емкость	false
8	КЩ	E4	Емкость	false
9	КЩ	E5	Емкость	false
10	КЩ	E6	Контейнер	false
11	КЩ	E7	Контейнер	false
12	КЩ	E8	Емкость	false
13	КЩ	E9	Емкость	false
14	КЩ	E10	Емкость	false
15	КЩ	P1	Реактор	false
16	КЩ	P2	Реактор	false
17	КЩ	P3	Реактор	false
18	КЩ	P4	Реактор	false
19	КЩ	P5	Реактор	false

Рис.2. Результат работы функции «List» для кислотно-щелочной линии.

Для демонстрации работы функции «Cycle_Line» приведен результат - вывод для каждого аппарата линии рассчитанных времени работы и количество операций в смену (рис. 3).

Функция «Cycle_Line» (входной параметр - Номер линии) по данным циклограммы (сущность «Циклограмма») аппаратов в первой линии (Л1) находит минимальное время начала и максимальное время цикла работы аппарата, далее время работы и число операций в смену.

	id_line text	designation text	min numeric	max numeric	Время numeric	Опер в смену numeric
1	Л1	E1	0	20	20	24.0000000000000
2	Л1	P2	0	131	131	3.6641221374045
3	Л1	P1	0	131	131	3.6641221374045
4	Л1	E3	80	120	40	12.0000000000000
5	Л1	D2	80	125	45	10.6666666666666
6	Л1	D1	80	125	45	10.6666666666666
7	Л1	P4	90	260	170	2.8235294117647
8	Л1	P3	90	260	170	2.8235294117647

Рис.3. Данные цикла работы аппаратов в линии Л1.

Выводы

Разработанная база данных может быть использована для информационного обеспечения при создании цифровых двойников предприятий по переработки химических отходов, а также для решения ряда технологических задач по загруженности и эффективности работы оборудования.

Список литературы

1. Прохоров А., Лысачев М. Цифровой двойник. Анализ, тренды, мировой опыт. Издание первое, исправленное и дополненное. – М.: ООО «АльянсПринт», 2020. – 401 стр.

2. Бродский В.А., Сахаров Д.А., Колесников А.В., Малькова Ю.О. Опыт разработки и реализации технологии по утилизации отходов I и II классов опасности // Сборник научных трудов IV Всероссийской научно-практической конференции, в рамках IV Всероссийского научно-общественного форума «Экологический форсайт». Саратов, 2022. С. 211-215.

3. PostgreSQL: The World's Most Advanced Open Source Relational Database [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.postgresql.org/about/press/presskit15/ru/> – Дата доступа: 28.04.2023.

УДК 004.942:579.695

Кожухарь О.Ю., Дружкина Е.А., Скичко А.С.

Исследование допустимости использования уравнения Холдейна для описания изменения удельной скорости процесса биоразложения парацетамола

Кожухарь Олеся Юрьевна – аспирант 2-го года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов; olesyakozhukhar@yandex.ru;

Дружкина Екатерина Алексеевна – студент 4-го курса кафедры кибернетики химико-технологических процессов;

Скичко Алексей Сергеевич – кандидат химических наук, доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов.

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

*В статье рассмотрено математическое описание процесса биоразложения парацетамола штаммом бактерий *Staphylococcus sciuri* DPP1 с использованием уравнения Холдейна в качестве уравнения для удельной скорости процесса с учётом рекомендаций, встречающихся в научной периодике. Разработан расчётный модуль для реализации модели с учётом расчёта критерия рассогласования с целью оценки параметров модели. Изучена применимость рассматриваемой модели для широкого диапазона концентраций парацетамола в водной среде. Показано, что при низких концентрациях парацетамола модель описывает экспериментальные данные достаточно достоверно, а при высоких прогнозируемые моделью эффекты не отвечают реальным особенностям процесса.*

Ключевые слова: математическое моделирование, биоразложение, парацетамол, уравнение Холдейна.

Study of the permissibility of using the Haldain equation to describe changes in the specific rate of the paracetamol biodegradation process

Kozhukhar O.Yu., Skichko A.S., Druzhkina E.A.

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

*The article deals with the mathematical description of the process of paracetamol biodegradation by a strain of *Staphylococcus sciuri* DPP1 using the Haldane equation as the equation for the specific rate of the process, taking into account the recommendations found in scientific journals. A calculation module was developed to implement the model taking into account the calculation of the mismatch criterion in order to estimate the parameters of the model. Applicability of the considered model for a wide range of paracetamol concentrations in aqueous medium has been studied. It is shown that at low concentrations of paracetamol the model describes the experimental data reliably enough, and at high concentrations the effects predicted by the model do not correspond to the real features of the process.*

Keywords: mathematical modeling, biodegradation, paracetamol, Haldane equation.

Введение

Биологическое накопление фармацевтических отходов и остатков лекарств в природных экосистемах оказывает токсичное влияние на живые организмы и признана Всемирной организацией здравоохранения как новая экологическая проблема, приводящая к развитию генов и бактерий, устойчивых к антибиотикам [1]. Однако было замечено, что присутствующие в почве и водных средах микроорганизмы в процессе своей биологической активности способствуют разложению лекарств на менее токсичные соединения.

Одним из наиболее часто встречающихся фармацевтических препаратов в экосистеме, в частности в водной среде, является парацетамол, также известный как ацетаминофен или АРАР. Данный антибиотик обладает болеутоляющим и жаропонижающим средством и является одним из часто покупаемых лекарств при простуде, болях в голове и теле. Накопление лекарства в больших дозах оказывает негативное, токсичное влияние на весь

организм человека. Наиболее поражаемыми органами и системами считаются центральная нервная и сердечно-сосудистая системы, печень, почки, желудочно-кишечный тракт [2-4]. Однако было замечено, что штамм бактерий *Staphylococcus sciuri* DPP1 обладает способностью к биоразложению ацетаминофена, т.к. использует его в качестве единственного источника углерода и энергии [5-7]. Экспериментальные исследования взяты из статьи [5].

В работе [5] предлагается математическое описание процесса на основе модели, в которой удельная скорость процесса описывается уравнением Холдейна (1), представляющем собой модифицированную версию более часто используемого в подобных случаях уравнения Моно-Эндрюса [8-9]:

$$\mu = \mu_0 \frac{s}{k_s + s + \frac{s^2}{k_i}} \quad (1)$$

где μ – удельная скорость процесса, 1/сут;

μ_0 – максимальная удельная скорость процесса, 1/сут;

k_s – константа насыщения, г/л;

s – концентрация парацетамола (ключевого углерод-содержащего субстрата), г/л;

k_i – константа ингибирования, г/л.

Отличие уравнения Холдейна (1) от уравнения Моно-Эндрюса заключается в положении константы ингибирования, которая в уравнении Моно-Эндрюса умножается на член s^2 в знаменателе. Это может играть некоторое значение при оценке констант модели на основе оптимизационных алгоритмов из-за существенного отличия числовых диапазонов.

Следует отметить, что авторы [5] привели результаты моделирования не для всего диапазона экспериментально исследовавшихся ими концентраций парацетамола, а только для концентрации 0.5 г/л, мотивируя свой выбор неочевидными выводами из проведённых исследований. Излишне говорить, что в ходе накопления загрязнений в природных средах их концентрации могут достигать существенно больших значений. Поэтому вопрос применимости модели из [5] для широкого диапазона концентраций парацетамола является открытым. Актуальность данного вопроса связана не только с изучением механизма процесса с помощью методов математического моделирования, но и в необходимости проектирования предварительных стадий обработки сред при технической реализации процесса, наличие которых может быть связано со способностью выживания и эффективного функционирования используемых для биоочистки бактерий.

Математическое описание процесса биоразложения парацетамола бактериями *Staphylococcus sciuri*

Помимо уравнения изменения удельной скорости прцесса (в данном случае, уравнения Холдейна (1)), математическое описание любого процесса, связанного с ростом бактерий на каком-либо субстрате, должно содержать уравнения изменения биомассы и, собственно, субстрата:

$$\frac{dx}{dt} = \mu x \quad (2)$$

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{\mu x}{Y} \quad (3)$$

где x – концентрация биомассы, г/л;

t – время процесса, сут;

$Y = x_{max}/s_0$ – выход биомассы по субстрату, г/г.

Для начальной концентрации АРАР 0.5 г/л в дополнительных материалах к работе [5] были предложены следующие значения параметров уравнения Холдейна (1):

$$\mu_0 = 0.076 \text{ 1/сут}; k_s = 0.04 \text{ г/л}; k_i = 2.38 \text{ г/л}. \quad (4)$$

Оценка константы Y в [5] не приводилась, однако согласно более ранним исследованиям по биоразложению парацетамола [7]: $Y = 0.1$ г/г.

Ещё одним типом данных, необходимым для проведения расчётов, является экспериментальная оценка начальных условий по биомассе, которая в [5] не была представлена, однако её возможно получить

в ходе решения оптимизационной задачи минимизации расхождения расчётной траектории процесса от экспериментально измеренных значений АРАР, используя данные (4) для концентрации 0.5 г/л. Согласно выполненным расчётам значение x_0 должно составлять порядка 0.26 г/л. Воспроизведённая с помощью системы уравнений (1)-(3) кривая разложения парацетамола при начальной концентрации 0.5 г/л представлена на рис. 1. Как видно, данная модель достаточно хорошо подходит для описания рассматриваемого процесса при этой начальной концентрации ацетаминофена с учётом того факта, что момент его полного разложения в экспериментальных исследованиях точно установлен не был.

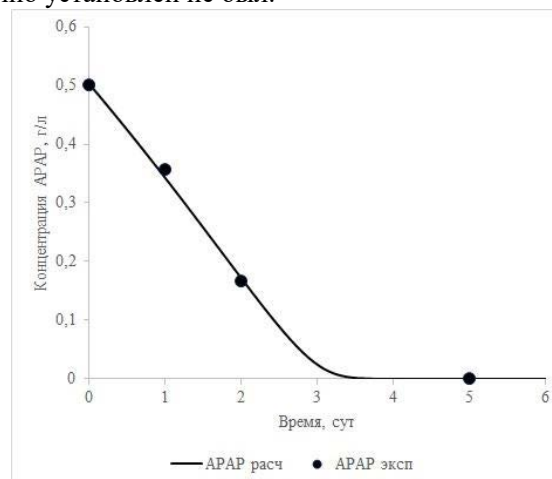


Рис. 1. Результаты расчёта по системе (1)-(3) при $s_0 = 0.5$ г/л.

Прежде чем переходить к попытке обобщения данной модели для других концентраций АРАР, стоит сказать пару слов о значениях параметров (4) уравнения Холдейна (1). Поскольку рассматриваемый процесс может иметь достаточно сложный ферментационный механизм, для описания которого система уравнений (1)-(3) может оказаться слишком простой, поэтому при попытке сохранить её математический вид значение одного либо нескольких параметров (4) может оказаться сложной функцией от концентрации парацетамола. При этом итоговую оценку пригодности уравнения Холдейна для описания процесса можно сделать на основе наличия или отсутствия закономерностей изменения варьируемых параметров от значения s_0 . Отметим повторно, что данные вычислительные эксперименты авторами [5] не проводились.

Описание процесса при концентрациях парацетамола, меньших и больших 0.5 г/л

Для более низких концентраций АРАР (в частности, 0.1 г/л) результат поставленного вычислительного эксперимента получился вполне удовлетворительным. Квадратичный критерий рассогласования экспериментальных и расчётных данных R минимизируется либо при увеличении значения k_s до 0.09 г/л, либо при уменьшении

значения k_i до 0.06 г/л, либо при уменьшении значения μ_0 до 0.05 1/сут.

С точки зрения физического смысла протекания процесса целесообразно варьировать именно значение k_i , как параметра, являющегося оценкой усиления или ослабления субстратного ингибирования (рис. 2). Однако, наблюдающееся в данном случае уменьшение значения k_i , находящейся в знаменателе члена s^2/k_i , говорит об усилении эффекта ингибирования при более низких концентрациях АРАР, что противоречит микробиологическому смыслу процесса.

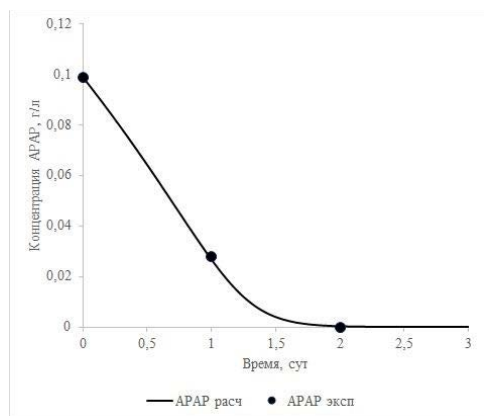


Рис. 2. Расчётная траектория процесса для $s_0 = 0.1$ г/л при $k_i = 0.06$ г/л.

Для больших концентраций парацетамола (например, для $s_0 = 1.5$ г/л) наиболее близкое положение расчётной кривой к экспериментальным точкам удалось получить при практически бесконечно большом увеличении k_i (рис. 3).

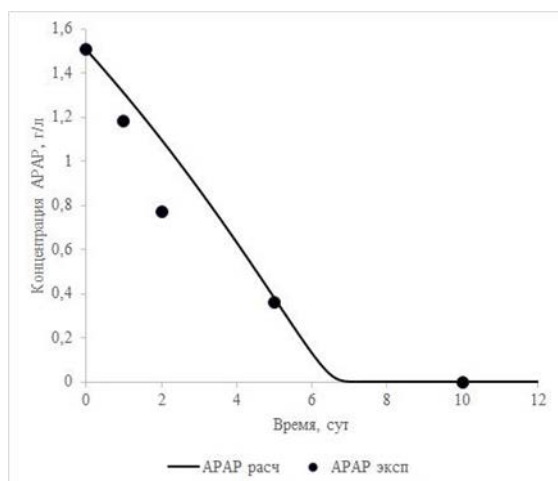


Рис. 3. Расчётная траектория процесса для $s_0 = 1.5$ г/л при $k_i \rightarrow \infty$.

При этом видно, что модель плохо описывает особенности протекания процесса, заключающиеся в постепенном его замедлении. Наоборот, некоторая выпуклость расчётной кривой свидетельствует о том,

что модель прогнозирует некоторое ускорение процесса по ходу его протекания. Также бесконечно большое значение k_i в знаменателе члена s^2/k_i говорит о практически полном отсутствии ингибирования. Фактически, представленное на рис. 3 положение расчётной кривой является предельным и более не смещается влево. Таким образом, можно сделать вывод, что попытка описания процесса разложения АРАР при разных его концентрациях с помощью варьирования в уравнении Холдейна параметра k_i оказалась неудачной. Схожие результаты были получены при варьировании других параметров уравнения Холдейна. Как было указано выше, разложение 0.1 г/л парацетамола описывается моделью (1)-(3) при $\mu_0 = 0.05$ 1/сут (рис. 4). Само по себе уменьшение максимальной удельной скорости процесса при уменьшении концентрации субстрата может быть связано с эффектами лимитирования, поэтому логически допустимо.

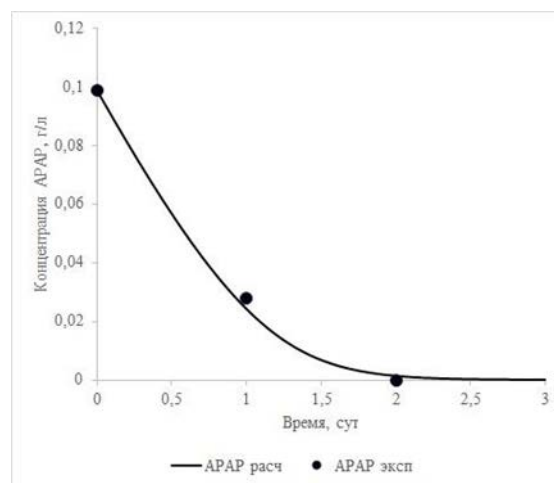


Рис. 4. Расчётная траектория процесса для $s_0 = 0.1$ г/л при $\mu_0 = 0.05$ 1/сут.

Решение оптимизационной задачи $R(\mu_0) \rightarrow \min$ для $s_0 = 1.5$ г/л дало два минимума значений критерия рассогласования R : $\mu_0 = 0.11$ 1/сут и $\mu_0 = 0.19$ 1/сут (рис. 5). Двухэкстремальность зависимости $R(\mu_0)$ связана с тем, что при $\mu_0 < \sim 0.14$ 1/сут процесс по модели протекает достаточно медленно и обнуление расчётной концентрации АРАР происходит после 5 суток, поэтому в расчёт R все экспериментальные точки вносят равноценный вклад. А при $\mu_0 > \sim 0.14$ 1/сут процесс по модели настолько ускоряется, что обнуление s происходит до 5 суток, поэтому экспериментальная точка, соответствующая этому моменту времени, будет вносить постоянный вклад в R , а минимизация R будет достигаться практически идеальным «попаданием» в первые три измерения.

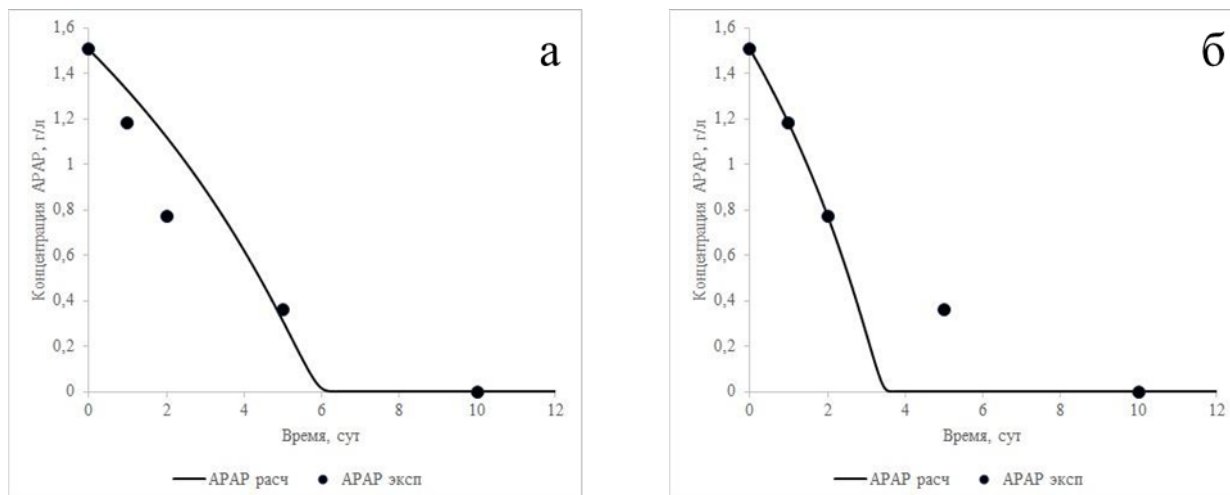


Рис. 5. Расчётная траектория процесса для $s_0 = 1.5$ г/л:
 а – при $\mu_0 = 0.11$ 1/сут; б – при $\mu_0 = 0.19$ 1/сут.

Первый экстремум R (при $\mu_0 = 0.11$ 1/сут) аналогичен рассмотренному выше расчёту с $k_i \rightarrow \infty$ (рис.3). Второй экстремум R (при $\mu_0 = 0.19$ 1/сут) идеально описывает быструю начальную фазу процесса и ещё более нагляднее демонстрирует несостоятельность уравнения Холдейна описать последующее замедление разложения АРАР.

Данный анализ был представлен для концентрации $s_0 = 1.5$ г/л. Для других концентраций s_0 , больших 0.5 г/л, ситуация аналогичная: процесс разложения парацетамола начинается достаточно быстро и впоследствии замедляется, что должно говорить об усилении ингибирования какого-либо типа с течением времени при больших s_0 . А использование уравнения Холдейна приводит к обратному эффекту в расчётах.

Заключение

Таким образом, приходится констатировать, что предлагаемое в работе [5] уравнение Холдейна (1) для описания удельной скорости процесса разложения АРАР подходит только при его концентрациях, не больше, чем 0.5 г/л, и не описывает особенности протекания процесса при больших концентрациях ацетаминофена. Это означает, что механизм рассматриваемого процесса является более сложным и требует более глубокого анализа.

Список литературы

1. Bombaywala S. et al. Antibiotic resistance in the environment: a critical insight on its occurrence, fate, and eco-toxicity // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2021. – V. 28, №. 20. – P. 24889-24916.
2. Žur J. et al. Paracetamol–toxicity and microbial utilization. *Pseudomonas moorei* KB4 as a case study for exploring degradation pathway // *Chemosphere*. – 2018. – V. 206. – P. 192-202.
3. Acetaminophen // PubChem: National Library of Medicine. National Center for Biotechnology

Information.

URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1983> (дата обращения: 30.03.2023).

4. Федеральный регистр потенциально опасных химических и биологических веществ // Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека: Филиал РПОХБВ ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора.

URL: <https://www.rpohv.ru/online/detail.html?id=4566> (дата обращения: 08.06.2022).

5. Chopra S., Kumar D. Biodegradation and kinetic analysis of acetaminophen with co-culture of bacterial strains isolated from sewage wastewater // *Current microbiology*. – 2020. – V. 77. – P. 3147-3157.

6. Chopra S., Kumar D. Dataset on modeling and optimization analysis of biodegradation of paracetamol // *Data in brief*. – 2020. – V. 31. – P. 105826.

7. Hu J., Zhang L.L., Chen J.M., Liu Y. Degradation of paracetamol by *Pseudomonas aeruginosa* strain HJ1012 // *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances and environmental engineering*. – 2013. – V. 48. – P. 791-799.

8. Скичко А.С., Кожухарь О.Ю. Анализ погрешности результатов поиска констант модели процесса биоразложения никотина // *Вестник Международной академии системных исследований. Информатика, экология, экономика*. 2020. Т. 22. С. 26-33.

9. Ризниченко, Г. Ю. Математическое моделирование биологических процессов. Модели в биофизике и экологии: учебное пособие для вузов / Г. Ю. Ризниченко. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2023. — 181 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-07037-8 Add to Citavi project by ISBN. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/512499> (дата обращения: 22.05.2023).

УДК 544.232

Красников Е.А., Цыганков П.Ю., Михайлова С.Т.

Исследование набухания в сверхкритическом диоксиде углерода каучуков различной химической природы

Красников Евгений Алексеевич – аспирант 2-го года обучения кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; soloveyteam@mail.ru

Цыганков Павел Юрьевич – к.т.н., доцент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ им. Д. И. Менделеева;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, Михайлова Сахая Трофимовна – аспирантка кафедры «Химия и технология переработки пластмасс и полимерных композитов» ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

Получены экспериментальные кинетические кривые набухания в сверхкритическом состоянии диоксид углерода изопренового, бутадиенового, бутадиен-стирольного, этилен-пропиленового, силанового, хлоропренового, фторорганического и этилен-акрилатного каучуков. Исследовано влияние температуры и давления на скорость и равновесную степень набухания. Определены коэффициенты диффузии СК-СО₂ в каучуки различной химической природы.

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная технология, каучуки, пористость, диоксид углерода, набухание.

Investigation of supercritical carbon dioxide rubbers swelling with different chemical nature

Krasnikov E.A., Tsygankov P.Y.

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

Experimental kinetic curves of swelling in supercritical carbon dioxide of isoprene, butadiene, butadiene-styrene, ethylene-propylene, siloxane, chloroprene, organofluorine and ethylene-acrylate rubbers have been obtained. The effect of temperature and pressure on the rate and equilibrium degree of swelling has been studied. The diffusion coefficients of SC-CO₂ into rubbers with various chemical nature have been determined.

Keywords: supercritical carbon dioxide, rubbers, porosity, carbon dioxide, swelling.

Введение

Пористые (вспененные) эластомерные материалы широко применяются во многих областях техники благодаря уникальным теплоизоляционным, звукоизоляционным и деформационным свойствам. Наличие пористой структуры в эластомерных материалах позволяет существенно уменьшить их плотность и снизить материалоемкость изделий.

В настоящее время для получения пористых эластомерных материалов в основном используются химические порообразователи, газообразные продукты разложения которых приводят к вспениванию материалов, а следующая за этим стадия вулканизации фиксирует сформированную пористую структуру. В качестве вспенивающих агентов в отечественной промышленности используются оксидибензолсульфонилгидразид и азодикарбонамид, имеющие температуру разложения 160 и 190°C, соответственно. Недостатками технологий получения пористых материалов с использованием химических порообразователей являются: наличие в пористых структурах эластомерных материалов токсичных химических продуктов, представляющих опасность для человека и окружающей среды; достаточно большие и плохо регулируемые по размерам поры, оказывающие сильное влияние на механические свойства эластомерных материалов. Кроме того, высокие температуры разложения вспенивающих агентов и высокая химическая активность не позволяют использовать их для целого ряда рецептур резиновых смесей на основе различных каучуков.

Одним из перспективных направлений получения пористых полимерных и эластомерных материалов является использование флюидных технологий, успешно развиваемых в последние годы для получения, модификации и переработки полимеров [1].

Суть метода получения высокопористых полимерных материалов с использованием флюидов состоит в набухании полимерного материала в веществе, находящемся в сверхкритическом (СК) состоянии при повышенном давлении и последующем резком сбросе давления, приводящем к переходу этого вещества в газообразное состояние и порообразованию в полимерном материале [2].

Вещества, находящиеся в сверхкритическом (СК) состоянии, имеют свойства промежуточные между свойствами жидкостей и газов. Так, в отличие от газов, они могут растворять многие органические и неорганические вещества, т.е. являются хорошими растворителями. В отличие от обычных жидкостей, СК жидкости могут сжиматься при повышении давления и менять свои растворяющие способности с изменением давления и температуры [3-6].

Наиболее подходящим для получения эластомерных пористых материалов представляется находящийся в СК состоянии диоксид углерода (СК-СО₂). Известно, что в СК-СО₂ набухают многие полимеры [7]. Параметр растворимости СК-СО₂ может меняться в пределах от 2.7 до 15.0 МДж/м³ [8] при изменении температуры и давления, т.е. он является универсальным растворителем для полимеров различной природы. Диоксид углерода

может переходить в СК состояние при относительно невысокой температуре и небольшом давлении (минимальная температура $\sim 31^\circ\text{C}$, минимальное давление ~ 7.38 МПа). Следует отметить, что диоксид углерода является нетоксичным, негорючим и относительно недорогим веществом, существующим при нормальных условиях в газообразной форме, что облегчает его разделение с целевыми продуктами после завершения процесса вспенивания.

Экспериментальная часть

В данной работе проведено исследование процессов набухания в среде СК- CO_2 основных типов каучуков, используемых в резиновой промышленности с целью последующего образования в них пористых структур. Типы,

торговые марки и характеристики исследованных каучуков приведены в таблице 1.

Образцы для исследований готовили в соответствии со схемой, приведённой на рис.1 следующим образом: каучуки гомогенизировали на вальцах в течение нескольких минут, снимали их в виде пластины толщиной ~ 3 мм, из которой в гидравлическом прессе при температуре 100°C формовали калиброванные пластины толщиной 2 мм. Из полученных пластин вырезали образцы в виде параллелепипеда с размерами по длине: ~ 5 мм., по ширине: ~ 3 мм., фиксируя в образцах направление, прессованное по оси Z и направления растекания по осям X и Y.

Таблица 1. Общие характеристики исследуемых каучуков

№	Тип каучука и марка	ρ^* , г/см ³	δ^{**} , МДж/м ³	Формула мономерного звена	$T_{ст}^{***}$, °C	Вязкость по Муни (100°C), усл. ед.
1.	Натуральный, НК STR	0.92	16.8	$(\text{C}_5\text{H}_8)_n$	-72	80-95
2.	Полиизопреновый, СКИ-3	0.91	16.9	$(\text{C}_5\text{H}_8)_n$	-70	75-85
3.	Бутадиен- нитрильный, БНКС- 40 АН	0.96	18.8	$[-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n-(\text{CH}(\text{CN})-)]_m$	-20	100-120
4.	Бутадиен- стирольный, ДССК1810Ф	0.97	17.4	$[-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_m-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-]_n$	-90	77-82
5.	Этилен- пропиленовый, СКЭПТ-50	0.85	15.5	$[-\text{CH}_2\text{CH}_2-]_n[-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-]_m$	-58	55-60
6.	Силоксановый, СКТВ-1	1.23	14.0	$(\text{R}-\text{O})_n - (\text{R}'\text{SiO}-)_m$	-120	-
7.	Фторкаучук, СКФ-26	1.83	19.0	$[-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-]$	-15	80-105
8.	Хлоропреновый каучук, Байпрен 611	1.23	19.2	$(-\text{H}_2\text{C}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$	-40	35-48
9.	Этилен-акрилатный каучук, Vamac Ultra LT	0.98	-	$[-\text{CH}_2\text{CH}_2-]_n[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3)-]_m$	-30	11

* – плотность каучука, г/см³;

** – параметр растворимости каучуков МДж/м³;

*** - температура стеклования, °C.

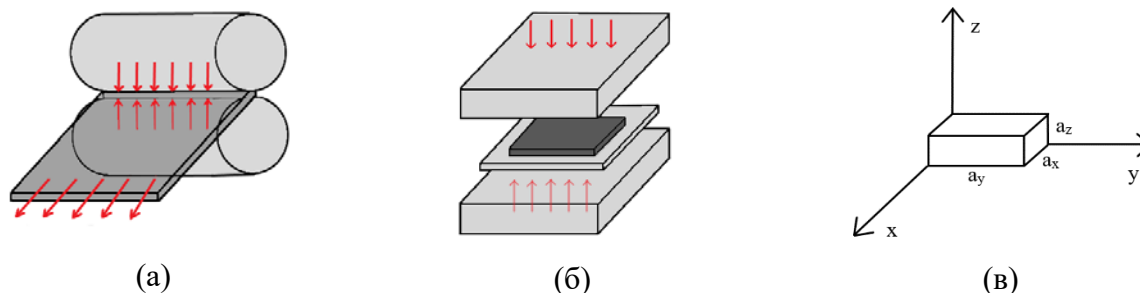


Рис.1. Схема подготовки образца для набухания в СК- CO_2 : (а) и (б) – вальцевание и прессование; (в) – трехмерные координаты образца, после прессования.

Набухание каучуков в СК-CO₂ и последующее вспенивание проводили с использованием оригинальной установки, схема которой приведена на рис. 2.

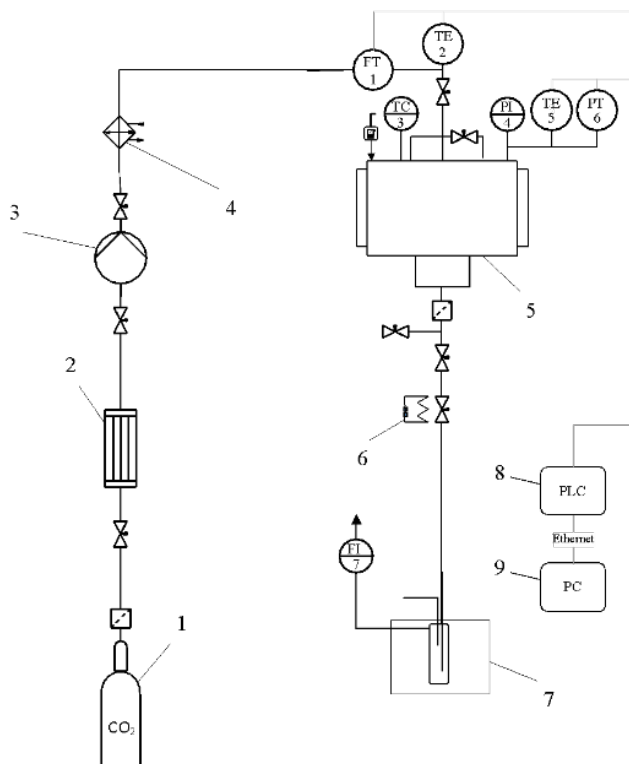


Рис. 2. Принципиальная схема установки для проведения процессов набухания в СК-CO₂:

- 1 – баллон диоксида углерода (60 бар); 2 – конденсатор; 3 – насос; 4 – теплообменник; 5 – аппарат высокого давления объемом 250 мл; 6 – нагревательный элемент; 7 – сборник растворителя с охлаждающей рубашкой; 8 – программируемый логический контроллер (PLC); 9 – персональный компьютер (PC); PI4 – манометр; TC3 – регулятор температуры; FT5 – кориолисовый расходомер; TE2, TE5 – преобразователи термоэлектрические; PI6 – датчик давления, FI7 – ротаметр.

Аппарат высокого давления выполнен в виде стального цилиндра объемом 0,25 л и снабжен смотровыми стеклами, изготовленными из боросиликатного стекла.

При проведении исследования для фиксации изменений размеров образцов, происходящих в ходе экспериментов, перед одним из окон помещали цифровую видеокамеру, напротив другого стекла устанавливали электрическую лампу для подсветки образцов. Точность определения геометрических размеров образцов составляла ~5%.

В начале каждого эксперимента аппарат высокого давления осушали сжатым воздухом и продували диоксидом углерода высокой степени чистоты (99,99 %). Испытуемые образцы помещали в нагретый до заданной температуры аппарат высокого давления на специальную подставку. После этого в аппарат подавали углекислый газ, который при заданном

давлении и температуре переходил в СК состояние. С помощью видеокамеры фиксировали изменения линейных размеров образцов (*a*) по длине (*a_x*), ширине (*a_y*) и высоте (*a_z*) в процессе их набухания в СК-CO₂. После завершения процесса набухания быстро сбрасывали давление в аппарате и фиксировали размеры вспененных образцов.

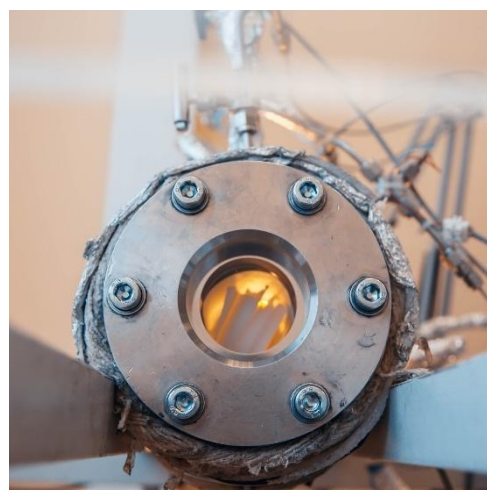
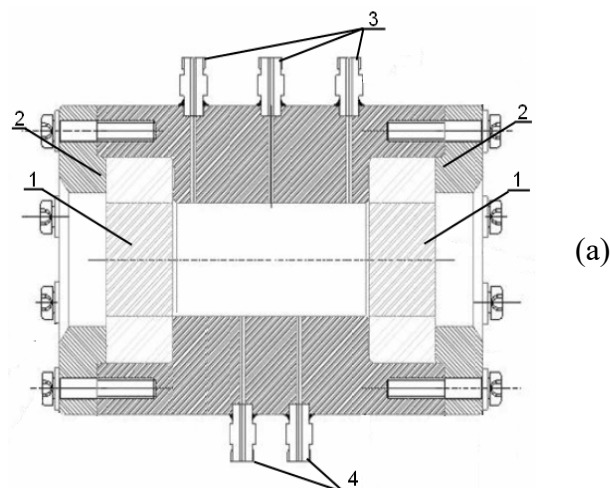


Рис. 3. Эскиз аппарата высокого давления (а): 1 – смотровые стекла; 2 – прижимной фланец; 3 – входные патрубки; 4 – выходные патрубки; внешний вид аппарата со стороны смотровых стекол (б).

Кинетику набухания образцов из каучуков различной природы в СК-CO₂ изучали по изменению объема образца во времени при заданной температуре и давлении.

Степень набухания (*S*) образцов в СК-CO₂ рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \times 100\%,$$

где *V₁* – объем набухшего образца, *V₀* – объем исходного образца каучука.

Изменение размеров (Δl) образцов в процессе набухания определяли по формуле:

$$\Delta l = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \times 100\%,$$

где *l₁* – размер набухшего образца, мм, *l₀* – размер исходного образца каучука, мм.

Заключение

В данной работе проведено экспериментальное исследование процесса набухания в сверхкритической среде диоксида углерода основных видов каучуков, применяющихся в производстве резиновых-технических изделий. Установлены зависимости кинетики процесса и величины равновесного набухания от параметров ведения процесса (P, T). Максимальная величина набухания составила 104,6 % и соответствует образцу силоксанового каучука СКТВ-1. При этом, в зависимости от природы каучука степень набухания различна. Показано, что кинетику процесса и значения равновесного набухания каучуков в СК-CO₂ можно успешно регулировать путем варьирования давления и температуры. С использованием математического моделирования установлены значения коэффициентов диффузии СК-CO₂ ($(1,38 \pm 2,12) \times 10^{-4}$ см²/с) в различных каучуках. Показано, что при сбросе давления наблюдается вспенивание образцов. Все образцы каучуков вспениваются с образованием регулярной мелкопористой структуры, что является несомненным преимуществом флюидной технологии получения пористых эластомерных материалов.

Список литературы

1. Аржакова О.В., Аржаков М.С., Бадамшина Э.Р., Брюзгина Е.Б., Брюзгин Е.В. и др. Полимеры будущего // Успехи химии. – 2022. – 91 с.
2. Sarver J.A., Erdogan Kiran. Foaming of polymers with carbon dioxide // The year-in-review 2019. The j. of Supercritical Fluids. 2021. Vol. 173. P. 27.
3. Bruno T.J., Ely J.F. Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications. 2 Ed. // Boca Raton: CRC Press. 2017. 606p.
4. McHugh M. A., Krukonis V. J. Supercritical Fluid Extraction: principles and practice, 2 Edition. // Stoneham: Butterworth Publishers. 1986. 507 p.
5. Разгонова М.П., Захаренко А.М., Сергиевич А.А. Сверхкритические флюиды: теория, этапы становления, современное применение // Учебное пособие. Санкт-Петербург: Лань. – 2019. – 192 с.
6. Johnston K.J., Penninger J. M. L. Supercritical Fluid Science and Technology // Washington: American Chemical Society. 1989. 547p.
7. Dubous J., Grau.E, Tassaing T., Dumon, M. On the CO₂ sorption and swelling of elastomers by supercritical CO₂ as studied by in situ high pressure FTIR microscopy // The J. of Supercritical Fluids. 2018. P. 150-156.
8. Yixhak, M. Solubility Parameter of Carbon Dioxide – An Enigma // ACS Omegas. 2018. P. 524-528.

УДК 004.94+536.71

Магеррамов Т.М., Митричев И.И.

Прогнозирование растворимости хладагентов в смазочных маслах на основе уравнений состояния на языке Python

Магеррамов Тимур Магомедович – бакалавр 4-го года обучения кафедры информационных компьютерных технологий; temik711k@gmail.com.

Митричев Иван Игоревич – кандидат технических наук, доцент кафедры информационных компьютерных технологий;

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

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

Представлена программа на основе уравнений состояния, способная рассчитывать парожидкостное равновесие для смесей нескольких хладагентов с маслом при различных давлениях и температурах. При наличии критических параметров компонентов смеси, пользователь получает рассчитанные мольные доли компонентов в жидкой фазе.

Ключевые слова: программа, уравнения состояния, парожидкостное равновесие, система хладагент-масло, давление, температура, критические параметры, мольные доли.

Prediction of the solubility of refrigerants in lubricating oils using equations of state in Python

Magerramov T.M., Mitrichev I.I.

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

A program based on equations of state is presented, which is capable of calculating vapor-liquid equilibrium for several refrigerant-oil systems at different pressures and temperatures. In the presence of critical parameters of the mixture components, the user obtains calculated molar fractions in the liquid phase.

Key words: program, equations of state, vapor-liquid equilibrium, refrigerant-oil system, pressure, temperature, critical parameters, molar fractions.

Введение

На данный момент существует множество механизмов, осуществляющих работу технологических систем и установок. Для обеспечения нормального и стабильного функционирования этих систем необходимо использование различных типов масел – сложных смесей химических веществ. Кроме масел, в системе присутствуют газы, которые под воздействием температуры и давления могут переходить из растворенного состояния в свободное, изменяя тем самым свойства системы. Это приводит к образованию газомасляной смеси, которая имеет другие свойства по сравнению с первоначальным состоянием.

Расчет парожидкостного равновесия системы хладагент/масло с помощью специализированной программы может иметь широкое применение в различных областях, связанных с технологическими системами и установками.

В области кондиционирования и охлаждения, например, используются системы хладагент/масло для создания оптимальных температурных условий в помещениях и на оборудовании. Зная доли каждого элемента при определенной температуре и давлении, можно выбирать наиболее эффективный и экономичный вариант системы для конкретной задачи.

В области химической промышленности программа может быть полезна для проектирования и оптимизации процессов смешения различных химических веществ и контроля их парожидкостного равновесия.

Также, данная программа может быть востребована в научных исследованиях, связанных с изучением парожидкостного равновесия систем и разработке новых материалов и технологических процессов на его основе.

Модели и методы исследования

Рассматривалась система, состоящая из хладагента (HCFC-22, R-115 или R-502 – азеотропной смеси газов R-22 и R-115 в процентном массовом соотношении 48,8/51,2) – и минерального масла. В данной работе мы рассматривали только минеральное масло ISO класса вязкости 32, так как по нему имелись экспериментальные значения составов фаз при взаимодействии масла и указанных газов [1].

За основу расчетных моделей были взяты классы PRMIX и SRKMIX из термодинамической библиотеки thermo на языке Python [2]. Эти классы основаны на кубических уравнениях состояния Пенга-Робинсона (PR) и Соаве-Редлиха-Квонга (SRK) соответственно, что используются для расчета параметров состояния газов и жидкостей.

Основное уравнение PR для смесей (PRMIX) определяется следующей формулой (1)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v+b)+b(v-b)}, \quad (1)$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha(T)}{V(V+b)}, \quad (2)$$

где P – давление,

R – универсальная газовая постоянная,

T – температура,

$V(v)$ – мольный объем,

$a\alpha(T)$ и b – параметры кубического уравнения.

Уравнение состояния SRK, реализованное классом SRKMIX, более точно описывает поведение реальных жидкостей при высоких давлениях и близких к критическим точкам условиях. Это связано с использованием уравнения состояния, которое учитывает взаимодействие между молекулами, их размерами и формой. Однако, в некоторых случаях, SRK может быть менее точным для описания поведения жидкостей при низких давлениях и более низких температурах.

Уравнение состояния PR, реализованное классом PRMIX, имеет преимущество в более точном описании поведения смесей жидкостей при более низких давлениях и температурах. Однако, при более высоких давлениях и близких к критическим условиям, PR может быть менее точным.

Таким образом, выбор между SRKMIX и PRMIX будет зависеть от конкретной задачи и условий, в которых будет происходить расчет свойств смесей жидкостей.

В данной задаче диапазон температур был от -10°C до 125°C , и использовался широкий диапазон значений давления в докритической области, поэтому было решено реализовать и сравнить две модели по качеству прогнозирования растворимости хладагентов в системе хладагент/масло.

Для расчета равновесного состояния жидкости и пара использовался класс FlashVL из модуля thermo.flash. При заданных термодинамических условиях, таких как температура, давление и состав смеси, определяется равновесное состояние в соответствии с термодинамическими условиями равновесия, такими как условие равенства химических потенциалов компонентов в двух фазах.

Точность кубических уравнений состояния сильно зависит от используемых коэффициентов бинарного взаимодействия. Yokozeki [3] было показано, что для предсказания растворимости газов в смесях со смазочными маслами необходимо дополнительная параметризация и усложнение моделей. Поэтому было принято решение аппроксимировать коэффициенты бинарного взаимодействия k_{ij} линейной зависимостью от температуры, как использовано в [3]:

$$k_{ij} = x_0 + (T[i] - T[0]) * b, \quad (3)$$

$T[i]$ – температура эксперимента, К,

$T[0]$ – опорная температура, К,

b – угловой коэффициент.

Значения x_0 и b оптимизируются в программе на основе данных эксперимента. Для этого используется библиотека оптимизации Scipy. В качестве начальных приближений используются значения k_{ij} , подобранные вручную.

Пользователю предлагается два варианта программы для двухкомпонентной/трехкомпонентной системы на основе уравнений состояния Пенга-Робинсона/Соаве-Редлиха-Квонга. Во входных данных необходимо указать файлы, содержащие экспериментальные значения давления, мольных долей компонентов в исходной смеси, мольные доли компонентов в

жидкой фазе при различных значениях температуры. Далее необходимо задать критические параметры (температура, давление), ацентрический фактор и молярную массу компонентов. После этого происходит оптимизация бинарных коэффициентов взаимодействия до достижения наилучшего совпадения результатов расчета с данными эксперимента по составу жидкой фазы, за которой следует построение графиков и вывод необходимой информации в файл. Программой предусмотрен перевод в мольные доли, если исходные составы представлены в массовых долях.

Результаты расчетов

Ниже приведены результаты расчетов мольных долей компонентов в жидкой фазе для некоторых значений температуры и давления с помощью описанной программы (Рис.1, Рис.2). На графиках они представлены в сравнении с экспериментальными данными из отчета [1].

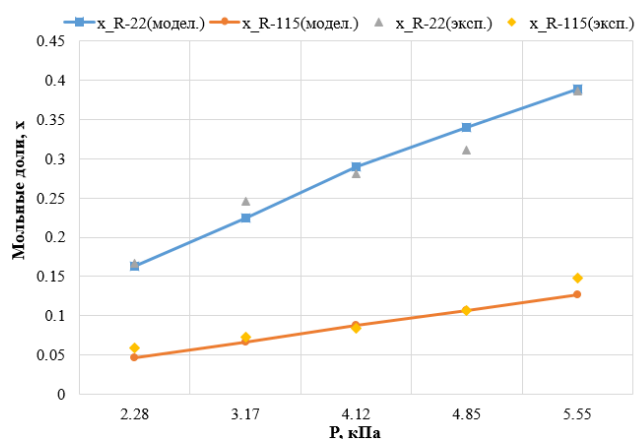


Рис. 1. Мольные доли R-115 и R-22 при $T=0^{\circ}\text{C}$.
Модель Пенга-Робинсона

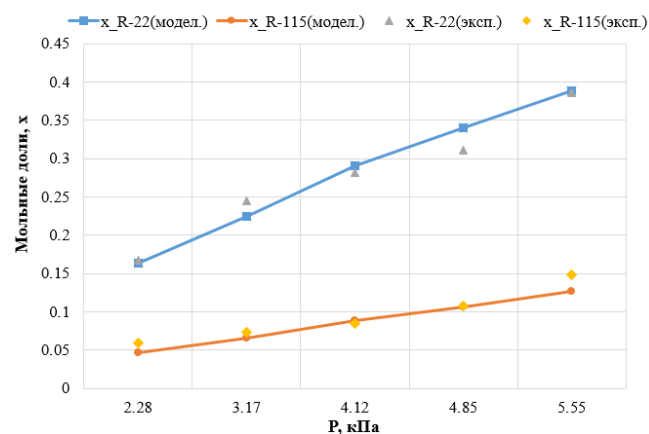


Рис. 2. Мольные доли R-115 и R-22 при $T=0^{\circ}\text{C}$.
Модель Соаве-Редлиха-Квонга

Средняя абсолютная погрешность прогнозирования мольной доли хладагентов в смеси со смазочным маслом для трехкомпонентной системы модели Пенга-Робинсона составила 3,23% и 1,42% для HCFC-22 и R-115 соответственно. Для модели Соаве-Редлиха-Квонга погрешности по R-22 и R-115 составили 3,14% и 1,41%. Таким образом, обе модели

имеют сравнительно одинаковую и высокую точность для решаемой задачи.

Заключение

В данной работе сообщается о программе, способной рассчитывать парожидкостное равновесие на основе уравнений состояния для систем хладагент/масло. Она может быть использована для предсказания изменения свойств смазочного масла ISO 32 в различных установках в рабочих диапазонах температуры и давления: [-20; 125] °С, [1,7; 32,2] бар. Она обеспечивает высокую точность предсказания растворимости хладагентов в указанном масле (3,2% и 1,4% по мольной доли в жидкой фазе для HCFC-22 и R-115 соответственно). При использовании других экспериментальных данных возможно моделировать и предсказывать растворимость хладагентов HCFC-

22, R-115 и их смеси R-502 в других маслах и/или при других условиях. Возможно дальнейшее расширение программы на другие хладагенты с минимальными изменениями.

Список литературы

1. Cavestri R.C. Measurement of viscosity, density, and gas solubility of refrigerant blends in selected synthetic lubricants // Imagination Resources, Inc., Dublin, OH (United States), 1995. P. 85-102.
2. Официальный сайт библиотеки thermo: сайт. URL: <https://thermo.readthedocs.io/> (дата обращения: 17.05.2023).
3. Yokozeki A. Solubility correlation and phase behaviors of carbon dioxide and lubricant oil mixtures // DuPont Fluoroproducts Laboratory, Chestnut Run Plaza 771, Wilmington, D E 19880, USA, 2006. P. 159-175.

УДК 691.115

Нгуен Ван Зуи, Цыганков П.Ю.

Извлечение лигнина из растительного сырья

Нгуен Ван Зуи – аспирант 2-го года обучения кафедры химической и фармацевтической инженерии; nguyenvanduylqd@gmail.com

Цыганков Павел Юрьевич – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химической и фармацевтической инженерии; pavel.yur.tsygankov@gmail.com.

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

*Лигнин был извлечен из вьетнамской кокосовой койры с использованием метода жидкостной экстракции смесями различных растворителей, включая толуол, 1,4-диоксан, этанол и воду. Экстрагированный лигнин был охарактеризован с использованием метода ИК-спектроскопии. Образцы имеют характерные пики в области 800-1800 см⁻¹, в основном связанная со структурными единицами *p*-гидроксифенила, гваяцила и сирингила, а также с другими функциональными группами. Обычно имеется интенсивная полоса поглощения в области 1600-1720 см⁻¹, характерная для карбонильных и карбоксильных групп, связанных с ароматическими звеньями.*

Ключевые слова: лигнин, кокосовая койра, процесс экстракции, сублимационная сушка.

Extraction of lignin from plant raw materials

Nguyen Van Duy, Tsygankov P. Y.

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

*Lignin was extracted from Vietnamese coconut husk using the liquid extraction method with solvent mixtures, including toluene, 1,4-dioxane, ethanol, and water. The extracted lignin was characterized using infrared spectroscopy (IR). The samples exhibit characteristic peaks in the range of 800-1800 cm⁻¹, primarily associated with structural units of *p*-hydroxyphenyl, guaiacyl, and syringyl, as well as other functional groups. Typically, there is a prominent absorption band in the range of 1600-1720 cm⁻¹, indicative of carbonyl and carboxyl groups linked to aromatic rings.*

Keywords: lignin, coconut coir, extraction process, freeze drying.

Введение

Лигнин, наиболее распространенный природный источник ароматических соединений на Земле, был подвергнут изучению в течение более двух столетий. В настоящее время лигнин обладает огромным потенциалом в различных областях применения. Он является неотъемлемой частью лигноцеллюлозы растений, обеспечивая им жесткость и прочность [1]. В настоящее время менее 2% промышленных отходов лигнина используется в коммерческих целях, а большая часть его утилизируется в форме лигносульфонатов, которые применяются как добавки в строительных материалах. Незначительное количество лигнина используется в качестве низкокачественного топлива или утилизируется как отходы. В 2019 году мировой рынок лигнина составил 954,5 млн долларов США, и ожидается, что к 2027 году он будет расти с ежегодным темпом роста в 2% [2]. Наблюдается увеличенный интерес к использованию лигнина в разработке новых материалов. В биомедицинской области природные полимеры, такие как целлюлоза, альгинат, хитозан и хитин, широко используются при создании средств доставки лекарств и материалов для тканевой инженерии. Лигнин обладает уникальными свойствами, такими как антиоксидантная и анти-ультрафиолетовая активность, а также обладает хорошей антимикробной активностью, которую не имеют другие природные полимеры. Из этого следует, что лигнин имеет перспективы в разработке новых биоматериалов для медицины, фармацевтики и косметологии [3].

Лигнин состоит из *p*-гидроксифенила, гваяцила и сирингила. В его структуре присутствуют эфирные

связи и различные функциональные группы, включая метокси-, гидроксид-, карбонильные и другие. Различные методы обработки применяются для производства различных типов лигнина. К ним относятся крафт-лигнин, органосольвентные лигнины, щелочные лигнины и лигносульфонаты. Крафт-лигнин является наиболее распространенным типом и составляет около 85% общего объема производимого лигнина в мире [4]. Для получения крафт-лигнина используется процесс растворения древесной стружки в растворе гидроксида натрия и сульфида натрия при температуре 155-175°C в течение нескольких часов. Этот метод позволяет растворить около 90-95% всего содержащегося в исходном материале лигнина. В результате процесса целлюлоза выделяется в виде твердого вещества, а оставшаяся жидкая фракция, содержащая большое количество лигнина, известна как «черный щелок». Затем черный щелок осаждают путем подкисления до достижения pH 9. Осадок может быть отделен с помощью фильтрации. Крафт-лигнины имеют темный цвет и, как правило, не растворимы в воде, но могут растворяться в щелочи благодаря наличию фенольных гидроксильных групп [5].

В этой работе представлены результаты экстракции лигнина из вьетнамской койры. Лигнин анализировали с помощью ИК-спектроскопии для выявления функциональных групп и сравнения с литературными данными.

Экспериментальная часть

В этом исследовании в качестве сырья для получения лигнина использовалась кокосовая койра из Вьетнама. Процесс выделения лигнина из кокосовой

койры показан на рис. 1. На этапе подготовки кокосовая койра сушилась на солнце; затем кокосовую койру разрезали на части размером 2х3 см и сушили при 105°C в течение 4 часов. Затем части высушенной кокосовой

койры измельчали, просеивали через сито с размером ячеек 0,1 мм и получали исходную биомассу. Лигнин выделяли из биомассы кокосовой пальмы двумя разными способами [6].

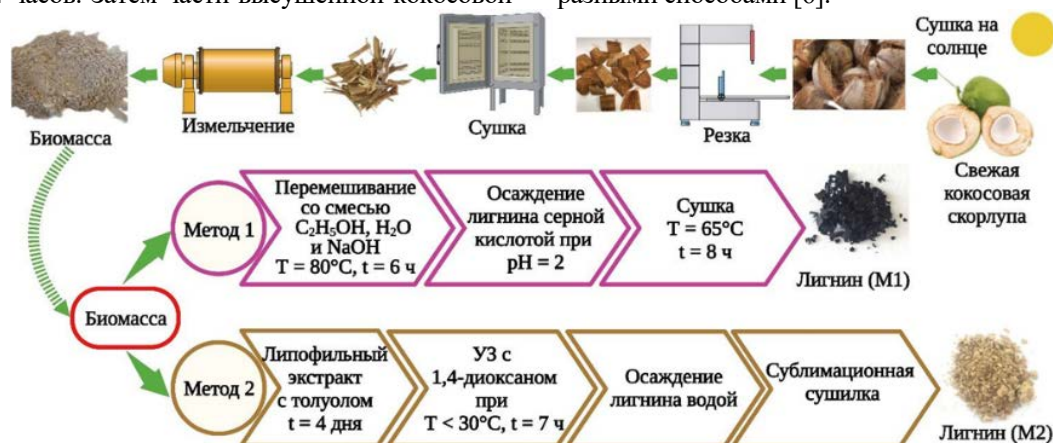


Рис.1 Схема процесса выделения лигнина из кокосовой койры

Метод 1: Биомасса добавляется в растворитель, состоящий из 95% этанола. Соотношение биомассы и растворителя составляет 1:20. Смесь перемешивается с помощью магнитной мешалки при нагревании до 80°C в течение 4 часов. Затем к смеси добавляется NaOH в соотношении 1:4 по массе к биомассе, и полученная смесь продолжает перемешиваться в течение 2 часов при 80°C. После этого смесь охлаждается до комнатной температуры и фильтруется для сбора раствора, содержащего лигнин. Затем к данному раствору добавляется концентрированная серная кислота до достижения pH 2, что приводит к осаждению лигнина. Полученный лигнин трижды промывается водой с использованием центрифуги для удаления водорастворимых примесей. Затем полученный лигнин (M1) подвергается сушке при 65°C в течение 8 часов.

Метод 2: Биомасса замачивается в толуоле в соотношении 1:10 в течение четырех суток, после чего осадок фильтруется. Полученный осадок добавляется к 95% 1,4-диоксану в соотношении 1:15. Смесь помещается в ультразвуковую ванну, где температура поддерживается ниже 30°C. Всего процесс обработки ультразвуком продолжается 7 часов, после чего смесь выдерживается еще двое суток. Затем смесь фильтруется с использованием воронки Бюхнера для отделения осадка от фильтрата. Фильтрат подвергается ротационной испарительной обработке до получения вязкой жидкости. Для осаждения лигнина полученная вязкая жидкость смешивается с дистиллированной водой в соотношении 1:10 по объему. Полученный лигнин трижды промывается водой с использованием центрифуги для удаления водорастворимых примесей. Затем лигнин (M2) подвергается сушке с использованием сублимационной сушилки.

ИК-спектроскопия представляет собой универсальный и быстрый метод идентификации функциональных групп, присутствующих в структуре лигнина. На рис. 2 и в таблице 1 представлены ИК-спектры образцов лигнина, полученных двумя различными методами.

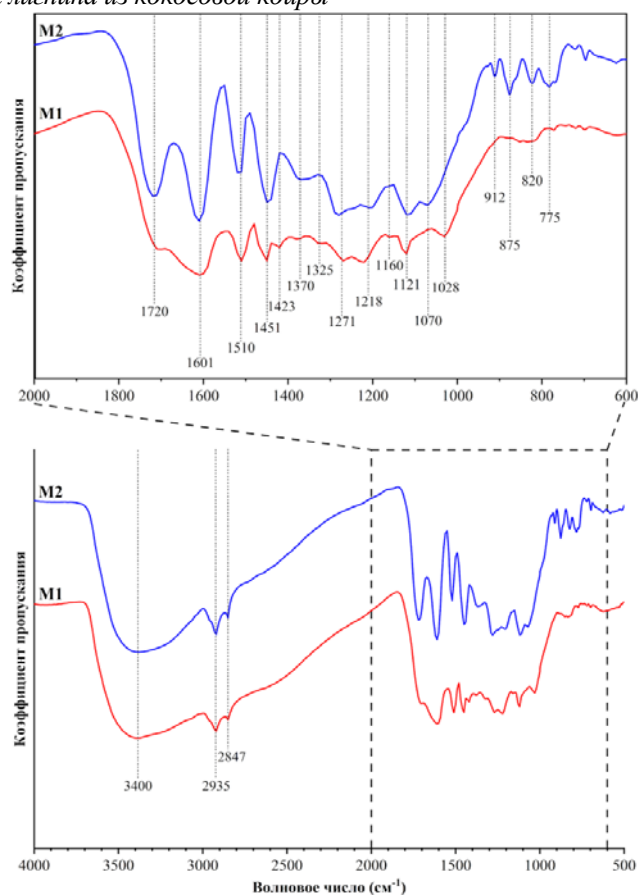


Рис.2 ИК-спектры лигнина

В ИК-спектроскопии лигнина обычно наблюдаются две важные полосы поглощения, которые представляют интерес для идентификации лигнина и считаются характерными для его структуры. Первая полоса находится в области длин волн от 2750 до 3700 см⁻¹ и связана с группами -ОН (включая гидроксильные группы и группы метила), а также с поглощением воды. Вторая полоса, известная как "отпечатки пальцев", находится в области 800-1800 см⁻¹ и в основном связана с структурными единицами п-гидроксифенила, гваяцила и сирингила, а также другими функциональными группами. Часто наблюдается интенсивное поглощение в области 1600-1720 см⁻¹, характерное для эфирных и карбонильных групп,

связанных с ароматическими кольцами. Колебания карбонильных и карбоксильных групп могут быть обнаружены в области 1720 см^{-1} . Различные условия процесса обработки влияют на структуру полученного лигнина, что отражается в области $1700\text{-}1720\text{ см}^{-1}$. Зоны колебаний в диапазонах волновых чисел $1325\text{-}1330\text{ см}^{-1}$ характерны для сиригильных и гваяциловых структурных единиц, а области $1266\text{-}1270\text{ см}^{-1}$ и 1510 см^{-1} соответствуют различным колебаниям гваяциловых кольцевых структур. Колебания в области $1125\text{-}1128\text{ см}^{-1}$ соответствуют различным колебаниям сиригильных кольцевых структур [7].

В данном исследовании мы обнаружили, что на спектре лигнина М2 наблюдаются пики при 912 см^{-1} , 875 см^{-1} , 820 см^{-1} и 775 см^{-1} . Колебания на этих пиках в образце лигнина М2 указывают на наличие большего количества гваяциловых колец в его структуре по сравнению с лигнином М1.

В таблице 1 представлены основные распределения полос поглощения лигнина, полученные в результате ИК-анализа. Этот метод анализа также чувствителен к различиям в структуре лигнина, полученного с использованием различных методов разделения [7].

Таблица 1. Характеристические частоты лигнина в инфракрасной спектроскопии

Волновое число (см^{-1})	Назначение колебательного режима
3400	О-Н валентные колебания
2935, 2847	С-Н валентные колебания в метильных и метиленовых группах
1720	С=О валентные колебания в несопряженных кетоновых, карбонильных и сложнэфирных группах; сопряженные альдегиды и карбоновые кислоты
1601	С=О валентные колебания в сопряженных п-замещенных арилкетонах; вибрация ароматического кольца и С=О валентные колебания
1510	Вибрации ароматического кольца
1451, 1423	Вибрация ароматического кольца в сочетании с С-Н асимметричной деформацией метильных групп
1370, 1325	О-Н валентные колебания в фенольной и С-Н маятниковое в метильных группах; вибрация сиригил- кольца и гваяцил- кольца
1271	Вибрация гваяцил- кольца и С=О валентные колебания в лигнине
1218	С-С, С-О и С=О валентные колебания
1160, 1121	С-Н плоскостные колебания гваяцил-кольца
1070, 1028	Вибрация ароматического кольца в плоскости С-Н; С=О валентные колебания; деформационные колебания С-О в первичных спиртах
912, 875, 820, 775	Вибрация ароматического кольца вне плоскости С-Н

Заключение

В данном исследовании были получены результаты экстракции лигнина из кокосовой койры. Варьирование растворителей и параметров процесса экстракции позволяет получать лигнин различного качества. В ИК-спектре лигнина, полученного из койры, наблюдаются характерные пики в диапазоне длин волн $2750\text{-}3700\text{ см}^{-1}$, связанные с -ОН группами (физически поглощающими воду или структурными гидроксильными группами) и метильной группой. Также присутствуют характерные пики в диапазоне длин волн $800\text{-}1800\text{ см}^{-1}$, известном как «область отпечатков пальцев», главным образом связанные с структурными единицами п-гидроксифенила, гваяцила и сиригила. Кроме того, наблюдается интенсивная полоса поглощения в диапазоне $1600\text{-}1710\text{ см}^{-1}$, характерная для карбонильных и карбоксильных групп, связанных с ароматическими звеньями. Благодаря своим уникальным структурным характеристикам, лигнин обладает огромным потенциалом в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности. Важно разработать метод выделения лигнина с высокой эффективностью и сохранением его естественной неповрежденной структуры.

Список литературы

- Sharma S. Lignin - Biosynthesis and Transformation for Industrial Applications // Springer Nature Switzerland AG, 2020, 304 p.
- Sugiarto S., Leow Y., Tan C.L., Wang G., Kai D. How far is Lignin from being a biomedical material? // Bioact Mater, 2022, Vol. 8, pp. 71-94. Doi: 10.1016/j.bioactmat.2021.06.023.
- Liu R., Dai L., Xu C., Wang K., Zheng C., Si C. Lignin-Based Micro- and Nanomaterials and their Composites in Biomedical Applications // ChemSusChem, 2020, Vol. 13, No. 17, pp. 4266-4283. Doi: 10.1002/cssc.202000783.
- Cao L., Yu I.K.M., Liu Y., Ruan X., Tsang D.C.W., Hunt A.J., Ok Y.S., Song H., Zhang S. Lignin valorization for the production of renewable chemicals: State-of-the-art review and future prospects // Bioresour Technol, 2018, Vol. 269, pp. 465-475. Doi: 10.1016/j.biortech.2018.08.065.
- Lora J.H., Glasser W.G. Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials // Journal of Polymers and the Environment, 2002, Vol. 10, pp. 39-48. Doi: 10.1023/A:1021070006895.
- N. V. Duy, P. Y. Tsygankov, N. V. Menshutina. Hybrid aerogels based on lignin, derived from vegetable raw materials // ChemChemTech, 2023, Vol. 6, pp. 75-83. DOI:10.6060/ivkkt.20236604.6767.
- Melro E., Filipe A., Sousa D., Medronho B., Romano A. Revisiting lignin: a tour through its structural features, characterization methods and applications // New Journal of Chemistry, 2021, Vol. 45, No. 16, pp. 6986-7013. Doi: 10.1039/d0nj06234k.

УДК 66.047.3

Окишева М.К., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю.

Исследование влияния метода сушки на свойства материалов на основе альгината натрия и желатина

Окишева Мария Константиновна – бакалавр 4-го курса кафедры кибернетики химико-технологических процессов; okisheva.m.k@muctr.ru.

Абрамов Андрей Александрович – аспирант 1-го года обучения, младший научный сотрудник кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;

Цыганков Павел Юрьевич – к.т.н., доцент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга.

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

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

Разработана методика получения материалов на основе альгината натрия и желатина с использованием различных методов сушки. Проведены комплексные аналитические исследования полученных материалов методами гелиевой пикнометрии, сканирующей электронной микроскопии и азотной порозиметрии. Определено влияние метода сушки на такие свойства материалов как плотность, пористость, морфология поверхности, удельная площадь поверхности и объем пор.

Ключевые слова: сублимационная сушка, сверхкритическая сушка, альгинат натрия, желатин.

Study of the influence of the drying method on the properties of materials based on sodium alginate and gelatin

Okisheva M.K., Abramov A.A., Tsygankov P.Y.

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

A technique for obtaining materials based on sodium alginate and gelatin using various drying methods has been developed. Comprehensive analytical studies of the obtained materials were carried out using helium pycnometry, scanning electron microscopy, and nitrogen porosimetry. The influence of the drying method on such material properties as density, porosity, surface morphology, specific surface area and pore volume was determined.

Key words: freeze drying, supercritical drying, sodium alginate, gelatin.

Введение

Материалы на основе альгината натрия и желатина обладают такими характеристиками как биосовместимость, биоразлагаемость и способность к гелеобразованию, что позволяет использовать их в тканевой инженерии, при получении систем доставки лекарственных веществ и в других биомедицинских применениях [1]. При этом, понимание структуры и свойств материалов на основе альгината натрия и желатина может способствовать разработке высокоэффективных систем в данных областях применения.

Этап сушки играет главную роль в достижении необходимой внутренней структуры и функциональных свойств при получении материалов на основе альгината натрия и желатина. Сушка позволяет удалить растворитель из пор материала, что приводит к образованию твердой матрицы с определенными характеристиками. Выбор метода сушки оказывает существенное влияние на конечные свойства материалов [2].

В настоящее время существует три основных способа сушки: тепловая, сублимационная (лиофилизация) и сверхкритическая.

Тепловая сушка представляет собой процесс удаления растворителя из пор материалов путем испарения с использованием тепловой энергии. Однако при тепловой сушке внутри пор материала образуется граница раздела фаз, которая приводит к возникновению капиллярного давления, что разрушает пористую структуру образца. Поэтому

использование тепловой сушки не подходит для получения пористого материала [2].

Сублимационная сушка представляет собой процесс удаления растворителя из замороженного образца путем сублимации (возгонки) в вакууме [3]. К преимуществам такого метода сушки можно отнести сохранение дисперсной фазы материала и отсутствие воздействия высоких температур на материал, что позволяет использовать его для получения материалов на основе термолабильных соединений. Сублимационная сушка позволяет получить высокопористый материал, но его первоначальная структура разрушается. Кристаллы растворителя, образующиеся внутри материала при заморозке, могут способствовать образованию макропор, что приводит к уменьшению площади удельной поверхности. Именно поэтому внутренняя структура материала, полученного с использованием сублимационной сушки, в главной степени зависит от скорости роста кристаллов, и, следовательно, скорости заморозки.

Процесс сверхкритической сушки заключается в полной замене в порах материала жидкой фазы растворителя на сверхкритический флюид. Этот метод сушки позволяет избежать промежуточного перехода пар-жидкость и влияния капиллярного давления, предотвращая схлопывание пор материала во время удаления растворителя [4]. Таким образом, сверхкритическая сушка имеет ряд преимуществ перед традиционными методами сушки, а именно она обеспечивает сохранение высокой открытой пористости, высокой удельной поверхности и

текстурных свойств образца в высушенной форме (аэрогеле) [5].

Проведение комплексных аналитических исследований структуры материалов позволяет определить необходимый метод сушки для получения целевых свойств конечного продукта. В данной работе проведено исследование влияния сублимационной и сверхкритической сушки на свойства материалов на основе альгината натрия и желатина, в частности на плотность, пористость, морфологию поверхности, удельную площадь поверхности и объем пор.

Экспериментальная часть

Получены 2 масс.% растворы альгината натрия и желатина. Полученные растворы двух полимеров были смешаны в массовом соотношении 2:3, помещены в цилиндрические формы и выдержаны в течение 1 часа при 4°C для формирования

Таблица 1. Условия получения материалов на основе альгината натрия и желатина

Образец	Способ удаления непрореагировавшего ГА	Концентрация ГА, масс.%	Метод сушки
W	Дистиллированная вода	0,05	Сублимационная сушка
G	Раствор глицина		Сублимационная сушка
S	Сверхкритический CO ₂		Сверхкритическая сушка

Первый метод удаления заключается в многократной промывке образцов дистиллированной водой до тех пор, пока УФ-спектрофотометрический анализ воды не выявит следов глутарового альдегида. Дистиллированная вода берется в объеме, четырехкратно превышающем объем помещенных в нее образцов. Каждая промывка образцов проводится в течение 24 часов, после чего берется проба на УФ-спектрофотометрический анализ.

Второй метод основан на взаимодействии аминогрупп глицина и непрореагировавших альдегидных групп с образованием основания Шиффа, что приводит к нейтрализации токсичности свободного глутарового альдегида. Образцы помещаются в 1 масс.% раствор глицина и выдерживаются в течение 24 часов, после чего многократно промываются дистиллированной водой. Контроль наличия глутарового альдегида также осуществляется с использованием УФ-спектрофотометрии.

Полученные первым и вторым методами образцы подвергаются сублимационной сушке. Заморозка материалов осуществлялась при температуре -196°C. Сублимационная сушка проводилась на установке LaboGene CoolSafe Touch 100-9 при следующих параметрах процесса: давление – 68 Па, температура – 0°C (10 часов), 5°C (8 часов), 10°C (12 часов), 15°C (6 часов), 20°C (4 часа), 25°C (8 часов).

Третий метод основан на растворимости глутарового альдегида в сверхкритическом диоксиде углерода, что обеспечивает удаление непрореагировавшего глутарового альдегида из образцов. Для проведения сверхкритической сушки необходимо, чтобы сверхкритический диоксид

цилиндрических монолитов. Далее монолиты были помещены на 1 час в 2 масс.% раствор хлорида кальция, выступающего в роли сшивающего агента альгината натрия. Затем образцы были трижды промыты дистиллированной водой для удаления избытка ионов Ca²⁺ и помещены на 72 часа в 0,05 масс.% раствор глутарового альдегида (ГА) для сшивания желатина, после чего помещены в дистиллированную воду на 24 часа. Таким образом, были получены материалы на основе альгината натрия и желатина, однако ГА, используемый в качестве сшивающего агента желатина, является цитотоксичным веществом, поэтому необходимо исследовать методы удаления непрореагировавших альдегидных групп из полученных материалов.

В данной работе было рассмотрено три метода удаления избытка глутарового альдегида. Условия получения образцов материалов на основе альгината натрия и желатина представлены в таблице 1.

углерода образовывал гомогенную систему с растворителем, содержащимся внутри материала. С этой целью проводится ступенчатая замена растворителя на изопропиловый спирт (30%-60%-90%-100%-100%-100%), после чего образцы подвергаются сверхкритической сушке в течение 5 часов при следующих условиях: температура 40°C, давление 120 атм, расход диоксида углерода 1000 г/ч.

Для исследования влияния способа удаления непрореагировавших групп глутарового альдегида и метода сушки на пористость материалов были определены кажущаяся и истинная плотности для полученных материалов.

Кажущаяся плотность является отношением массы материала ко всему занимаемому им объему и рассчитывается по формуле (1).

$$\rho_k = \frac{m}{V}, \quad (1)$$

где ρ_k – кажущаяся плотность;

m – масса образца;

V – объем, занимаемый образцом.

Измерения истинной плотности проводились с использованием метода гелиевой пикнометрии. Истинная плотность представляет собой массу единицы объема материала в абсолютно плотном состоянии, то есть без учета пор.

Значения истинной и кажущейся плотности позволяют определить пористость материала по формуле (2).

$$P = \left(1 - \frac{\rho_k}{\rho_{ист}}\right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где P – пористость образца;

ρ_k – кажущаяся плотность;

$\rho_{ист}$ – истинная плотность.

Результаты определения истинной и кажущейся плотностей и пористости образцов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Истинная и кажущаяся плотности и пористость полученных материалов

Образец	Кажущаяся плотность, г/см ³	Истинная плотность, г/см ³	Пористость, %
W	0,0238	1,7976	98,7
G	0,0230	1,6669	98,6
S	0,0472	1,5922	97,0

По представленным данным можно сделать вывод, что способ удаления непрореагировавших групп глутарового альдегида и метод сушки не оказывают влияния на значения плотности и пористости образцов.

Для исследования морфологии поверхности материалов были получены изображения с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представленные на рис. 1. Исследования проводились в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

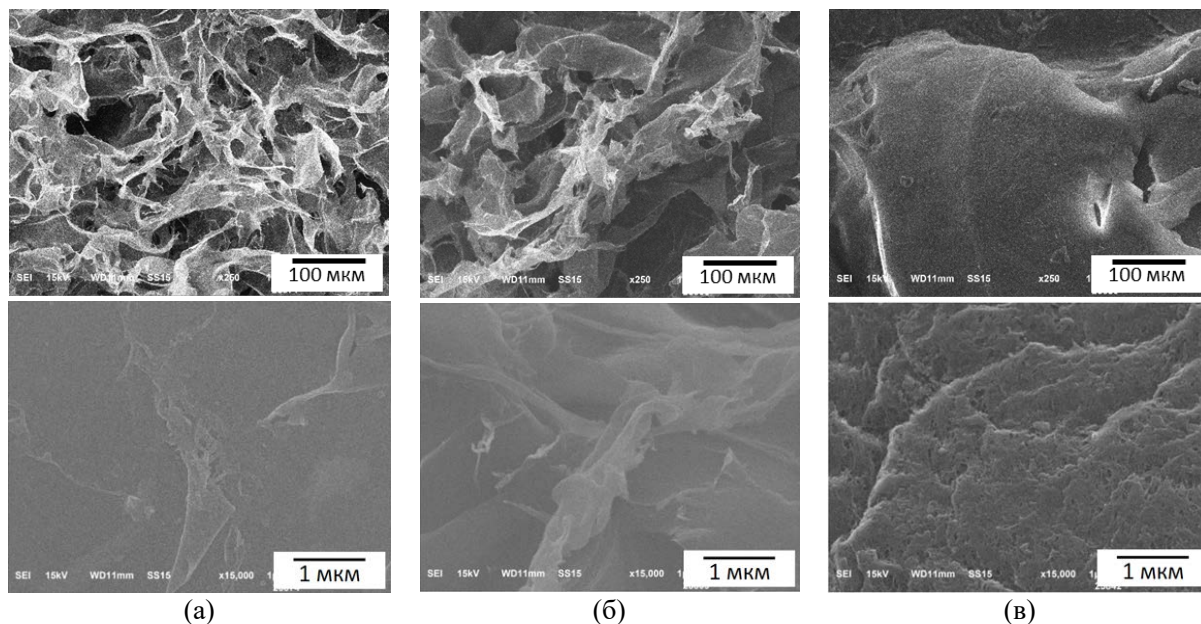


Рис. 1. Изображения поверхности материалов, полученные методом СЭМ: (а) материал W, (б) материал G, (в) материал S.

Изображения поверхности образцов представлены в масштабах 100 мкм и 1 мкм. По данным изображениям можно сделать вывод о преобладании макропор в структуре материалов, полученных с использованием сублимационной сушки. В материалах, полученных с использованием сверхкритической сушки, преобладает мезопористая структура. Таким образом, метод сушки оказывает существенное влияние на морфологию поверхности и размер пор материалов.

С целью определения значения удельной поверхности и получения распределения пор по размерам была проведена исследование образцов методом азотной порометрии. Измерение показателей и построение изотерм адсорбции-десорбции производится при температуре кипения жидкого азота (77,3 К).

Изотермы адсорбции-десорбции для полученных материалов представлены на рис. 2. Полученные изотермы адсорбции-десорбции относятся к IV типу по классификации IUPAC. Данный тип изотерм характерен для мезопористых тел, в которых наблюдается капиллярная конденсация.

Результаты азотной порометрии для полученных материалов представлены в таблице 3.

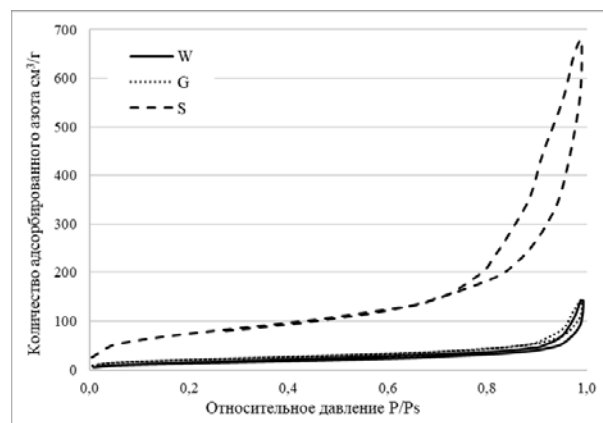


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции для исследуемых материалов.

Таблица 3. Результаты азотной порометрии полученных материалов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	V_n , см ³ /г
W	50	0,20
G	54	0,20
S	276	1,04

По результатам азотной порометрии установлено, что способ удаления непрореагировавших групп

глутарового альдегида не оказывает влияния на структурные характеристики материалов. При этом, материалы, полученные с использованием сверхкритической сушки, имеют большую площадь удельной поверхности и объем пор, чем материалы, полученные с использованием сублимационной сушки. Однако метод азотной порометрии не позволяет изучить всю структуру материалов, полученных с использованием сублимационной сушки, поскольку преобладающий размер пор в данных материалах превышает 100 нм.

Заключение

Разработана методика получения материалов на основе альгината натрия и желатина. Проведены комплексные аналитические исследования материалов, полученных с использованием различных методов сушки. Определено, что метод сушки не оказывает влияния на плотность и пористость материалов – все исследуемые материалы обладают кажущейся пористостью 0,0230-0,0472 г/см³, истинной плотностью 1,5922-1,7976 г/см³ и пористостью 97,0-98,7%. При этом, по результатам сканирующей электронной микроскопии определено, что в структуре материалов, полученных с использованием сублимационной сушки, преобладают макропоры. Формирование макропористой структуры происходит на этапе заморозки материалов при подготовке к сублимационной сушке. У материалов, полученных с использованием сверхкритической сушки, наблюдается преобладание мезопор. Преобладание мезопористой структуры у данных материалов объясняется отсутствием промежуточного перехода пар-жидкость и влияния капиллярного давления в процессе сверхкритической сушки. Кроме того, метод сушки оказывает влияние на удельную площадь поверхности и объем пор. Для материалов,

полученных с использованием сублимационной сушки, $S_{уд} = 51-54 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{п} = 0,20 \text{ см}^3/\text{г}$. Для материалов, полученных с использованием сверхкритической сушки, $S_{уд} = 276 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{п} = 1,04 \text{ см}^3/\text{г}$. Таким образом, полученные данные позволяют определить требуемый метод сушки материалов на основе альгината натрия и желатина в зависимости от необходимых свойств конечного изделия и его применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-13-00368

Список литературы

1. Łabowska M. B., Cierluk K., Jankowska A. M., Kulbacka J., Detyna J., Michalak I. A review on the adaption of alginate-gelatin hydrogels for 3D cultures and bioprinting // Materials. – 2021. – vol. 14, no. 4. – pp. 858-882.
2. Shahzamani M., Bagheri R., Masoomi M., Haghgoo M., Dourani A. Effect of drying method on the structure and porous texture of silica-polybutadiene hybrid gels: Supercritical vs. ambient pressure drying // Journal of non-crystalline solids. – 2017. – vol. 460. – pp. 119-124.
3. Abdelwahed W., Degobert G., Stainmesse S., Fessi H. Freeze-drying of nanoparticles: formulation, process and storage considerations // Advanced drug delivery reviews. – 2006. – vol. 58, no. 15. – pp. 1688-1713.
4. Dorcheh A. S., Abbasi M. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization // Journal of materials processing technology. – 2008. – vol. 199, no. 1-3. – pp. 10-26.
5. Şahin İ., Özbakır Y., İnönü Z., Ulker Z., Erkey C. Kinetics of supercritical drying of gels // Gels. – 2018. – vol. 4, no. 1. – pp. 3-32.

УДК 615.453.25.

Петрикова Е.А., Гордиенко М.Г.

Исследование влияния состава и технологических параметров на свойства порошковой ингаляционной композиции

Петрикова Екатерина Александровна – бакалавриат 4-го года обучения кафедры химико-технологических процессов; katu89307278251@gmail.com.

Гордиенко Мария Геннадьевна – доктор технических наук, профессор кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;

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

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

В статье представлены результаты исследований влияния состава и технологических параметров формирования двойной эмульсии и последующей распылительной сушки на свойства порошковой ингаляционной композиции. В качестве матрицеобразующих биорезорбируемых полимеров в работе были выбраны полимолочная кислота, сополимер полимолочной и полигликолевой кислот, поликапролактон и их смесь, которые за счет медленной деградации обеспечивают пролонгированное высвобождение активного фармацевтического ингредиента. Показано, что тип полимера и условия распылительной сушки значимо влияют на выход продукта. Характеристики полученных образцов были исследованы как непосредственно после их наработки, так и спустя 14 дней хранения в стрессовых условиях (температура 40 С, влажность 75 %). Было отмечено, что при стрессовых условиях хранения происходит агломерация частиц, что приводит к ухудшению характеристик образцов. Для стабилизации порошка было предложено введение лейцина в состав композиций.

Ключевые слова: ингаляторная форма, пролонгированное высвобождение, биорезорбируемые полимеры, двойная эмульсия, распылительная сушка

Study of the influence of the composition and technological parameters on the properties of the powder inhalation composition

Petrikova E. A., Gordienko M.G.

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

The investigation of the influence of the composition and technological parameters of the formation of a double emulsion and subsequent spray drying on the properties of a powder are presented at the article. The polylactic acid, a copolymer of polylactic and polyglycolic acids, polycaprolactone and their mixture were chosen as matrix-forming bioresorbable polymers, which, due to slow degradation, provide a prolonged release of the active pharmaceutical ingredient. It is shown that the type of polymer and spray drying conditions significantly affect the yield of the product. The characteristics of the obtained samples were studied both immediately after their development and after 14 days of storage under stressful conditions (temperature 40 C, humidity 75%). It was noted that under stressful storage conditions, agglomeration of particles occurs, which leads to a deterioration in the characteristics of the powders. It was proposed to introduce leucine into the compositions to stabilize the powder.

Keywords: inhaler drug form, extended release, bioresorbable polymers, double emulsion, spray drying

Введение

Ингаляционная лекарственная терапия может обеспечить прямое лечение легочных заболеваний путем доставки лекарств непосредственно к очагу поражения в легких [1]. Применение сухих ингаляционных порошков на основе биорезорбируемых полимеров обеспечивает ряд преимуществ по сравнению с другими системами контролируемой доставки лекарств, в том числе стабилизация активного фармацевтического ингредиента, снижение воздействия АФИ на другие органы и ткани, пролонгированное поддержание высокой концентрации АФИ в очаге инфекции. Среди биорезорбируемых синтетических полимеров наиболее часто используется сополимер полимолочной и полигликолевой кислот (ПМГК), полимолочная кислота, поликапролактон и др. Данные полимеры являются гидрофобными, что позволяет им удерживать инкапсулированное АФИ и постепенно высвобождать его [2].

Одним из наиболее широко используемых методов получения микронных частиц является распылительная сушка. Пористые микрочастицы могут доставляться в глубокие отделы легких за счет низкой плотности. Сформировать пористую микроструктуру возможно за счет добавления в состав высушиваемого материала порообразователя, например, карбоната аммония, который разлагается на аммиак и углекислый газ [4].

В данной работе представлены результаты исследований влияния состава и технологических параметров формирования двойной эмульсии и последующей распылительной сушки на свойства порошковой ингаляционной композиции.

Экспериментальная часть

План экспериментальных исследований представляет собой совмещение дробной реплики от полного факторного эксперимента с двумя латинскими квадратами. По выбранной схеме было проведено 16 экспериментов. В качестве варьируемых факторов выбраны: отношение водной и масляной фаз

первичной эмульсии (1/10 и 1/5), время обработки первичной эмульсии (30 и 60 с), интенсивность (3000 и 6000 об/мин) и длительность (30 и 60 с) гомогенизации вторичной эмульсии, температура сушильного агента на входе в камеру (150 и 180°C), расход сжатого воздуха, подаваемого на форсунку (40 и 50 мм.возд.ст.), концентрация порообразователя (0.5, 1.0, 1.5 и 2%), тип полимера (ПМГК, ПМК, ПКЛ, смесь ПМК:ПКЛ (50:50)). Первые шесть факторов варьируются на 2-х уровнях, последние два фактора – на 4-х уровнях.

Для получения двойной эмульсии готовятся растворы водной и масляной фазы. В заданном количестве воды растворяют на ледяной бане требуемое количество порообразователя (карбонат

аммония). Требуемое количество полимера растворяют в хлористом метиле (ДХМ). Далее в объем масляной фазы помещают шуп ультразвукового гомогенизатора и вливают тонкой струйкой водную фазу. Гомогенизацию проводят на ледяной бане. Далее первичную эмульсию вливают тонкой струйкой в водную фазу, содержащую 1% ПВС, который выступает в качестве стабилизатора вторичной эмульсии, и гомогенизируют с помощью смесителя типа «ротор-статор». С целью испарения ДХМ и предотвращения коагуляции частиц, вторичная эмульсия перемешивается на магнитной мешалке в течение 2-х часов после чего сушится распылением при заданных параметрах.

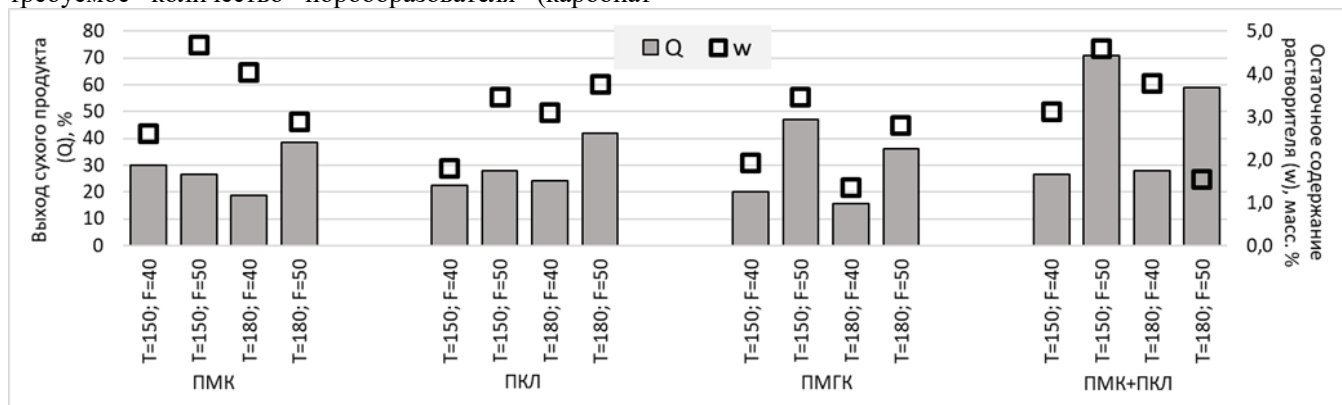


Рис. 1. Выходы сухого продукта и остаточное содержание растворителя в образцах.

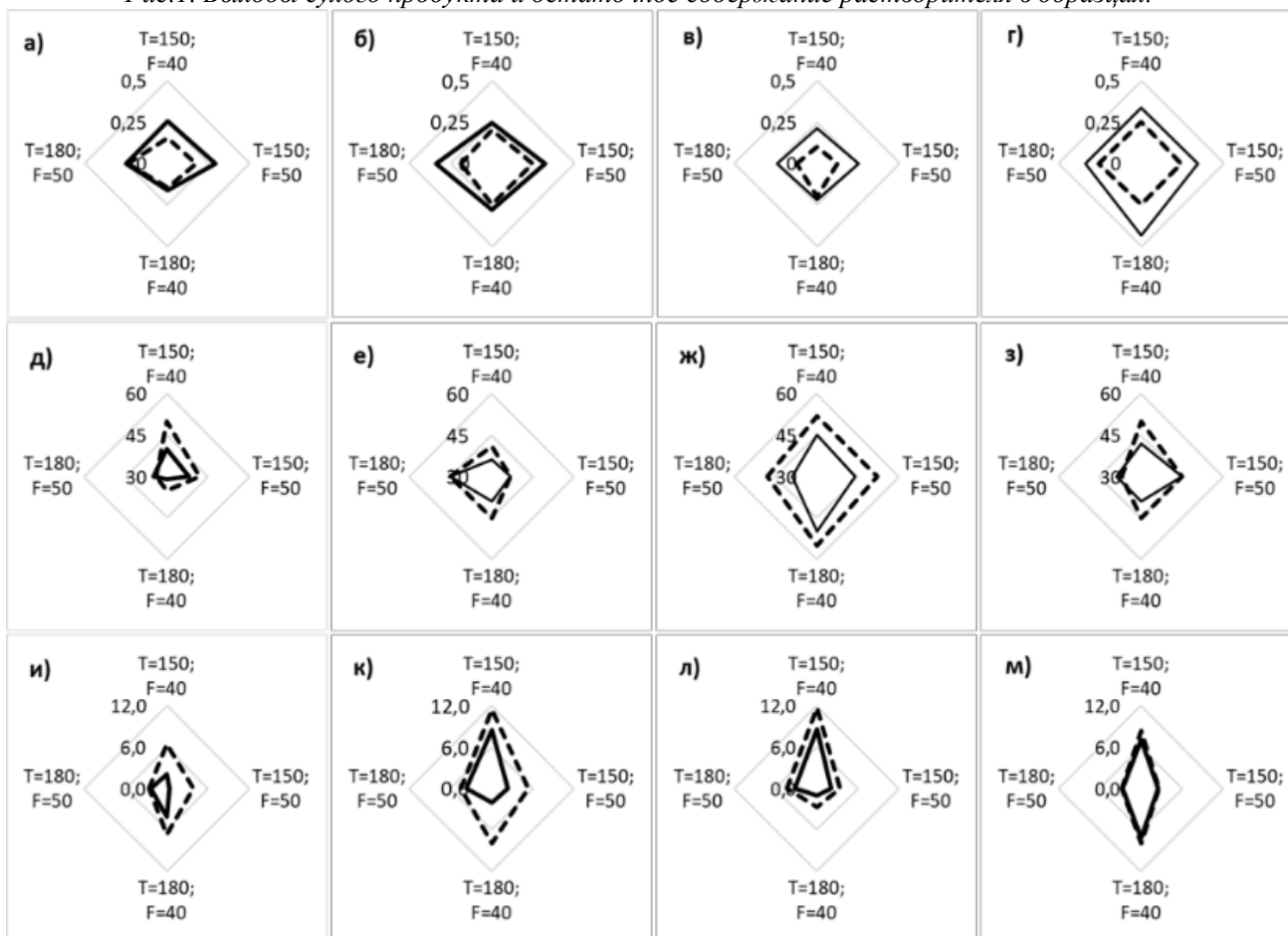


Рис. 2. Характеристики образцов: насыпная плотность (а-з), угол естественного откоса (д-з), медианный диаметр (и-м); ПМК (а, д, и), ПКЛ (б, е, к), ПМГК (в, ж, л), смесь ПМК и ПКЛ (з, з, м); сплошной линии соответствуют образцы после сушки, пунктирной – после 2-х недельного хранения в стрессовых условиях

Аналитическая часть

На рис.1 представлен выход продукта и остаточное содержание растворителя. Данные сгруппированы по типу использованного полимера. Остаточное влагосодержание растворителя в образцах не превышало 5 масс. %. При одной и той же температуре сушильного агента более высокий выход сухого продукта достигается при более высоком расходе сжатого воздуха, подаваемого на форсунку. Самые большие выходы были получены при сушке образца на основе смеси ПМК и ПКЛ при расходе сжатого воздуха 50 мм.возд.ст.

Для исследования стабильности образцы закладывались в климатическую камеру для хранения при стрессовых условиях ($T=40^{\circ}\text{C}$, влажность 75%) в течение 2-х недель. На рисунке 2 приведены характеристики образцов: насыпная плотность, угол естественного откоса, медианный диаметр, снятые непосредственно после их получения и по истечению 2-х недельного исследования стабильности. Можно отметить, что при хранении в стрессовых условиях происходит в той или иной степени снижение насыпной плотности, увеличение угла естественного откоса и медианного диаметра, что служит индикатором слабой или сильной агломерации частиц и, как следствие, снижения аэродинамических характеристик.

Можно отметить, что образцы, полученные при более высокой температуре и расходе сжатого воздуха, в целом не зависимо от полимера более стабильны: их характеристики изменились в меньшей степени. Для оценки какие факторы значимо влияют на свойства порошков требуется провести регрессионный и дисперсионный анализ. Кроме того, было сделано предположение, что введение в состав двойной эмульсии аминокислоты может привести к получению более стабильных порошков. В работе [3] упоминается, что в процессе распылительной сушки лейцин насыщается и выпадает в осадок раньше из-за своей гидрофобной природы, а затем образует внешний слой вокруг капли, что приводит к получению высушенных распылением микрочастиц с обогащенными молекулами лейцина на поверхности, обилие молекул лейцина на поверхности снижает поверхностную энергию частиц, что впоследствии может уменьшить сцепление между частицами, улучшить поведение при аэрозолизации и придать высушенным распылением микрочастицам эффект влагостойкости. Для подтверждения данной гипотезы

был дополнительно повторен один из опытов (ПМГК, $T=150$, $F=40$), при этом при формировании вторичной эмульсии в водный раствор ПВП было внесено 0,125, 0.25, 0.5 и 1.0 % лейцина. В результате введения аминокислоты значительно увеличился выход продукта. Остаточная влажность образцов с добавлением лейцина составила 1,59, 1,91, 2,03 и 2,12% соответственно. Образцы были заложены на хранение при стрессовых условиях для оценки стабильности.

Заключение

Проведена серия экспериментов, направленная на исследование влияния состава и технологических параметров формирования двойной эмульсии и последующей распылительной сушки на свойства порошковой ингаляционной композиции. По полученным результатам сделаны первые выводы, для уточнения и подтверждения которых необходимо провести регрессионный и дисперсионный анализ полученных результатов. Было сделано предположение, что введение в состав вторичной эмульсии лейцина позволит повысить стабильность порошков при хранении. Данная гипотеза проверяется.

*Анализ выполнен при финансовой поддержке
Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации в рамках научной тематики
FSSM-2022-0004.*

Список литературы

1. Chairi , Wasana,Hennink, E. Wim,Okonogi , Siriporn, Preparation and Characterization of Cephalexin Loaded PLGA Microspheres,Current Drug Delivery, volume 6, issue 1, pages 69-75, 2009
2. Nasser Alhaji, Niall J. O'Reilly, Helen Cathcart, Designing enhanced spray dried particles for inhalation: A review of the impact of excipients and processing parameters on particle properties, Powder Technology, Volume 384, 2021, Pages 313-331
3. Hao-Ying Li, En-Yu Xu, Dual functional pullulan-based spray-dried microparticles for controlled pulmonary drug delivery, International Journal of Pharmaceutics, 2023
4. Lan Chen, Tomoyuki Okuda, Xiang-Yun Lu, Hak-Kim Chan, Amorphous powders for inhalation drug delivery, Advanced Drug Delivery Reviews, Volume 100, 2016, Pages 102-115

УДК 66.017

Пилюян А.Р., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю.

Исследование методов формирования иерархически пористой структуры материалов

Пилюян Анастасия Рафаэлевна, бакалавр 4 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга РХТУ имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва, donotworryhappy1@yandex.ru;

Абрамов Андрей Александрович, аспирант 1 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга РХТУ имени Д.И. Менделеева;

Цыганков Павел Юрьевич, к.т.н., доцент факультета цифровых технологий и химического инжиниринга РХТУ им. Д. И. Менделеева;

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

Актуальной и перспективной является разработка материалов с иерархической пористой структурой. Это обусловлено возможностью задания требуемых функциональных свойств конечных материалов. Достижение иерархической пористой структуры возможно с использованием различных методов, в том числе внедрение новых компонентов, варьирование способа гелеобразования и сушка. В настоящий момент наиболее перспективным подходом для задания иерархической пористой структуры является использование методов и технологий трехмерной печати вязкими материалами. В настоящей работе представлен обзор существующих подходов к формированию иерархической пористой структуры с использованием различных методов.

Ключевые слова: иерархическая пористость, гелеобразование, сублимационная сушка, сверхкритическая сушка, 3D-печать.

Research of methods for the formation of hierarchically porous structure of materials

Piloyan A.R., Abramov A.A., Tsygankov P.Y.

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

The development of materials with a hierarchical porous structure is relevant and promising due to the possibility of setting the required functional properties of the final materials. Achieving a hierarchical porous structure is possible using various methods, including the introduction of new components, varying the method of gelation and drying. At the moment, the most promising approach to defining a hierarchical porous structure is the use of methods and technologies of three-dimensional printing with viscous materials. This paper presents an overview of existing approaches to the formation of a hierarchical porous structure using various methods.

Keywords: hierarchical porosity, gelation, freeze drying, supercritical drying, 3D printing.

Введение

В настоящее время разработка новых материалов играет важную роль при развитии технологий химической, нефтегазовой и энергетической промышленности, а также медицины и биотехнологии. Наибольшей перспективой обладает направление разработки функциональных иерархических материалов, которые организованы по принципу «внедрения» элементов меньшего масштаба в большие. Благодаря сложной структуре строение, состав и свойства материала могут контролироваться на одном или нескольких иерархических уровнях, что значительно расширяет область применения данных материалов.

Для получения иерархически пористых материалов используется широкий спектр компонентов, которые позволяют формировать структуры, устойчивые к внешним воздействиям среды, таким как температура, давление и агрессивные химические вещества. Кроме того, возможность управления пространственной структурой материала улучшают его механические свойства. Большая удельная площадь поверхности и высокие показатели пористости делают данный материал превосходным для разработки эффективных катализаторов, адсорбционно-сепарационных систем, датчиков

преобразования света, суперконденсаторов, а также средств доставки лекарственных препаратов [1].

Особое внимание исследователей привлекают иерархически пористые материалы, представляющие собой систему пор различных размеров от нанометрового до макроскопического уровня. Иерархическая пористость материала обеспечивает вариативность его физико-химических характеристик и возможность комбинации свойств микро-, мезо- и макропор. На данный момент разработано множество подходов для получения пористых материалов, к которым относится гелеобразование с внедрением ПАВ и коллоидно-кристаллических включений [6], гелеобразование под давлением, изменение концентрации растворителя, а также сверхкритическая и сублимационная сушка. Кроме того, пористые структуры могут быть получены с использованием современных технологий 3D-печати вязкими материалами.

Комбинирование методов получения пористых материалов является перспективным подходом при получении иерархически пористой структуры для фармацевтики, медицины и биотехнологии. Использование биосовместимых и биоразлагаемых полимеров, таких как альгинат натрия делает возможным получение высокопористых материалов для последующей разработки лекарственных

препаратов, матриц для культивирования клеток и костных и тканевых имплантов. В данной статье представлен обзор существующих подходов к формированию иерархической пористой структуры на основе альгината натрия с использованием различных методов.

Основная часть

В настоящее время предлагается несколько подходов для получения иерархически пористых материалов на основе альгината натрия, которые представлены на рисунке 1.

Необходимым этапом для получения пористых материалов является гелеобразование. Гелеобразование представляет собой переход от коллоидного раствора к материалу с пространственной структурной сеткой, которая может быть сформирована в результате химической реакции, изменения pH-среды, воздействия внешних физических факторов.

В литературе представлен метод получения пористых материалов на основе альгината натрия с использованием поверхностно-активных веществ [2]. Суть данного подхода заключается в приготовлении раствора альгината натрия и добавлении к нему низких концентраций ПАВ (порядка 0,15 масс. %) с

последующим перемешиванием до образования пены и формирования воздушных карманов. Полученная пена подвергается гелеобразованию путем прокапывания в раствор сшивающего агента, функциональные группы альгинат вступают в химическую реакцию с катионами металла, в то время как ПАВ выполняет функцию стабилизации пены и обеспечивает фиксацию ее структуры [3]. Таким образом, формируется устойчивый материал с микропорами на месте воздушных карманов (рисунок 2).

Аналогичная методика получения пористых материалов предложена учеными [4], за исключением того, что поверхностно-активное вещество может быть заменено включениями, такими как парафин, желатин, зеин-белком и другими. При реализации данного подхода в раствор альгината натрия внедряются частицы некоторого вещества, после чего проводится процесс гелеобразования. Полученный материал подвергается постобработке путем нагревания или замены растворителя на более полярный для вывода включений из геля. Таким образом, на месте частиц образуются пустоты, которые и обеспечивают пористость материала.

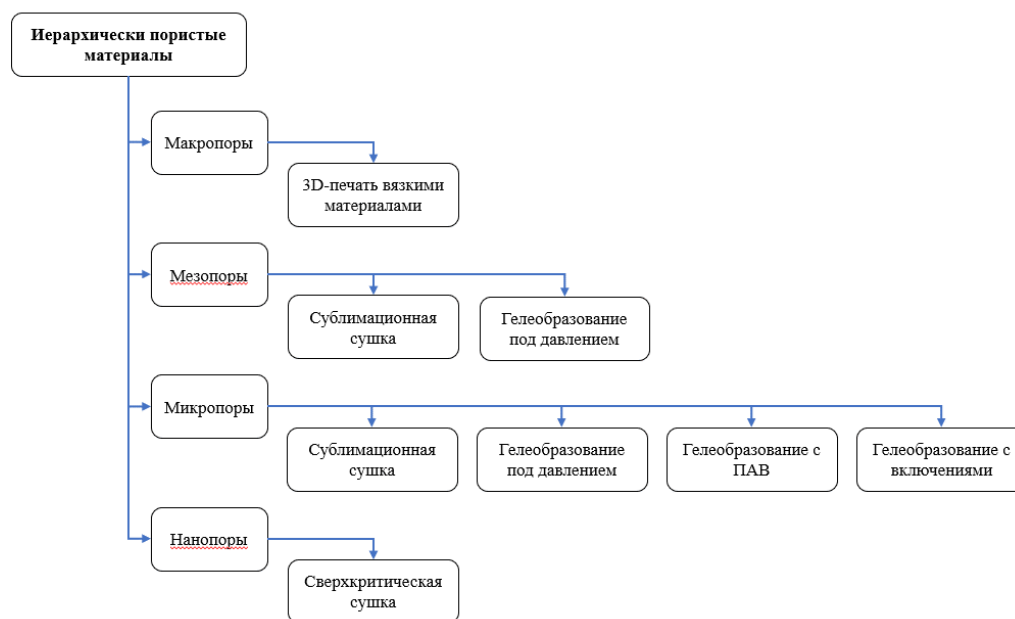


Рисунок 1. Диаграмма распределения способов получения иерархически пористых материалов в зависимости от размера пор.



Рисунок 2. Снимок сканирующей электронной микроскопии (а) с поверхности и (б) поперечное сечение макропористых гранул, сформированных из низкомолекулярного альгината и плюроника F108 в качестве поверхностно-активного вещества.

Особый интерес представляет процесс гелеобразования материала в реакторе высокого давления, поскольку он позволяет не только формировать устойчивую структуру, но и способствует образованию микропор. Стоит отметить, что проведение процесса гелеобразования под давлением с использованием диоксида углерода сопровождается возникновением кислой среды в реакторе. В случае гелеобразования раствора альгината натрия с внедренным в него карбонатом кальция происходит диссоциацию соли на ионы за счет кислой среды, что способствует сшивке полимерной цепи. По завершении процесса получается материал с микропористой структурой. На основе литературных источников можно предположить, что данное явление обусловлено формированием пустот вследствие сброса давления в реакторе, перехода диоксида углерода в газообразное состояние и его медленной диффузии через материал (рисунок 3) [5]. Поскольку диффузия газа происходит из-за градиента давлений между гелем и газовой фазой, то существует возможность контролирования размер пор материала путем варьирования параметра сброса давления [6].

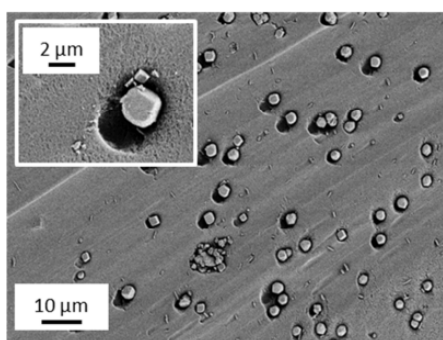


Рисунок 3. Снимок сканирующей электронной микроскопии образца на основе альгината натрия и карбоната кальция после проведения гелеобразования под давлением.

Важную роль в образовании иерархически пористых материалов играет процесс замены растворителя. Большинство гелеобразных материалов имеют уже сформированные поры, заполненные водой. При вытеснении воды другим, более полярным растворителем возникает градиент концентраций, который оказывает существенно влияние как на поры, так и на материал в целом [7]. Одностадийная замена воды на растворитель с высокой концентрацией приводит к схлопыванию пор и деформации структуры материала, в то время как проведение процесса ступенчатой замены растворителя позволяет сохранить пористую структуру. Стоит отметить, что процесс замены растворителя сопровождается усадкой материала, однако варьирование количества ступеней и концентраций растворителя позволяет контролировать степень усадки.

Вышеперечисленные способы гелеобразования материала применимы для получения структур с микропорами, однако иерархической пористости

можно добиться только при проведении дополнительных этапов формирования структуры материала. Кроме того, использование гидрогелей на основе сшитого альгината натрия ограничено его прочностными характеристиками и необходимостью поддержания среды. Решение данной проблемы лежит в использовании процессов сублимационной или сверхкритической сушки, которые не только позволяют получить сухой материал, удобный для хранения, транспортировки и дальнейшего применения, но и обеспечивают формирование иерархической структуры.

На формирование пористых структур также оказывают влияние сублимационная и сверхкритическая сушки [8].

Сублимационная или лиофильная сушка представляет собой процесс дегидратации предварительно замороженных материалов путем их резкого нагревания до температуры парообразования. При проведении сушки ледяные кристаллы в объеме материала претерпевают фазовый переход и скапливаются в конденсаторе в виде водяных паров, а на их месте остаются полости, которые и обуславливают мезопористость материала (рисунок 4). Однако при замораживании материалов с уже имеющимися микро- и нанопорами кристаллы льда оказывают на них деформирующее воздействие, что не позволяет получать поры малого масштаба при реализации процесса лиофилизации.

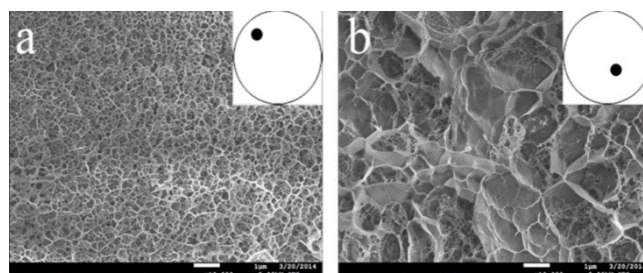


Рисунок 4. Снимок сканирующей электронной микроскопии образца на основе альгината натрия, высушенного посредством сублимационной сушки, (а) на расстоянии 25 мкм от края образца и (б) >200 мкм от края образца.

В отличие от процесса сублимации сверхкритическая сушка является наиболее эффективным способом получения пористых материалов (рисунок 5). Данный процесс предполагает вытеснение растворителя из пор за счет сверхкритического флюида, который переходит в газообразное состояние при достижении нормальных условий и сохраняет пористую структуру материала [9]. Главным достоинством сверхкритической сушки является возможность получения нанопористых материалов, однако для реализации процесса существует необходимость предварительной замены растворителя.

Представленные подходы позволяют получать пористые материалы на основе альгината натрия, а совмещение процессов гелеобразования и сушки обеспечивает формирование нано-, микро- и мезопор

в конечном изделии. Однако современные исследования предлагают новый подход для контролируемого формирования макропористых материалов посредством использования технологии 3D-печати.

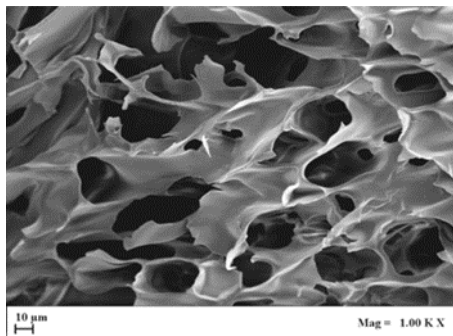


Рисунок 5. Снимок сканирующей электронной микроскопии аэрогеля на основе альгината натрия.

Использование технологии 3D-печати вязкими материалами является передовой методикой получения макропористых структур [10]. Современные системы моделирования трехмерных объектов позволяют контролировать геометрию материала на стадии цифровой модели и тем самым определять степени пористости и размеры макропор конечного изделия. В ходе 3D-печати вязкоупругий материал продавливается через сопло экструдера и наносится на рабочую область слой за слоем до достижения заданной геометрии. Полученный материал может быть подвергнут гелеобразованию в растворах сшивающих агентов различного состава, что обеспечит контроль внутренней структуры. Для достижения большей иерархичности материала и расширения области его применения необходимо провести сублимационную или сверхкритическую сушку. Данные этапы позволят получить стабильную структуру с желаемыми характеристиками и свойствами.

Вывод

Существующие методы и подходы к формированию иерархической структуры представленные в литературе позволяют получать иерархическую структуру на различных уровнях в зависимости от выбранного этапа получения пористых материалов. Наиболее перспективных для решения ряда задач является использование методов и технологий 3D-печати. Однако, в рассмотренной литературе не представлено комплексных подходов, которые позволили бы задать структуру на макро- и наноуровне одновременно. Использование

процессов трехмерной печати в совокупности с другими методами задания иерархической пористости может способствовать разработке инновационных систем доставки лекарственных препаратов с контролируемым высвобождением АФИ. Кроме того, последние достижения в области аддитивного производства делают возможным получения персонализированных матриц с иерархической структурой для улучшения пролиферативной активности и роста клеток.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (СОГЛАШЕНИЕ № 23-13-00368).

Список литературы

1. Yang X. Y. et al. Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design //Chemical Society Reviews. – 2017. – Т. 46. – №. 2. – С. 481-558.
2. Eiselt P. et al. Porous carriers for biomedical applications based on alginate hydrogels //Biomaterials. – 2000. – Т. 21. – №. 19. – С. 1921-1927.
3. Barbetta A., Barigelli E., Dentini M. Porous alginate hydrogels: synthetic methods for tailoring the porous texture //Biomacromolecules. – 2009. – Т. 10. – №. 8. – С. 2328-2337.
4. Holley N. P. et al. Synthesis and characterization of ZEin-based Low Density Porous Absorbent (ZELDA) for oil spill recovery //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2021. – Т. 614. – С. 126148.
5. Gurikov P. et al. A novel approach to alginate aerogels: Carbon dioxide induced gelation //RSC Advances. – 2015. – Т. 5. – №. 11. – С. 7812-7818.
6. Tsiptsias C. et al. Development of micro-and nano-porous composite materials by processing cellulose with ionic liquids and supercritical CO₂ //Green Chemistry. – 2008. – Т. 10. – №. 9. – С. 965-971.
7. Gorshkova N. et al. Preparation of bioactive aerogel material based on sodium alginate and chitosan for controlled release of levomycetin //Polymers for Advanced Technologies. – 2021. – Т. 32. – №. 9. – С. 3474-3482.
8. Aston R. et al. Evaluation of the impact of freezing preparation techniques on the characterisation of alginate hydrogels by cryo-SEM //European Polymer Journal. – 2016. – Т. 82. – С. 1-15.
9. Baldino L. et al. A new tool to produce alginate-based aerogels for medical applications, by supercritical gel drying //The Journal of Supercritical Fluids. – 2019. – Т. 146. – С. 152-158.
10. Cornwell D. Q. Demonstration of an Alginate Valve in a Paper Microfluidic Device. – 2018.

УДК 66.011.001.570 75

Сорокин К.А., Басенкова Е.О., Сбоева Ю.В.

Оценка размещения производства дополнительного азокрасителя на действующей химико-технологической системеСорокин Кирилл Александрович – студент 4-го года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов, kirill.sorokin.2001@mail.ru ;

Басенкова Елизавета Олеговна – магистрант 1-го года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов;

Сбоева Юлия Валерьевна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов;

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

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

В статье рассмотрены математическая модель и алгоритм размещения производства дополнительного нового красителя на действующей установке получения заданного азокрасителя. Химико-технологическая система включает аппараты периодического и непрерывного действия. Для согласования работы оборудования в составе действующей установки использованы промежуточные ёмкости-накопители.

Ключевые слова: малотоннажное производство, многопродуктовая химико-технологическая система, промежуточная ёмкость-накопитель, азокраситель

Evaluation of the placement of the production of additional azo dye on the existing chemical-technological system

Sorokin K.A., Basenkova E.O., Sboeva I.V.

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

The article considers a mathematical model and an algorithm for placing the production of an additional new dye on an existing plant for obtaining a given azo dye. The chemical-technological system includes devices of periodic and continuous action. To coordinate the operation of the equipment as part of the current installation, intermediate storage tanks were used.

Key words Lowtonnage production, multiproduct chemical and technological system, intermediate storage tank, azo dye.

Производства азокрасителей являются периодическими и малотоннажными. Характеризуются широким ассортиментом, сложными процессами химического синтеза и выделения целевых продуктов. Интенсификация основных процессов диазотирования и азосочетания в производстве красителей существенно повышает производительность технологического оборудования и качество продукта [1].

В современных условиях актуальной является задача размещения технологических процессов получения нового азокрасителя на действующей установке производства конкретного красителя [2]. Таким образом, появляется возможность организации малотоннажной многопродуктовой химико-технологической системы (ХТС), позволяющей повысить коэффициент использования оборудования, сохраняя качество готовых продуктов [3].

В данной работе проводилась оценка возможности размещения производства хромового азокрасителя на действующей установке получения кислотного красителя. Задача включала следующие этапы:

- изучение технологии и аппаратурного оформления стадий индивидуального производства кислотного красителя;

- анализ технологической и аппаратурной структур производства хромового азокрасителя;

- оценка создания многопродуктовой системы путём размещения процессов получения хромового красителя в условиях действующего производства кислотного азокрасителя.

Структура действующей ХТС фиксирована. В системе использованы промежуточные ёмкости-накопители для согласования режимов работы оборудования. Объёмы аппаратов на стадиях производства (Таблица 1) и объёмы промежуточных ёмкостей представлены определёнными значениями.

Все стадии производства, кроме сушки, периодические. Сушка – непрерывная стадия.

Объём промежуточной ёмкости перед сушилкой – 0.063 м³, после сушилки – 0.05 м³.

Математическая формулировка задачи размещения нового продукта на действующей ХТС включает экономическую оценку по приведённым затратам и ограничения.

Таблица 1. Индивидуальная ХТС производства кислотного красителя

Стадии производства	Объём аппарата, м ³	Производительность, кг/год	Приведённые затраты, руб.
Диазотирование	0.16	45000	1 703 327
Азосочетание	0.25		Капитальные затраты –
Высаливание	0.16		6 028 620
Фильтрация	0.30		Эксплуатационные затраты –
Суспензирование	0.063		799 034
Сушка	0.05		
Установка на тип	0.05		

Вариант №1

Размещение нового продукта на действующей установке с условием его выпуска в полном объёме (при сокращении заданной производительности исходного продукта).

Экономическая оценка – приведенные затраты на выпуск красителей (1):

$$R = \sum_{j=1}^m (C_j(V_j) \cdot E_H + C_{эj} \cdot (V_j, T_j)) + \sum_{j_s=1}^{m_s-1} C_{j_s}^*(V_{j_s}^*) \cdot E_H \quad (1)$$

где $j = \overline{1, m}$ – аппаратурные стадии; $j_s = \overline{1, m_s - 1}$ – подсистемы аппаратурных стадий, взаимодействующих через промежуточные ёмкости;

V_j – объём аппарата, м³ (представлен единственным значением);

$V_{j_s}^*$ – объём промежуточной ёмкости, м³ (представлен единственным значением);

T_j – продолжительность работы аппарата на стадии j в течение годового фонда времени работы ХТС, ч;

C_j C_j^* – соответственно капитальные затраты на основное оборудование и промежуточные ёмкости, руб.;

$C_{эj}$ – эксплуатационные затраты, руб.;

E_H – нормативный коэффициента окупаемости, $E_H = 0,15$.

Эксплуатационные затраты рассчитываются исходя из заданного объёма аппарата и продолжительности работы аппарата на стадии j в течение годового фонда времени работы ХТС. В исследуемых технологических процессах эксплуатационные затраты включают в себя затраты на электроэнергию и хладагент (2):

$$C_{эj} = \sum_{l_j=1}^{L_j} (\tilde{C}_j \cdot T_j \cdot C^* + v_{хлj} \cdot T_j \cdot C^{**}) \quad (2)$$

где $l_j = \overline{1, L_j}$ – число операций для стадии j ;

\tilde{C}_j – мощность на валу мешалки, кВт;

C^* – стоимость 1 кВт·ч электроэнергии;

C^{**} – стоимость хладагента, руб/м³;

$v_{хлj}$ – расход хладагента, м³/ч;

T_j – продолжительность работы аппарата на стадии j в течение годового фонда времени работы ХТС (3)-(5), ч:

$$T_j = \sum_{i=1}^n (n_{ij} \cdot \tau_{ij}) \quad (3)$$

$$n_{ij} = \frac{n_i}{N_j} \quad (4)$$

$$n_i = \text{ent} \left(\frac{Q_i}{q_i} \right) + 1 \quad (5)$$

где $i = \overline{1, n}$ – продукты;

n_{ij} – число циклов работы аппарата на стадии j при производстве продукта i ;

τ_{ij} – продолжительность технологического цикла аппарата j при производстве продукта i , ч;

$N_j = 1$ – число параллельных аппаратов на стадии;

n_i – число партий продукта i ;

Q_i – производительность по продукту i , кг/год;

q_i – массовый размер партии продукта i , кг.

В системе ограничений содержатся условия выполнения планового задания (6), условия достаточности заданных размеров оборудования V_j ,

$V_{j_s}^*$ (7,8) и согласования его функционирования (9):

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i \tau_{Li}}{q_i} \leq T \quad (6)$$

$$\frac{S_{ij} q_i}{\Phi_{ij}^B} \leq V_j \leq \frac{S_{ij} q_i}{\Phi_{ij}^H}; \quad i = \overline{1, n}; \quad j = \overline{1, m}; \quad (7)$$

$$\frac{U_{ij_s}^*}{\Phi_{ij_s}^B} \leq V_{j_s}^* \leq \frac{U_{ij_s}^*}{\Phi_{ij_s}^H}; \quad i = \overline{1, n}; \quad j_s = \overline{1, m_s - 1}; \quad (8)$$

$$\tau_{Li} = \tau_{im_s}; \quad \tau_{im_s} = \max_{p_{m_s}=1, n_{m_s}} \tau_{ip_{m_s}}; \quad i = \overline{1, n}; \quad (9)$$

где Q_i – производительность по продукту i , кг/год;

T – годовой фонд времени работы ХТС, ч;

τ_{Li} – продолжительность технологического цикла ХТС при производстве продукта i , ч;

q_i – массовый размер партии продукта i , кг;

S_{ij} – материальный индекс стадии j для продукта i , м³;

Φ_{ij}^B, Φ_{ij}^H – соответственно верхний и нижний коэффициенты заполнения объёма аппарата на стадии j для продукта i ;

$U_{ij_s}^*$ – объём реакционной массы в промежуточной ёмкости j_s для продукта i , м³;

$\Phi_{ij_s}^B, \Phi_{ij_s}^H$ – соответственно верхний и нижний коэффициенты заполнения объёма промежуточной ёмкости j_s для продукта i ;

τ_{im_s} – наибольшая продолжительность технологических циклов аппаратов последней подсистемы m_s , взаимодействующей через промежуточную ёмкость (для продукта i);

$\tau_{ip_{m_s}}$ – продолжительность технологического цикла аппарата p_{m_s} последней подсистемы m_s (для продукта i); $p_{m_s} = \overline{1, n_{m_s}}$, где n_{m_s} – число аппаратов в подсистеме m_s .

Вариант №2

Размещение нового продукта на действующей установке с условием использования резерва мощности (при сохранении заданной производительности исходного продукта).

Определение резерва мощности действующего производства (10), т.е. расчёта резерва времени:

$$T_S = T - \frac{Q_i \tau_{Li}}{q_i} \quad (10)$$

где T_S – искомый запас времени, за который можно получить новый продукт, ч;

T – годовой фонд времени работы ХТС, ч;

Q_i – производительность системы по исходному продукту i , кг/год;

τ_{Li} – продолжительность технологического цикла ХТС при производстве исходного продукта i , ч;

q_i – массовый размер партии исходного продукта i , кг.

Для решения поставленной задачи разработан эвристический алгоритм. Размер партии продукта (исходного и размещаемого) выбирается исходя из объёма аппарата, установленного на последней стадии действующего производства кислотного красителя (Таблица 1), далее уточняется по условию выполнения планового задания (6). Для полученного размера партии каждого продукта выполняется проверка достаточности объёма аппарата на стадиях ХТС (7) и объёма промежуточных ёмкостей (8).

С помощью разработанного на языке C++ программного комплекса получены следующие результаты.

Вариант №1

Размещение производства хромового красителя с условием его выпуска в полном объёме (20000 кг/год) на действующей установке получения кислотного азокрасителя.

Индивидуальная ХТС производства исходного красителя (Таблица 1) преобразуется в многопродуктовую систему, при этом заданная производительность кислотного красителя (45000 кг/год) сокращается. Экономическая оценка по приведённым затратам многопродуктовой ХТС производства азокрасителей (кислотного и хромового) представлена ниже (Таблица 2).

Вариант №2

Размещение хромового азокрасителя на действующей установке с условием использования резерва мощности $T_S = 609$ часов (10) (при сохранении заданной производительности кислотного красителя – 45000 кг/год).

Экономическая оценка создания многопродуктовой ХТС производства азокрасителей (кислотного и хромового) приведена ниже (Таблица 3).

Таблица 2. Многопродуктовая ХТС производства азокрасителей (вариант №1)

Стадии производства	Объём аппарата, м ³	Производительность, кг/год	Приведённые затраты, руб.
Диазотирование	0.16	Кислотный 29400	1 800 120
Азосочетание	0.25		
Высаливание	0.16		
Фильтрование	0.3		
Суспензирование	0.063		
Промежуточная ёмкость	0.063		
Сушка	0.05		
Промежуточная ёмкость	0.05	Хромовый 20000	Капитальные затраты – 6 028 620 Эксплуатационные затраты – 895 827
Установка на тип	0.05		

Таблица 3. Многопродуктовая ХТС производства азокрасителей (вариант №2)

Стадии производства	Объём аппарата, м ³	Производительность, кг/год	Приведённые затраты, руб.
Диазотирование	0.16	Кислотный 45000	1 781 782
Азосочетание	0.25		
Высаливание	0.16		
Фильтрование	0.3		
Суспензирование	0.063		
Промежуточная ёмкость	0.063		
Сушка	0.05		
Промежуточная ёмкость	0.05	Хромовый 4200	Капитальные затраты – 6 028 620 Эксплуатационные затраты – 877 489
Установка на тип	0.05		

Расчёт показал незначительное увеличение приведённых затрат для первого (Таблица 2) и второго (Таблица 3) вариантов размещения по сравнению с приведёнными затратами действующего производства кислотного красителя (Таблица 1). Но при этом действующая установка по производству кислотного красителя сможет функционировать с максимальной загруженностью оборудования как малотоннажная многопродуктовая ХТС производства ассортимента азокрасителей (кислотный и хромовый).

Список литературы

1. Сбоева Ю.В., Зеликина М.А. Разработка базы данных технологических процессов в производствах

азокрасителей. Успехи в химии и химической технологии. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. №1. – с. 74-79

2. Гордеев Л.С., Козлова М.А., Сбоева Ю.В., Макаров В.В. Алгоритм оптимального размещения технологических процессов получения многономенклатурной химической продукции// Программные продукты и системы. 1998, №1, С.4.

3. Пецух Т.Н., Сбоева Ю.В. Оценка совмещения на одной установке химико-технологических процессов производства азокрасителей заданного ассортимента. Успехи в химии и химической технологии. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. №11. – с. 103-105

УДК 004.482.8, 004.772

Слободчикова Ю.И., Скичко Е.А.

Разработка онлайн-сервиса подачи документов в Подготовительное отделение для иностранных граждан Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Слободчикова Юлия Ивановна – студент группы КС-46; yulia-slobodchikova-01@mail.ru.

Скичко Евгения Абдулмуталиповна – старший преподаватель кафедры информационных компьютерных технологий;

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

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

Статья посвящена созданию веб-сервиса подачи документов в Подготовительное отделение для иностранных граждан Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева. Веб-сервис призван облегчить процесс подачи заявки иностранным абитуриентам, предоставить им возможность удобно задать свой вопрос через специальную форму, а также автоматизировать процесс приема для сотрудников вуза. Клиент-серверное взаимодействие реализовано в виде RESTful API, в соответствии с современными требованиями к архитектуре и разработке приложений.

Ключевые слова: подача документов, веб-сервис, шаблон MVC, база данных.

Development of an online service for submitting documents to the Preparatory Department for foreign citizens of the Russian Chemical-Technological University. DI. Mendeleev

Slobodchikova Y.I., Skichko E.A.

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

The article discusses the creation of a web service for submitting documents to the Preparatory Department for Foreign Citizens of Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. The web service is designed to facilitate the application process for foreign applicants, provide them with the opportunity to conveniently ask their question through a special form, and automate the admission process for university staff. Client-server interaction is implemented as a RESTful API, in accordance with modern requirements for application architecture and development.

Key words: paper submission, web-service, MVC pattern, data base.

Введение

Большинство ведущих вузов России предоставляет возможность подать документы в Подготовительное отделение для иностранных граждан при помощи сайта университета, тем самым упрощая процесс поступления для абитуриента и автоматизируя процесс приема для сотрудника. Известны исследования, в которых показано, что совершенствование электронно-образовательной среды существенным образом оказывает воздействие на все внутренние и внешние процессы университета. В работе [1] на примере университета МФЮА подробно описывается влияние модернизации информационных сред университета на самого обучающегося, персонал, взаимодействующий со студентом, и университет. Подобные работы проводились в Чувашском государственном университете им. И.Н. Ульянова [2], Донецком государственном университете [3] и некоторых других.

Сайт РХТУ им. Д.И. Менделеева лаконичен и представлен в современном дизайне. Однако в разделе «Приём иностранных граждан» нет информации о процессе поступления в Подготовительное отделение, а также о том, как иностранный абитуриент может подать документы и задать интересующие его вопросы. На странице «Прием иностранных граждан» предполагается размещение ссылки на разработанный веб-сервис подачи документов.

Практическая часть

Основная концепция работы веб-сервиса выглядит следующим образом:

1. Абитуриент оставляет заявку через форму в браузере (на клиентской стороне).
2. Заявка валидируется на клиенте и на сервере и информация о ней записывается в таблицу заявок.
3. Документы из заявки сохраняются локально на сервере в папку под определенными идентификаторами и записываются в базу данных документов. Заявка и документ имеет связь один ко многим. К одной заявке привязано 4 документа: сканы паспорта и документа об образовании, их копии на английском языке.
4. Чтобы зайти в личный кабинет, администратору нужно авторизоваться – ввести логин и пароль пользователя, заранее созданного посредством так называемого seed'a, примененного вместе с миграциями. Успешная обработка запроса возвращает в ответе jwt токен, который впоследствии клиент использует для запросов по защищенным роутам.
5. В личном кабинете администратор может посмотреть список новых заявок, список всех заявок и статистику по заявкам.
6. На клиенте для сохранения состояния используется Redux.
7. Для скачивания документов отправляется запрос на сервер с идентификатором документа, по

которому сервер отдает нужный документ из локальной папки с документами.

8. Администратор в личном кабинете может указать свой адрес электронной почты – на него будут приходить все вопросы от абитуриентов, отправленные со страницы «Часто задаваемые вопросы».

Непосредственная разработка веб-сервиса началась с составления UX-макета в приложении Figma. Для выполнения всех предъявляемых требований сервису необходимы следующие страницы: страница с разделом «Часто задаваемые вопросы», форма для отправки вопроса, страница «Оставить заявку на обучение».

Клиентская часть взаимодействует с серверной частью через RESTful API, который обеспечивает обмен данными между клиентом и сервером в формате JSON. Приложение на клиентской стороне отправляет запросы на серверную часть с помощью AJAX-запросов, которые обрабатываются сервером и возвращают ответы.

Серверная часть обрабатывает запросы от клиентской части и осуществляет взаимодействие с базой данных, чтобы получить или добавить необходимые данные, например, данные об иностранных гражданах.

Для обработки поданных заявок было принято решение о создании личного кабинета сотрудника (рис. 1).

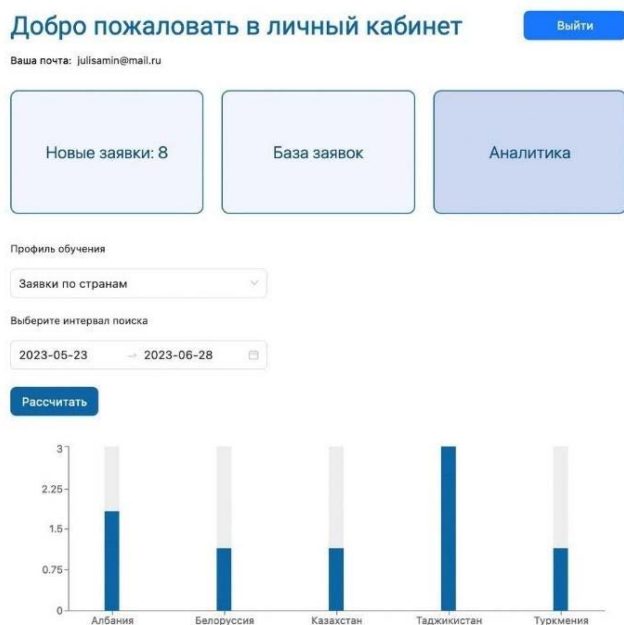


Рис. 1. Вид личного кабинета сотрудника, позволяющий отслеживать новые заявки, просматривать информацию по всем заявкам, а также выводить аналитику.

В личном кабинете сотрудника предусмотрены следующие разделы:

- Новые заявки - в данном разделе можно отслеживать свежие заявки и после их обработки отмечать просмотренными, после этого заявка удаляется из новых и остается только в разделе «База заявок».

- База заявок - данный раздел отображает таблицу всех заявок с возможностью поиска.

- Аналитика - в этом разделе можно просматривать статистику по поступающим в различные интервалы времени по годам, месяцам, направлениям, странам. Результаты выдает в виде графика.

Для разработки клиентской части онлайн-сервиса была выбрана библиотека React. Был создан проект React с использованием инструмента Create React App. Разработка клиентской части на React предполагает создание интерфейса, который будет взаимодействовать с пользователем и обмениваться данными с сервером.

Первым шагом в разработке клиентской части на React является создание компонентов. Каждый компонент имеет собственное состояние и свойства, которые могут изменяться в зависимости от действий пользователя. Создание компонентов происходит с помощью синтаксиса JSX, который позволяет объединить HTML и JavaScript. Далее компоненты можно комбинировать в более сложные компоненты и создавать структуру пользовательского интерфейса.

Для управления состоянием приложения в React используется механизм state, который позволяет хранить данные в компоненте и изменять их при необходимости. Для изменения состояния компонента используется метод setState, который обновляет состояние и вызывает перерисовку компонента. Обработка пользовательских событий в React происходит с помощью обработчиков событий.

Все компоненты сервиса были реализованы с использованием библиотеки компонентов Ant Design. В конечном счете была разработана структура приложения, состоящая из нескольких компонентов:

1. Компоненты для отображения формы подачи заявки (рис.2). Этот компонент содержит текстовые поля для ввода информации, кнопку для отправки заявки на сервер и обработку ошибок при валидации формы.

2. Компонент для отображения списка заявок, которые были отправлены на сервер. Этот компонент содержит таблицу, отображающую информацию о каждой заявке, а также кнопки для скачивания документов.

3. Компонент для отображения новых заявок. В данном случае на сервер уходит запрос с определенным параметром – viewed, сервер же сам фильтрует данные и возвращает нужную часть.

4. Компонент с диаграммой и ее основных настроек для визуализации статистики по заявкам.

5. Компонент для отображения информации об успешном действии или ошибке при отправке заявки.

6. Компонент для отображения формы отправки вопроса абитуриента.

Medical University of Chemical Technology
Подготовительное отделение

Остались вопросы? Мы ответим! Оставить заявку на обучение

Форма подачи заявки на обучение

Прием заявок осуществляется в период с 1 июля до 1 ноября

Обратите внимание:

1. Заявление подается на платное обучение
2. Возраст заявителя должен находиться в пределах от 18 до 40 лет

ЗАЯВКА НА ОБУЧЕНИЕ

* Фамилия

* Пол

* Имя

* Страна регистрации

Рис.2. Вид формы для подачи заявки на обучение и загрузки документов.

Для управления состоянием приложения использовался Redux и redux-toolkit для асинхронных запросов.

Серверная часть веб-сервиса реализована на языке Node.js с использованием фреймворка Nest.js и TypeORM для взаимодействия с реляционной базой данных PostgreSQL. В базе данных создано 3 таблицы: «Пользователи», «Заявки», «Документы». В основе Nest.js лежит использование Typescript и таких паттернов как декоратор, внедрение зависимостей. Приложение разделено на несколько модулей – заявки, авторизация, документы, нотификации и пользователь, также есть модуль общих переиспользуемых функций и классов, модуль для работы с базой данных (настройки подключения и миграции).

Серверная часть поддерживает следующие запросы от клиента:

- Подача заявки: на сервер отправляются данные абитуриента, которые сохраняются в базе данных.
- Получение списка заявок: при запросе списка заявок на сервер отправлялся запрос к базе данных на получение всех сохраненных заявок. Защищенный эндпоинт – в заголовках запроса отправляется jwt токен.
- Авторизация в личном кабинете: администратор вводит логин и пароль и возвращает jwt токен.
- Получение документа по его идентификатору. Защищенный эндпоинт – отправляется jwt токен.

- Отправка писем: в теле запроса отправляется вопрос и адрес электронной почты.

- Обновление пользователя: для обновления электронной почты администратора в личном кабинете, на которую будут приходиться вопросы абитуриентов. Защищенный эндпоинт – отправляется jwt токен.

- Получение администратором информации о себе: для получения адреса электронной почты администратором в личном кабинете. Защищенный эндпоинт – в заголовках запроса отправляется jwt токен.

Для запуска самого приложения и базы данных Postgres используется Docker и Docker-compose. Это помогает быстро разворачивать приложение в любой среде и не настраивать с нуля базу данных.

Заключение

В ходе данной работы создан веб-сервис подачи документов в Подготовительное отделение для иностранных граждан РХТУ им. Д.И. Менделеева, который призван облегчить процесс подачи заявки иностранным абитуриентам, а также предоставить возможность удобно задать свой вопрос сотрудникам вуза через специальную форму. Клиентская часть сервиса реализована с использованием библиотеки React и Redux, HTML, CSS. Серверная часть реализована с использованием фреймворка Nest.js, TypeORM, СУБД PostgreSQL.

Список литературы

1. Горшков Г.С., Полежаев В.Д., Полежаева Л.Н. Совершенствование информационно-образовательной среды вуза с целью успешной реализации образовательных возможностей обучающихся: тез. Междунар. конф. «Инновационные подходы в высшем образовании в сфере компьютерных наук», 22-23 ноября 2021 г., Екатеринбург / УФУ им. Б.Н. Ельцина. – Ек., 2022. – С. 17-19.
2. Албутов К.В., Лобастова О.А. Система электронной подачи заявлений абитуриентов// Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова. – 2016. – С. 10-12.
3. Пугач А.А., Бондаренко В.И., Бондаренко В.В. Микросервисы в системе дистанционной подачи документов в вуз: тез. Междунар. науч. конф. «Донецкие чтения 2020: образование, наука, инновации, культура, и вызов современности», 17-18 ноября 2020 г., Донецк / Донецкий национальный университет. – Д., 2020. – С. 274-277.

УДК 543.05:542

Стрелец К.О., Ахрамович С.О., Гусева Е.В.

Создание конструкции микрофлюидного аналитического устройства с применением ультразвука

Стрелец Константин Олегович – бакалавр 4 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; e-mail: strelec.kostya2001@mail.ru;

Ахрамович Софья Олеговна – бакалавр 4 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; e-mail: sofyaakhramovich@gmail.com ;

Гусева Елена Владимировна – к.т.н., доцент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной статье предложена конструкция микрофлюидного устройства, предназначенного для анализа внутриклеточных компонентов, получаемых при разрушении клеточной стенки бактерий при помощи ультразвука. Путем численного моделирования в пакете Ansys Fluent были получены профили скоростей потока и концентраций частиц по длине канала. Устройство включает в себя насос для подачи флюида, микрофлюидный чип из полистирола и установку ультразвукового воздействия.

Ключевые слова: микрофлюидное устройство, бактерия, ультразвуковое воздействие.

Creation of a microfluidic analytical chip with using ultrasound

Strelets K.O., Akhramovich S.O., Guseva E.V.

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

This article proposes the design of a microfluidic device to analyze intracellular components during the destruction of the bacterial cell wall using ultrasound. Using numerical simulation by Ansys Fluent, the profiles of flowrates and particle concentrations along the length of the channel were obtained. The device includes a fluid pump, a polystyrene microfluidic chip, and an ultrasonic treatment unit.

Key words: microfluidic devices, bacteria, ultrasonic exposure.

Введение

В современном мире значительную роль в повышении эффективности научных исследований и создания новых технологических устройств выполняют различные средства и методы анализа. Особо актуальны и перспективны тенденции уменьшения габаритов аналитических систем, в связи с чем в последнее время широкое распространение получили микрофлюидные устройства, которые позволяют уменьшить расход реактивов, электроэнергии, анализируемых веществ, уменьшить вес самого устройства и количество занимаемой им площади. Кроме того, в таких устройствах химические реакции протекают быстрее с меньшим количеством побочных продуктов за счет создания ламинарных режимов внутри каналов [1].

Экспериментальная часть

Разрабатываемый микрофлюидный чип предназначен для анализа внутриклеточных компонентов бактериальных клеток, которые оказываются в жидкой среде вследствие разрушения клеточной стенки бактерий. Кроме того, предполагается, что жидкая среда в устройстве может находиться как нейтральная, так и с низким показателем pH. Для разрушения предлагается использовать ультразвук. Для подачи в проектируемое микрофлюидное устройство биосуспензии, содержащей бактериальные клетки, был подобран перистальтический насос Boyser DS-M до 1,5 бар, имеющий следующие параметры в зависимости от внутреннего диаметра трубки [2]: минимальный диаметр трубки 0,8 мм, объёмный расход 0,5 мл/сек.

Исходя из необходимости применения ультразвука в конструкции, необходимо учитывать затухание ультразвуковых волн при прохождении через стенку чипа, поскольку прямое воздействие ультразвука на жидкую среду в микрофлюидных каналах в отсутствие стенки будет приводить к нарушению ламинарного режима течения и уменьшению скорости потока.

На основании экспериментальных зависимостей по затуханию ультразвуковых колебаний в различных полимерных материалах (рисунок 1) в качестве материала для изготовления чипа был выбран полистирол [3], обладающий подходящими физико-химическими свойствами, такими как высокая коррозионная стойкость, низкая плотность и высокая жёсткость. В качестве способа производства чипа можно использовать методы микролитья и горячей штамповки [4].

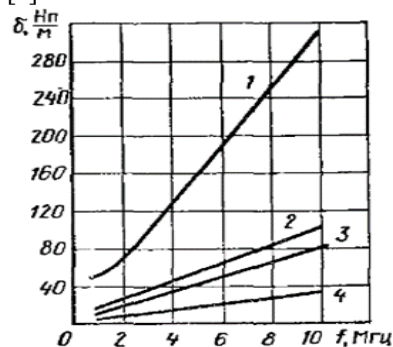


Рис. 1. Затухание ультразвуковых колебаний с увеличением частоты ультразвука в различных материалах: 1 – эпоксидная смола, 2 – ариллокс (полифениленоксид), 3 – органическое стекло, 4 – полистирол

На основании анализа литературных источников и требований к микрофлюидному чипу предложена следующая конструкция, представленная на рисунке 2. Канал, по которому течет поток имеет форму усеченного конуса со следующими размерами: диаметр входного отверстия 0,8 мм, длина канала 20 мм (сквозной), диаметр выходного отверстия 0,06 мм. Благодаря такой форме повышается скорость движения потока в канале, но незначительно снижается объемная скорость флюида на выходе.

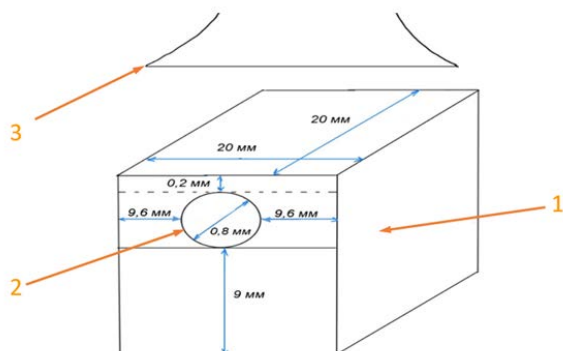


Рис.2. Конструкция разрабатываемого микрофлюидного чипа: 1 – микрофлюидный чип, 2 – отверстие для ввода жидкой среды, 3 – ультразвуковое устройство

Ультразвуковое устройство, расположенное над верхней стенкой чипа и прилегающее к ней, представляет собой излучатель ультразвука (рисунок 3).



Рис.3. Схема установки ультразвукового воздействия [4]

Эффект воздействия ультразвука зависит прежде всего от двух основных параметров: интенсивности излучения и его частоты. Для разрушения бактерий и вирусов значение частоты варьируется от 1 до 1.3 МГц [5], частота 1 МГц была принята за рабочую. Значение интенсивности излучения на поток жидкости составляет не менее 3-10 Вт/см² (для необратимого разрушения клеточной стенки) [6], в данном случае для расчетов было принято значение 10 Вт/см².

Для моделирования гидродинамики потока в микрофлюидном чипе был использован программный пакет Ansys Fluent 2023. В качестве дисперсной фазы (частицы) рассматривались бактериальные клетки сферической формы и размером 10 мкм. Физико-химические свойства клеток (молекулярная масса, плотность, вязкость и поверхностное натяжение) были заданы, исходя из того, что клеточная стенка состоит из пептидогликана (муреин). Были получены следующие

профили скоростей потока и распределения концентрации частиц по длине микрофлюидного канала (рисунок 5, 6).

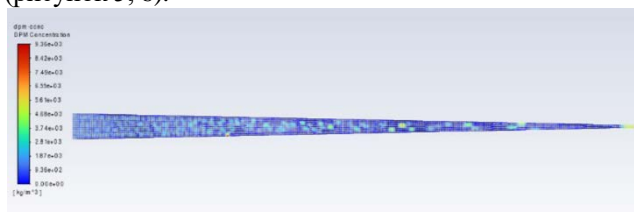


Рис.5. Профили распределения скорости потока в микрофлюидном канале по длине



Рис.6. Профили распределения концентрации частиц по длине канала

Из данных рисунков видно, что в канале поддерживается равномерный ламинарный режим без образования застойных зон со скоростью движения флюида до 5,67 мм/сек в стационарном режиме работы.

Заключение

Была спроектирована конструкция микрофлюидного устройства для проведения аналитических исследований по разрушению бактериальных клеток при помощи ультразвуковых колебаний. Путем численного моделирования были получены профили скоростей движения жидкой фазы и концентраций частиц по длине микрофлюидного канала. Объемный расход жидкости на выходе составил 0,016 мл/сек, что позволяет быстро анализировать образцы жидкости, содержащей внутриклеточные элементы, с подключением электрохимического детектора на выходе канала.

Список литературы

1. Вязьмитин В. Н., Поляков В. В. Микрофлюидное устройство для сепарации биологических жидкостей // Известия ЮФУ. Технические науки. 2014. №10. Р. 199-207.
2. Сайт компании Ranta Pumps, продукт DSM Перистальтический насос до 1,5 бар [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ranta-pumps.ru/product/seriya-dsm> (дата обращения 12.06.2023).
3. Kevin V. Christ, Bryce B. Smith, Frank E. Pfefferkorn et al. Micro End Milling Polystyrene for Microfluidic Applications. // ICOMM/4M 2010 No. 71.
4. В.Л. Ланин, Н.В. Дежунов, А.В. Котухов Применение ультразвуковых эффектов в жидких средах для получения наноматериалов. // Электронная обработка материалов, 2010, №3, С. 28–35.
5. Шапхаев, Э. Г., Цыренов, В. Ж., Чебунина, Е. И. Основы биотехнологии. Дезинтеграция микробных клеток. Улан-Уде, 2005. — С. 53–65.
6. Акопян, В. Б. Основы взаимодействия ультразвука с биологическими объектами: Ультразвук в медицине, ветеринарии и экспериментальной биологии. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2005. — 224 с.

УДК 004.02

Тихоненко К.А., Савицкая Т.В.

Разработка программного приложения для автоматизированного расчёта показателей эксплуатационной надёжности технологического оборудования

Тихоненко Ксения Александровна – аспирант 1-го года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов; miss_kso@icloud.com.

Савицкая Татьяна Вадимовна – доктор технических наук, профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

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

В статье рассмотрены актуальность программы по расчёту показателей эксплуатационной надёжности технологического оборудования, её аналоги, их плюсы и минусы, алгоритм работы программы, каждый его этап с пояснением, особенности реализации на языке программирования Delphi с примером расчета показателей надёжности.

Ключевые слова: программное приложение, время работы оборудования, коэффициент готовности, вероятность безотказной работы.

Development of a software application for automated calculation of indicators of operational reliability of technological equipment

K.A. Tikhonenko, T.V. Savitskaya

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

The article discusses the relevance of the program for calculating the operational reliability indicators of technological equipment, its analogues, their pros and cons, the algorithm of the program, each of its stages with an explanation, implementation features in the Delphi programming language with an example of calculating reliability indicators.

Key words: software application, equipment operation time, availability rate, probability of failure-free operation.

Введение

Обеспечение надёжности технологических систем охватывает самые различные аспекты человеческой деятельности. Надёжность является одной из важнейших характеристик на всех этапах жизни оборудования. С течением времени развивается и усложняется техника, а проблема её надёжности становится всё острее. В таком случае становится важным изучать причины, вызывающие отказы объектов, определять закономерности, которым они подчиняются, обращать внимание на показатели, от которых зависит надёжность.

Существуют программные комплексы, ориентированные на анализ надёжности различных систем. Наиболее распространёнными от отечественных производителей являются АРБИТР [1] и АСОНИКА-К [2]. Первый основан на общем логико-вероятностном методе системного анализа, вычисляет вероятность безотказной работы, среднюю наработку до отказа, коэффициент готовности, среднюю наработку на отказ, среднее время восстановления, вероятность отказа восстанавливаемой системы, коэффициент оперативной готовности системы, а также значимость и вклад элементов в различные показатели надёжности системы в целом, но его нет в свободном доступе. Второй программный продукт используется только для радиоэлектронной аппаратуры. Зарубежные популярные программные комплексы по оценке надёжности – это Relax [3], A.L.D.Group [4] и Isograph [5]. Relax позволяет проводить логико-вероятностный анализ надёжности и безопасности технических систем. A.L.D.Group

анализирует отказы систем. Isograph используется для прогнозирования надёжности и оценки безопасности системы. Все эти зарубежные программные комплексы нельзя найти в открытом доступе. Также, существует программный комплекс Ram Commander [6], разработанный компанией ALD Ltd (Израиль-США), направленный на оценку надёжности только через резервирование, но огромным минусом программного средства является его труднодоступность, на ограниченное время предоставляется DEMO-версия с неполным списком функций.

Именно поэтому было разработано программное приложение «Technological equipment» по расчёту показателей эксплуатационной надёжности [7]. Приложение обеспечивает решение следующих основных задач:

1. Реализацию методов расчёта надёжности с помощью императивного, структурированного, объектно-ориентированного, высокоуровневого языка программирования со строгой статической типизацией переменных Delphi [8];

2. Расчёт коэффициента простоев, средней наработки на отказ, вероятности безотказной работы, среднего времени работы оборудования, коэффициента готовности, среднего времени восстановления, интенсивности восстановления, коэффициента оперативной готовности.

Экспериментальная часть

Для разработки программного приложения необходимо составить блок-схему его работы (рис. 1). Сначала выбирается анализируемое оборудование, вводится его название, каждый год его работы, время

работы по каждому месяцу. Далее производится расчёт суммы часов, при котором оборудование работало в выбранном году. Вводится количество ремонтов и их время по каждому году работы аппарата. Далее если год невисокосный, то в году 8060 часов, следовательно, необходимо учитывать расчёт коэффициентов готовности и коэффициентов простоев по каждому году в соответствии с этим временем, иначе необходимо брать время для високосного года, а именно 8784 часа. Рассчитываются значения средней наработки на отказ, среднего времени восстановления (n в алгоритме – количество ремонтов), интенсивности восстановления, средней интенсивности отказа и вероятности безотказной работы оборудования. После производится расчёт коэффициента оперативной готовности аппарата и выводится временная диаграмма его функционирования.

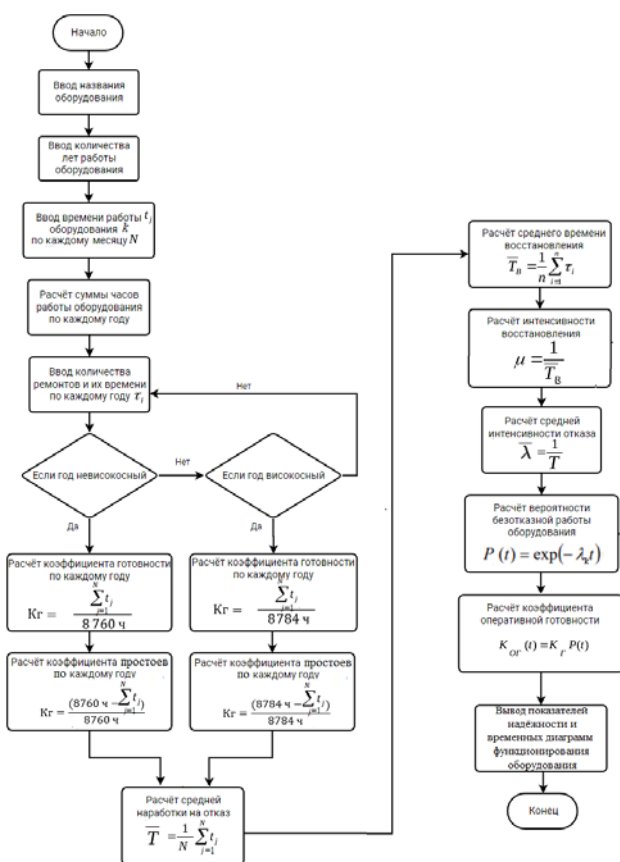


Рис. 1. Алгоритм работы программы по расчёту показателей надёжности технологического оборудования

Разработка программного приложения по расчёту параметров надёжности производится в среде Delphi [8]. Начинается разработка данного модуля с того, что создаётся основная форма, на которой будут содержаться все компоненты: таблицы типа TStringGrid, меню типа TMainMenu, окна типа TEdit, компонент ImageList для набора изображений, кнопки с возможностью добавления на них изображения (тип TBitBtn), рис. 2.

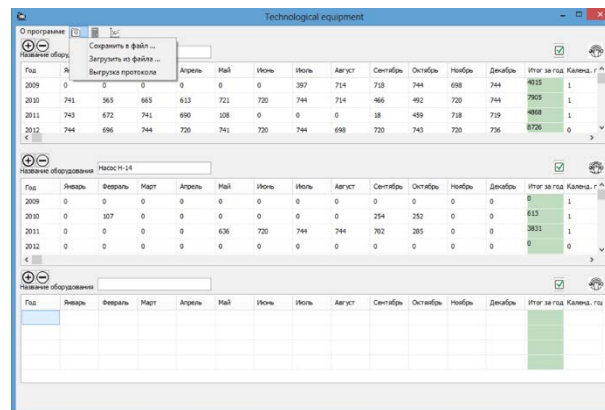


Рис. 2. Форма с компонентами программы

Далее для таблиц типа TStringGrid в свойствах настраиваются количество столбцов и строк, которые будут отображаться в программе (столбцов 15, строк 5, первая строка фиксированная, далее строки можно добавлять при нажатии на кнопку «+»). На самой форме задаётся код для присваивания названий каждому столбцу через фиксированную строку, рис. 3: первый столбец – это год, со второго по тринадцатый это названия месяца, четырнадцатый – «Итого за год» (общее время работы оборудования за год), пятнадцатый «Календарный год» (в ячейки необходимо будет записать 1, если год не високосный и 0, если високосный, для этого создаётся поле-подсказка через свойство таблицы Hint, рис.4). Такие же подсказки задаются на кнопках с картинками.

```

procedure TForm2.FormCreate(Sender: TObject);
begin
    StringGrid1.Cells[0,0] := 'Год';
    StringGrid1.Cells[1,0] := 'Январь';
    StringGrid1.Cells[2,0] := 'Февраль';
    StringGrid1.Cells[3,0] := 'Март';
    StringGrid1.Cells[4,0] := 'Апрель';
    StringGrid1.Cells[5,0] := 'Май';
    StringGrid1.Cells[6,0] := 'Июнь';
    StringGrid1.Cells[7,0] := 'Июль';
    StringGrid1.Cells[8,0] := 'Август';
    StringGrid1.Cells[9,0] := 'Сентябрь';
    StringGrid1.Cells[10,0] := 'Октябрь';
    StringGrid1.Cells[11,0] := 'Ноябрь';
    StringGrid1.Cells[12,0] := 'Декабрь';
    StringGrid1.Cells[13,0] := 'Итого за год';
    StringGrid1.Cells[14,0] := 'Календ. год';
end;
    
```

Рис. 3. Пример кода названия столбцов таблицы

На форму добавлены поля типа TEdit для ввода в них названия оборудования, которое будет присутствовать в протоколе расчёта (рис. 1).

Также, на кнопки с зелёной галочкой задаётся код по расчёту итогового количества часов работы оборудования за каждый год через цикл (рис. 4).

```

procedure TForm2.BitBtn2Click(Sender: TObject);
var
    i, j, k: integer;
begin
    for i:=1 to StringGrid1.RowCount-1 do
        StringGrid1.Cells[13, i] := FloatToStr( StrToFloat(StringGrid1.Cells[1, i]) + StrToFloat(
        +StrToFloat(StringGrid1.Cells[3, i]) + StrToFloat(StringGrid1.Cells[4, i])
        +StrToFloat(StringGrid1.Cells[5, i]) + StrToFloat(StringGrid1.Cells[6, i])
        +StrToFloat(StringGrid1.Cells[7, i]) + StrToFloat(StringGrid1.Cells[8, i])
        +StrToFloat(StringGrid1.Cells[9, i]) + StrToFloat(StringGrid1.Cells[10, i]) +
        +StrToFloat(StringGrid1.Cells[11, i]) + StrToFloat(StringGrid1.Cells[12, i]));
    end;
end;
    
```

Рис. 4. Пример кода для расчёта итогового количества часов работы оборудования за каждый год

Далее создаются новые формы, на которых будут учтены ремонты оборудования. На них помещаются следующие компоненты: поле для ввода количества ремонтов типа TEdit, аналогичное полю по вводу названия оборудования, 3 кнопки типа TBitBtn (две из них по добавлению/удалению строк в таблице и одна по выходу из данного окна) и таблица типа TStringGrid (рис. 5).

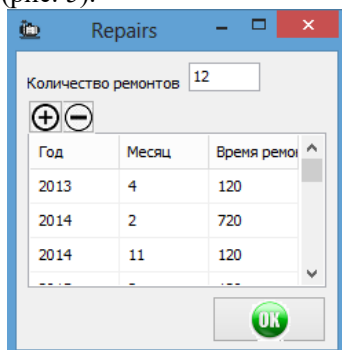


Рис. 5. Форма по ремонтам

Создаётся форма с протоколами, на которую помещаются поля типа TMemo, рис 6. Данное окно будет открываться при нажатии на кнопку с изображением калькулятора (находится в меню), для этого необходимо задать код в MainMenu по расчёту следующих параметров: коэффициент простоев, средняя наработка на отказ, вероятность безотказной работы, среднее время работы оборудования, коэффициент готовности, среднее время восстановления, интенсивность восстановления, коэффициент оперативной готовности, рис. 7.

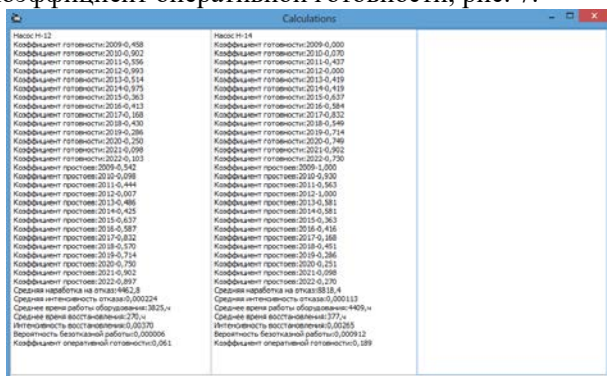


Рис. 6. Поля для вывода протоколов программы

```
begin
for i := 1 to TStringGrid2.RowCount-1 do
if (StrToInt(StringGrid2.Cells[14, i]) = 1) then
Form1.Memo3.Lines.Add('Коэффициент простоев: '+ floattostr(strtfloat(stringgrid2.Cells[0,
else
Form1.Memo3.Lines.Add('Коэффициент простоев: '+ floattostr(strtfloat(stringgrid2.Cells[0,1]
end;
begin
sum:=0;
for i := 1 to TStringGrid1.RowCount-1 do
sum:=sum+strtoint(StringGrid1.Cells[13,i]);
Form1.Memo1.Lines.Add('Средняя наработка на отказ: '+ '-' + floattostr(sum/strtfloat(Fo
Form1.Memo1.Lines.Add('Средняя интенсивность отказа: '+ '-' + floattostr(1/(sum/strtfloat
Form1.Memo1.Lines.Add('Вероятность безотказной работы: '+ '-' + floattostr(exp(-1/(sum/str
Form1.Memo1.Lines.Add('Среднее время работы оборудования: '+ '-' + floattostr((sum/(i-1)
Form1.Memo1.Lines.Add('Коэффициент оперативной готовности: '+ '-' + floattostr(((exp(-1/(i
end;
```

Рис. 7. Пример кода по расчётам программы

Для сохранения и загрузки файлов на форму, рис. 2. помещается компонент OpenFileDialog, в меню добавляются на изображение с папкой дополнительные строки: «Сохранить в файл...», «Загрузить файл».

Заключение

Программное приложение создано для улучшения надёжности любого технологического оборудования. Планируется дальнейшее расширение программного средства: возможностью использования большего количества оборудования, будет учитываться время ремонта во временной диаграмме оборудования, будут учтены различные виды резервирования оборудования. Разработанное программное приложение, будет использоваться для решения комплекса задач анализа и расчёта надёжности на стадиях проектирования, реконструкции, модернизации и эксплуатации.

Список литературы

- СПИК СЗМА. ПК АРБИТР: сайт. — URL: <https://szma.com/arbitr/> (Дата обращения: 11.05.2023).
- Жаднов В. В., Жаднов И. В., Замараев С. П. и др. Новые возможности программного комплекса АСНИКА-К: сайт. — URL: http://www.chipnews.ru/html.cgi/arhiv/03_10/52.htm (Дата обращения: 11.05.2023).
- Relex. PTC Products: сайт. — URL: <https://www.ptc.com/en/products> (Дата обращения: 11.05.2023).
- ALD RELIABILITY SAFETY QUALITY: сайт. — URL: <https://aldservice.com/> (Дата обращения: 11.05.2023).
- Isograph. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://www.isograph.com/> (Дата обращения: 11.05.2023).
- RAM Commander: сайт. — URL: <https://reliability-software.ru/> (Дата обращения: 11.05.2023).
- Чулков Н.А., Деренюк А.Н. Надёжность технических систем и техногенных рисков. — Томск: Томский политехнический университет, 2012. — 150 с.
- Delphi. Embarcadero: сайт. — URL: <https://www.embarcadero.com/ru/products/delphi> (Дата обращения: 11.05.2023).

УДК 544.774.2

Трепашко Д.А., Мохова Е.К., Гордиенко М.Г.

Разработка методики получения матриц на основе хитозана и полициклодекстрина для применения в биомедицине и фармацевтике

Трепашко Дарья Андреевна – студент группы МК-16; darya.trepashko@bk.ru.

Мохова Елизавета Константиновна – младший научный сотрудник кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;

Гордиенко Мария Геннадьевна – д.т.н., профессор кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, 123514, Москва, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

В статье представлена методика получения матриц на основе хитозана и полициклодекстрина для применения в области медицины и фармацевтики. Полициклодекстрин был синтезирован в результате реакции этерификации между лимонной кислотой и β -циклодекстрином в присутствии гипофосфита натрия. Матрицы были получены путем образования геля при смешении растворов хитозана и полициклодекстрина. Часть образцов модифицировали поливиниловым спиртом для повышения их механической прочности. Сублимационно высушенные образцы были исследованы на сорбционную способность, кроме того был проведен анализ ИК спектров синтезированного полициклодекстрина.

Ключевые слова: медицинский матрикс, хитозан, полициклодекстрин, сорбционная способность.

Development of a technique for obtaining matrices based on chitosan and polycyclodextrin for use in biomedicine and pharmaceuticals

Trepashko D.A., Mokhova E.K., Gordienko M.G.

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

The article presents a technique for obtaining matrices based on chitosan and polycyclodextrin for use in medicine and pharmaceuticals. Polycyclodextrin was synthesized by an esterification reaction between citric acid and β -cyclodextrin in the presence of sodium hypophosphite. The matrices were obtained by gel formation by mixing solutions of chitosan and polycyclodextrin. Some samples were modified with polyvinyl alcohol to increase their mechanical strength. Freeze-dried samples were examined for sorption capacity, in addition, an analysis of the IR spectra of the synthesized polycyclodextrin was carried out.

Key words: medical matrix, chitosan, polycyclodextrin, sorption capacity.

Введение

В настоящее время большой интерес представляют полимерные матрицы в качестве средств для доставки лекарств. Одним из способов получения таких матриц является сублимационная сушка. Преимущества данного метода сушки заключаются в том, что он позволяет сохранить свойства биологически активных лекарственных препаратов, а удаление льда при сублимации позволяет сформировать высокопористую структуру получаемого продукта. Данный метод обеспечивает получение матриц с высокой поглощающей способностью, что позволяет использовать данные материалы в фармацевтике для местной доставки лекарств.

Обычно матрицы для медицинского применения изготавливают с использованием различных природных полимеров, таких как хитозан, альгинат, желатин. Среди них широко используется хитозан, благодаря его биосовместимости, биоразлагаемости и антибактериальной активности. Однако недостатком данного полимера является низкая механическая прочность [1]. Смеси синтетических и природных полимеров могут образовывать новый класс материалов с улучшенными механическими свойствами и биосовместимостью по сравнению с отдельными компонентами. Так, природные полимеры, такие как альгинат натрия, хитозан и

многие другие, являются термолабильными, тогда как синтетические полимеры обладают высокой термической стабильностью и улучшенными механическими свойствами. Совмещение различных полимеров в одном материале способствует расширению их характеристик, от биосовместимости до термической устойчивости, тем самым позволяя разрабатывать материалы с широким спектром свойств, необходимых для решения задач биомедицины и фармацевтики [2].

Часто используемым синтетическим полимером в области биомедицины и фармацевтики является циклодекстрин. Данный полимер взаимодействует с плохо растворимыми в воде соединениями, увеличивая их растворимость и биодоступность в несколько раз за счет своего строения. Пространственная структура циклодекстрина представляет собой полый конус, внешняя часть которого содержит гидроксильные группы и является гидрофильной, а внутренняя часть включает атомы углерода, водорода и эфирные связи, создавая гидрофобную область молекулы. В полость такого конуса могут входить молекулы других веществ, и при помощи слабых ван-дер-ваальсовых сил, гидрофобных взаимодействий и других связей образуются так называемые «комплексы включения». В качестве «гостевых» молекул в соединениях включения выступают важнейшие биологически активные вещества и лекарственные средства.

Описанное строение циклодекстрина, способствует широкому применению данного полимера в области фармацевтики при разработке новых лекарственных форм [3,4].

Для повышения прочности и эластичности матриц в их состав может добавляться поливиниловый спирт (ПВС). ПВС является высокоэффективным эмульгирующим, адгезионным и пленкообразующим полимером, обладающим высокой прочностью на разрыв и гибкостью, однако он очень гигроскопичен. Вода действует на полимер как пластификатор, и при большой влажности у ПВС уменьшается прочность на разрыв, но увеличивается эластичность [5].

В данной работе были получены матрицы на основе хитозана и полициклодекстрина. В состав части образцов был добавлен ПВС для улучшения механических свойств. В ходе эксперимента был проведен тест на сорбционную способность и анализ ИК-спектров полициклодекстрина.

Экспериментальная часть

Полициклодекстрин был синтезирован в результате реакции этерификации между лимонной кислотой и β -циклодекстрином в присутствии гипофосфита натрия, используемого в качестве катализатора. Сначала

β -циклодекстрин, гипофосфит натрия и лимонную кислоту перемешивали на магнитной мешалке в течение 15 минут в пропорциях 10/3/10 г на 100 мл воды. Затем вода, как растворитель, была удалена во вращающемся ротационном испарителе при 95°C в вакууме в течение 50 минут. Образовавшуюся в результате процесса выпаривания нерастворимую фракцию полимера помещали в сушильный шкаф и оставляли при 90°C в течение 24 часов [6]. Таким образом был получен порошок полициклодекстрина, который затем использовался при изготовлении матриц.

Для формирования гидрогелей и последующего получения матриц смешивали порошки хитозана (3г) и полициклодекстрина (3г) в подкисленной воде (1 мл ледяной уксусной кислоты на 100 мл воды). На данной стадии для части образцов в раствор гидрогеля добавлялся раствор ПВС. Полученный гидрогель замораживали в чашке Петри в течении 24 часов при -26 °С и подвергали вакуумной сублимационной сушке в течение 48 часов. Спецификация полученных образцов представлена в Таблице 1.

Таблица 1. Состав образцов губок

Название образца	Вода, мл	Chit, г	ПЦД, г	ПВС (3% р-р), мл
1 Г	5	0,1	0,1	1,5
2 Г	5	0,1	0,1	0,75
3 Г	5	0,1	0,1	1,5
4 Г	5	0,1	0,1	0,75
5 Г	5	0,1	0,1	-
6 Г	5	0,1	0,1	-
7 Г	5	0,1	0,1	-
8 Г	5	0,1	0,1	-

Для полученных образцов был проведен тест на сорбционную емкость. Предварительно измерялась масса сухих образцов, затем, они помещались в чашки Петри и заливались водой. Спустя 10, 20 и 30 минут измерялась масса влажных образцов. Сорбционная емкость была рассчитана по формуле (1):

$$C = \frac{m_{\text{влажн. обр.}} - m_{\text{сух. обр.}}}{m_{\text{влажн. обр.}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где, $m_{\text{влажн. обр.}}$ – масса влажного образца, г;
 $m_{\text{сух. обр.}}$ – масса сухого образца, г.

Эксперимент был проведен 3 раза, и затем были вычислены средние значения сорбционной емкости. Результаты измерения представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Сорбционная емкость

№ образца	Сорбционная емкость, %		
	10 минут	20 минут	30 минут
1 Г	90,1818	88,0364	90,1283
2 Г	89,7280	89,4683	90,0906
3 Г	92,2017	91,1505	92,5342
4 Г	91,3273	91,4929	92,1297
5 Г	93,4488	92,9324	94,0187
6 Г	95,1790	95,1753	95,6824
7 Г	92,6840	92,1792	92,3154
8 Г	92,3502	91,3360	93,2097

По результатам, представленным в таблице 2, можно сделать вывод, что матрицы обладают высокой сорбционной емкостью и за первые 10 минут впитывается максимальное количество жидкости. При дальнейшем проведении эксперимента, после 20 и 30 минут, значения сорбционной способности у некоторых образцов практически не изменяются, ввиду их насыщения, только у некоторых образцов прослеживается тенденция к увеличению или уменьшению значений сорбционной емкости.

На рис. 1 представлен внешний вид образцов до и после проведения измерения сорбционной емкости.

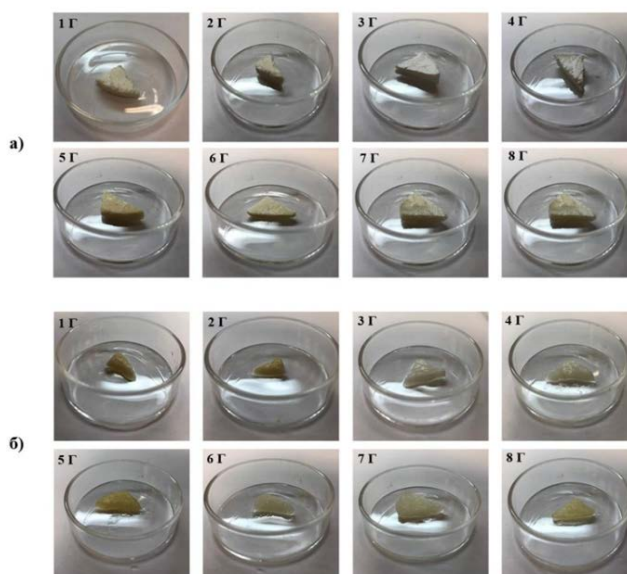


Рис. 1. Внешний вид образцов: образцы до измерения сорбционной емкости (а); образцы после измерения сорбционной емкости (б).

На рис. 1 (б) видно, что все образцы при смачивании сохранили свою структуру, упругие и прочностные свойства, показали высокую набухающую способность. При изучении внешнего вида образцов 1 Г, 2 Г, 3 Г и 4 Г было сделано наблюдение, что добавление ПВС способствовало увеличению прочности и повышению упругости в процессе смачивания.

Для исследования подлинности синтезированного полициклодекстрина был проведен анализ ИК-спектров. Исследование проводилось в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева. ИК-спектр синтезированного полициклодекстрина представлен на рис. 2.

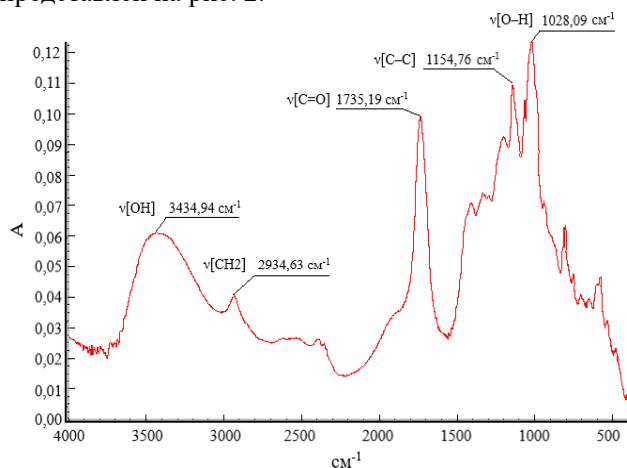


Рис. 2. ИК-спектр синтезированного полициклодекстрина

Частоты для полициклодекстрина наблюдаются при $3434,94 \text{ см}^{-1}$, $2934,63 \text{ см}^{-1}$, $1735,19 \text{ см}^{-1}$ и $1077,30 \text{ см}^{-1}$, для соответствующих функциональных групп: $\nu[\text{OH}]$, $\nu[\text{CH}_2]$, $\nu[\text{C}=\text{O}]$, $\nu[\text{C}-\text{C}]$.

Было проведено сравнение характеристических частот для полициклодекстрина с частотами подлинного спектра β -циклодекстрина, который изображен на рисунке 3 [7].

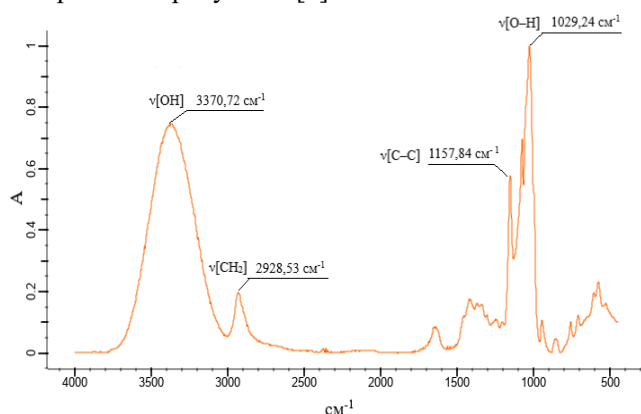


Рис. 3. ИК-спектр β -циклодекстрина

Частоты для β -циклодекстрина наблюдаются при $3370,72 \text{ см}^{-1}$, $2928,53 \text{ см}^{-1}$, $1157,84 \text{ см}^{-1}$ и $1029,24 \text{ см}^{-1}$, для соответствующих функциональных групп: $\nu[\text{OH}]$, $\nu[\text{CH}_2]$, $\nu[\text{C}-\text{C}]$ и деформационного колебания $\nu[\text{O}-\text{H}]$ соответственно [8].

Анализ ИК-спектров полициклодекстрина и β -циклодекстрина показал, что наблюдается сходство в

характеристических частотах и в соответствующих им функциональных группах. Исключением является резкий пик при 1736 см^{-1} на ИК-спектре полициклодекстрина, который по литературным данным [9] может указывать на образование сложноэфирных групп в процессе синтеза при реакции этерификации между β -циклодекстрином и лимонной кислотой.

Заключение

В ходе проведенных исследований была разработана методика получения матриц на основе хитозана и полициклодекстрина для применения в области медицины и фармацевтики. Был проведен тест на сорбционную емкость, который показал высокую поглощающую способность материалов. Полученные ИК-спектры полициклодекстрина и анализ литературных данных позволили подтвердить подлинность синтезированного полимера.

Список литературы

1. Aravamudhan A. et al. Natural polymers: polysaccharides and their derivatives for biomedical applications // Natural and synthetic biomedical polymers. – Elsevier, 2014. – С. 67-89.
2. Roy H., Gummadi A., Nandi S. Potential Biomedical Applications of Marine Sponge-Derived Chitosan: Current Breakthroughs in Drug Delivery for Wound Care // Wound Healing Research. – Springer, Singapore, 2021. – С. 487-507.
3. Кедик С. А. и др. Циклодекстрины и их применение в фармацевтической промышленности (обзор) // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2016. – №. 3. – С. 68-75.
4. Федорова П. Ю. и др. Природные циклические олигосахариды циклодекстрины, в системах доставки лекарств // Медицинский вестник Башкортостана. – 2011. – Т. 6. – №. 4. – С. 125-131.
5. Zhou Y. et al. Photopolymerized maleilated chitosan/thiol-terminated poly (vinyl alcohol) hydrogels as potential tissue engineering scaffolds // Carbohydrate polymers. – 2018. – Т. 184. – С. 383-389.
6. Gauzit A. Élaboration d'un dispositif médical à base de chitosan et de polymère de cyclodextrine pour le traitement des infections du pied diabétique : дис. – Université de Lille, 2019.
7. Online Spectral Library from Wiley. США, Нью Йорк: база спектров. Данные в формате PNG. URL: <https://spectrabase.com/spectrum/AMwUcaz3kYf> (дата обращения: 27.05.2023). Режим доступа: для зарегистрированных пользователей.
8. Sambasevam K. P. et al. Synthesis and characterization of the inclusion complex of β -cyclodextrin and azomethine // International journal of molecular sciences. – 2013. – Т. 14. – №. 2. – С. 3671-3682.
9. Bednarz S. et al. Chemical structure of poly (β -cyclodextrin-co-citric acid) // Journal of applied polymer science. – 2011. – Т. 119. – №. 6. – С. 3511-3520.

УДК 544.774.2

Березовская Е.А., Ларреа Лапшина Л.Р., Федотова О.В., Цыганков П.Ю.

Исследование технологии получения аэрогелей на основе целлюлозы с использованием различных способов гелеобразования

Березовская Екатерина Александровна – студентка 3-го курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; e-mail: eberezovskaa971@gmail.com

Ларреа Лапшина Лорена Рикарда – студентка 3-го курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; e-mail: lorenas2002@mail.ru

Федотова Ольга Вячеславовна – аспирант 1-го года обучения по направлению 2.6 Химические технологии, науки о материалах, металлургия, м.н.с. кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; Цыганков Павел Юрьевич – к.т.н., доцент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ им. Д. И. Менделеева;

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

В статье рассмотрены способы гелеобразования целлюлозы и описаны технологии получения аэрогелей на основе целлюлозы, включающие данные способы. Изучено влияние химической сшивки и криотропного гелеобразования на структурные характеристики полученных образцов. Получены следующие характеристики аэрогелей: усадка, кажущаяся и истинная плотность, пористость, удельная площадь поверхности, общий объем пор и объем мезопор.

Ключевые слова: аэрогели, микрокристаллическая целлюлоза, гелеобразование, сверхкритическая сушка.

Research of cellulose-based aerogels production technology using various gelation methods

Berezovskaya E.A., Larrea Lapshina L.R., Fedotova O.V., Tsygankov P.Y.

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

The article discusses the methods of cellulose gelation and describes the technologies for obtaining aerogels based on cellulose, including these methods. The effect of chemical crosslinking and cryotropic gelation on the structural characteristics of the obtained samples was studied. The following characteristics of aerogels have been obtained: shrinkage, apparent and true density, porosity, specific surface area, total pore volume, and mesopore volume.

Key words: aerogels, microcrystalline cellulose, gelation, supercritical drying.

Введение

Аэрогели – высокопористые материалы, представляющие собой гель, в котором жидкая фаза полностью замещена газообразной. Такой материал помимо пористости обладает рядом уникальных свойств, благодаря которым находит применение в различных областях. Низкая плотность и высокая пористость делает их одним из самых легких твердых материалов на земле. Высокая удельная поверхность обуславливает малые коэффициенты теплопроводности (до 0,016 Вт/(м*К) [1]), а также высокую адсорбционную емкость [2]. Для получения аэрогелей используют кремнийорганические соединения, оксиды металлов, и органические соединения, в частности целлюлозу.

Одной из основных областей применения аэрогелей стало использование в качестве теплоизолирующих материалов в строительстве, промышленности и даже космической технологии. Данный материал нашел применение также в электротехнике для изготовления микрочипов и электронных устройств, акустике для звукоизоляции, в качестве фильтрационного материала для поглощения или очистки пропускаемого газа или жидкости [3]. Также активно проводятся исследования получения аэрогелей для доставки активных фармацевтических ингредиентов [4], что делает актуальным исследования получения биосовместимых аэрогелей на органической основе.

Целлюлоза – это растительный полисахарид, который присутствует во всех растениях, составляя структурную основу растительных клеток и, в свою очередь, является самым распространенным органическим соединением. В чистом виде это белое твердое волокнистое вещество без цвета и запаха, обладающее также гидрофильностью [5].

Целлюлоза биосовместима, биоразлагаема, имеет низкую стоимость, благодаря чему находит применение во многих отраслях промышленности [6]. Таким образом аэрогели на основе целлюлозы являются экологичным материалом, имеющим высокий потенциал для применения в качестве сорбентов для очистки воды, теплоизоляционных материалов, медицинских изделий.

Способ получения и структурные свойства целлюлозных аэрогелей во многом зависят от характеристик целлюлозы и ее концентрации. В процессе получения выделяют три основных этапа: растворение/диспергирование целлюлозы, формирование гидрогеля и затем его сушка. Для начала целлюлозу необходимо растворить в соответствующем растворителе. Для этого используют, например, системы NaOH/мочевина или NaOH/тиомочевина, ионные жидкости (1-аллил-3-метилимидазолия и др.). Следующим этапом идет получение геля. Это может быть химическое (с использованием сшивающих агентов) или физическое гелеобразование (криотропное гелеобразование,

гелеобразование под давлением, радиационно-индуцированное сшивание). Таким образом, добавляя в золь сшивающие агенты, такие как эпихлоргидрин (ЭХГ), N,N'-метиленбисакриламид, или изменяя физические условия (температура, давление, pH и т.д.) можно связать коллоидные частицы с образованием трехмерной взаимосвязанной структуры. Последний и наиболее важный этап – удаление жидкой фазы из образца. Так как обычные методы сушки из-за капиллярного давления могут привести к разрушению пористой структуры и образованию трещин, обычно проводится сверхкритическая сушка с использованием спирта, ацетона или диоксида углерода. Подходит также метод сублимации – процесс перехода из твердой фазы в газообразную, минуя жидкую.

В данной работе рассматриваются два способа гелеобразования. Первый представляет собой химическое гелеобразование за счет добавления сшивающего агента. Такой метод обеспечивает формирование более прочной структура за счет образования ковалентных связей между полимерными цепями во время гелеобразования. Метод криотропного гелеобразования относится к физическим. В данном случае скорость гелеобразования в большей степени зависит от концентрации целлюлозы и температуры. Однако в этом методе структура может повредиться кристаллами, образующимися на этапе заморозки.

Экспериментальная часть

В данной работе для получения аэрогелей в качестве исходного сырья использовалась микрокристаллическая целлюлоза. Предварительно готовился растворитель. Для этого использовались дистиллированная вода, гидроксид натрия NaOH, мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Компоненты брались в процентном соотношении 81%, 7%, 12%, соответственно. Полученный раствор помещался в морозильную камеру не менее чем на час.

Для каждого метода гелеобразования готовились аэрогели с процентным содержанием целлюлозы 4% и 6%. К готовому растворителю добавляли микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) в заданном соотношении и затем гомогенизировали при 8000 об/мин в течении 5 мин. В случае химической сшивки добавляли 8% ЭХГ и повторно проводили гомогенизацию при 6000 об/мин в течение 5 мин. Затем полученную смесь разливали по формам и оставляли на сутки для завершения процесса гелеобразования. Для удаления остатков растворителя и ЭХГ образцы помещались в дистиллированную воду. Промывка проводилась в 3-4 этапа до достижения нейтрального pH. Затем производилась ступенчатая замена воды на растворитель изопропиловый спирт (ИПС, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$). Концентрация спирта при этом составила 20%, 40%, 60%, 80%, 100%. Замена на 100% спирт проводилась дважды. Заключительным этапом получения являлась сверхкритическая сушка.

Для криотропного гелеобразования после взвешивания МКЦ и готового растворителя проводили

гомогенизацию при 8000 об/мин в течение 5 мин, по истечении которых полученную суспензию разливали по формам и помещали в морозильную камеру. Спустя сутки образцы выдерживались в этиловом спирте и промывались дистиллированной водой до нейтрального pH. Далее проводилась ступенчатая замена на ИПС и сверхкритическая сушка, как и для образцов с ЭХГ. Были получены образцы с концентрацией целлюлозы 4 и 6 масс% каждой концентрации к каждому способу гелеобразования.

На этапе замены растворителя и после сверхкритической сушки измерялся диаметр образцов для дальнейшего расчета их усадки по формуле (1):

$$Y = \left(\frac{D - \frac{\sum d_i^n}{n}}{D} \right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где Y - усадка образца, %; D - внутренний диаметр используемой формы, мм; d_i - измеренный диаметр образца, мм; n - количество измерений диаметра.

Для изучения характеристик полученных аэрогелей проводились следующие методы анализа. Измерения истинной плотности выполнены на гелиевом пикнометре Micrometrics AccuPyc II 1340 Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева. Кажущаяся плотность рассчитывалась по формуле (2):

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m}{V}, \quad (2)$$

где $\rho_{\text{каж}}$ - плотность, г/см³; m - масса образца, г; V - объем образца, см³.

На основе данных о плотностях определялись пористость и общий объем пор по формулам (3) и (4) соответственно:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}} \right) \cdot 100\%, \quad (3)$$

$$V_{\text{п}} = \left(\frac{1}{\rho_{\text{каж}}} - \frac{1}{\rho_{\text{ист}}} \right), \quad (4)$$

где P - пористость, %; $V_{\text{п}}$ - объем пор, см³/г; $\rho_{\text{каж}}$ - кажущаяся плотность, г/см³; $\rho_{\text{ист}}$ - истинная плотность, г/см³.

Пористая структура образцов исследовалась методом азотной порометрии на анализаторе Quantachrome NovaWin. Были получены данные о площади удельной поверхности S_a и объеме мезопор V_m .

Значения усадки после замены растворителя Y_1 и сушки Y_2 , а также характеристики полученных образцов представлены в таблице 1. Анализируя данные, можно сделать вывод, что образцы, полученные криогелеобразованием подвержены меньшей усадке в сравнении с образцами, полученными химической сшивкой. С увеличением концентрации целлюлозы наблюдается уменьшение пористости и общего объема пор. Сравнение двух методов гелеобразования показывает, что образцы, полученные криогелеобразованием, более пористые и имеют более высокое значение удельной площади поверхности, а также обладают большим объемом мезопор.

Таблица 1. Характеристики полученных аэрогелей

Образец	$Y_1, \%$	$Y_2, \%$	$\rho_{\text{каж}}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{ист}}, \text{ г/см}^3$	П, %	$S_a, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{п}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{м}}, \text{ см}^3/\text{г}$
Chem-4	32,1	39,3	0,23	1,39	84	69	3,70	0,41
Chem-6	31,1	39,6	0,37	1,33	72	111	1,95	0,59
Cryo-4	25,1	28,2	0,09	1,65	94	333	10,05	1,88
Cryo-6	22,7	23,6	0,13	1,56	92	317	7,02	1,56

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К.

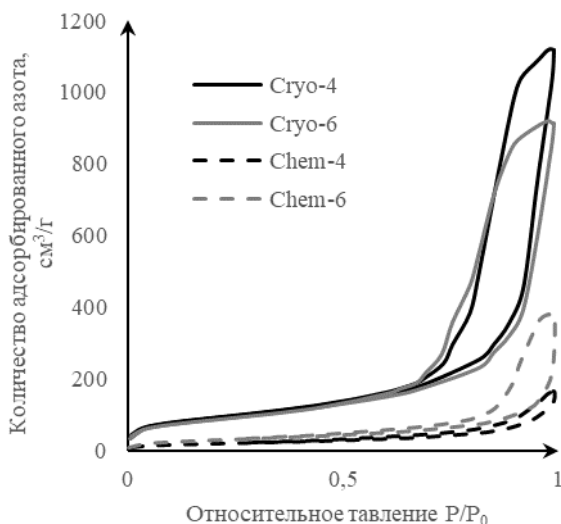


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота для аэрогелей на основе целлюлозы

Полученные изотермы относятся к IV типу, характерному для мезопористых материалов [7]. Петля гистерезиса говорит о возникновении капиллярной конденсации. Для образцов, полученных с применением химической сшивки количество адсорбированного азота меньше по сравнению с криотропным гелеобразованием, что свидетельствует о более низком общем объеме пор.

Заключение

В результате проведенного исследования были получены аэрогели двумя способами гелеобразования: химического (с добавлением ЭХГ) и физического (криотропное гелеобразование). Процентное содержание микрокристаллической целлюлозы в полученных образцах составило 4 масс.% и 6 масс.%. После сверхкритической сушки были измерены следующие характеристики аэрогелей: усадка, кажущаяся плотность, истинная плотность, пористость, удельная площадь

поверхности, общий объем пор и объем мезопор. Образцы, полученные методом криотропного гелеобразования, менее плотные (0,09-0,13 г/см³) и обладают более высокой пористостью (92-94%) и удельной площадью поверхности (317-333 м²/г) по сравнению с аэрогелями, полученными химической сшивкой (плотность 0,23-0,37 г/см³, пористость 72-84% и удельная площадь поверхности 69-111 м²/г).

Список литературы

- Хиневич А. С. Аэрогели, их свойства и применения: научная работа/ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, 2018 г.
- Калугина Ю. Е., Медведева М. М., Котов Н. О. Аэрогель для теплоизоляции различных конструкций //Наука, общество, образование в современном мире 3. – 2023. – с. 26.
- Колнооченко А. В. и др. Аэрогели-новые перспективные материалы //Химическая промышленность сегодня. – 2011. – №. 11. – С. 31-36.
- Мочалова М. С. и др. Получение биополимерных аэрогелей для использования в фармацевтике и медицине //Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – №. 12 (193). – С. 27-29.
- Березин А. С., Тужиков О. И. Механизмы растворения целлюлозы в прямых водных растворителях (обзор) //Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2010. – №. 2. – С. 5-23.
- Long L. Y., Weng Y. X., Wang Y. Z. Cellulose aerogels: Synthesis, applications, and prospects //Polymers. – 2018. – Vol. 10. – no. 6. – p. 623.
- Thommes M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) //Pure and applied chemistry. – 2015. – Vol. 87. – no. 9-10. – p. 1051-1069.

УДК: 66.011:519.876.5: 004.942

Ткачев Н.А., Лебедев И.В.

Разработка алгоритмов моделирования структур аэрогелей с применением клеточно-автоматного подхода для реализации с использованием высокопроизводительных вычислений

Ткачев Никита Алексеевич - студент 1 курса аспирантуры факультета Цифровых Технологий и Химического Инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва; e-mail: n.a.tkachov@yandex.ru
Лебедев Игорь Витальевич - к.т.н., научный сотрудник, доцент кафедры Химического и Фармацевтического Инжиниринга РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва; e-mail: igor170491@yandex.ru
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В данной работе предлагается подход к повышению эффективности алгоритмов моделирования структур аэрогелей с использованием КА при помощи современных технологий параллельных вычислений. Рассмотрены основные технологии параллельных вычислений на центральном (CPU) и графическом (GPU) процессорах. Разработан программный комплекс с использованием нескольких алгоритмов генерации структур аэрогелей с помощью клеточно-автоматных моделей агрегации, ограниченной диффузией (diffusion-limited aggregation, DLA). Ключевые слова: параллельные вычисления, CUDA, OpenCL, аэрогель, DLA, моделирование структур.

Development of algorithms for modeling aerogel structures using a cellular automaton approach for implementation using high-performance computing

Tkachev N.A., Lebedev I.V.

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

In this paper, an approach is proposed to improve the efficiency of algorithms for modeling aerogel structures using CA with modern parallel computing technologies. The main technologies of parallel computing on the central (CPU) and graphics (GPU) processor are considered. A software package has been developed using several algorithms for generating aerogel structures using cellular automaton models of diffusion-limited aggregation (DLA).

Keywords: Parallel computing, CUDA, OpenCL, aerogel, DLA, structure modeling.

В настоящее время современные средства компьютерного моделирования позволяют существенно повысить эффективность исследований в различных областях науки, в том числе при получении новых функциональных материалов с заданными свойствами. Одним из наиболее интересных направлений в области разработки новых материалов, обладающих требуемыми характеристиками, является моделирование структур аэрогелей с применением клеточно-автоматного подхода.

Аэрогель представляет собой нанопористый материал с высоким отношением объема к плотности, высокой (до 99%) пористостью и удельной поверхностью, тепло- и звукоизоляционной способностью, которому можно придать ряд особых свойств в зависимости от исходного сырья. Вследствие вышеперечисленных свойств, аэрогели составляют высокую конкуренцию в применении для различных сфер деятельности человека таких как медицина, строительство, химическая технология и т.д. [1]

Среди математических методов моделирования структур и свойств для аэрогелей в настоящее время широко используются клеточные автоматы (КА). КА моделируют дискретные изменения и позволяют заменить сложные системы дифференциальных уравнений на более простую модель, что уменьшает количество расчетов. Принципиальным отличием этих методов от вычислительных методов в механике сплошных сред является замена непрерывного представления материала или среды ансамблем взаимодействующих частиц конечного размера (в

микро-, мезо- или макроскопическом пространственном масштабе) или ансамблем взаимодействующих точечных масс (в атомном масштабе в рамках молекулярной динамики или метод Монте-Карло).

Естественным ограничением при компьютерном моделировании является вычислительная мощность современных ЭВМ. Клеточно-автоматный подход позволяет реализовывать модель с использованием параллельных вычислений, что существенно увеличивает скорость расчетов.[2]

В данной работе предлагается подход к повышению эффективности алгоритмов моделирования структур с использованием КА с помощью современных технологий параллельных вычислений.

В настоящее время существует ряд подходов и технологических решений для использования высокопроизводительных параллельных вычислений (рис.1). С аппаратной точки зрения крайне эффективным технологическим решением является проведение параллельных вычислений на видеокартах (внешних графических процессорах, graphics processing unit, GPU), которые обладают большим количеством ядер и, соответственно, вычислительных мощностей по сравнению с центральными процессорами (central processing unit, CPU). Соответственно, наиболее перспективными для дальнейшего повышения эффективности алгоритмов моделей структур пористых материалов (аэрогелей) представляются технологии параллельных вычислений на видеокартах - CUDA и OpenCL.

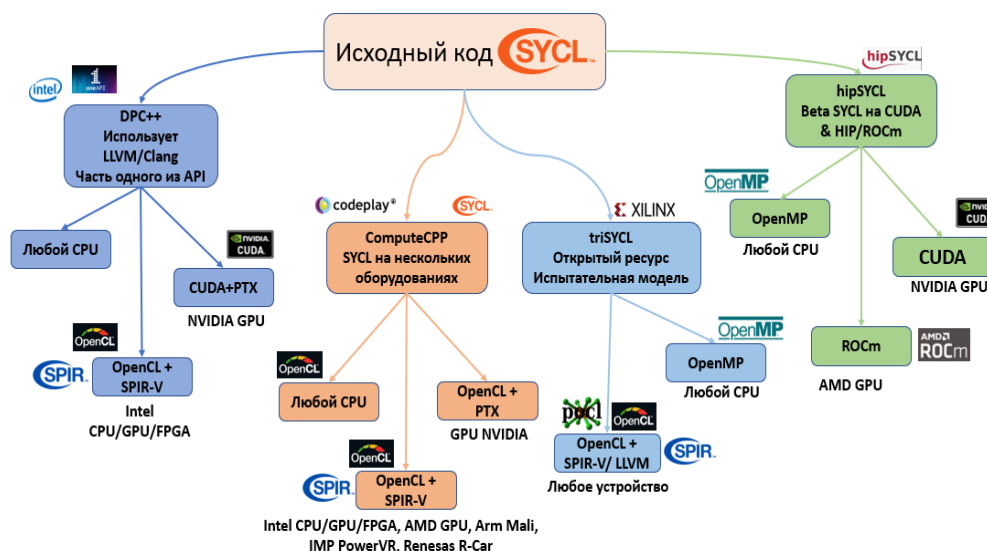


Рис. 1. Схема использования технологий для параллельных вычислений

В настоящее время технология CUDA является наиболее высокопроизводительной для проведения расчетов на видеокартах. Но данный метод позволяет использовать ограниченный набор ресурсов, а именно, видеокарты NVIDIA. В свою очередь, OpenCL предоставляет возможность задействовать большее количество и набор составляющих компьютера. Используя технологию OpenCL, расчеты возможно производить как на видеокартах, так и на центральных процессорах в меньшей зависимости от комплектующих ЭВМ. Таким образом, существует возможность повышения эффективности алгоритмов моделирования структур на основе клеточно-автоматного подхода, как в гомогенной среде – видеокарта, так и в гетерогенной, задействуя центральный процессор и видеокарту компьютера.[3]

В случае использования параллельных вычислений одним из ключевых аспектов при разработке компьютерных моделей становится разработка алгоритмов, которые адаптированы под параллельную работу, в частности, разбиение алгоритма на участки, которые могут выполняться независимо друг от друга и, соответственно, параллельно. Это может быть как параллельный расчет нового состояния клеток (мелкозернистый параллелизм), так и параллельное выполнение отдельных крупных блоков алгоритма (крупнозернистый параллелизм). В рамках работы на примере тестовой модели структур аэрогелей будут предложены подходы к адаптации алгоритмов для последующей реализации с использованием параллельных вычислений.

В качестве модели, которая может быть реализована с помощью параллельных алгоритмов была выбрана модель кластерной агрегации, ограниченной диффузией (diffusion-limited aggregation, DLA). Принцип работы данной модели состоит в том, что на дискретном поле размещается неподвижный центр кластеризации. После этого в случайном месте поля генерируется подвижная частица, которая совершает хаотичные движения до тех пор, пока не окажется в соседней от центра

кластеризации клетки. После этого подвижная частица так же становится центром кластеризации и генерируется новая подвижная частица. Этот процесс продолжается до тех пор, пока структура не достигнет заданного соотношения пустых клеток к общему количеству клеток на поле (пористости).

Для адаптации модели под использование в параллельных вычислениях были определены несколько направлений, которые основаны на следующем представлении расчетного объема и самих частиц:

1) Представление поля и частиц с помощью единого двумерного или трехмерного массива, где значение, которое хранится в ячейке массива определяет состояние клетки клеточного автомата (DLA-n).

2) Представление поля, частиц и клеточного автомата в виде иерархии классов с использованием основных парадигм объектно-ориентированного программирования (ООП), (DLA-о).

На основе обоих подходов были разработаны программные модули. Программные модули были разработаны на языке Python, при реализации DLA-о была использована специализированная библиотека NumPy.

Следующим этапом была оценка эффективности работы обоих алгоритмов с точки зрения производительности и эффективности использования при проведении параллельных вычислений. Для этой цели были проведены вычислительные эксперименты по генерации тестовых структур при различных входных параметрах моделей – размеров поля и конечной пористости.

Для исследования были использованы следующие параметры:

- 1) Поле имеет кубическую форму (трехмерная структура);
- 2) Конечная пористость равна 90%;
- 3) Центр кластеризации находится на равноудаленном расстоянии от граней куба с погрешностью в одну клетку (в зависимости от кратности длины грани);

- 4) Исследование проводилось при длине сторон куба 30, 50, 80 ед. для сравнения скорости вычислений алгоритмов и 30, 50, 100, 1000 ед. для сравнения нагрузки на центральный процессор.

Далее представлены сравнительные результаты работы алгоритмов DLA-n и DLA-o (рис. 2,3).

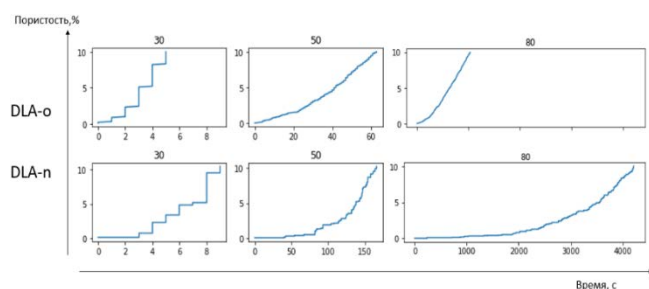


Рис. 2. Сравнение скорости вычислений алгоритмов DLA-o и DLA-n в зависимости времени расчета (с) от пористости аэрогеля (%). 30, 50, 80 клеток соответственно по каждой из осей Ox , Oy , Oz .

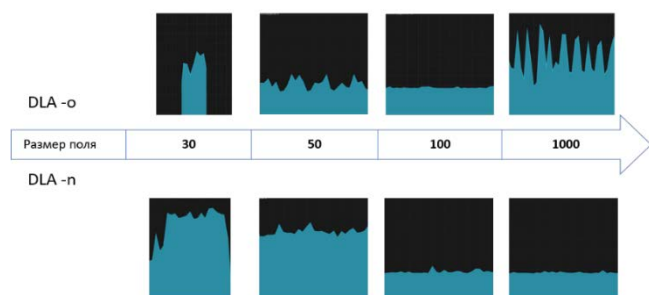


Рис. 3. Сравнение нагрузки на процессор при вычислениях алгоритмов DLA-o и DLA-n (по Oy процент нагрузки на процессор 0-100%, Ox – время вычислений, 60с).

На рис. 2 представлены графики времени вычислений с использованием алгоритмов DLA-o и DLA-n при различном размере исследуемого поля. По данным диаграммам можно сделать вывод, что алгоритм DLA-o при малых значениях пористости обладает более высокой скоростью расчета по сравнению с DLA-n. Но, при достижении пористости структуры в ~5%, скорость вычислений алгоритма DLA-n становится сопоставимой с DLA-o. При приближении расчетной пористости к 10% алгоритм DLA-n обладает большей вычислительной скоростью по сравнению с алгоритмом DLA-o.

На рис. 3 представлено сравнение нагрузки при работе вышеперечисленных алгоритмов. Так, алгоритм DLA-o нагружает процессор в меньшей степени при относительно малых размерах расчетного объема. Но, при увеличении исследуемого поля, загрузка процессора становится выше и более изменчивой. Обратную картину можно увидеть при анализе диаграмм относящихся к DLA-n. При этом, алгоритм DLA-n обладает более стабильным характером нагрузки на процессор.

Из представленных результатов хорошо видно, что каждый алгоритм обладает высоким потенциалом для развития в зависимости от размера поля. Особенно интересна перспектива последовательного использования каждого из алгоритмов при симуляции структур по достижению определенной пористости моделируемых объектов.

В дальнейшем будет исследована эффективность предложенных алгоритмов при проведении высокопроизводительных параллельных вычислений. В перспективе это позволит генерировать модели структур аэрогелей, состоящих из большого (от 1000000 и более) количества клеток. Это повысит точность модели и, соответственно, повысит эффективность исследований при разработке новых функциональных материалов (аэрогелей) с заданными свойствами путем частичной замены натуральных экспериментов вычислительными.

Список литературы

1. Шамаев А.С., Лебедев И.В., Тыртышников А.Ю., Меньшутина Н.В. Моделирование структуры и свойств аэрогелей с использованием клеточно-автоматного подхода // Успехи химии и химической технологии – 2019. Т. 23 – N11. С. 98-100.
2. Filip Petrovič, David Štřelák, Jana Hozzová, Jaroslav Ol'ha, Richard Trembecký, Siegfried Benkner, Jiří Filipovič. A benchmark set of highly-efficient CUDA and OpenCL kernels and its dynamic autotuning with Kernel Tuning Toolkit // Future Generation Computer Systems – 2020 – V.108 – P.161-177.
3. Lukas Spies, Amanda Bienz, David Moulton, Luke Olson, Andrew Reisner. Tausch: A halo exchange library for large heterogeneous computing systems using MPI, OpenCL, and CUDA // Parallel Computing – V.114 – P. 102973.

УДК 66.061.1

Иванов Н.К., Лебедев И.В.

Разработка программного комплекса для моделирования экстракции

Иванов Никита Константинович - студент, группы К-35; ivanov.nikita09012001@yandex.ru

Лебедев Игорь Витальевич, к.т.н., ведущий инженер Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

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

В статье рассматривается программный комплекс моделирования экстракции с использованием математической модели «повреждённых и неповреждённых клеток». В ходе эксперимента проведены вычислительные операции по прогнозированию массы экстракта при известных параметрах процесса. Коэффициент массообмена для жидкой фазы – эмпирический параметр, который подбирается программой автоматически в заданном диапазоне с заданным шагом. Предлагаемый программный комплекс позволит автоматизировать процесс экстракции и проводить более точные и быстрые расчёты.

Ключевые слова: Экстракция, математическую модель, интеллектуального поиска.

Development of a software for extraction modeling

Ivanov N.K., Lebedev I.V.

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

The article discusses a software package for extraction modeling using a mathematical model of "damaged and undamaged cells". During the experiment, computational operations were carried out to predict the mass of the extract with known process parameters. The mass transfer coefficient for the liquid phase is an empirical parameter that is automatically selected by the program in a given range with a given step. The proposed software package will automate the extraction process and make more accurate and faster calculations.

Key words: Extraction, mathematical model, intellectual search.

Введение

Экстракция является одним из ключевых процессов в области химии и химической технологии. Она играет важную роль в различных отраслях, включая фармацевтическую, пищевую, нефтегазовую и экологическую промышленность. Экстракция представляет собой процесс извлечения определенного вещества или компонента из смеси других веществ, используя различные физико-химические методы.

Существует ряд преимуществ, связанных с применением экстракции, которые делают этот процесс незаменимым во многих областях:

1)Разделение сложных смесей: экстракция предоставляет возможность разделить сложные смеси на отдельные компоненты. Это особенно важно в случаях, когда требуется извлечь искомый компонент из множества примесей, таких как ароматические соединения из природных экстрактов или растворов.

2)Мягкое воздействие на вещества: в отличие от некоторых других методов разделения экстракция обычно оказывает мягкое воздействие на извлекаемые вещества. Это особенно важно при работе с термолабильными или чувствительными к воздействию высоких температур и давлений веществами.

3)Экологичность: экстракция может быть более экологически безопасной альтернативой некоторым другим методам разделения. Она позволяет снизить потребление энергии и использование опасных химических реагентов, что способствует сокращению негативного воздействия на окружающую среду.

Современные технологии производства часто требуют точного контроля за процессом получения экстрактов. Одним из важных параметров является масса экстракта, получаемая во времени. Применение современных методов компьютерного моделирования позволит ускорить процесс обработки данных, уменьшить влияние человеческого фактора, а также частично заменить натурный эксперимент вычислительным, позволяя прогнозировать массу экстракта при заданных параметрах.

В области автоматизации процессов контроля качества и расчета массы экстрактов существуют различные исследования и программные решения. Однако разработка специализированной программы, учитывающей промежутки времени и сопоставляющей расчетные данные с данными пользователя, позволяет проводить более быстрые и точные исследования в этой области.

Современные технологии производства часто требуют точного контроля за процессом получения экстрактов. Одним из важных параметров является масса экстракта, получаемая во времени. Применение современных методов компьютерного моделирования позволит ускорить процесс обработки данных, уменьшить влияние человеческого фактора, а также частично заменить натурный эксперимент вычислительным, позволяя прогнозировать массу экстракта при заданных параметрах.

В области автоматизации процессов контроля качества и расчета массы экстрактов существуют различные исследования и программные решения. Однако разработка специализированной программы, учитывающей промежутки времени и сопоставляющей расчетные данные с данными

пользователя, позволяет проводить более быстрые и точные исследования в этой области.

В рамках работы была разработана программа, реализующая математическую модель экстракции и позволяющая прогнозировать величину массы

$$m_3(t) = \begin{cases} G \cdot Y^* \cdot t \cdot [1 - \exp(-Z)], & t \leq t_{II}, t > 0 \\ G \cdot Y^* \cdot [t - t_I \cdot \exp(Z_w - Z)], & t_I < t \leq t_{II}, t > 0 \\ m_c \cdot \left\{ X_0 - \frac{Y^*}{W} \cdot \ln \left[1 + \left[\exp\left(\frac{W \cdot X_0}{Y^*}\right) - 1 \right] \cdot \exp\left[\frac{W \cdot G \cdot (t_I - t)}{m_c}\right] \cdot \left(\frac{X_H}{X_0}\right) \right] \right\}, & t > t_{II}, t > 0 \end{cases} \quad (1)$$

где m_3 – масса экстракта, кг;

t – время, с;

t_I, t_{II} – продолжительность I и II периодов экстракции, соответственно, с;

G – массовый расход диоксида углерода, кг/с;

Y^* – растворимость экстракта в сверхкритическом флюиде, кг/кг;

m_c – исходная масса сырья, кг;

X_0 – массовая доля растворенного вещества в сырье;

X_H – массовая доля растворенного вещества в неповрежденных клетках;

Z, Z_w, W – безразмерные параметры модели.

Безразмерный параметр Z рассчитывается по следующей формуле:

$$Z = \frac{m_c \cdot k_\phi \cdot \rho_1}{G \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (2)$$

где k_ϕ – коэффициенты массообмена растворителя;

ρ_1 – плотность диоксида углерода, кг/м³; ρ_c – плотность сырья, кг/м³;

ε – порозность слоя растительного сырья.

Безразмерный параметр W :

$$W = \frac{m_c \cdot k_T}{G \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (3)$$

где k_T – коэффициенты массообмена растворителя.

Порозность слоя рассчитывалась по уравнению:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{слой}}}{\rho_c} \quad (4)$$

где $\rho_{\text{слой}}$ – плотность слоя растительного сырья, кг/м³ (определялась экспериментально).

Конец I периода – постоянной скорости экстракции рассчитывается следующим образом:

$$t_I = \frac{m_c \cdot (X_0 - X_H)}{Y^* \cdot Z \cdot G} \quad (5)$$

Конец II периода – падающей скорости экстракции:

$$t_{II} = t_I + \frac{m_c}{W \cdot G} \cdot \ln \left[\frac{X_H + X_H \cdot \exp\left(W \cdot \frac{X_0}{Y^*}\right)}{X_0} \right] \quad (6)$$

где X_H – массовая доля растворенного вещества в поврежденных клетках (легкодоступного сырья).

Входные данные, необходимые для проведения расчетов, включают параметры процесса экстракции, временные интервалы и характеристики использованных растворителей.

На рис. 1 представлен интерфейс программы.

Предлагаемое программное решение разработано на языке C# с использованием фреймворка Windows Presentation Foundation. Программа содержит

экстракта при заданных параметрах в различные моменты времени.

Предлагаемая программа использует математическую модель «поврежденных и неповрежденных клеток» [1], которая рассчитывает массу экстракта следующим образом:

удобный пользовательский интерфейс для внесения параметров процесса. Кнопка «Open» позволяет добавлять экспериментальные данные по экстракции для сравнения полученных результатов с расчетными.

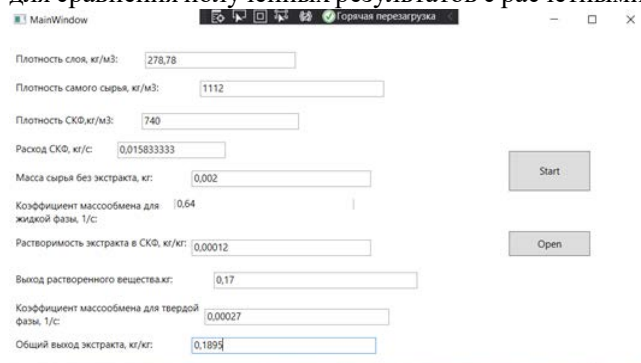


Рис. 1. Интерфейс программы.

Экспериментальная часть

С помощью разработанной программы были проведены вычислительные эксперименты по прогнозированию массы экстракта при известных параметрах процесса. Коэффициент массообмена для жидкой фазы является эмпирическим параметром и подбирается программой автоматически в заданном диапазоне с заданным шагом. В дальнейшем процесс его определения будет автоматизирован с использованием методов интеллектуального анализа данных.

В таблице 1 и на рисунке 2 представлено сравнение расчетных данных с экспериментальными для коэффициента массообмена для жидкой фазы, при котором среднее отклонение расчетных данных от экспериментальных было наименьшим

На рис.2 точками обозначены данные полученные пользователем при проведении эксперимента, линией данные полученные программой.

Таблица 1. Результаты расчёта программы.

Время, секунды	Масса, кг (Программа)	Масса, кг (Пользователь)
300	9,8219456*10 ⁻⁵	5*10 ⁻⁵
600	1,7138*10 ⁻⁴	9,1*10 ⁻⁵
1200	2,6716*10 ⁻⁴	1,8*10 ⁻⁴
1800	2,71*10 ⁻⁴	3,195*10 ⁻⁴
2400	3,23*10 ⁻⁴	3,476*10 ⁻⁴
3600	3,5*10 ⁻⁴	3,703*10 ⁻⁴
5400	3,64*10 ⁻⁴	3,777*10 ⁻⁴
7200	3,71*10 ⁻⁴	3,788*10 ⁻⁴
9000	3,79*10 ⁻⁴	3,7897*10 ⁻⁴
Погрешность:	3,31753*10 ⁻³	

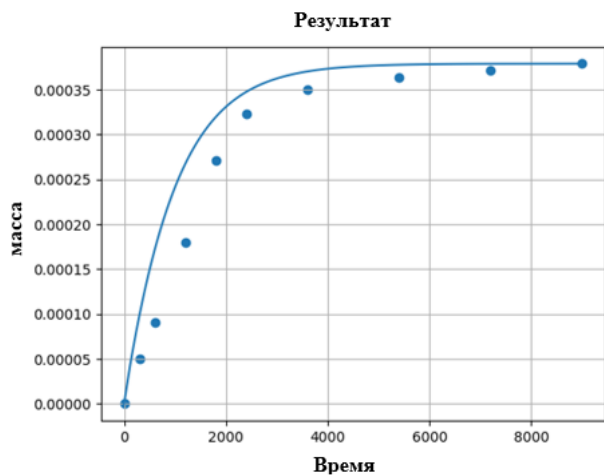


Рис.2. Сравнение расчетных данных с экспериментальными.

Заключение

По результатам вычислительных экспериментов видно, что среднее отклонение расчетных данных от экспериментальных не превышает 0,003 %, что говорит о соответствии спрогнозированной массы

экстракта и экспериментальной. В дальнейшем планируется расширение функционала программы за счет использования методов интеллектуального анализа данных для более эффективного подбора параметров модели. Разрабатываемое программное решение успешно реализует расчет массы получаемого экстракта сравнивает ее с данными, предоставленными пользователем.

Разработанное программное решение позволяет ускорить процесс математического моделирования процесса экстракции и частично заменить натуральный эксперимент вычислительным, что, в свою очередь, ускорит установление связи между экспериментальными параметрами и массой экстракции и определение параметров процесса.

Список литературы

1 .Натареев С. В., Венкин Е. Н., Натареев О. С. Массоперенос в процессе сушки влажного материала при конвективном подводе теплоты //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55. – №. 3. – С. 104-108.

УДК 004.9: 543.61: 615.01: 661.11

Кириллова И.Ю., Трохин В.Е., Челноков В.В., Бессарабов А.М.

Системные исследования импортозамещения фармакопейного ассортимента химических реактивов, выпускаемых АО «ЭКОС-1»

Кириллова Ирина Юрьевна – бакалавр 3 курса кафедры логистики и экономической информатики
Челноков Виталий Вячеславович – д.т.н., профессор кафедры логистики и экономической информатики
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9.

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

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

Проведен анализ отечественного ассортимента химических реактивов и особо чистых веществ, применяемых в фармацевтической промышленности. Анализ проводился по ассортименту, выпускаемому одним из основных отечественных производителей АО «ЭКОС-1». Для решения задачи импортозамещения разработана автоматизированная CALS-система компьютерного менеджмента качества. Ядром системы является база данных фармакопейной продукции АО «ЭКОС-1» и трех ведущих зарубежных фирм (Merck, PanReac, Carl Roth)
Ключевые слова: компьютерный менеджмент качества, CALS-система, импортозамещение, химические реактивы, особо чистые вещества, фармацевтическая промышленность

Systemic studies of import substitution of the pharmacopoeial assortment of chemical reagents produced by jsc "ekos-1"

Kirillova I.Yu.¹, Trokhin V.E.², Chelnokov V.V.¹, Bessarabov A.M.²

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

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

The analysis of the domestic range of chemical reagents and high purity substances used in the pharmaceutical industry was carried out. The analysis was carried out on the assortment produced by one of the main domestic manufacturers JSC "EKOS-1". To solve the problem of import substitution, an automated CALS-system of computer quality management has been developed. The core of the system is a database of pharmacopoeial products of JSC "EKOS-1" and three leading foreign companies (Merck, PanReac, Carl Roth)

Keywords: computer-aided quality management, CALS-system, import substitution, chemical reagents, high-purity substances, pharmaceutical industry

В фармацевтической промышленности нашли широкое применение вещества реактивной квалификации и особой чистоты [1]. Один из основных производителей этой продукции АО «ЭКОС-1» расположен в городе Старая Купавна (Московская область) [2]. Аналитическая служба предприятия осуществляет разработку общих подходов к аналитическому мониторингу, выявление методов анализа основных групп примесей, разработку оптимальных алгоритмов анализа реактивов, сырья и полупродуктов.

В последнее время, производство химических реактивов и особо чистых веществ характеризуется существенным ростом требований фармацевтики к такому понятию как качество. При этом существенно увеличилось число параметров, определяющих качество продукта. Одновременно возросли требования к методам аналитического контроля [3]. Для решения этих проблем актуальны разрабатываемые современные системы автоматизированного компьютерного менеджмента качества (КМК-системы). КМК-система позволяет: улучшить аналитический контроль качества продукции; гарантирует оперативное предоставление корректной лабораторной информации; повышает эффективность использования ресурсов лаборатории

(персонала, приборов и реагентов); сокращает время выполнения аналитических исследований, формирование отчетности и составление документов о качестве [4]. Наиболее перспективной системой компьютерной поддержки аналитического мониторинга является CALS-технология (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) [5].

На первом этапе компьютерного менеджмента качества была создана база данных 11 ведущих зарубежных фирм, выпускающих фармацевтическую продукцию: Bayer AG; Abcam; Acros Organics BVBA; Applichem; Bio-Rad Laboratories, Inc.; Mallinckrodt Baker, Inc.; MP Biomedicals; Thermo Fisher Scientific; PanReac; Merck; Carl Roth GmbH+Co.KG. На основе компьютерного анализа и экспертных оценок были выбраны 3 наиболее перспективные фирмы (PanReac; Merck; Carl Roth) [6]:

Carl Roth GmbH+Co.KG (Германия) — работает на рынке с 1879 года. За это время компания стала мировым супермаркетом, который снабжает лаборатории всем необходимым и славится отличным качеством своей продукции, широким ассортиментом и доступными ценами. Благодаря постоянно растущему спросу на продукцию Carl Roth в 2013

году был открыт новый автоматический склад химических веществ. В ассортимент входят более 25 000 позиций, 96% из которых производитель постоянно держит у себя на складе в Карлсруэ в оптовых количествах. Это позволяет доставить продукцию максимально быстро заказчику в любой точке мира.

PanReac AppliChem (Испания) — один из мировых лидеров по производству эталонных химических веществ, предназначенных для лабораторий различного профиля, исследовательских работ, учреждений здравоохранения, химических и пищевых предприятий. Под этим брендом выпускается широкий ассортимент химических и биологических лабораторных реактивов: аналитические препараты, соответствующие требованиям фармакопей; эталонные реактивы для проведения инструментального анализа. В настоящее время PanReac экспортирует реактивы более чем в 80 стран.

Merck & Co. Inc. (MSD, Германия) — ведущая научно-технологическая компания в области здравоохранения, life science и высокотехнологичных материалов. Компания успешно открывает уникальные способы лечения самых сложных заболеваний, создает высокотехнологичные

устройства и материалы. В 2017 Merck приобрела компанию Sigma-Aldrich, являющуюся одним из лидеров по производству и продаже особо чистых химических веществ, реагентов, расходных материалов и т.д.

Контроль качества фармацевтической продукции в России (и за рубежом) в основном проводится по фармакопейным статьям, включенным в фармакопею. В РФ в процессе процедуры государственной регистрации субстанции или препарата конкретного производителя утверждается нормативная документация, которая и содержит соответствующие методики анализа. Требования к содержанию этой нормативной документации соответствуют требованиям к фармакопейным статьям.

Для решения задачи импортозамещения фармацевтической продукции на основе ассортимента органических растворителей (297 марок) проведен анализ фармакопейных продуктов, выпускаемых АО «ЭКОС-1» и тремя ведущими зарубежными фирмами: PanReac, Merck, Carl Roth. При анализе рассматриваются 5 фармакопей: USP, DAB, JP, BP, Ph. Eur (США, Германия, Япония, Британская, Европейская). В качестве примера рассмотрен ацетон марки «химически чистый» для фармацевтики (таблица 1).

Таблица 1. Анализ показателей качества фармакопейного ацетона, выпускаемого АО «ЭКОС-1» и ведущими зарубежными фирмами

Фирмы	АО «ЭКОС-1», Россия				
	PanReac, Испания	Merck, Германия		Carl Roth, Германия	
Вещество, марка, CAS 67-64-1	Ацетон	Acetone (BP, Ph. Eur, USP) puriss, pharma grade	Acetone (Ph. Eur), puriss, p.a, reagent ACS, reagent ISO	Acetone (BP, Ph. Eur., NF) puriss, p.a.	Acetone (Ph. Eur.), extra pure
Фармакопей-марки / Характеристики	Химически чистый	Фармакопей: Британская, Европейская, США. Чистый, фарм. марка	Фармакопей: Европейская. Чистый, Чист. для анализа, реагент ACS, реагент ISO	Фармакопей: Британская, Европейская. Чистый, Чистый для анализа	Фармакопей: Европейская. Особо чистый
Массовая доля основного вещества, %, не менее	99,8	99,5	99,5	99,0	99,7
Плотность при 20°C, г/см ³ , в пределах	0,789-0,791	0,790-0,793	Нет данных	Нет данных	Нет данных
Массовая доля веществ, восстанавливающих перманганат калия, %, не более	0,00006	Испытание	0,0002	Нет данных	Нет данных
Массовая доля воды, %, не более	0,1	0,3	0,2	0,3	0,3
Массовая доля кислот, %, не более	0,0012	Испытание	0,0015	Испытание	Нет данных
Массовая доля метанола, %, не более	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Массовая доля альдегидов, %, не более	0,001	Нет данных	0,001	Нет данных	Нет данных
Массовая доля нелетучего остатка, %, не более	0,0005	0,004	0,001	0,002	0,005
Показатель преломления n_{D20} , в пределах	1,3580-1,3610	Нет данных	1,3580-1,3600	Нет данных	Нет данных
Массовая доля щелочей, %, не более	0,001	Испытание	0,0008	Испытание	Нет данных

В таблице 1 приведены по одной марке ацетона, выпускаемого АО «ЭКОС-1» (химически чистый), PanReac и Carl Roth, а также 2 марки, выпускаемые Merck Group (Merck-1, Merck-2). Проведенный по всем показателям качества сравнительный анализ показал, что практически все отечественные показатели качества превосходят или не уступают четырем зарубежным аналогам. Единственное исключение составляет массовая доля щелочей (в пересчете на аммиак), где показатель отечественного реактива (0,001) незначительно уступает Merck-1 (0,0008).

В разработанной КМК-системе (рис. 1) рассмотрены 3 группы продукции АО «ЭКОС-1»: органические растворители, неорганические кислоты, заказные реактивы. В приведенном примере фармакопейного ацетона (табл. 1) рассматривается максимальная группа характеристик, включающая в себя 10 основных показателей качества (рис. 1-а): массовая доля основного вещества; плотность при 20°C; массовая доля веществ, восстанавливающих перманганат калия; массовая доля кислот; массовая доля метанола; массовая доля альдегидов; массовая доля нелетучего остатка; показатель преломления n_{20d} ; массовая доля щелочей. Если производитель не представил какие-либо характеристики или их определение находится на стадии испытаний, то в системе отсутствует жесткое требование к заполнению всего списка показателей.

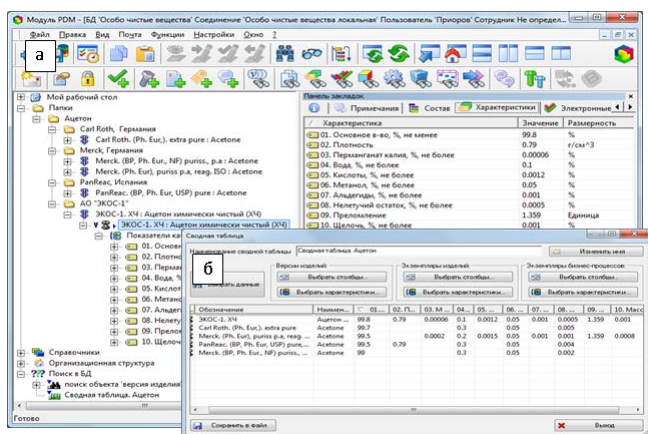


Рис. 1. КМК-система фармакопейного ассортимента АО «ЭКОС-1», для импортозамещения продукции ведущих зарубежных фирм PanReac, Merck, Carl Roth (а - архитектура системы; б - сводная таблица)

В результате компьютерного мониторинга ассортимента АО «ЭКОС-1» показана перспективность замещения отечественной продукцией реактивов ведущих зарубежных фирм (рис. 1-б). Также перспективно дальнейшее развитие КМК-системы с алгоритмами экспертного анализа по доработке технологического процесса (в случае отставания отечественных показателей). В случае совпадения или превышения наших показателей качества предлагается возможность (рекомендация) замены импортного аналога, без коррекции технологического процесса получения, химического реактива и его научно-технической документации.

Список литературы

1. Лукша Е.А., Корнеева И.Н., Савченко И.А., Подгурская В.В., Гущина Е.С. Графическое структурирование фармакопейных статей: пример разработки и внедрения в практику фармацевтического анализа // Медико-фармацевтический журнал Пульс. — 2019. — Т. 21. — № 11. — С. 6-12.
2. Трынкина Л.В., Трохин В.Е., Бессарабов А.М. Автоматизированные CALS-системы компьютерного менеджмента качества в промышленном комплексе АО «ЭКОС-1» // Успехи в химии и химической технологии. — 2018. — Т. 32. — № 11 (207). — С. 24-26.
3. Созин А.Ю., Крылов В.А., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д., Котков А.П. Некоторые перспективы развития методов анализа высокочистых летучих веществ // Журнал аналитической химии. — 2023. — Т. 78. — № 5. — С. 387-395.
4. Трохин В.Е., Трынкина Л.В., Бессарабов А.М. Аналитический мониторинг особо чистых веществ на основе концепции CALS. Рига, Латвия: Изд-во «LAP LAMBERT Academic Publishing». — 2018. — 116 с.
5. Горин Д.С., Долженков С.С. Научно-методические основы управления качеством продукции на основе CALS-технологий // Вестник Академии права и управления. — 2021. — № 3 (64). — С. 55-60.
6. Бессарабов А.М., Трохин В.Е., Трынкина Л.В., Гафитулина К.М. Разработка CALS-системы аналитического мониторинга органических растворителей для фармацевтической промышленности // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. — 2022. — № 8. — С. 19-26.

УДК 004.9: 625.75: 625.768.6

Приоров Г.Г., Бессарабов А.М.

Модернизации CALS-системы противогололедных реагентов на основе PDM STEP Suite 5.7

Приоров Георгий Германович – магистр 2 курса кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития»

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

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

Бессарабов Аркадий Маркович – д.т.н., профессор, заместитель директора по науке, bessarabov@nc-mtc.ru

АО Научный центр «Малотоннажная химия»,

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

Проведена модернизация CALS-системы компьютерного менеджмента качества противогололедных реагентов, разработанной в 2013 году на базе программного комплекса PDM STEP Suite версии 1.7. В новой версии PDM STEP Suite 5.7 функция настройки словарей и справочников значительно улучшает представление данных об анализируемых показателях качества и редактирование словарей в базе данных. Обновленный функционал управления процессами позволяет повысить эффективность и результативность проводимых работ

Ключевые слова: CALS-система, PDM STEP Suite, компьютерный менеджмент качества, противогололедные реагенты, управление процессами

Upgrading the cals-system for anti-icing reagents based on pdm step suite 5.7

Priorov G.G.¹, Bessarabov A.M.²

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

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

The CALS-system for computer-aided quality management of anti-icing reagents, developed in 2013 on the basis of the PDM STEP Suite version 1.7 software package, was upgraded. In the new version of PDM STEP Suite 5.7, the function of setting up dictionaries and directories significantly improves the presentation of data on the analyzed quality indicators and editing dictionaries in the database. The updated functionality of process management allows to increase the efficiency and effectiveness of ongoing work

Keywords: CALS system, PDM STEP Suite, computer quality management, anti-icing reagents, process management

Автоматизированные CALS-системы компьютерной поддержки жизненного цикла необходимы для обеспечения управления и мониторинга процессов в различных отраслях промышленности. В последние годы были достигнуты значительные успехи в модернизации этих систем, особенно в контексте компьютерного управления качеством и экологического мониторинга химических противогололедных реагентов [1]. Для информационного обеспечения компьютерного

менеджмента качества химических ПГР была модернизирована разработанная в 2013 году Глушко А.Н. [2] автоматизированная CALS-система компьютерного менеджмента качества противогололедных реагентов. Были рассмотрены ключевые аспекты модернизации CALS-систем, что обеспечивает повышение эффективности и качества научных исследований. Все работы проводились в программном комплексе PDM STEP Suite (рис. 1).



Рис. 1. Трехуровневая архитектура "Клиент-Сервер" в PDM STEP Suite

PDM STEP Suite - это передовое программное решение, разработанное для удовлетворения сложных потребностей инженерных и производственных компаний в управлении данными [3]. Этот комплексный инструмент предоставляет широкий спектр возможностей и функций, которые облегчают пользователям управление данными об изделиях на протяжении всего жизненного цикла продукции. PDM STEP Suite разработан для интеграции с другими программными инструментами (рис. 1), используемыми инженерными и производственными компаниями.

Стоит отметить, что в версии 1.7 [2] не было такой важной функции, как настройка словарей и

справочников базы данных. Ключевым отличием новой, модернизированной КМК-системы является использование обновленного функционала актуальной версии программного комплекса PDM STEP Suite 5.7 для группировки показателей качества в соответствующем словаре. Это позволяет вести более точный учет всех исследуемых характеристик ППР. Таким образом, в новом CALS-проекте для каждого кластера показателей качества была создана отдельная группа характеристик (рис. 2). Каждая группа характеристик включает в себя показатели качества нижнего подуровня, которым автоматически ставится в соответствие требуемая размерность, описание и наименование.

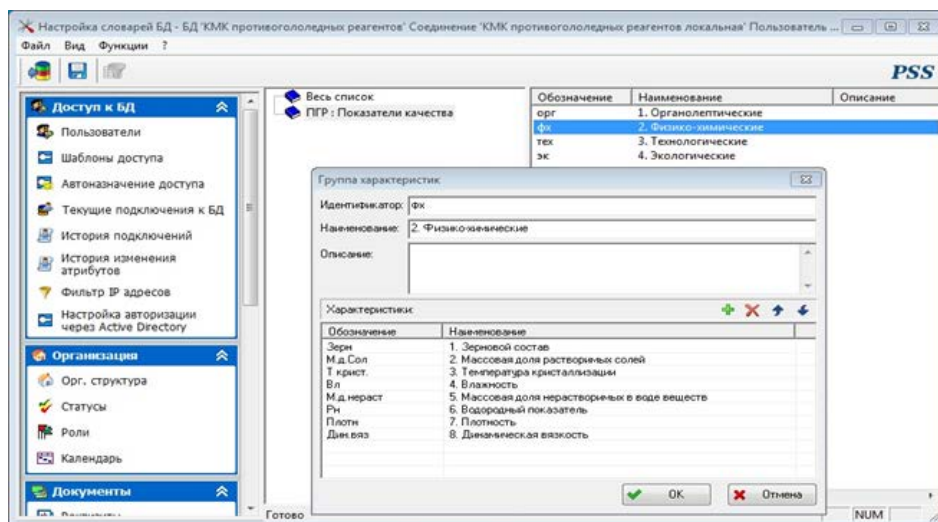


Рис. 2. Структура базы данных модернизированной КМК-системы противогололедных реагентов (группировка показателей качества)

В новой версии программы PDM STEP Suite пользователи могут редактировать словарь параметров и показателей, а также группировать их для удобства использования (рис. 2). Это позволяет настраивать программу под конкретные условия и требования, повышая скорость обработки информации.

При этом, использование справочников и словарей в программе PDM STEP Suite 5.7 позволяет существенно ускорить процесс актуализации информации по показателям качества, а также обеспечивает возможность редактирования словарей в базе данных. Функция группировки параметров и показателей в новой версии программы облегчает процесс анализа данных и повышает эффективность компьютерного управления качеством и экологического мониторинга химических противогололедных реагентов.

Таким образом, пользователи могут легко настраивать параметры и показатели в базе данных, учитывая специфику и требования, как для конкретного региона, так и для конкретной марки ППР. Кроме того, функция группировки параметров и показателей качества в новой версии PDM упрощает процесс анализа и обработки данных.

В рамках модернизации системы компьютерного менеджмента качества в программном модуле PDM

STEP Suite версии 5 для каждого показателя нижнего подуровня создается отдельный технологический процесс. Для этого в CALS-системе предусмотрена возможность создания и редактирования такого объекта как «бизнес-процесс». Например, для определения физико-химического показателя «массовая доля растворимых солей» в CALS-проект был добавлен процесс, описывающий аналитический метод «Методика №2478203» (рис. 3). Данная методика относится к области аналитической химии, а именно к способу количественного определения форматов щелочных металлов в противогололедных реагентах, дополнительно содержащих хлориды кальция и щелочных металлов [4].

На рисунке 3 показан готовый проект бизнес-процесса для методики № 2478203. Помимо измеряемой характеристики «массовая доля растворимых солей» в бизнес-процессе указано требуемое оборудование, которое находится в распоряжении организации. Стоит отметить, что для данной методики подходят 3 прибора: Titrimo, Titroline и АТП-02. При работе с бизнес-процессами доступна информация о каждом занесенном в проект ресурсе, в том числе и об оборудовании.

Так, для каждого из 3-х приборов работник может получить следующие данные: полное наименование, тип оборудования (компьютер, стационарное

оборудование, сборочная единица, портативный прибор, запасное оборудование, комплекс и т.п.), исходное количество, получаемое количество (в случае необходимости выделения дополнительных ресурсов или указания потребности в выделении для проекта некоторого количества расходного сырья), приоритете выбора и сортаменте (совокупности сортов, видов и других характеристик однородных изделий). В случае, если единица требуемого технологического оборудования задействована в других аналитических испытаниях, химик-технолог может создать запрос в CALS-системе для подбора имеющихся аналогов (рис.3-а, б). То есть в новой версии PDM STEP Suite автоматизированной КМК-системы ППР предусмотрен учет используемых приборов, что позволяет отслеживать статус задействования оборудования в режиме реального времени.

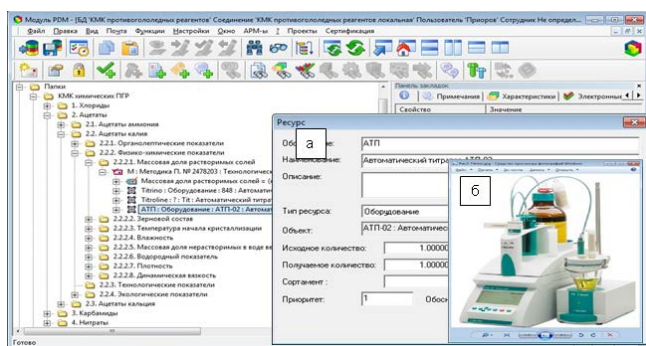


Рис. 3. Структура базы данных модернизированной КМК-системы ППР с группировкой показателей качества (а – окно с параметрами выбранного оборудования, б – титратор АТП)

Один из этапов модернизации автоматизированной КМК-системы ППР – это реализация нового функционала программного обеспечения для управления бизнес-процессами, который включает в себя следующую необходимую информацию для выполнения процессов: управляемые подпроцессы, требуемые характеристики, роли участников процесса и др. Разработка и реализация такого функционала является одним из этапов проектирования бизнес-

процессов, который обеспечивает систематический подход к повышению эффективности и результативности проводимых работ.

Проектирование бизнес-процессов – важнейший аспект организационного управления, включающий систематический анализ, оптимизацию и внедрение бизнес-процессов для повышения эффективности, результативности и общей производительности. Управление аналитическими процессами подразумевает создание визуальных представлений существующих рабочих процессов, отражающих последовательность действий, роли и задействованные ресурсы [5]. Этот шаг позволяет получить четкое представление о текущих процессах, повысить их эффективность и определить направления дальнейшего развития.

Список литературы

1. Priorov G., Glushko A., Bessarabov A. Ecological Monitoring of Road Chemistry Materials on Highways // Chemical Engineering Transactions. — 2021. — V. 88. — P. 1273-1278.
2. Глушко А.Н. Проблемно-ориентированные CALS-системы компьютерного менеджмента качества химических противогололедных материалов и дорожных пропиток // диссертация ... к.т.н.: 05.13.01 / Глушко Андрей Николаевич. – Иваново: ИГХТ, — 2013. — 149 с.
3. PDM STEP Suite | Прикладная логистика — Текст: электронный // cals.ru — Прикладная логистика: сайт. — 2023. — URL: <https://cals.ru/products/pss> (дата обращения: 17.05.2023). — Текст: электронный.
4. Danilov V.P., Frolova E.A., Kondakov D.F., Brekhovskikh M.N. Phase equilibria in the sections of a carbamide-sodium formate-water system at 0 to -22°C and anti-icing properties of the salt compounds // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. — 2019. — V. 53. — No. 4. — P. 612-614.
5. Pribylev T.M., Zaytsev M.N., Vikentyeva O.L. Actor-oriented approach for business-process management of analytical system development // Proceedings of the Institute for System Programming of the RAS. — 2022. — V. 34. — No. 2. — P. 57-66.

УДК 004.428.4:614.849

Чернухин А.В., Савицкая Т.В.

Разработка многофункционального умного датчика информационной системы эвакуации с химического предприятия

Чернухин Артём Валерьевич – аспирант 3 года кафедры кибернетики химико-технологических процессов, e-mail: dr.chernuhin@yandex.ru;

Савицкая Татьяна Вадимовна – д.т.н., профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной статье представлены новые подходы к разработке умного датчика, который будет использоваться в комплексной информационной системе эвакуации на химических производствах. Описаны обновленные элементы умного датчика, а также используемая для определения пламени и дыма по данным с камеры нейронная сеть.

Ключевые слова: умный датчик, информационная система эвакуации, сбор данных, анализ данных.

Development of multifunctional smart sensor for the evacuation information system from chemical enterprise

Chernukhin A. V.¹, Savitskaya T. V.¹.

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

This article presents new approaches to the development of a smart sensor that will be used in an integrated information system for evacuation in chemical industries. The updated elements of the smart sensor are described, as well as the neural network used to determine the flame and smoke from the data from the camera.

Key words: smart sensor, evacuation information system, data collection, data analysis.

В настоящее время как в России, так и во всем мире активно продолжается автоматизация всех отраслей промышленного производства. Это приводит к усложнению инфраструктуры предприятия, представляющего собой многоуровневую информационно-техническую систему. Вместе с этим возникает необходимость в создании информационной системы, внедрение которой будет направлено на своевременную организацию и проведение эвакуации.

Данная работа посвящена модернизации одного из ключевых элементов таких систем - «умного датчика», способного в режиме реального времени собирать информацию о состоянии производственного объекта.

В рамках предыдущей работы [1] был разработан датчик, выполнявший следующие функции:

1. измерять температуру и влажность воздуха;
2. определять число людей в помещении;
3. измерять концентрацию различных газов в воздухе;
4. передавать информацию по беспроводной связи;
5. в случае выхода из строя модуля беспроводной связи датчик будет записывать данные на внутренний накопитель.

Апробация этого датчика на практике привела к тому, что возникла необходимость провести его доработку перед потенциальным включением в разрабатываемую комплексную систему эвакуации.

Первая проблема, возникшая при тестировании – потеря большого количества данных с датчиков при их обработке на плате, а также высокое энергопотребление, из-за которого датчик мог проработать только 24 часа. Поэтому было принято решение использовать Raspberry Pi Zero - компактную

микрокомпьютерную плату, созданную компанией Raspberry Pi Foundation [2]. Она имеет размеры 65мм x 30мм x 5мм и весит 9 грамм, что делает ее наименьшей из всех моделей Raspberry Pi.

Особенности Raspberry Pi Zero:

- процессор: Broadcom BCM2835, 1 ГГц ARM11 одноядерный процессор, встроенный GPU с поддержкой OpenGL ES 2.0;
- память: 512 МБ оперативной памяти LPDDR2 SDRAM;
- слот для MicroSD-карты: для хранения операционной системы и внешних файлов;
- порты: 2 порта микро USB (один для питания, второй для передачи данных), мини-порт HDMI для подключения к монитору или телевизору;
- GPIO: 40 контактов GPIO (общего назначения ввода/вывода) расположены на двух рядах с двух сторон платы, поддерживается I2C, SPI, UART (универсальный асинхронный приемопередатчик);
- беспроводные коммуникации: Wi-Fi и Bluetooth 4.1;
- питание: поставляется через микро-USB порт (без включения Wi-Fi и Bluetooth) или через GPIO (с учетом потребляемого тока).

В рамках данной работы использование платы Raspberry Pi Zero оправдано тем, что она позволяет создавать устройства с потреблением энергии в несколько раз меньшим, чем у других плат, а также за счет современного процессора получится решить проблему с потерей большого количества данных.

Также для повышения точности измерения был установлен новый датчик DHT22 - цифровой датчик, который используется для измерения температуры и относительной влажности в окружающей среде. Он может использоваться в различных приложениях, таких как сельское хозяйство, контроль климата,

домашняя автоматизация, промышленный контроль и т.д. DHT22 имеет высокую точность и стабильность в измерении, а также высокую скорость отклика и низкое энергопотребление. Он подключается к микроконтроллерам или другим устройствам с помощью стандартного интерфейса GPIO или UART.

Для определения концентрации различных газов в помещении ранее использовались датчики серии MQ, а именно: датчик MQ-2 для определения концентрации дыма; датчик MQ-5 для определения концентрации этилового спирта; датчик MQ-6 для определения концентрации сжиженного газа; датчик MQ-7 для определения концентрации CO; датчик MQ-8 для определения концентрации водорода; датчик MQ-135 для определения концентрации аммиака. Но в процессе поиска наиболее оптимального с точки зрения точности измерений и стоимости набора датчиков было принято решение вместо MQ использовать другой тип датчиков – AQ. Эти датчики выигрывают как по стоимости, так и по точности изменений, но могут работать с узким набором плат, в число которых входит Raspberry Pi Zero. Они предназначены для мониторинга качества воздуха в помещении или на открытом воздухе и могут измерять уровни различных вредных веществ, таких как углекислый газ, формальдегид, токсичные газы, пыль и другие.

Для использования были выбраны следующие датчики AQ:

1. Датчики углекислого газа (CO₂) - измеряют количество углекислого газа в воздухе и могут использоваться для контроля уровня вентиляции в зданиях и комнатах.

2. Датчики формальдегида - измеряют уровень формальдегида в воздухе, который может быть высоким в новых зданиях и сооружениях.

3. Датчики VOC (volatile organic compounds) - могут обнаруживать высвобождение определенных химических веществ и газов, которые могут быть опасны для здоровья или приводить к загрязнению воздуха.

4. Датчики токсичных газов - используются для мониторинга концентрации газов, таких как сероводород, окиси углерода и других токсичных веществ.

5. Датчики пыли и продуктов сгорания - могут измерять уровень пыли в воздухе, а также концентрацию продуктов сгорания, которые могут быть опасны для здоровья при пожарах.

Все эти датчики могут быть использованы как по отдельности, так и вместе для обеспечения комплексного мониторинга качества воздуха. Датчики AQ также могут быть совместимы с системами автоматического управления зданиями и другими устройствами, чтобы обеспечить более эффективный контроль.

Работа радиомодуля беспроводной связи NRF24L01+PA+LNA не вызвала никаких нареканий даже в самых сложных тестах, когда нужно было передать данные через толстые бетонные стены. NRF24L01+PA+LNA — это высокоточный

радиомодуль беспроводной связи, который предназначен для передачи и приема данных на расстояниях до 1100 метров. Модуль имеет несколько ключевых особенностей, которые позволяют ему быть одним из лучших радиомодулей на рынке. Одной из ключевых особенностей является наличие встроенного усилителя мощности, который обеспечивает передачу данных на большие расстояния. Кроме этого, радиомодуль имеет встроенный усилитель низкого уровня шума, который обеспечивает принятие очень слабых сигналов. Это позволяет модулю работать в шумных условиях и получать чистый сигнал. Модуль имеет 6 контактов для передачи и приема данных, а также 8 контактов для управления и настройки операций модуля. Наиболее важными контактами являются контакт передачи данных (MOSI), контакт приема данных (MISO), контакт синхронизации (SCK) и контакт настройки адреса (CE). Модуль имеет рабочую частоту 2,4 ГГц, что гарантирует совместимость с большинством беспроводных устройств. Кроме того, модуль имеет очень низкое энергопотребление, что позволяет ему работать на батарейках и других батареях длительное время.

Также в процессе, из-за частых проблем с аккумулятором, пришлось расширить объем используемой SD-карты, чтобы в случае потери связи с удаленным сервером оставалась возможность сохранить все переданные данные.

Ключевой же проблемой стало использование пассивного инфракрасного датчика движения (PIR) - электронного прибора, который использует инфракрасные излучения, излучаемые телами, для обнаружения движения. Он обычно используется для безопасности и автоматического управления в зданиях и автомобилях. PIR-датчик состоит из двух полупрозрачных материалов, которые чувствительны к инфракрасному излучению. Когда объекты, испускающие инфракрасное излучение, движутся перед датчиком, датчик регистрирует изменение температуры и генерирует электрический сигнал. Большая часть датчика закрыта светоизолирующей материей, которая блокирует тепло от окружающего воздуха, что повышает чувствительность PIR-датчиков. Но в данной задаче он показывал очень низкую точность. Потому для определения как людей в помещении, так и источника возгорания теперь будет использоваться небольшая камера HQ Camera для Raspberry Pi. Она представляет собой модуль с качественным объективом и высококачественным сенсором изображения. Основными ее преимуществами являются: качественный объектив с фокусным расстоянием от 6 до 16 мм, который обеспечивает широкий угол обзора; сенсор изображения Sony IMX477R в формате 1/2.3 дюйма и разрешением 12,3 мегапикселей, обладающий хорошей светочувствительностью и динамическим диапазоном; поддержка видео в формате 1080p с частотой до 30 кадров в секунду; поддержка RAW-формата, который обеспечивает большую гибкость при обработке.

Для обучения нейронных сетей используется YOLOv5 [3] — это модель глубокого обучения, предназначенная для быстрого и точного распознавания объектов на изображениях и видео. Она была создана компанией Ultralytics на основе ранее существовавших моделей YOLOv1, YOLOv2, YOLOv3. YOLOv5 использует сверточные нейронные сети для поиска объектов на изображениях. Она работает в режиме реального времени, обрабатывая каждое изображение за миллисекунды, что делает ее одной из самых быстрых моделей детектирования объектов. Точность распознавания объектов в YOLOv5 также очень высока, так как она использует сверточные слои с большим количеством фильтров и использует дополнительные механизмы, такие как аугментация данных, для улучшения точности.

YOLOv5 имеет три модели разного размера: small, medium и large, каждая из которых предназначена для определенного вида работы. Например, модель small может использоваться для обнаружения объектов на ранних этапах разработки, когда требуются меньшие вычислительные ресурсы. Модель medium обладает высокой скоростью обработки изображений и достаточно высокой точностью обнаружения объектов на видео разрешением до 720p. Модель large обладает высокой точностью и используется для глубокой обработки изображений, где точность является основной характеристикой и разрешение изображений очень высокое (от 1080p).

YOLOv5 использует оптимизированный алгоритм обучения, названный "CutMix", который используется для объединения нескольких изображений в одно, что помогает модели избежать переобучения. Все модели поставляются с предобученными весами, что позволяет использовать их сразу, не требуя многих часов обучения. Однако, чтобы получить более точные результаты, модель может быть дообучена на объектах, специфичных для конкретной задачи.

На базе модели YOLOv будет предварительно обучено две нейронные сети, одна из которых будет определять возгорание в помещении, а другая — количество людей на соответствующих изображениях.

Использование камеры и нейронных сетей для определения возгорания и числа людей в помещении реализовано следующим образом:

- датчик с камерой устанавливается в помещении и будет записывать видео с определенной периодичностью;
- камера будет перехватывать видеопоток и передавать его на вход нейронной сети;
- одна нейронная сеть будет анализировать каждый кадр и выделять на нем признаки возгорания,

такие как наличие пламени, дыма, высокой температуры и т.д, а другая будет определять количество людей в помещении;

- если нейронная сеть обнаруживает признаки возгорания, то она генерирует данные для моделирования, которые отправляются на вход модели эвакуации.

Таким образом, использование камеры и нейронной сети для определения возгорания в помещении позволяет обеспечить более быстрое и точное обнаружение пожара, что увеличивает шансы на его быстрое устранение и минимизирует ущерб для жизни сотрудников и имущества предприятия.

Проанализировав все возможности многофункционального умного датчика, можно сделать вывод, что в текущем виде он представляет значительный интерес для разработчиков комплексных информационных систем эвакуации, так как полностью соответствует нормам, установленным в приказе МЧС № 382 [4] и способен: измерять температуру и влажность в помещении; измерять концентрацию различных газов в воздухе; с высокой точностью определять наличие людей или возгорания в здании; передавать всю полученную информацию через модуль беспроводной связи.

Список литературы

1. Чернухин А.В., Сверчков А.М., Савицкая Т.В. Умные датчики и база данных как элементы информационной системы эвакуации / А.В. Чернухин, А. М. Сверчков., Т.В. Савицкая – Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIV, № 6. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – с. 154–156.
2. Официальный сайт компании Raspberry Pi Foundation [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.raspberrypi.org/about/> (дата обращения: 25.05.2023).
3. Бобков А. В. Обнаружение лиц в реальном времени на основе алгоритма YOLO / А. В. Бобков - Наука, технологии и бизнес: сб. трудов III Межвузовской конференции аспирантов, соискателей и молодых ученых. - Москва: Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет), 2021. - с. 184-191.
4. Приказ МЧС РФ от 30.06.2009 № 382 от 12.12.2011 г. «Об утверждении методики определения расчетных величин пожарного риска в зданиях, сооружениях и строениях различных классов функциональной пожарной опасности». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://fire-audit.su/d/514375/d/32.prikaz-mchs-rf-ot-30-iyunya-2009-g.pdf/> (дата обращения: 25.05.2023).

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

РХТУ им. Д.И. Менделеева

ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVII

№ 11 (273)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)
Адрес университета: 125047, г. Москва,
Миусская пл., д. 9