

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»

ХИМИЯ. ЭКОЛОГИЯ. УРБАНИСТИКА

*Материалы
Всероссийской научно-практической конференции
(с международным участием)*

г. Пермь, 23–24 апреля 2020 г.

Том 4

Издательство
Пермского национального исследовательского
политехнического университета
2020

УДК 504.06+711+54.057+504.054+504.064.2:54
Х46

Приведены результаты исследований в области экологии, химической технологии и биотехнологии, строительства дорог и транспортных сооружений, машиностроения и материаловедения, направленных на разработку энерго- и ресурсосберегающих технологий.

Главный редактор

В.Г. Рябов, д-р техн. наук, профессор

Ответственные редакторы

Е.С. Денисламова, канд. хим. наук, доцент

С.И. Сташков, канд. хим. наук

Редакционная коллегия

В.В. Вольхин, д-р хим. наук, профессор

В.З. Пойлов, д-р техн. наук, профессор

Я.И. Вайсман, д-р мед. наук, профессор

М.Г. Бояришинов, д-р техн. наук, профессор

Л.В. Рудакова, д-р техн. наук, профессор

Л.С. Щепетева, канд. техн. наук, доцент

М.В. Песин, д-р техн. наук, профессор

ISBN 978-5-398-02337-4 (общ.)

ISBN 978-5-398-02341-1 (Т. 4)

© ПНИПУ, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

<i>А.А. Агаев, М.М. Мурадов, И.Г. Гусейнова</i> Алкилирование 4-метилфенола метанолом на катализаторе Pd, н-морденит.....	11
<i>А.Ю. Ангельхер, М.В. Черепанова</i> Исследование смачиваемости оксида алюминия капельным методом	14
<i>С.С. Ассанова, Н.Ф. Данилов, М.М. Сажина</i> Азотнокислотное выщелачивание соединений ванадия в процессе переработки химических отходов гидрохимпердела производства пятиоксида ванадия.....	19
<i>А.А. Бердникова, М.В. Майлин, Е.В. Францина</i> Квантово-химические расчеты межмолекулярных взаимодействий углеводородов дизельного топлива с цетаноповышающей присадкой	23
<i>Н.С. Бусов, Р.С. Воронов, Н.П. Углев</i> Исследование процесса расслоения расплавов свинец – олово	27
<i>П.П. Бушков, А.Р. Кобелева</i> Методы совершенствования катализаторов нейтрализации газов с формулированием проблем производства и рекомендацией технологии их получения	30
<i>Г.Е. Ваньков, Е.В. Баньковская, И.В. Тонкоева, В.В. Новикова, А.В. Кудинов</i> Биологическая активность прямогонных бензиновых фракций	34
<i>С.Н. Углев, Р.С. Воронов, Н.П. Углев</i> Исследование ЭДС, сопровождающей процесс расслоения металлических расплавов в капиллярах.....	39
<i>Е.А. Галкина, Н.И. Кашапова, Р.Р. Спиридонова</i> Получение полигликолида с повышенной термостойкостью	43
<i>А.Н. Галлямов, О.А. Федотова</i> Исследование факторов, влияющих на деструкцию гексацианоферрата (II) калия	46
<i>А.С. Гуляева, Е.Н. Новокрещенных, Н.П. Углев</i> Повышение качества лицевого керамического слоя на восковых моделях для прецизионного литья высокотемпературных сплавов	51

<i>Т.И. Девяткина, Н.С. Зюзина, Е.С. Беляев, В.В. Рогожин</i>	Меднение алюминиевых сплавов	55
<i>А.С. Ершова, А.В. Савиновских, А.В. Артемов</i>	Исследование физико-механических свойств растительного пластика на основе борщевика Сосновского.....	61
<i>Е.А. Железнова, П.В. Сквородников, В.З. Пойлов, Н.П. Углев</i>	Оценка вклада летучести компонентов никелевых сплавов и их соединений на потерю массы деталей в общем балансе коррозионных повреждений	66
<i>А.А. Истомина, Н.Ф. Данилов, М.М. Сажина</i>	Выщелачивание соединений ванадия из химических отходов производства пентаоксида диванадия с помощью серноокислых ванадийсодержащих растворов.....	70
<i>А.А. Истомина, Н.Ф. Данилов, М.М. Сажина</i>	Выщелачивание соединений ванадия из химических отходов производства пентаоксида диванадия с помощью азотноокислых ванадийсодержащих растворов	75
<i>Н.И. Кашапова, Е.А. Галкина, В.Д. Назарова, Р.Р. Спиридонова</i>	Получение полидиоксанона и изучение его свойств	80
<i>А.С. Климова, Н.Ф. Данилов, М.М. Сажина</i>	Поиск путей разделения ванадия и марганца при переработке марганец-ванадиевого концентрата.....	83
<i>Ю.В. Кожевникова, Е.Ю. Сердюкова, В.Е. Моисеенко</i>	Производство биоэтанола – ключ к получению экологически чистых высокооктановых бензинов.....	88
<i>М.И. Кузьменков, Д.М. Кузьменков, Н.М. Шалухо</i>	Малоэнергоемкая технология получения огнеупорных изделий из техногенного сырья на фосфатной связке	93
<i>В.П. Максимов, Р.И. Ризванова, А.Р. Сафина</i>	Термостабильность раствора диоксида углерода с добавкой образца Р-30 при пластовых условиях	97
<i>К.Д. Мишарин, Е.В. Баньковская, И.В. Тонкоева</i>	Линейные и нелинейные КССА модели местноанестезирующей активности некоторых 2-арилокси-N-алкилэтанаминов	100

<i>А.А. Молокотин, А.Р. Кобелева</i> Перспективы и проблемы использования терморасширенного графита в качестве носителя катализатора	105
<i>Д.А. Мунин, М.В. Черепанова, В.З. Пойлов, А.С. Подтынова</i> Исследование влияния условий сушки на качество агломерированного продукта, получаемого путем совместного формования кека и мелкодисперсного флотационного хлорида калия	108
<i>М.М. Мурадов, М.К. Назарова, Н.А. Мустафаева, А.А. Агаев</i> Получение октаноповышающего компонента – N, 2-диметиланилина взаимодействием 2-метиланилина метанолом	113
<i>М.М. Мустафаев</i> Присоединение диалкил(арил)силанов к β-цианоэтиловому эфиру метиллилового спирта	116
<i>Дж.М. Мустафа-заде, Г.М. Мамедова, М.М. Самедов</i> Исследование процесса разложения природных фосфатов серной кислотой в присутствии добавок смеси MgH ₂ SO ₄ и H ₃ BO ₃	120
<i>Д.А. Некрасов, А.Р. Кобелева</i> Разработка рекомендаций по очистке графитового сырья	125
<i>О.А. Носкова, Н.В. Сахно, В.Д. Фонарев, Р.Р. Хакимов</i> Возможность использования целлюлозы для бумажного производства в качестве сырья при получении порошковой целлюлозы	128
<i>М.С. Пиргулиева</i> Синтез серосодержащих производных канифоли и использование их в составе резиновых смесей	133
<i>В.З. Пойлов, М.В. Черепанова, К.Е. Калугина, В.В. Пунькаев</i> Связующие для аддитивных технологий	136
<i>А.К. Пыстогов, Д.В. Саулин, Н.П. Углев, В.З. Пойлов</i> Исследование влияния вида связующего лицевого слоя формы для литья по выплавляемым моделям на характеристики поверхности титановой отливки	140
<i>Р.И. Ризванова, В.П. Максимов, Т.Р. Просочкина</i> Определение реологических свойств реагента Р-30	144

<i>М.М. Сажина, Н.Ф. Данилов, В.З. Пойлов</i> Методология переработки химических отходов производства пентаоксида диванадия	148
<i>К.В. Самылова, В.С. Глазунов,</i> <i>Е.Н. Новокрепченых, С.Н. Углев, Н.П. Углев</i> Контроль дисперсного состава керамических суспензий и процесс формирования керамических литейных форм	152
<i>П.В. Сквородников, Н.С. Бусов,</i> <i>В.З. Пойлов, А.Л. Казанцев</i> Моделирование процесса высокотемпературной коррозии жаропрочных сплавов на основе никеля в условиях коррозионно-активной среды	156
<i>К.Ю. Стародумова, Е.Н. Новокрепченых, Н.П. Углев</i> Разработка методики количественного анализа малых количеств органических компонентов при их совместном содержании в составе связующего для керамических суспензий	160
<i>К.С. Казакова, Н.Ф. Данилов, М.М. Сажина</i> Исследование процесса термической обработки химического отхода производства пятиоксида ванадия, содержащего ванадий, марганец и кальций	164
<i>В.В. Машнич, А.А. Павлова, Е.В. Францина, М.В. Майлин</i> Экспериментальные исследования влияния концентрации депрессорной присадки на изменение низкотемпературных свойств дизельных фракций	169
<i>М.В. Теплоухова, А.Л. Ладин,</i> <i>Д.Д. Столяров, Д.О. Голдобина</i> Исследование влияния ПАВ на сульфатную варку целлюлозы	174
<i>А.В. Тиунова, Д.В. Саулин, В.З. Пойлов</i> Разработка технологии создания неорганических пленок заданного состава на поверхности материалов с использованием алумозоля	178
<i>Р.А. Федина, А.Д. Бадикова, Д.А. Дубовцев,</i> <i>И.Н. Куляшова, Р.Р. Фаткуллин</i> Определение коэффициента набухания глин компонента бурового раствора	183

<i>Д.Д. Фомина, Н.Ф. Данилов</i> Выщелачивание серной кислотой соединений ванадия в процессе переработки химических отходов производства пятиокиси ванадия	186
<i>Д.Д. Фомина, Н.Ф. Данилов</i> Выщелачивание азотной кислотой соединений ванадия в процессе переработки химических отходов пятиокиси ванадия	189
<i>Ф.Х. Хакимова, Р.Р. Хакимов, Е.С. Рушанов, И.И. Фонарев</i> Исследования по роспуску и флотации макулатурной массы из мелованной бумаги	193
<i>А.Р. Хаматнурова, А.Р. Шекаева, А.Н. Федорчук, Р.Р. Спиридонова</i> Кинетика анионной сополимеризации ϵ -капролактама с ω -додекалактамом в присутствии оксида алюминия	199
<i>И.Д.Ч. Чанг, Л.А. Зенитова</i> Возможность многократного использования сорбента на основе пенополиуретана и хитина	204
<i>А.В. Чернышев, М.В. Черепанова</i> Перспективы применения ультразвука на стадии пенной флотации (флотационное обесшламливание) в процессе переработки силвинита	209
<i>А.Н. Чудинов, А.С. Долгих</i> Исследование влияния удельной поверхности микросферических цеолитных катализаторов на их активность в процессе крекинга в псевдооживленном слое	214
<i>Н.М. Шалухо, Т.В. Булай, Д.М. Кузьменков, Я.А. Бобровская</i> Технология получения композиционных серосодержащих материалов	219
<i>А.С. Ширкунов, А.Л. Малыгин, А.С.А. Ал-Джабери, В.Г. Рябов</i> Изучение коксования высоковязкого гудрона в различных условиях	223
<i>А.Р. Шекаева, А.Н. Федорчук, А.Р. Хаматнурова, О.А. Ахтярова, Р.Р. Спиридонова</i> Модификация поликапроамида неорганическими добавками	228

ЦИФРОВИЗАЦИЯ, АВТОМАТИЗАЦИЯ, МЕХАНИЗАЦИЯ

<i>Д.А. Отавин, И.А. Шипилов</i> Внедрение системы мониторинга систем усовершенствованного управления технологическими процессами	233
<i>В.Г. Исаков, Д.С. Пономарев</i> Автоматизация технологического процесса подготовки питьевой воды	238
<i>Ф.Ф. Абдрафикова, Е.А. Муравьева, Е.С. Кулакова</i> Анализ видов и последствий отказов процесса добычи нефти	242
<i>А.С. Улюсов, М.А. Ромашкин, В.М. Беляев</i> Информационная модель центробежного компрессора как составляющая программного средства для процесса его интегрированной логистической поддержки	246
<i>В.А. Конов, Е.А. Муравьева</i> Анализ эффективности современных методов моделирования нефтяных месторождений	250
<i>Р.Р. Исламов, П.Ю. Сокольчик</i> Разработка информационной модели автоматической трубнозапорной арматуры на примере информационной модели клапанов	254
<i>Р.Ю. Дадиомов, Д.К. Корнилицин, А.Г. Шумихин</i> Математическое моделирование процесса сушки хлористого калия в кипящем слое с целью разработки виртуального анализатора влажности	259
<i>Д.В. Ремесленников, А.С. Александрова</i> Идентификация каналов динамического объекта по переходной характеристике с применением искусственных нейронных сетей	264
<i>В.В. Вакутин, А.С. Александрова</i> Разработка нейросетевой модели регулятора	267
<i>Р.А. Кобелев</i> Оптимизация технологии пеноцементирования при бурении скважин	273
<i>Г.В. Моисеев</i> Зависимость технических характеристик пылеулавливающего оборудования от диаметра частиц хлористого калия	278

<i>А.С. Кузнецов</i>	
Разработка сушилки кипящего слоя с производительностью 160т/ч для действующего калийного предприятия	282
<i>К.Д. Чернавин</i>	
Методы чистки мазутных резервуаров	286
<i>А.Ш. Зиануров, И.А. Вялых</i>	
Система мониторинга состояния поточного NIR анализатора	290
<i>В.Р. Петуховская, А.С. Александрова</i>	
Разработка нечеткого регулятора в среде динамического моделирования SimInTech	294
<i>К.Э. Михайлова, В.Р. Петуховская, П.Ю. Сокольчик</i>	
Моделирование подсистем АСУТП в среде динамического моделирования технических системы SimInTech	298
<i>К.Э. Михайлова, А.С. Александрова</i>	
Нейросетевое моделирование процесса ректификации	303
<i>Г.Р. Пащенко, Е.Р. Мошев</i>	
Разработка концепции цифрового учебно-тренировочного полигона	307
<i>Т.Н. Караневская, А.Г. Шумихин</i>	
Математическая модель процесса обезвоживания нефти с целью решения задач идентификации и оптимизации	312
<i>В.А. Братчиков, М.А. Братчиков,</i>	
<i>Г.Н. Архипов, И.А. Вялых</i>	
Система мониторинга количества аварийных сигнализаций на НПЗ	318
<i>О.Е. Сальникова, В.Л. Долганов, С.Х. Загидуллин</i>	
Модернизация испарителя с паровым пространством	323
<i>А.Ю. Манаков, А.С. Александрова</i>	
Автоматизация определения объема вещества в резервуаре	328
<i>Е.А. Муравьева, Ю.В. Столповская</i>	
Создание модели системы управления электрообогревом реактора в программе Ithink с применением когнитивных карт	332
<i>Е.А. Муравьева, Ф.Ф. Абдрафикова, Г.И. Газизова</i>	
Разработка нечеткого регулятора для управления бродильными чанами в Unity Pro	335

<i>Е.А. Муравьева, М.В. Ефимова</i> Исследование зависимости температуры автоклава от времени в программе ITHINK	339
<i>Д.А. Платонов, М.С. Орехов</i> Создание исследовательской лабораторной установки по изучению алгоритмов управления тепловыми объектами	342
<i>Т.Р. Просочкина, Ф.Ш. Вильданов, К.Г. Кичатов</i> Иерархическая платформа для цифрового моделирования и инжиниринга нефтегазохимических систем	345
<i>А.А. Огнев, С.Х. Загидуллин</i> Модернизация кожухотрубчатого теплообменника	350
<i>Д.А. Отавин</i> Разработка искусственной нейронной сети, моделирующей поведение производственного объекта	354
<i>С.Д. Вобликов, М.А. Осинникова, М.С. Орехов</i> Настройка и наладка датчика давления «Метран-150» всеми возможными способами	358
<i>Е.А. Вожаков</i> Разработка цифровых двойников технологических трубопроводов промышленных предприятий	362
<i>Д.С. Терешатов</i> Подбор механических перемешивающих устройств в аппаратах с изменяющимися свойствами рабочей среды	366
<i>Д.А. Юрков, П.Ю. Сокольчик</i> Выбор парадигмы формальной нейронной сети с целью применения в системах классификации продукции на основе гетерогенных смесевых композиций	371
<i>А.И. Грамотнев, Д.С. Пухарев</i> Стенд изучения характеристик центробежных насосов	375
<i>Д.Н. Сафина, И.Ш. Хуснутдинов</i> Метод повышения эффективности массообменных устройств в тарельчатых ректификационных колоннах	380

УДК 66.095.253

А.А. Агаев, М.М. Мурадов, И.Г. Гусейнова

АЛКИЛИРОВАНИЕ 4-МЕТИЛФЕНОЛА МЕТАНОЛОМ НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pd, H-МОРДЕНИТ

Наилучший выход 2,4-ксиленола был получен при температуре 375 °С, объемной скорости подачи сырья 0,75 ч⁻¹ и мольном соотношении п-крезол: метилового спирта = 2:1 и составляет 90,5 %. При этом конверсии п-крезола и метилового спирта соответственно равны 33,6 и 91,2 %.

Данные каталитические системы активны в реакциях селективного о-метилирования фенолов и стабильно работают без потери активности и селективности по целевым продуктам.

Ключевые слова: ксиленол, п-крезол, метиловый спирт, о-метилирования, триметилфенолы.

A.A. Agaev, M.M. Muradov, I.G. Huseynova

ALKYLATION OF 4-METHYLPHENOL BY METHANOL ON THE CATALYST Pd, H-MORDENITE

With a twofold molar excess of methyl alcohol in the raw material, the conversion of n-cresol reaches 59.2 %. In this case, the yield of 2,4-xyleneol sharply decreases and amounts to 62.8 %. An increase in the partial pressure of methyl alcohol in the raw material leads to an increase in the alkylate of 3,4-xyleneol and especially 2,4,6-mesityl. Under these conditions, the yield of 2,4,6-trimethylphenol is 16.4 %, and that of polymethylphenol is 5.3 %.

The best yield of 2,4-xyleneol was obtained at a temperature of 375, a volumetric feed rate of 0.75 h⁻¹ and a molar ratio of n-cresol: methyl alcohol = 2: 1 and amounted to 90.5 %. In this conversion of n-cresol and methyl alcohol are respectively 33.6 and 91.2 %.

Keywords: xylene, n-cresol, methyl alcohol, o-methylation, trimethylphenols.

В настоящее время общепризнанно, что наиболее экономичным, экологически чистым и простым в аппаратурном оформлении методом получения метильных производных фенола является процесс каталитического парофазного алкилирования фенолов метанолом.

Моно-, ди- и триметилфенолы находят широкое применение в различных органических синтезах для получения пестицидов, пластификаторов, стабилизаторов, смол, красителей, различных антиокислительных присадок, душистых веществ и лекарственных препаратов [1–2].

В статье приводятся результаты исследования реакции алкилирования *n*-крезола метиловым спиртом над катализатором Pd, H-морденит в присутствии водорода. Исследования проводили при температуре 320–400°, объемной скорости подачи сырья 0,25–1,0 ч⁻¹ и мольном соотношении *n*-крезол:метиловый спирт = 2–1:1–2.

Анализ жидких и газообразных продуктов осуществляли хроматографическим и спектральными методами. Катализаторами служили синтетические мордениты, содержащие 0,1–2,0 мас. % палладия. H-морденит получали обработкой Na-морденита (SiO₂: Al₂O₃ = 10) 1н раствором NH₄Cl, а затем 6-кратной обработкой 2н. раствором HCl с последующей промывкой и сушкой. Палладий в катионной форме наносили на H-морденит раствором Pd(NH₃)₄Cl₂. Перед опытами катализаторы активировали в токе воздуха, а затем восстанавливали водородом при температурах 350–450 °С. Основная серия опытов проведена на синтетическом H-мордените, содержащем 1 мас. % палладия.

В статье приводятся влияние температуры, объемной скорости подачи сырья и мольного соотношения исходных компонентов на выход продуктов реакции в расчете на прореагировавший *n*-крезол, а также на степени превращения *n*-крезола и метанола.

В зависимости от условий реакция алкилирования *n*-крезола метиловым спиртом на катализаторе Ni- H-морденит приводит к образованию в основном *n*-метиланизола и 2,4-ксиленола. Суммарный выход их при исследованных условиях составляет 70–96,5 %. При низких температурах преобладает реакция *o*-алкилирования *n*-крезола с последующим частичным превращением полученного *n*-метиланизола с образованием 2,4-ксиленола. С повышением температуры (380–400 °С) преобладает метилирование *n*-крезола в ядро в два положения. Полученный 2,4-ксиленол в указанных условиях подвергается дальнейшему метилированию на поверхности контакта с образованием 2,4,6-триметилфенола. При высоких температурах *n*-крезол частично изомеризуется в *m*-изомер.

При двукратном мольном избытке метилового спирта в сырье конверсия *n*-крезола достигает до 59,2 %. При этом резко сни-

жается выход 2,4-ксиленола и составляет 62,8 %. Повышение парциального давления метилового спирта в сырье приводит к росту в алкилате 3,4-ксиленола и особенно 2,4,6-мезитола. В указанных условиях выход 2,4,6-триметилфенола составляет 16,4 %, а полиметилфенолов – 5,3 %.

Наилучший выход 2,4-ксиленола был получен при температуре 375 °С, объемной скорости подачи сырья 0,75 ч⁻¹ и мольном соотношении п-крезол: метиловый спирт = 2:1 и составляет 90,5 %. При этом конверсии п-крезола и метилового спирта соответственно равны 33,6 и 91,2 %.

Данные каталитические системы активны в реакциях селективного о-метилирования фенолов и стабильно работают без потери активности и селективности по целевым продуктам.

Список литературы

1. Dean Haymond Ernest. Cresols xylenols and other alkylphenols // J.Chem. insight and forecasting. – 2012. – № 2. – P. 17–21.
2. Харламович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. – М.: Химия 1974. – 376 с.

Об авторе

Агаев Акбар Али – доктор химических наук, профессор, заслуженный преподаватель Азербайджана, заведующий кафедрой «Нефтехимия и химическая инженерия», Сумгаитский государственный университет (Республика Азербайджан), e-mail: irapon.sdu@mail.ru.

А.Ю. Ангельхер, М.В. Черепанова

ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ КАПЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Связующий материал при получении керамики должен достаточно хорошо впитываться в порошок, для наилучшего склеивания и последующего затвердевания, а значит, иметь высокую смачиваемость. В данной работе приведены результаты исследования смачиваемости оксида алюминия капельным методом.

Ключевые слова: керамика, оксид алюминия, аддитивные технологии, связующие материалы, смачиваемость.

A.Iu. Angel'kher, M.V. Cherepanova

INVESTIGATION OF THE WETTABILITY OF ALUMINUM OXIDE BY THE DRIP METHOD

The binding material, when obtaining ceramics, must be sufficiently well absorbed into the powder, for the best bonding and subsequent solidification, and therefore have a high wettability. This paper presents the results of a study of the wettability of aluminum oxide by the drip method.

Keywords: ceramics, aluminum oxide, additive technologies, binding materials, wettability.

Керамика, включающая в свой состав оксид алюминия, является высококачественной и востребована больше, чем любой другой керамический материал. Оксид алюминия (Al_2O_3) обладает такими свойствами, как высокая твердость, хорошая теплопроводность, отличная коррозионная стойкость, низкая плотность, сохранение прочности при высоких температурах, невысокая стоимость относительно других керамических материалов. Все эти сочетания делают материал незаменимым при изготовлении коррозионно-стойких, износостойких, электроизоляционных и термостойких изделий для самых различных отраслей промышленности.

Керамические материалы применяются в аддитивных технологиях, суть которых заключается в послойном наращивании объема с помощью систем автоматизированного проектирования

(САПР) и 3D-сканеров [1]. Принцип струйной трехмерной 3D-печати, как одного из методов аддитивного производства, заключается в том, что из порошка на рабочем столе под действием связующего материала, наносимого печатной головкой, слой за слоем склеивается единый объект [2]. Связующий материал должен достаточно хорошо впитываться в порошок, для наилучшего склеивания и последующего затвердевания. Смачивание поверхности твердых тел жидкостями – физико-химический процесс, который протекает в гетерогенных системах и определяется интенсивностью взаимодействия между поверхностью твердого тела и жидкостью [3]. Следовательно, изучение смачиваемости и подбор связующего материала несет практическую ценность.

Для решения данного вопроса на кафедре ХТ ПНИПУ были проведены исследования смачиваемости Al_2O_3 различными связующими, что позволило выявить наиболее эффективный раствор для смачивания порошка.

Оксид алюминия – бесцветные нерастворимые в воде кристаллы, в природе распространены как основная составляющая часть глинозема. В работе был использован мелкодисперсный порошок, полученный путем распылительного термогидролиза, который представляет собой белые кристаллы неправильной, остроугольной формы размером от 2×2 мкм до 10×30 мкм (рис. 1).

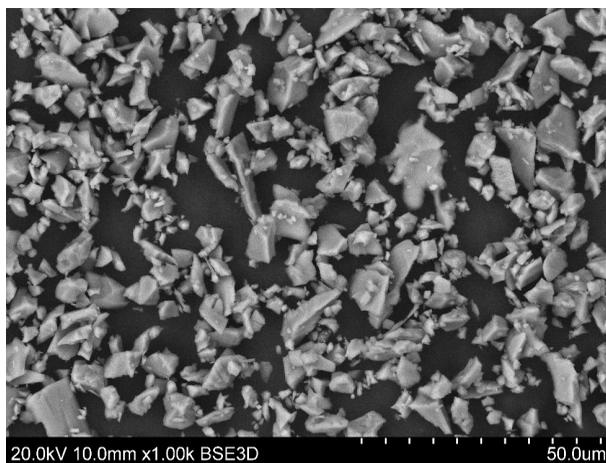


Рис. 1. Микрофотография частиц Al_2O_3 (увеличение $\times 1000$)

В качестве связующих были взяты водные растворы следующих веществ: лигносульфонат технический (ЛСТ) (5, 10 и 15 %-ный), поливинилацетат ПВА (1%-ный), $MgCl_2 \cdot 10H_2O$ (10%-ный), $MnSO_4$ (10%-ный), $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (10%-ный).

Смачиваемость Al_2O_3 оценивали путем нанесения связующего капельным методом, замеряя при этом скорость смачивания. Подбор связующего производили путем вычисления количества связанных частиц.

Методика нанесения связующего и оценка смачиваемости

Мелкодисперсный порошок Al_2O_3 , с средним размером частиц 8 мкм, равномерно распределили в чашке Петри. Далее нанесли раствор связующего на ровную, уплотненную поверхность образца каплями одинакового размера при помощи шприца (рис. 2). Оценивали скорость смачивания порошка Al_2O_3 по длительности впитывания капель связующего с помощью данного экспресс-метода. Чем быстрее впитывались капли связующего, тем лучше им смачивался порошок и тем выше эффективность данного раствора. После проведения оценки смачиваемости осуществили сушку в сушильном шкафу в течение 60 мин при температуре 160–170 °С. После сушки измерили массу образовавшихся агломератов (рис. 3), и, зная среднюю массу одной капли, провели расчеты количества частиц Al_2O_3 .

Определение количества частиц в агломерате

Радиус частицы Al_2O_3 составляет 4 мкм. Принимаем, что частица сферической формы. Тогда объем частицы: $V_{\text{частицы}} = 4/3 \cdot 3,14 \cdot 4^3 = 267,94 \text{ мкм}^3$.

Плотность ρ (Al_2O_3) = 3990 мг/см³.

Следовательно, масса частицы $m_{\text{частицы}} = V_{\text{частицы}} \cdot \rho(Al_2O_3) = 267,94 \text{ мкм}^3 \cdot 3990 \cdot 10^{-12} \text{ мг/мкм}^3 = 1\,069\,080,6 \cdot 10^{-12} \text{ мг}$

Тогда количество частиц в агломерате $N = m_{\text{агломерата}} / m_{\text{частицы}}$.

Результаты измерения средней массы капель растворов связующих, длительность впитывания и средней массы агломератов приведены в таблице. Влияние вида связующего и его концентрации на количество связанных частиц в одном агломерате после проведения расчетов также представлены в таблице.

Из представленных данных видно, что наименьшую длительность смачивания – 3,0 с – имеют 1%-ный раствор ПВА и 10%-ный раствор $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Максимальная длительность отмечена у раствора ЛСТ с наибольшей концентрацией – 15 %.

При этом с повышением концентрации ЛСТ время впитывания каплей возрастает, что связано с повышением вязкости и плотности раствора.

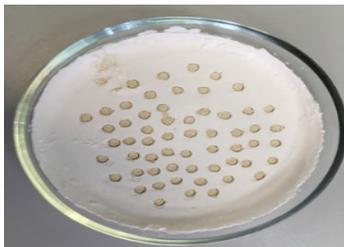


Рис. 2. Процесс смачиваемости уплотненной поверхности



Рис. 3. Агломераты, полученные после высыхания

Результаты исследования смачиваемости оксида алюминия

Связующее	Концентрация водного раствора, %	Длительность впитывания, с	Средняя масса 1 капли, мг	Средняя масса 1 агломерата, мг	Количество частиц в агломерате, тыс.шт.
ЛСТ	5	5,0	16,35	4,7	3632
ЛСТ	10	6,0	15,35	5,1	3335
ЛСТ	15	6,5	14,85	5,4	2968
ПВА	1	3,0	15,50	7,6	6964
$MgCl_2 \cdot 10H_2O$	10	5,5	17,00	8,5	6361
$MnSO_4$	10	4,5	20,20	7,5	5126
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	10	3,0	18,55	6,5	4345

Агломераты со средней максимальной массой от 7,5 до 8,5 мг были получены при использовании в качестве связующих сульфата магния (10%-ного), ПВА (1%-ного) и $MgCl_2 \cdot 10H_2O$ (10%-ного).

После проведения расчетов по определению количества связанных частиц Al_2O_3 в одном агломерате установили, что наибольшее количество частиц «связано» 1%-ным раствором ПВА, который имел минимальное время впитывания.

При использовании в качестве связующего ЛСТ получено, что с повышением концентрации с 5 до 15 % агломерационная способность (количество частиц в одном агломерате) снижается

на 20 %, т.е. повышенные концентрации в целом сказывается неблагоприятно.

На смачиваемость частиц также влияет природа связующего. И при одинаково высокой скорости впитывания 3,0 с у 1%-ного раствора ПВА и 10%-ного раствора $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ их агломераты имеют различную массу и различную эффективность смачивания.

Наибольшей смачивающей способностью обладает раствор 1%-ного раствора ПВА.

Список литературы

1. Зленко М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М. Аддитивные технологии в машиностроении. – М.: ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ», 2015. – 220 с.

2. Балакин А.В., Смелов В.Г., Чемпинский Л.А. Применение аддитивных технологий для создания деталей камеры сгорания // Вестник СГАУ. – 2012. – № 3 (34). – С. 47–52.

3. Исследование смачиваемости пылевидного хлорида калия, содержащего примеси флотореагентов / И.С. Потапов, О.А. Федотова, М.В. Черепанова, В.З. Пойлов // Инженерный вестник Дона. – 2013. – № 1. – С. 53–63.

Об авторах

Ангельхер Анна Юрьевна – бакалавр кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: a.angelher@yandex.ru.

Черепанова Мария Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: syromyatnikova.maria@yandex.ru.

С.С. Ассанова, Н.Ф. Данилов, М.М. Сажина

**АЗОТНОКИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ
В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ ХИМИЧЕСКИХ ОТХОДОВ
ГИДРОХИМПЕРЕДЕЛА ПРОИЗВОДСТВА ПЯТИОКСИДА ВАНАДИЯ**

Описан процесс азотнокислотного выщелачивания отходов. Рассмотрены параметры, оказывающие влияние на процесс перевода ванадия в растворимую форму: температура обжига, концентрация кислоты, продолжительность выщелачивания.

Ключевые слова: азотнокислотное выщелачивание, азотная кислота, отходы производства пентаоксида диванадия, железомарганцевый концентрат, пентаоксид диванадия.

S.S. Assanova, N.F. Danilov, M.M. Sazhina

**NITRIC ACID LEACHING OF VANADIUM COMPOUNDS
IN THE PROCESS OF VANADIUM PENTOXIDE PRODUCTION
CHEMICAL WASTE PROCESSING**

This article discusses the process of nitric acid leaching of vanadium waste. The conditions influenced on the process of vanadium solubilization such as the roasting temperature, the acid concentration, and the time length of leaching are considered.

Keywords: nitric acid leaching, nitric acid, waste products of divanadium pentoxide production, ferromanganese concentrate, divanadium pentoxide.

Количество химических отходов растет с каждым днем, что является важной проблемой для экологии. Вследствие этого данная тема является актуальной. В отвалах производства пентаоксида диванадия содержатся ценные компоненты, такие как ванадий и марганец. Возможность довыделения ванадия совершенствует технологию. Цель данной работы: переработка огарка железомарганцевого концентрата путем азотнокислотного выщелачивания, нахождение оптимальных параметров процесса.

Первой стадией переработки отхода послужил обжиг при температурах 900, 950 °С и продолжительности 240 мин.

Второй стадией является азотнокислотное выщелачивание.

Выщелачивание – это процесс перехода ценных компонентов из твердой фазы в раствор. Твердой фазой являлся огарок железомарганцевого концентрата, жидкой – азотная кислота. Параметры, влияющие на выщелачивание: температуры обжига и выщелачивания, продолжительность выщелачивания, концентрация азотной кислоты, соотношение фаз твердое:жидкое.

После обжига огарок перемещают в стакан, добавляют азотную кислоту. Затем стакан перемещают в термостат, включают мешалку и перемешивают в течение заданного времени. Температура выщелачивания составляла 40, 50 °С, продолжительность 30 мин, концентрация азотной кислоты 5, 7, 10, 20, 30 %.

После окончания процесса полученную смесь отфильтровывали и проводили анализ на содержание соединений ванадия в фильтрате.

В результате эксперимента были получены данные, описанные в таблицах (не приведены). Ниже представлены графики на основе данных, изложенных в таблицах, в которых отображены результаты анализов.

В качестве примера на рис. 1–4 представлены результаты проведенных экспериментов со свежими отходами производства.

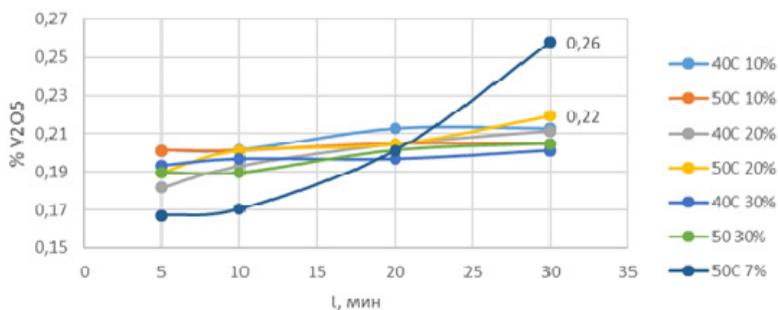


Рис. 1. Зависимость содержания V₂O₅ в растворе от продолжительности выщелачивания при различных температурах выщелачивания и концентрации азотной кислоты (температура обжига 900 °С; т:ж = 1:10)

Выводы

Из графика на рис. 1 можно сделать вывод, что наилучшие результаты достигаются при концентрации кислоты 7 % и продолжительности 30 мин.

Из рис. 2 – наилучшие результаты получены при температуре выщелачивания 50 °С, температуре обжига 900 °С.

Из рис. 3 – наилучшие показатели наблюдаются при концентрации азотной кислоты 7 %.

Из рис. 4 – наиболее оптимальные условия достигнуты при температуре выщелачивания 50 °С и продолжительности 120 мин.

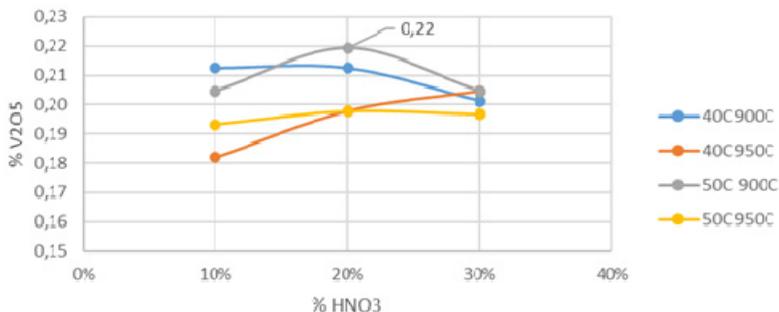


Рис. 2. Зависимость содержания V_2O_5 в растворе от концентрации кислоты при различных температурах выщелачивания и обжига (т:ж = 1:10, время выщелачивания 30 мин)

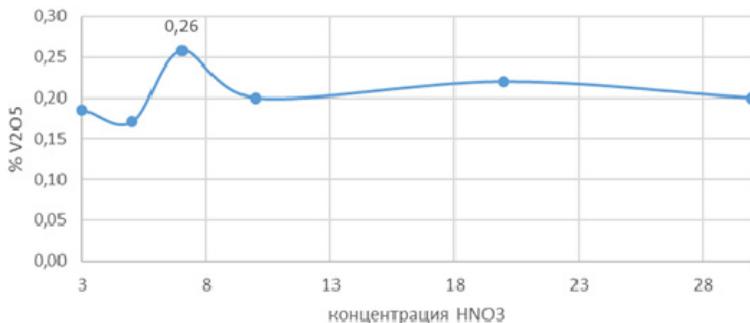


Рис. 3. Зависимость содержания V_2O_5 в растворе от концентрации кислоты (т:ж = 1:10, температура обжига 900 °С, температура выщелачивания 50 °С, время выщелачивания 30 мин)

Рекомендуемые параметры процесса: температура обжига 900 °С, температура выщелачивания 50 °С, продолжительность выщелачивания – 120 мин, концентрация азотной кислоты 7 %, соотношение т:ж – 1:5.

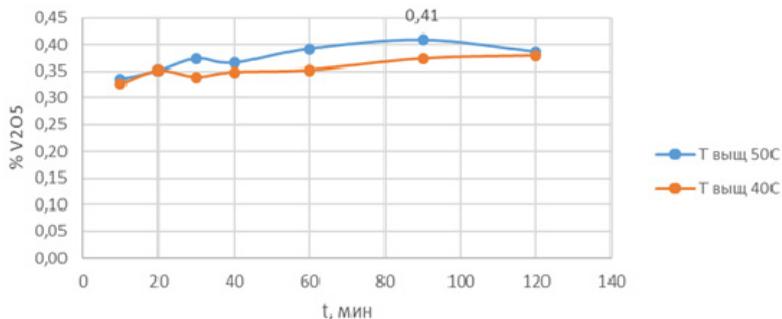


Рис. 4. Зависимость содержания V_2O_5 в растворе от продолжительности выщелачивания при различных температурах выщелачивания (т:ж = 1:5, температура обжига 900 °С)

Список литературы

1. Амирова С.А. Теоретические основы окисления ванадиевых шпинелей и шлаков. – Пермь: ПГТУ, 1999. – 430 с.
2. Пат. 2230128 Российская Федерация, МКИ С 22 В 34/22. Способ переработки ванадийсодержащих конвертерных шлаков / Данилов Н.Ф., Вдовин В.В., Карпов А.А., Каменских А.А., Кудряшов В.П. – № 2003109343/022003109343/02; Оpubл. 10.06.2004.
3. Методика количественного анализа НДП МХ-115-48–2006 / АО «ЧМЗ». – Чусовой, 2006.

Об авторах

Данилов Николай Федорович – кандидат технических наук, академик Академии технологических наук РФ и МАТН, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: super.dan51@yandex.ru.

Асанова Софья Сергеевна – магистрант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: assanova1998@mail.ru.

Сажина Мария Михайловна – аспирант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sazhina-mm@yandex.ru.

А.А. Бердникова, М.В. Майлин, Е.В. Францина

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА
С ЦЕТАНОПОВЫШАЮЩЕЙ ПРИСАДКОЙ**

Определены энергии и энергии Гиббса групп углеводородов, входящих в состав дизельных фракций методом квантово-химического моделирования. Рассчитаны энергии и энергии Гиббса межмолекулярных взаимодействий между группами углеводородов, входящих в состав дизельных фракций и цетаноповышающей присадкой, согласно механизму действия присадки. Выполнен анализ межмолекулярных взаимодействий, возникающих между группами углеводородов и цетаноповышающей присадкой и их влиянием на цетановое число соответствующих групп углеводородов.

Ключевые слова: дизельное топливо, межмолекулярные взаимодействия, цетановое число, углеводородный состав.

A.A. Berdnikova, M.V. Mailin, E.V. Francina

**QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF INTERMOLECULAR
INTERACTIONS OF DIESEL FUEL HYDROCARBONS
WITH A CETANO-INCREASING ADDITIVE**

The energies and Gibbs energies of the hydrocarbon groups included in the composition of diesel fractions by the method of quantum chemical modeling are determined. The Gibbs energies and intermolecular interactions between the groups of hydrocarbons, that are part of the diesel fractions, and the cetane-raising additive are calculated according to the mechanism of action of the additive. The analysis of intermolecular interactions arising between groups of hydrocarbons and a cetane-increasing additive and their effect on the cetane number of the corresponding hydrocarbon groups is carried out.

Keywords: diesel fuel, intermolecular interactions, cetane number, hydrocarbon composition.

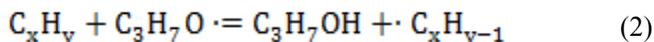
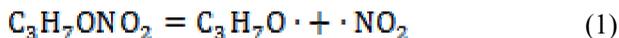
К дизельным топливам (ДТ), соответствующим современным стандартам, предъявляются особые требования по показателю воспламеняемости топлива – цетановому числу (ЦЧ). ЦЧ ДТ не является аддитивной величиной, поскольку ЦЧ смеси углеводородов (УВ) не равно сумме ЦЧ индивидуальных УВ с учетом их массо-

вых долей [1]. В процессе компаундирования между УВ дизельных топлив и присадками возникают межмолекулярные взаимодействия (МВ), что является причиной отклонения от аддитивности [2].

Целью данной работы являлась количественная оценка МВ. Для этого были рассмотрены энергетические и термодинамические свойства групп УВ (парафинов, нафталин производных, циклогексан и бензол производных с суммарным числом атомов углерода (от C₁₀ до C₂₅) и комплексов УВ-присадка.

Молекулы, радикалы, комплексы «углеводород – присадка» создавались в программном комплексе GaussView5.0.8. Исследование проводилось с помощью программного продукта Gaussian'09 [3].

В качестве цетаноповышающей присадки (ЦПП) использовали изопропилнитрат (ИПН). Механизм действия ЦПП приведен ниже.



Энергии взаимодействия между УВ и ИПН рассчитывались как разность между значениями энергий комплекса «УВ-присадка» ($E_{\text{комплекс}}$) и значениями энергий УВ ($E_{\text{УВ}}$) и присадки ($E_{\text{присадка}}$):

$$E_{\text{взаим}}^{\text{УВ}} = E_{\text{комплекс}} - E_{\text{УВ}} - E_{\text{присадка}} \quad (3)$$

Значение сродства реакции образования УВ радикала при условиях двигателя определялось из следствия закона Гесса для реакции (2):

$$\Delta G_{\text{реак}} = \Delta G_{C_3H_7OH} + \Delta G_{\text{радикал}} - \Delta G_{\text{УВ}} - \Delta G_{C_3H_7O}$$

Расчеты проводили квантово-химическим методом DFT (базис B3LYP 3-21G) при термобарических условиях дизельного двигателя T = 2273 К и P = 5,0 МПа. Результаты исследований приведены в таблице.

Результаты исследований показали, что n-парафины обладают наибольшим положительным значением энергии МВ, что объясняет высокие значения ЦЧ парафиновых УВ. Скорость образования радикалов n-парафинов будет наибольшей по сравнению с другими, ввиду того что избыточная энергия взаимодействия снижает энергию активации химической реакции.

Сравнение энергии Гиббса и энергии взаимодействия
«углеводород – присадка» для групп углеводородов

Группа углеводородов	Е взаимодействия, кДж/моль	dG реакции, кДж/моль
н-парафины	56,73	-3,07
и-парафины	-0,15	-71,70
Нафтен замещенные (заместитель н-алкил)	-0,18	-18,59
Нафтен замещенные (заместитель изо-алкил)	-0,71	-45,06
Нафталин замещенные (заместитель н-алкил)	-0,42	-49,56
Нафталин замещенные (заместитель изо-алкил)	-0,38	-30,47
Бензол замещенные (заместитель н-алкил)	-0,70	-38,98
Бензол замещенные (заместитель изо-алкил)	-0,75	-36,68

Для и-парафинов значение энергии Гиббса образования радикалов самое высокое, но энергия взаимодействия намного меньше, чем для н-парафинов, поэтому скорость образования будет меньше, чем для н-парафинов, что и подтверждается значениями ЦЧ и-парафинов.

Минимальное значение энергии Гиббса и отрицательная энергия взаимодействия УВ-присадка соответствует бензол и нафталин замещенным ароматическим УВ. Для данной группы УВ наблюдается минимальное значение скорости реакции образования радикала, а следовательно, и низкое значение ЦЧ, что и подтверждается значениями ЦЧ нафталинов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект № 18-79-00095) в Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

Список литературы

1. Пучков Н.Г. Дизельные топлива. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во нефт. и гор.-топлив. лит., 1953. – 194 с.
2. Nonadditive changes in the properties of hydrocarbon systems during mixing / V.M. Kapustin, E.A. Chernyshova [et al.] // Oil Refining and Petrochemistry. – 2017. – № 4. – P. 3–9.
3. Maylin M.V., Frantsina E.V., Grinko A.A. Development of a Mathematical Model for Calculating the Cetane Number of Diesel Fuel Based on Their Hydrocarbon Composition and Intermolecular Interac-

tions of Mixture Components // Combustion science and technology. – 2019. DOI: 10.1080/00102202.2019.1684909

Об авторах

Бердникова Анастасия Анатольевна – аспирант, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, e-mail: aab77@tpu.ru.

Майлин Максим Викторович – аспирант, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, e-mail: maxim241192@gmail.com.

Францина Евгения Владимировна – кандидат технических наук, научный сотрудник отделения химической инженерии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, e-mail: evf@tpu.ru.

Н.С. Бусов, Р.С. Воронов, Н.П. Углев

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАССЛОЕНИЯ
РАСПЛАВОВ СВИНЕЦ – ОЛОВО**

Исследовано расслоение расплавов Sn – Pb различного состава в стеклянных капиллярах при температуре 410 °С. Определено влияние состава на степени расслоения, а также влияние размера кластеров на степени расслоения расплавов.

Ключевые слова: эвтектический расплав, расслоение, капилляр, распределение концентрации, свинец, олово.

N.S. Busov, R.S. Voronov, N.P. Uglev

**RESEARCH OF THE PROCESS OF LAMINATION
MELTS OF LEAD-TIN**

The stratification of Sn-Pb melts of various compositions in glass capillaries at a temperature of 410 °C has been investigated. The influence of the composition on the degree of separation, as well as the effect of cluster size on the degree of separation of the melts, is revealed.

Keywords: eutectic melt, stratification, capillary, concentration distribution, lead, tin.

Бинарные расплавы металлов, с диаграммами состояния эвтектического, или близкого к ним типа, склонны к частичному расслоению при выдержке их в вертикальных или наклонных капиллярах [1–3]. Необходимо выяснить как механизм этого процесса, так и его причины, для того чтобы понять природу жидкого состояния и процессы, происходящие в нем. Поскольку металлы являются простыми жидкостями, исследование их свойств облегчает изучение закономерностей формирования их структуры. В настоящей работе проведено систематическое исследование расслоения расплавов Sn – Pb при различных составах этих расплавов. Методика эксперимента не отличается от использованной ранее [4] и заключается в следующем: капилляры, изготовленные из кварца, заполняли жидким сплавом свинца и олова при помощи шприца. Далее капилляры герметизировали при помощи минеральной ваты сверху и снизу. Каждый капилляр закрепляли при помощи прово-

локи и помещали в предварительно разогретую до 410° печь, наклоненную под углом 45° к горизонту. После выдержки в течение 1 ч при заданной температуре каждый капилляр был подвергнут охлаждению, для последующей нарезки их на сегменты, из каждого из которых, после выплавления, были изготовлены образцы для анализа на содержание компонентов. Содержание компонентов определяли рентгено-флюоресцентным методом на приборе ELVAX по заранее построенной калибровочной шкале.

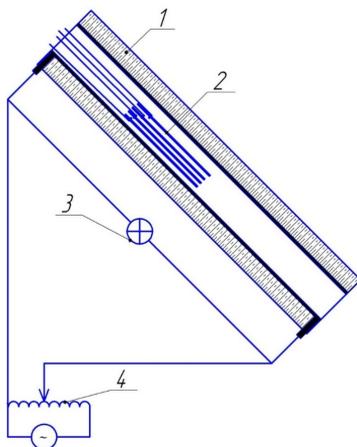


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – печь; 2 – капилляры; 3 – индикаторная лампа, 4 – ЛАТР

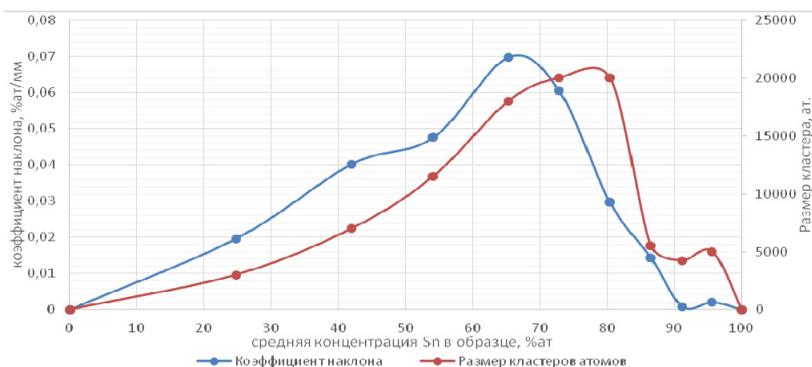


Рис. 2. Зависимость коэффициента наклона и размера кластеров от начальной концентрации компонента

Схема эксперимента и результаты, полученные при обработке данных, представлены на рис. 1, 2, где коэффициент наклона является величиной, равной отношению достигнутой разницы концентраций между концами капилляра к длине этого капилляра.

Полученные результаты имеют мировую новизну и в связи с их необычностью нуждаются в дополнительном исследовании и интерпретации.

Список литературы

1. Бунин К.П. К вопросу о строении металлических эвтектических сплавов // Изв. АН СССР, ОТН. Metallургия и топливо. – 1946. – № 2. – С. 305–307.

2. Гаврилин И.В., Фролова Т.Б., Захаров В.П. О ликвации в жидких эвтектических сплавах // Изв. АН СССР. Металлы. – 1984. – № 3. – С. 191–193.

3. Концентрационная неоднородность при литье многокомпонентных высокотемпературных сплавов / Н.П. Углев, В.З. Пойлов, И.А. Колыхматов [и др.] // Metallургия машиностроения. – 2015. – № 1.

4. Углев Н.П., Дирякова Е.Ю. Влияние эффекта Марангони–Гиббса на расслоение двойных металлических расплавов в капиллярах // Металлы. – 2015. – № 4. – С. 26–29.

Об авторах

Бусов Никита Сергеевич – магистр кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: azazaryi@yandex.ru.

Воронов Роман Сергеевич – бакалавр кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: Liwationnewhaind@yandex.ru.

Углев Николай Павлович – доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: ouglev@mail.ru.

П.П. Бушков, А.Р. Кобелева

**МЕТОДЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ
КАТАЛИЗАТОРОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ГАЗОВ
С ФОРМУЛИРОВАНИЕМ ПРОБЛЕМ ПРОИЗВОДСТВА
И РЕКОМЕНДАЦИЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

Рассмотрены методы получения катализаторов нейтрализации технических газов на основе оксидов переходных металлов. Выявлены проблемы производства катализаторов, связанные с низкой влагостойкостью и термостабильностью, которые влияют на их активность и область применения. На основе этого приведены рекомендации по получению катализаторов.

Ключевые слова: марганецсодержащий катализатор, устойчивость к влаге, термостабильность катализатора.

P.P. Bushkov, A.R. Kobeleva

**METHODS OF IMPROVING GAS NEUTRALIZATION
CATALYSTS WITH FORMULATION OF PRODUCTION PROBLEMS
AND THEIR PRODUCTION TECHNOLOGY RECOMMENDATION**

There are considered methods of obtaining the neutralizing catalysts of technical gases based on oxides of transition metals. There have been identified problems of catalyst production related to low moisture resistance and thermal stability, which affect their activity and field of application. Based on this, recommendations for the preparation of catalysts are provided.

Keywords: manganese-containing catalyst, moisture resistance, thermal stability of the catalyst.

Проблема охраны окружающей среды от вредных выбросов промышленных предприятий, энергетических объектов и транспорта все более остро ставит задачу создания новых катализаторов и разработки новых технологий.

Современная химическая промышленность выбрасывает большое количество вредных веществ в окружающую среду. Для уменьшения токсичности выбросов применяют различные способы очистки. Наиболее эффективным является каталитическая нейтрализация технологических газов. Широкое применение для очистки

газов получили катализаторы на основе Pt и Pd, однако они имеют высокую себестоимость. Поэтому в настоящее время все большее применение получают катализаторы на основе переходных металлов, в том числе Mn.

Исследование посвящено методам нейтрализации газов, содержащих монооксид углерода. В настоящее время для окисления оксида углерода широко применяется катализатор, основными компонентами которого являются MnO_2 – основа катализатора и CuO – промотор каталитической реакции окисления оксида углерода кислородом. В работе [1] установлено, что диоксид марганца имеет несколько модификаций, но наиболее активными свойствами обладает γ - MnO_2 (рамселлит). Известно, что каталитическими центрами данных катализаторов являются места контактов частиц диоксида марганца и оксида меди.

Рентгенофазовый анализ был проведен на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu. Для установления кристаллической структуры диоксида марганца. Данные показаны на рис. 1.

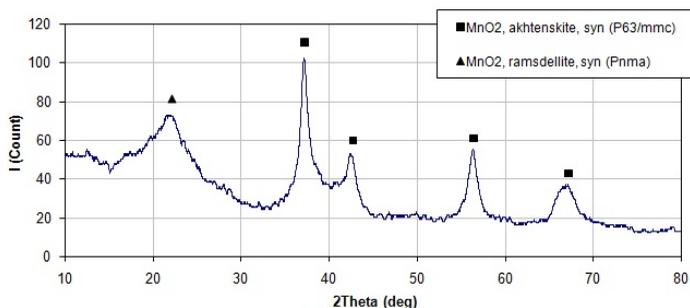


Рис. 1. Рентгенограмма марганецсодержащего катализатора

Для улучшения устойчивости к влаге, к спеканию, а также повышения активности катализаторов можно использовать различные приемы приготовления, например, осаждение активных компонентов при протекании окислительно-восстановительных реакций, совместное осаждение активных оксидов металлов, золь-гель технологии, осаждение в сверхкритическом CO_2 и активацию механохимическим методом.

Деактивация катализаторов влагой является острой проблемой в технологии приготовления марганецсодержащего катализа-

тора. Вода при сушке медленно десорбируется из пор катализатора, остаточная влажность высокая. Это отрицательно влияет на активность катализатора и способствует спеканию гранул. Кривая сушки показана на рис. 2.

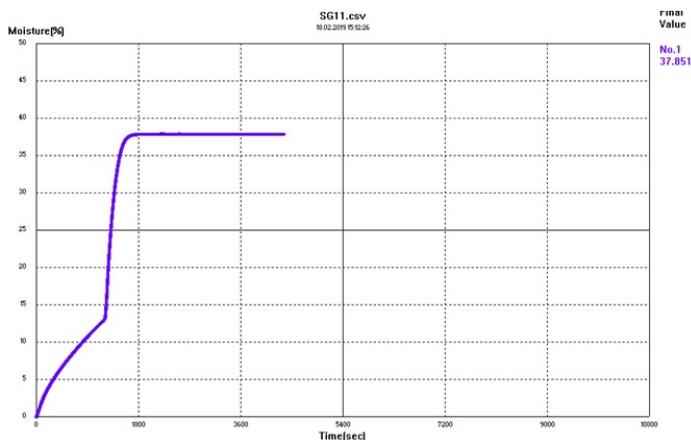


Рис. 2. Экспериментальная кинетическая кривая сушки образца катализатора

Для решения этой проблемы предложено использовать нанесенные благородные металлы в качестве катализаторов окисления CO. Однако благородные металлы дорогие и имеют ограниченный источник, поэтому дорогие составляющие катализаторов заменяют на более дешевые, но при этом стараются не допустить потери активности и других свойств катализаторов. В синтезированных методом соосаждения оксидных каталитических системах Mn-Al, Mn-Zr, Mn-Zr-Al, использующихся при очистке газов от примесей органических соединений, добавление циркония позволяет увеличить термостабильность катализаторов, причем даже после прокаливания при 800 °C их активность остается на достаточно высоком уровне [2].

Согласно [3] одним из способов увеличения активности и влагостойкости катализаторов на основе оксида марганца является промотирование его оксидом олова (IV). Обнаружено, что добавление SnO₂ может значительно улучшить термическую стабильность, активность, а также влагостойкость катализатора. Оптимальный

состав катализатора достигается при добавлении 8,5 мас. % Sn. По результатам исследования именно добавление SnO₂ в марганецсодержащий катализатор значительно подавляет адсорбцию молекул воды на его поверхности, что существенно повышает водостойкость катализатора при низких температурах.

Список литературы

1. Исследование каталитической активности Mn-содержащих катализаторов в реакции окисления оксида углерода / Е.О. Кузина, А.Р. Кобелева, В.З. Пойлов, К.Г. Кузьминых, М.А. Карпова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2012. – С. 51–55.

2. Кудрявцев А.А., Круглова М.А. Разработка термостабильных Mn-содержащих катализаторов для процессов очистки выхлопных газов от органических примесей // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – № 2. – С. 15–18.

3. Yang Liu, Yao Guo, Honggen Peng Modifying Hopcalite catalyst by SnO₂ addition: An effective way to improve its moisture tolerance and activity for low temperature CO oxidation // Applied Catalysis A: General. – 2016. – № 525. – P. 204–214.

Об авторах

Бушков Павел Павлович – магистрант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: pavel.bushkov.97@mail.ru.

Кобелева Асия Рифовна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, kobelevaasya@mail.ru.

**Г.Е. Ваньков, Е.В. Баньковская,
И.В. Тонкоева, В.В. Новикова, А.В. Кудинов**

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Определена активность прямогонных бензиновых фракций в отношении *E. coli*. Обнаружено, что противомикробная активность бензинов зависит от его физико-химических свойств: показатель преломления, средняя температура кипения фракции, молекулярная масса, молекулярная рефракция и относительная плотность. Проведен регрессионный анализ. Составлены 5 уравнений логарифмической регрессии. Полученные данные показали, что бензиновые фракции нефти обладают противомикробной активностью в отношении *E. coli*.

Ключевые слова: противомикробная активность, кишечная палочка, прямогонный бензин, корреляционный анализ.

**G.E. Vankov, E.V. Bankovskaya,
I.V. Tonkoeva, V.V. Novikova, A.V. Kudinov**

BIOLOGICAL ACTIVITY OF STRANDING-RUN GASOLINE

The activity of straight-run gasoline fractions against *E. coli* was determined. It has been determined that antimicrobial activity of gasoline depends of physical and chemical properties as: refractive index, average boiling point, molecular weight, molecular refraction and relative density. A regression analysis was performed. 5 logarithmic regression equations were compiled. The results showed that stranding-run gasolines have antimicrobial activity against *E. coli*.

Keywords: antimicrobial activity, *E. coli*, straight-run gasoline, correlation analysis.

Исследование природных биологически активных соединений и разработка на их основе лекарственных средств остается актуальной проблемой на современном этапе. Особый интерес представляют полезные ископаемые, которые можно рассматривать как сырьевую базу для производства различных видов продукции для ветеринарии. Композиции на основе гуминовых веществ, выделенных из торфа и сапропеля, обладают антиоксидантными, противовоспалительными, противовирусными, антибактериальными, противогрибковыми, гепатопротективными свойствами, способностью усиливать

активность обменных процессов в организме [1]. Темное сульфированное сланцевое масло обладает противовоспалительным, антибактериальным и антимикотическими свойствами и может применяться при воспалительных болезнях кожи, вызываемых бактериями и/или грибами [2]. В эксперименте [3] определена противомикробная активность нефтепродуктов на клетки *E. coli*. Обилие исследований и благоприятных результатов дает основание для развития нового направления в фармации и фармакологии, связанного с созданием новых отечественных препаратов на основе природного сырья.

Объект исследования, прямогонный бензин с заводской установки, был разделен дробной перегонкой на более узкие стандартные фракции. У каждой фракции были определены показатель преломления (n_D^{20}), относительная плотность (d_4^{20}), а также рассчитаны средняя температура кипения ($t_{кип.ср}$), молекулярная масса (M) и молекулярная рефракция (MR). Результаты определения физико-химических свойств прямогонных бензинов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства прямогонных бензиновых фракций

Фракция	Предел выкипания, °С	n_D^{20}	d_4^{20}	$t_{кип.ср}$, °С	M , г/моль	MR
АВТ-5-НК-60	38–60	1,3890	0,6568	49,0	77,1	27,8
АВТ-5-60-95	60–95	1,4010	0,6845	77,5	89,2	31,7
АВТ-5-95-122	95–122	1,4178	0,7291	108,5	104,3	36,0
АВТ-5-122-150	122–150	1,4173	0,7480	136,0	119,3	40,1
АВТ-5-150-200	150–176	1,4276	0,7672	163,0	135,5	45,4

Исследование противомикробной активности (ПМА) бензиновых фракций в отношении типового штамма *E. coli* ATCC 25922 было проведено методом лунок при посеве изучаемой культуры, содержащей $(2-5) \cdot 10^6$ КОЕ/мл, методом газона; условия инкубирования: 24 ч при температуре (37 ± 1) °С. Диаметр лунки 10 мм. Объем вносимого в лунку образца – 0,1 мл. Учет результатов противомикробной активности проводили через 22–24 ч выдержки в эксикаторе при температуре (15 ± 2) °С, измеряя диаметр зоны задержки роста (D) [4]. Результаты исследования противомикробной активности и значения $\lg(1/D)$ прямогонных бензиновых фракций приведены в табл. 2.

Таблица 2

Противомикробная активность прямогонного бензина в отношении *E. coli*

Фракция	D, мм	lg(1/D)
АВТ-5-38-60	10,0±0,0	-1,00000
АВТ-5-60-95	10,0±0,0	-1,00000
АВТ-5-95-122	10,0±0,0	-1,00000
АВТ-5-122-150	11,0±1,0	-1,04139
АВТ-5-150-176	11,5±0,5	-1,06069

Как видно из табл. 2, фракции АВТ-5-122-150 и АВТ-5-150-176 проявили небольшую активность в отношении *E. coli*. При анализе зависимости «физико-химические свойства – активность» обнаружено, что при увеличении значений $t_{\text{кип.ср}}$, n_D^{20} , M , MR и d_4^{20} происходит усиление противомикробного действия.

С целью установления количественной зависимости между физико-химическими свойствами бензиновых фракций и ПМА в отношении кишечной палочки был проведен регрессионный анализ с использованием программы Microsoft Excel. В результате исследования корреляционной зависимости значений $\lg(1/D)$ от средней температуры кипения, показателя преломления, молекулярной массы, относительной плотности и молекулярной рефракции составлены пять уравнений логарифмической регрессии (табл. 3).

Таблица 3

Корреляционная зависимость ПМА прямогонных бензиновых фракций от их физико-химических свойств

Номер уравнения	Уравнение корреляции	r	R^2	\bar{A}
I	$\lg(1/D) = -0,1117\lg(t_{\text{кип.ср}}) - 0,798$	-0,8047	0,6475	1,3454
II	$\lg(1/D) = -4,5102\lg(n_D^{20}) - 0,3468$	-0,7429	0,5519	1,4831
III	$\lg(1/D) = -0,2596\lg(M) - 0,4979$	-0,8792	0,7730	1,0291
IV	$\lg(1/D) = -0,3029\lg(MR) - 0,5502$	-0,8797	0,7738	1,0520
V	$\lg(1/D) = -0,839\lg(d_4^{20}) - 1,1422$	-0,8129	0,6609	1,2229

Коэффициент корреляции r , коэффициент детерминации R^2 и среднюю ошибку аппроксимации \bar{A} вычисляли с использованием стандартных методов [5].

Как видно из табл. 3, коэффициенты корреляции (r) для уравнений (I–V) показывают тесноту связи между степенью проявления ПМА и физико-химическими свойствами бензиновых фракций. Наиболее тесную связь в нелинейной форме с противомикробной активностью имеют молекулярная масса ($r = 0,8792$) и молекулярная рефракция ($r = 0,8797$).

С помощью коэффициента детерминации (R^2) была проведена оценка качества предложенных логарифмических моделей, т.е. 55,2–77,4 % вариаций $\lg(1/D)$ объясняются уравнением регрессии.

Таким образом, прямогонные бензиновые фракции нефти обладают противомикробной активностью в отношении *E. coli*. В результате проведенных исследований составлены 5 уравнений логарифмической регрессии, характеризующие количественную зависимость противомикробной активности бензинов от их физико-химических свойств.

Список литературы

1. Китапова Р.Р., Зиганшин А.У. Биологическая активность гуминовых веществ, получаемых из торфа и сапропеля // Казанский медицинский журнал. – 2015. – Т. 96, № 1. – С. 9.
2. Мальцева Б.М. Исследование противовоспалительного, антибактериального и антимикотического действия темного сульфированного сланцевого масла (ихтаммол); опыты на экспериментальных животных и *in vitro* // Ветеринария. Реферативный журнал. – 2003. – № 2. – С. 416.
3. Рубин В.М., Будкина А.Е. Влияние нефтепродуктов на сохранение и размножение *E. coli* в почве // Здоровье и окружающая среда. – 2013. – № 22. – С. 205–206.
4. Аржаков В.Н., Ермакович М.М., Аржаков П.В. Оценка резистентности микроорганизмов к дезинфицирующим препаратам // Достижения науки и техники АПК. – 2004. – № 10. – С. 44–45.
5. Айвазян С.А., Мхитарян В.С. Теория вероятностей и прикладная статистика. – М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2001. – 656 с.

Об авторах

Ваньков Григорий Евгеньевич – магистрант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: grinya-cska@mail.ru.

Баньковская Екатерина Владимировна – кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: albit2302@mail.ru.

Тонкоева Ирина Валерьевна – старший преподаватель кафедры высшей математики, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: irinatonkoeva@yandex.ru.

Новикова Валентина Васильевна – кандидат фармацевтических наук, заведующий кафедрой микробиологии, Пермская государственная фармацевтическая академия Минздрава России, доцент, e-mail: vvnperg@yandex.ru.

Кудинов Андрей Викторович – старший преподаватель кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: kav_ttum@mail.ru.

С.Н. Углев, Р.С. Воронов, Н.П. Углев

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭДС, СОПРОВОЖДАЮЩЕЙ ПРОЦЕСС РАССЛОЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ В КАПИЛЛЯРАХ

Расслоение металлических расплавов сопровождается неизбежным изменением конфигурационной составляющей энтропии смеси, связанным с изменением взаимной координации атомов по всей высоте капилляра. Это неизбежно приводит к изменениям внешней и внутренней энергии локальных объемов расплава. Последнее вызывает изменение температуры и, как следствие, появление перепада ее по длине капилляра. При введении в расплав инертных электропроводящих электродов из одинакового материала можно зафиксировать появление ЭДС, являющейся суммой двух составляющих: связанной с перепадом температуры и связанной с разным составом расплава в зоне контакта. В представленной работе предпринята попытка измерения ЭДС в процессе расслоения расплава Sn+Pb (40 мас. %). Работа представляет интерес также и с точки зрения методики исследования самого процесса расслоения в режиме онлайн, ранее никогда не проводившегося.

Ключевые слова: расслоение расплава, ЭДС, расслоение в капилляре, перепад температуры по длине капилляра, расслоение в режиме «on-line».

S.N. Ouglev, R.S. Voronov, N.P. Ouglev

RESEARCH OF EMF ACCOMPANYING THE STRATIFICATION PROCESS OF METAL MELTS IN CAPILLARIES

The stratification of metal melts is accompanied by an inevitable change in the configurational component of the entropy of the mixture, associated with a change in the mutual coordination of atoms along the entire height of the capillary. This inevitably leads to changes in the external and internal energy of the local melt volumes. The latter causes a change in temperature and, as a consequence, the appearance of a temperature drop along the length of the capillary. When inert conductive electrodes of the same material are introduced into the melt, the appearance of an EMF can be detected, which is the sum of two components: related to the temperature difference, and related to the different composition of the melt in the contact zone. In this paper, an attempt is made to measure the EMF in the process of stratification of the Sn + Pb melt (40 % wt). The work is also of interest in the research methodology of the stratification process in the “on-line” mode, which has never been carried out before.

Keywords: melt stratification, EMF, stratification in the capillary, temperature difference along the length of the capillary, stratification in the on-line mode.

Методика исследования. Процесс расслоения проводили в кварцевых капиллярах внутренним диаметром 5 и 7 мм, длиной 17 см в вертикальной печи с массивным медным блоком высотой 40 см. Собственная длина жидкого образца составляла 13 см. Градиент температуры по высоте печи не превышал 1 °С/м. Температура расплава не превышала 240 °С, в связи с чем введенные молибденовые электроды сохраняли полную инертность к расплаву и не смачивались им. Внутри металлического образца по центру размещали изолированную дифференциальную хромель-алюмелевую термопару, вторую дифференциальную термопару, такой же длины, устанавливали параллельно на некотором расстоянии, равном толщине теплоизолятора, от внешней поверхности капилляра. Таким образом, расслоение протекало в кольцевом зазоре между внутренней стенкой капилляра и внутренней термопарой диаметром 1,8 мм. Сигналы дифференциальных термопар и ЭДС фиксировали струнными гальванометрами типа М17 при длине луча 2,25 м при введенном магнитном шунте. Температуру в объеме печи измеряли прибором ТК-5, дублированным второй термопарой с обычным стрелочным гальванометром. На приведенных ниже рисунках значения ЭДС и перепадов температур представлены в делениях шкалы прибора, без пересчета в абсолютные значения, что связано с некоторыми затруднениями при калибровке системы, и являются предварительными. (Особенно учитывая, что порядок перепадов температур составляет несколько сотых градуса.) Тем не менее они уже позволяют провести анализ поведения расплава при расслоении в режиме онлайн и сделать некоторые выводы из экспериментов.

На рис. 1 представлены результаты исследования чистого олова, предназначенные для сравнения в качестве эталона при анализе процессов в сплаве олова и свинца (рис. 2).

Сравнение результатов измерений перепадов температур и ЭДС позволяет установить ряд особенностей процесса расслоения в этих условиях, основными из которых является установленная возможность проведения анализа в режиме онлайн, что подтверждается синхронным характером изменения кривых ΔT и ЭДС, наличием точек перелома на этих зависимостях, показывающих, что процесс расслоения в данных условиях эксперимента приводит к дополнительному вкладу в ΔT и ЭДС в течение минимум 40 мин (от 65 до 105 мин по рис. 2). Выявленные особенности изменения внутреннего перепада

температуры ΔT по концам капилляра подтверждают существование дифференциальных тепловых эффектов при расслоении расплава. Показано, что процесс расслоения протекает и в капиллярах кольцевого сечения. Следует отметить, что подобный эксперимент выполнен впервые и его результаты позволяют предложить новую гипотезу причины формирования геомагнитного поля.

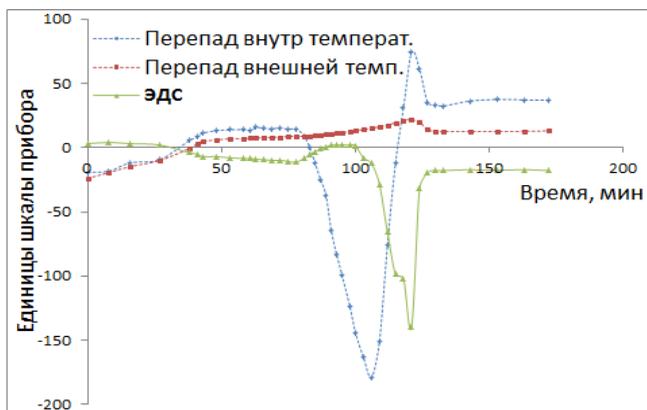


Рис. 1. Динамика изменения перепадов температур и ЭДС при плавлении чистого олова

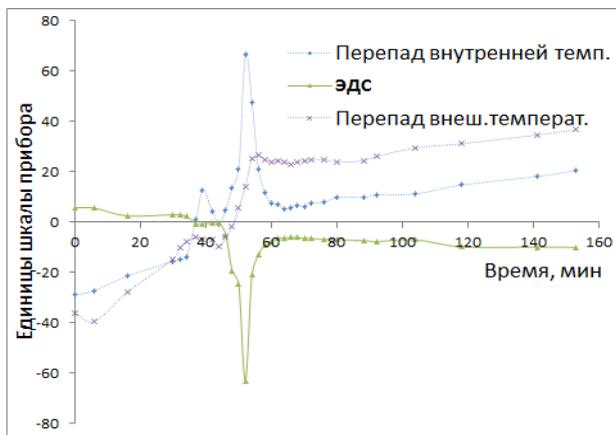


Рис. 2. Динамика изменения перепадов температур и ЭДС при плавлении сплава олово+свинец (40 мас. %)

Можно предположить, что в условиях постоянного приливного перемешивания металлического жидкого ядра планеты происходит непрерывное расслоение компонентов на границе ядра и мантии (Концентрационная неоднородность при литье многокомпонентных высокотемпературных сплавов / Н.П. Углев, А.В. Шиллов, И.А. Колыхматов, В.Л. Звездин, В.З. Пойлов // *Металлургия машиностроения*. 2015. № 1. С. 14–16), и появление сложно-распределенной ЭДС, приводящей к возникновению электрических токов высокой интенсивности. При этом очевидно, что системы токов северного и южного полушарий планеты практически независимы, и их эволюция протекает раздельно.

Об авторах

Углев Сергей Николаевич – генеральный директор ООО «Информационные технологии-Поволжье», e-mail: suglev@gmail.com.

Воронов Роман Сергеевич – бакалавр кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: Liwationnewhaind@yandex.ru.

Углев Николай Павлович – доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: ouglev@mail.ru.

Е.А. Галкина, Н.И. Кашапова, Р.Р. Спиридонова

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИГЛИКОЛИДА С ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОЙКОСТЬЮ

Рассмотрена проблема ухудшения качества полигликолида при первичной переработке. Предложен способ получения полигликолида с повышенной термостойкостью с использованием в качестве модификатора термостойкости диоксида титана. Полимер получали методом полимеризации с раскрытием цикла гликолида, циклического диэфира гликолевой кислоты. Для проведения эксперимента были подобраны наиболее эффективные температура (180 °С) и время полимеризации (3 ч). При полимеризации использовались различные количества добавки (0,5; 1; 1,5 мас. %). Термические характеристики синтезированного полигликолида исследовались с помощью ДТА и ТГА.

Ключевые слова: полигликолид, добавка, модификатор, термостойкость, диоксид титана.

E.A. Galkina, N.I. Kashapova, R.R. Spiridonova

PRODUCTION OF A POLYGLYCOLIDE WITH AN IMPROVED THERMAL RESISTANCE

The problem of polymer quality deterioration during primary processing is considered. A method for producing polyglycolide with increased heat resistance is proposed using titanium dioxide as a heat resistance modifier. The polymer was prepared by polymerization with the opening of a glycolide cycle, a cyclic glycol diester. For the experiment, the most effective temperatures (180 °C) and polymerization time (3 hours) were selected. During the polymerization, various amounts of the additive were used (0.5 wt.%, 1 wt.%, 1.5 wt.%). The thermal characteristics of the synthesized polyglycolide were studied using DTA and TGA.

Keywords: polyglycolide, additive, modifier, heat resistance, titanium dioxide.

Полигликолид – это новый биоразлагаемый материал, который, несмотря на свою высокую механическую прочность, обладает короткими сроками резорбации. Полигликолевая кислота производится только в небольших количествах, является довольно дорогим продуктом с высокой добавленной стоимостью. Его применение ограничено сферами, не требующими применения большого объема полимера, в частности в медицине. Рассасывающийся шовный материал на основе полигликолида набирает популярность как за-

рубежом, так и в России. Подобные шовные нити используют для косметических швов, пациенту нет необходимости возвращаться к хирургу для удаления нитей.

В России полигликолид получают на основе зарубежного сырья. Производство даже малых количеств данного полимера имеет ряд нерешенных вопросов, таких как обеспечение однородного распределения тепла при синтезе и, как следствие, получение неоднородного полимера, а также наличие преждевременной деструкции отдельных частей при первичной переработке, так как интервал между температурой начала разложения полигликолевой кислоты и температурой плавления составляет лишь несколько градусов. Качество получаемого изделия заметно падает.

Решением данной проблемы может служить повышение термостойкости полигликолида. Для этой цели нами было решено использовать специальную добавку-модификатор. В качестве добавки для увеличения термостойкости гетероциклических соединений используют диоксид титана. Известно, что это вещество обеспечивает однородность надмолекулярной структуры, а также лучшую и регулярную теплопроводность во время полимеризации, а также во время термической обработки полученных полимеров.

Первостепенной задачей в данном исследовании являлся подбор подходящих условий синтеза для получения полимера требуемыми свойствами. Изменение различных параметров может оказать немаловажное влияние на качество конечного продукта. В патентной литературе указывается множество вариаций температуры и времени полимеризации. Были выбраны наиболее часто встречаемые значения: 180, 190, 200 °С, 2 ч, 3 ч, 4 ч. Экспериментальные данные показали, что образцы, полученные при температуре 180 °С и времени 3 ч, обладают наиболее удовлетворительными свойствами термическими показателями: температурой плавления и начала деструкции.

Для оценки влияния соотношения добавка/мономер на термостойкость были исследованы образцы с массовым соотношением 0,5; 1; 1,5 % диоксида титана. Концентрация 1 мас. % показала наилучшие результаты, термостойкость полигликолида была увеличена на 13°. Повышение концентрации добавки более чем на 1 мас. % не приводит к дальнейшему увеличению термических свойств.

Об авторах

Галкина Елена Анатольевна – магистрант кафедры «Технологии синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: galk_elena@mail.ru.

Кашапова Назила Ильдаровна – магистрант кафедры «Технологии синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: nkashap@outlook.com.

Спиридонова Регина Романовна – доцент кафедры «Технологии синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: regina.spiridonova@bk.ru.

А.Н. Галлямов, О.А. Федотова

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ДЕСТРУКЦИЮ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТА (II) КАЛИЯ

На основе научной литературы приведены физико-химические свойства гексацианоферрата (II) калия. Проведены расчеты термодинамической вероятности протекания основных и побочных реакции в интервале температур от 0 до 60 °С. Из анализа литературных данных описаны химическое и термическое разложение гексацианоферрат (II) калия.

Ключевые слова: хлористый калий, слеживаемость, антислеживатель, гексацианоферрат (II) калия.

A.N. Gallyamov, O.A. Fedotova

STUDY OF FACTORS INFLUENCING DESTRUCTION HEXACIANOFERRATE (II) POTASSIUM

This article contains information about the characteristics and physicochemical properties of potassium hexacyanoferrate (II). Possible main and adverse reactions with other substances are considered; the thermodynamic probability of their occurrence is estimated. The chemical and thermal decomposition of hexacyanoferrate (II) potassium is described.

Keywords: potassium chloride, caking, anti-caking agent, hexacyanoferrate (II) potassium.

Минеральные удобрения при транспортировке и хранении требуют особых условий, для того чтобы готовая продукция сохраняла свои свойства для потребителя. Важнейшим свойством кристаллических и зернистых минеральных солей является сыпучесть – способность свободно вытекать под действием гравитационных сил. Под действием больших масс нижние слои соли подвержены сдавливанию, число взаимодействий между частицами увеличивается, вследствие чего материал уплотняется и теряет сыпучесть.

Применение кондиционирующих добавок в процессе производства удобрений способствует улучшению сыпучести и предотвращению слипания частиц. Для снижения слеживаемости хлористого калия на стадии кондиционирования применяют эффективную добавку гексацианоферрат (II) калия (ЖСК). Однако ЖСК

с течением времени и в зависимости от различных факторов среды подвержен деструкции. Деструкция ЖСК приводит к уменьшению его количества примерно на 20 % в обработанном продукте и, как следствие, снижению антислеживающих свойств данной добавки.

Для решения данной проблемы необходимо рассмотреть возможные факторы, влияющие на деструкцию ЖСК. Поэтому задачами данной работы являются изучение физико-химических свойств ЖСК, а также оценка влияния различных факторов на его структуру.

Гексацианоферрат (II) калия представляет собой неорганическое комплексное соединение с химической формулой $K_4[Fe(CN)_6]$. Образует кристаллогидрат состава $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ – желтая кровавая соль.

По литературным данным [2], гексацианоферрат (II) калия не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Является слабым восстановителем; окисляется концентрированной азотной кислотой, перманганатом калия, хлором. Вступает в реакции ионного обмена. Реактив на катион Fe^{3+} (образуется синий осадок «берлинской лазури» или «турнбуллевой сини»).

ЖСК может быть подвержен химической деструкции, которая заключается в способности данного соединения проявлять разносторонние химические свойства. В составе готового продукта – хлористого калия – присутствуют остаточные количества других растворимых солей, в частности хлориды кальция и магния. После обработки продукции водным раствором ЖСК эти примесей способны вступать с ЖСК в реакцию, что может привести к разрушению его структуры.

При сушке хлористого калия используется природный газ, содержащий в своем составе следы сернистого газа (SO_2). Небольшие количества оксида серы остаются на поверхности кристаллов хлорида калия и также могут взаимодействовать с антислеживателем. Учитывая огромные масштабы обогащения калийных руд, столь небольшие количества примесей могут в значительной степени влиять на структуру ЖСК, уменьшение его количества и, как следствие, снижение его кондиционирующих свойств.

В связи с этим была проведена оценка термодинамической вероятности протекания данных реакций в диапазоне температур от 0 до 60 °C с использованием программного обеспечения HSC Chemistry 6.0. Результаты анализа приведены в таблице.

Сводная таблица результатов термодинамического анализа

Вещество	Температура, °С	Энергия Гиббса (ΔG , кДж)
HCl	0	39,087
	20	17,659
	40	-3,879
	60	-25,637
CaCl ₂	0	-122,623
	20	-114,163
	40	-106,255
	60	-98,895
MgCl ₂	0	-236,715
	20	-225,604
	40	-215,049
	60	-205,044
H ₂ SO ₃	0	161,597
	20	158,941
	40	155,187
	60	150,364
Na ₂ CO ₃	0	-69,719
	20	-72,923
	40	-75,667
	60	-77,982

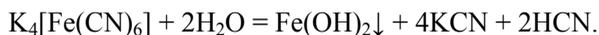
Из таблицы видно, что реакции взаимодействия ЖСК с хлоридом кальция, хлоридом магния и карбонатом натрия в изучаемом диапазоне температур (0–60 °С) термодинамически возможны.

Реакция взаимодействия ЖСК с хлороводородом возможна при температуре выше 40 °С. При меньших температурах реакция в прямом направлении не протекает.

Реакции взаимодействия ЖСК с H₂SO₃ в изучаемом диапазоне температур (0–60 °С) термодинамически не возможны.

По данным литературных источников [1], при нагревании нейтрализованных по фенолфталеину растворов, содержащих анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, окраска индикатора вновь возникает. В то же время на холоде окрашивание не возникает даже после многих суток стояния раствора. Однако длительное хранение растворов ЖСК сопровождается их медленным разложением, что визуально отмечается по усилению желтой окраски раствора. Процесс весьма сложный и зависит от концентраций, pH, температуры, освещения, наличия кислорода и др.

В процессе разложения в присутствии кислорода воздуха образуются ионы CN^- , появление которых выражается в виде реакции



В результате данной реакции образуются нерастворимый осадок в виде гидроксида железа (II) и синильная кислота. Температура кипения синильной кислоты составляет $26,7^\circ\text{C}$. Как правило, при кондиционировании используются горячие растворы реагентов, поэтому синильная кислота может выделяться при нагревании, что и обуславливает разрушение ЖСК при высоких температурах.

ЖСК с течением времени и в зависимости от различных факторов среды подвержен деструкции. Деструкция ЖСК приводит к уменьшению его количества примерно на 20 % в обработанном продукте и, как следствие, снижению антислеживающих свойств данной добавки. Химическое и термическое разложение с равной силой отрицательно влияет на стабильность ЖСК. При высоких температурах происходит разрушение ЖСК с выделением синильной кислоты.

С целью защиты ЖСК от разрушения необходимо снизить температуру обработки хлористого калия и разработать метод нейтрализации примесных компонентов, которые могут реагировать с гексацианоферратом (II) калия.

Список литературы

1. Химия ферроцианидов / И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов, В.Г. Кузнецов, А.П. Корольков. – М.: Наука, 1971. – 320 с.
2. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Реакции неорганических веществ: справочник. – 2007. – 637 с.
3. Определение гексацианоферрата (II) калия на поверхности галургического КС1 / А.Г. Демина, В.В. Вахрушев, В.З. Пойлов, О.К. Косвинцев, В.В. Субботина // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. – 2017. – № 1. – С. 149–159.
4. Орлин Н.А., Тимофеева Е.А. Результаты исследования пищевой поваренной соли марки «Экстра» // Успехи современного естествознания. – 2011. – № 4. – С. 101–102.

Об авторах

Галлямов Андрей Николаевич – магистрант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: andrewg96@mail.ru.

Федотова Ольга Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: chydinova.olga@rambler.ru.

А.С. Гуляева, Е.Н. Новокрещенных, Н.П. Углев

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ЛИЦЕВОГО КЕРАМИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ВОСКОВЫХ МОДЕЛЯХ ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННОГО ЛИТЬЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СПЛАВОВ

Для создания сложных деталей из авиационных сплавов на никелевой основе в промышленности применяют метод прецизионного литья по восковым моделям. Ключевым этапом в технологии изготовления керамической формы является нанесение первого слоя керамики, который должен абсолютно точно копировать форму модели. Для этого при первом погружении восковой модели в суспензию важно, чтобы первый слой идеально покрывал модель. Однако по разным причинам это получается не всегда, что приводит к появлению брака. Одним из способов устранения этого недостатка является более тщательная подготовка восковой модели, в частности обеспечение равномерной смачиваемости всей поверхности за счет ее активации химическими или физическими методами.

Ключевые слова: восковая модель, лицевой керамический слой, смачиваемость, гидрофобность, краевой угол смачивания.

A.S. Guliaeva, E.N. Novokreschennykh, N.P. Uglev

IMPROVING THE QUALITY OF THE FACIAL CERAMIC LAYER ON WAX MODELS FOR PRECISION CASTING OF HIGH-TEMPERATURE ALLOYS

To create complex parts of aircraft nickel-based alloys used in the industry for a method of lost-wax precision casting. A key step in the manufacturing techniques of ceramic mold is the application of the first layer of ceramics, which must exactly copy the shape of the model. For this purpose, at first immersing wax model slurry important that the first layer is perfectly covered model. However, for various reasons, this does not always work that leads to manufacturing defects. One way to eliminate this drawback is more thorough preparation of the wax model, in particular, ensuring uniform wettability of the entire surface due to its activation by chemical or physical methods.

Keywords: wax model, facial ceramic layer, wettability, hydrophobicity, contact angle.

Восковые модели изготавливаются методом отливки восковой композиции в металлическую форму, поверхность которой смазана разделительной смазкой – раствором касторового масла в спирте или силиконовой жидкостью для беспрепятственного извлечения их из формы. Поэтому на поверхности модели содержится значительное количество гидрофобной смазки, ухудшающей адгезию керамической суспензии на водной основе к поверхности воска. Именно начальная гидрофобность поверхности является источником появления брака лицевого слоя.

В связи с этим задачей настоящего исследования является разработка технологии повышения адгезии поверхности восковой модели для повышения ее гидрофильности, поскольку дисперсной фазой керамических суспензий является вода. Основной характеристикой степени гидрофильности является краевой угол смачивания, определение которого проводили на приборе Kruss K100 методом погружения пластины (рис. 1).

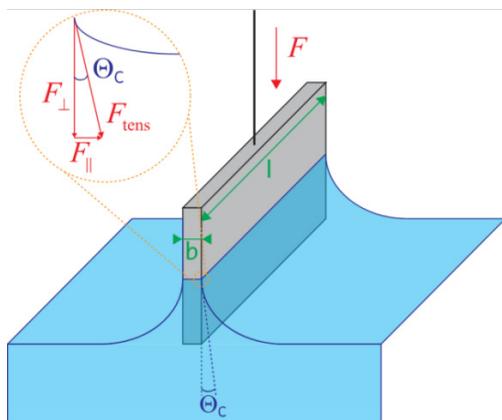


Рис. 1. Определения краевого угла методом погружения пластины

В настоящем исследовании были применены различные химические методы активации поверхности. Исследования показали, что некоторые из этих методов позволяют существенно улучшить гидрофильность модели. На рис. 2–4 приведены некоторые примеры влияния метода обработки на краевой угол смачивания.

Эти результаты указывают на возможность управления смачиваемостью поверхности восковой модели за счет химических воздействий. На следующем этапе работы предполагается проверить возможность активации поверхности физическими методами и выбрать из них наиболее удобный для практического применения.

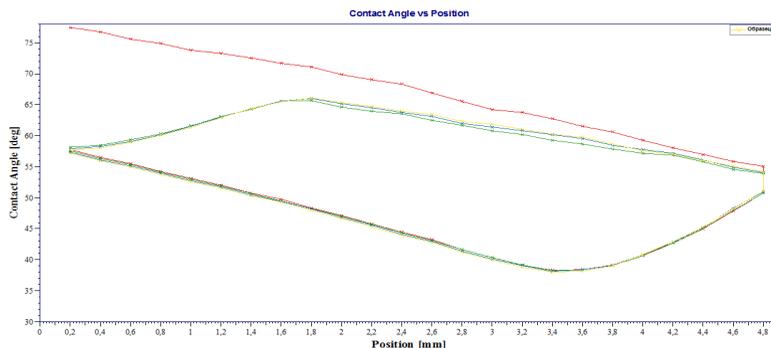


Рис. 2. Углы смачивания для исходной восковой поверхности (После обработки этиловым спиртом. Стандартный метод)
Средний угол натекания 60,33 deg, Средний угол стекания 46,69 deg

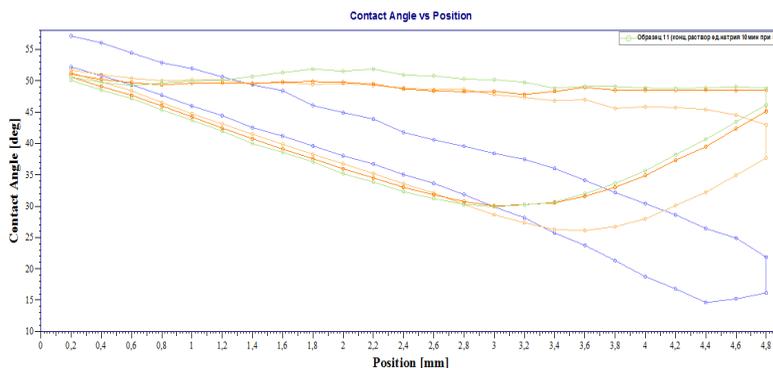


Рис. 3. Углы смачивания восковой модели после обработки насыщенным раствором едкого натрия.
Средний угол натекания 49,09 deg, средний угол стекания 38,26 deg

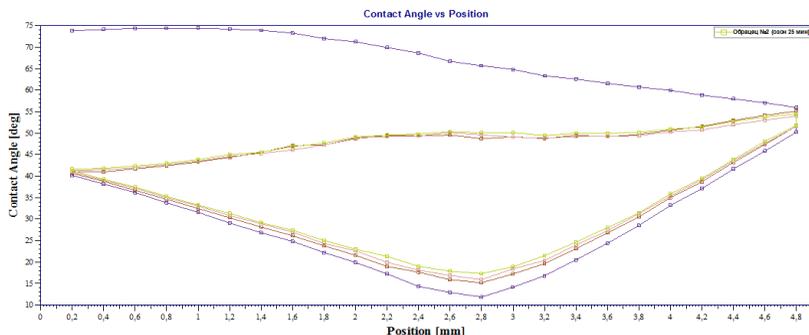


Рис. 4. Углы смачивания восковой модели после озонирования. Средний угол натекания 47,82 deg, средний угол стекания 30,36 deg

Список литературы

1. Мартынов К.В., Емельянов В.О., Бречко А.А. Технология литья по выплавляемым моделям на водном связующем / Литейное производство сегодня и завтра: тез. докл. 6-й Всерос. науч.-практ. конф. – СПб., 2006.
2. Евстигнеев А.И., Сапченко И.Г. Решение проблем формообразования в литье по выплавляемым моделям // Литейное производство. – 2012. – № 9. – С. 37–40.
3. Суспензия для изготовления керамических форм по выплавляемым моделям: пат. 2082535 РФ, МПК В22С1/06, В22С1/16. / авторы и заявители Корнее Н.Н. (РФ), Щербакова Г.И. (РФ), Анташев В.Г. (РФ), Ясинский К.К. (РФ), Герливанов В.Г. (РФ) – № 95111527/02. – Заявл. 05.07.1995; Опубл. 27.06.1997.

Об авторах

Гуляева Анастасия Сергеевна – бакалавр кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: GulAS98@yandex.ru.

Новокрещенных Екатерина Николаевна – аспирант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: novokreshchenykh@mail.ru.

Углев Николай Павлович – доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: ouglev@mail.ru.

Т.И. Девяткина, Н.С. Зюзина, Е.С. Беляев, В.В. Рогожин

МЕДНЕНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

В качестве предварительной обработки показана возможность применения метода анодирования алюминиевых сплавов для последующего нанесения медного гальванопокрытия с высокой адгезией взамен известной цинкатной обработки с последующим дополнительным отжигом. Определен состав электролита анодирования и предложено наносить медное покрытие из наиболее устойчивого и дешевого стандартного электролита с улучшающей добавкой.

Ключевые слова: анодирование алюминиевых сплавов, оксидная пленка, электролит меднения, электроосаждение меди, адгезия покрытия.

T.I. Devyatkina, N.S. Zyuzina, E.S. Belyaev, V.V. Rogozhin

COPPER PLATING OF ALUMINUM ALLOYS

As a preliminary treatment, the possibility of using the method of anodizing aluminum alloys for subsequent application of copper electroplating with high adhesion, instead of the known zinc treatment followed by additional annealing, is shown. The composition of the anodation electrolyte has been determined and it is proposed to apply copper coating from the most stable and cheapest standard electrolyte with an improving additive.

Keywords: anodizing of aluminum alloys, oxide film, copper plating electrolyte, electrodeposition of copper, the adhesion of the coating.

Медное покрытие часто наносят на алюминиевые сплавы для различных функциональных целей. Однако нанесенные покрытия обладают низкой адгезией, связанной с реакцией контактного обмена вследствие большой разницы потенциалов между медью и алюминиевой основой. В настоящее время на действующих производствах проблему частично решают с помощью цинкатной обработки поверхности алюминиевых сплавов и последующего осаждения меди из пиррофосфатных комплексных электролитов, в которых процесс контактного обмена затруднен. Однако такая технология в сочетании с последующим термоотжигом не дает достаточной степени адгезии покрытия с основой, а сами медные покрытия следует использовать только в легких и средних условиях эксплуатации.

Предварительное анодирование в растворах кислот [1] дает возможность получить более надежное сцепление гальванических покрытий с алюминиевой основой по сравнению с другими методами. Однако, несмотря на положительные результаты, в состав электролита предварительного анодирования содержит достаточно высокие концентрации кислот. Это, в свою очередь, приводит к более высокому расходу промывных вод и реактивов, что значительно сказывается на повышении себестоимости продукции.

Таким образом, с целью получения равномерного мелкокристаллического медного покрытия на алюминиевых сплавах необходимо усовершенствовать состав электролита предварительного анодирования.

Методика эксперимента

Для исследования были выбраны образцы из сплавов АД1М, АМцН2, АМг6БМ, Д16АТ, В95ПЧУМ в виде простых пластин и пластин сложного профиля. Предварительная подготовка образцов проводилась по методике, описанной в [2].

Осаждение медного покрытия проводили из стандартного сернокислого электролита меднения и из электролита с улучшающей добавкой (МКР) из ряда диазосоединений в количестве 0,2–0,25г/л при комнатной температуре и катодной плотности тока 1–2 А/дм².

Качественно адгезию покрытия с основой определяли с применением термовоздействий в соответствии с [3]. Также адгезию покрытия исследовали в криокамере марки TSK-300 в диапазоне температур от –65 °С (3 ч) до +60 °С (3 ч) в три цикла.

Количественно адгезию покрытия определяли методом скретч-теста на установке марки Revetest Скретч тестер (RST) производства компании CSM Instruments.

Фотографии микропрофиля и микроструктуры покрытий получены с помощью оптического микроскопа Keyence VH-Z100UR при использовании универсальной увеличивающей линзы RZ×100-×1000.

Испытания на коррозионную стойкость покрытия проводились в камере солевого тумана марки 12 КТСТ 04-001, где распылялся морской туман (15 мин распыление, 45 мин осаждение тумана) в течение 24 ч при температуре +35 °С.

Обсуждение результатов

В качестве предварительной подготовки алюминиевых сплавов перед нанесением гальванического медного покрытия первоначально использовался концентрированный электролит анодирования [2], что дало хорошие результаты на всех марках алюминиевых сплавов, однако он остается экологически не безопасным из-за высокого содержания в нем серной кислоты (~ 285 г/л). Нами был разработан разбавленный электролит анодирования следующего состава (г/л): $\text{H}_2\text{SO}_4 - 150$, $\text{H}_3\text{PO}_4 - 250$, $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} - 15$.

Снижение концентрации серной кислоты в электролите приводит к повышению напряжения на ванне анодирования с 6–7 до 12–13 В. Но уменьшение концентрации может также привести к изменению поверхностной пористости оксидной пленки, часто приводящему к ухудшению качества покрытия, а также величины его адгезии.

Исследования показали, что наибольшее изменение в величине адгезии наблюдаются на сплавах АД1М и АМг6БМ.

При анодировании сплава марки АД1М вследствие снижения концентрации серной кислоты в электролите происходит уменьшение поверхностной пористости оксидной пленки. Это приводит к непокрытию медью оксидной пленки, сформированной в разбавленном электролите. При этом происходит значительное снижение величины адгезии с 22 до 10 Н.

Наоборот, при анодировании магнийсодержащих алюминиевых сплавов АМг6БМ в растворах, содержащих ионы PO_4^{3-} и F^- , на поверхности магниевого компонента образуется труднорастворимые соединения [4]. По нашему мнению, при изменении содержания серной кислоты в электролите возможно образование различных продуктов реакции взаимодействия этих соединений с кислотой. Это приводит к увеличению пористости оксидной пленки (рис. 1). В этом случае снижение концентрации серной кислоты в электролите анодирования приводит к существенному повышению адгезии покрытия с основой с 40 до 55 Н.

В случаях меднения сплавов АМцН2 и В95ПЧУМ, предварительно анодированных в разбавленном электролите, адгезия также снизилась примерно на 25–30 %. Для сплава Д16АТ изменение адгезии покрытия не происходит.

Поэтому в качестве предварительной подготовки для сплавов АД1М, АМцН2 и В95ПЧУМ лучше использовать концентрирован-

ный электролит, а для сплава АМг6БМ – разбавленный электролит анодирования. Для сплава Д16АТ можно использовать электролит любой концентрации.

Для улучшения качества медного покрытия вне зависимости от поверхностных структур оксидных пленок в электролит меднения рекомендовано вводить добавку из ряда диазосоединений (МКР). Это повысило РС электролита с 17 до 37 %. При этом в значительной мере произошло и выравнивание поверхности (рис. 2). Перепад высот при этом снизился более чем в 3 раза.

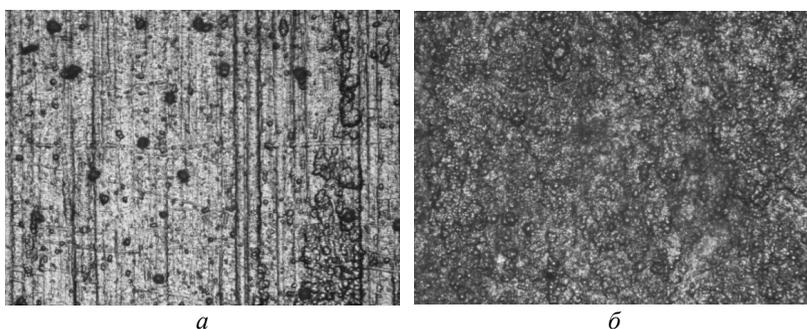


Рис. 1. Поверхность оксидной пленки ($\times 200$), сформированной в концентрированном (а) и разбавленном (б) электролитах на сплаве АМг6БМ

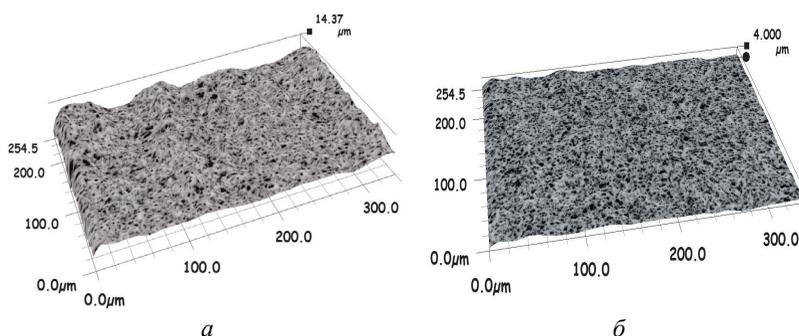


Рис. 2. Микропрофиль медного покрытия, полученного из стандартного электролита меднения (а) и с добавкой МКР (б) на анодной пленке

Исследования показали, что в значительной мере повысилась коррозионная стойкость нанесенного покрытия. Величина проницаемости при этом снизилась с 13 до 46 % в зависимости от вида сплава. Другие механические характеристики изменились незначительно, и их величины приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Величина глубинного показателя коррозии (П)
медного покрытия на алюминиевых сплавах

Вид сплава	П, мм/год	
	стандарт	с добавкой МКР
АМцН2	0,250	0,149
АД1М	0,189	0,164
В95ПЧУМ	0,196	0,150
АМг6БМ	0,332	0,178
Д16АТ	0,184	0,118

Таблица 2

Сравнительные характеристики медного покрытия

Параметр	Стандарт	С добавкой МКР	По данным [5]
Твердость, МПа	488±37	541±50	450–630
Внутренние напряжения, МПа	+16,59	+23,2	+25... +55

Осаждаемое медное гальванопокрытие показало высокую степень адгезии с алюминиевой основой как при высоких, так и при отрицательных температурах на всех исследуемых сплавах.

Выводы

1. Предложен универсальный способ подготовки алюминиевых сплавов посредством анодирования для последующего нанесения медного покрытия.
2. Предложен экономичный состав разбавленного электролита анодирования.
3. С целью получения качественного покрытия как на плоских, так и на сложнопрофильных деталях предложено вводить в электролит меднения улучшающую добавку из ряда диазосоединений.

Список литературы

1. Патент РФ 2529328 С1, 27.09.2014. Электролит для анодирования алюминия и его сплавов перед нанесением медных гальванопокрытий // Патент России № 2529328. 2014. / Маркова Т.В., Девяткина Т.И., Рогожин В.В. [и др.].
2. Нанесение защитно-декоративных покрытий на алюминиевые сплавы / Т.И. Девяткина, С.И. Лучнева, А.Е. Борисова, Е.С. Беляев, М.Г. Михаленко, В.В. Рогожин, В.И. Наумов // ЖПХ. – 2017. – Т. 90, № 7. – С. 861–868.
3. ГОСТ 9.302–88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля // Защита от коррозии. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 467 с.
4. Гальванотехника: справ. изд. / под ред. Ф.Ф. Ажогина, М.А. Беленького [и др.]. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.
5. Садаков Г.А. Гальванопластика. – М.: Машиностроение, 1987. – 288 с.

Об авторах

Девяткина Татьяна Игоревна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология электрохимических производств и химии органических веществ», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, e-mail: dticom14@gmail.com.

Зюзина Надежда Сергеевна – магистр кафедры «Технология электрохимических производств и химии органических веществ», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева.

Беляев Евгений Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Материаловедение, технологии материалов и термическая обработка металлов», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева.

Рогожин Вячеслав Вячеславович – доктор технических наук, профессор кафедры «Технология электрохимических производств и химии органических веществ», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, e-mail: tesma@mts-nn.ru.

А.С. Ершова, А.В. Савиновских, А.В. Артемов

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПЛАСТИКА
НА ОСНОВЕ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО**

Методом горячего плоского прессования в закрытых пресс-формах в лабораторных условиях был получен растительный пластик без добавления связующих веществ (РП-БС) на основе борщевика Сосновского. Определены физико-механические свойства полученного материала. Найдены регрессионные зависимости свойств пластика в зависимости от температуры прессования и влажности пресс-сырья. Показана возможность получения материала с удовлетворительными физико-механическими свойствами, пригодными для использования.

Ключевые слова: растительные пластики, пресс-сырье, борщевик Сосновского, физико-механические свойства

A.S. Ershova, A.V. Savinovskih, A.V. Artyomov

**RESEARCH OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES
OF VEGETABLE PLASTIC BASED ON HOGWEED SOSNOVSKY**

Vegetable plastic without resins (VP-WR) based on hogweed Sosnovsky was obtained by hot flat pressing in closed molds under laboratory conditions. The physical and mechanical properties of the resulting material are determined. Regression dependences of plastic properties depending on the pressing temperature and humidity of the press raw material are found. The possibility of obtaining a material with satisfactory physical and mechanical properties suitable for use is shown.

Keywords: vegetable plastics, raw materials, hogweed Sosnovsky, physical and mechanical properties

В настоящее время борщевик Сосновского (*Heracleum Sosnowskyi*) освоил территории Центральной России, Поволжья и Урала, где распространение этого сорнякового и опасного для жизни человека растения уже принимает масштабы экологического бедствия [1].

Исходя из вышесказанного в работе поставлена цель – исследование возможности использования биомассы борщевика Сосновского для получения растительного пластика без добавления

связующих веществ (РП-БС) с удовлетворительными физико-механическими свойствами. Получение данных материалов позволит снизить нагрузку на окружающую среду и предотвратить урон, наносимый сельскому хозяйству.

Получение РП-БС возможно только при высоком наличии лигнина в исходном пресс-сырье. Результаты выполненного химического анализа исходной биомассы борщевика Сосновского показали, что содержание лигнина достигает 25 %, а целлюлозы – 31 %.

Ранними работами [2, 3] было показано, что при содержании лигнина в пределах от 21 до 23 % (для растительных остатков, таких как шелуха пшеницы и овса) возможно получать РП-БС с приемлемыми физико-механическими свойствами.

Для установления зависимости технологических свойств РП-БС на основе борщевика с условиями их получения была составлена матрица эксперимента. Был принят двухфакторный эксперимент [4].

Постоянными факторами являлись: давление прессования (40 МПа); продолжительность прессования (10 мин); время охлаждения под давлением (10 мин).

Области изменения факторов были приняты следующие: температура прессования 160–180 °С (Z_1), влажность пресс-сырья 8–16 % (Z_2).

За выходные параметры были взяты следующие свойства РП-БС: $Y(P)$ – плотность, г/см³; $Y(\Pi)$ – прочность при изгибе, МПа; $Y(T)$ – твердость, МПа; $Y(B)$ – водопоглощение, %; $Y(L)$ – разбухание по толщине, %; $Y(A)$ – ударная вязкость, кДж/м².

У полученных образцов были определены физико-механических свойств по утвержденным методикам (таблица).

Полученные экспериментальные данные физико-механических свойств образцов были обработаны с помощью математического аппарата реализуемого в MS Microsoft Excel. В результате были получены уравнения регрессий для значимых параметров оптимизации, с оценкой их достоверности [4].

По результатам регрессионного анализа были получены следующие адекватные уравнения регрессии и коэффициенты их корреляции:

$$Y(P) = 2794,686 - 9,64538 \cdot Z_1 - 157,214 \cdot Z_2 + 0,874375 \cdot Z_1 \cdot Z_2, 1-\alpha = 0,989;$$

$$Y(T) = 267,9016 - 0,82439 \cdot Z_1 - 12,2793 \cdot Z_2 + 0,052438 \cdot Z_1 \cdot Z_2, 1-\alpha = 0,919;$$

$$Y(B) = 255,7642 - 0,78269 \cdot Z_1 + 7,374859 \cdot Z_2 + 0,05844 \cdot Z_1 \cdot Z_2, 1-\alpha = 0,98;$$

$$Y(L) = 48,88704 - 0,23319 \cdot Z_1 - 2,21563 \cdot Z_2 + 0,011 \cdot Z_1 \cdot Z_2, 1-\alpha = 0,971.$$

Значения физико-механических показателей РП-БС на основе биомассы борщевика Сосновского

№ п/п	Y(P), г/см ³	Y(T), МПа	Y(П), МПа	Y(B),%	Y(L), %	Y (A) ₂ , кДж/м ²
1	1052	79,8	8,3	68,9	2,7	3,9
2	977,1	85,1	7,6	100,3	4,2	3,7
3	1073	87,7	10,4	88,9	5,6	4,1
4	1138	101,4	11,7	110,9	8,9	4,7
5	1069	96,4	9,8	59,0	3,1	4,5
6	1028	94,2	8,6	105,6	5,5	3,9
7	1094	112	8,9	112,9	6,2	5,0
8	1008	49,6	8,5	72,8	2,9	4,7
9	1030	80,3	8,3	108,7	6,9	3,8

По полученным адекватным уравнениям регрессии были построены поверхности отклика изученных свойств от величины варьируемых факторов, представленные на рис. 1, 2.

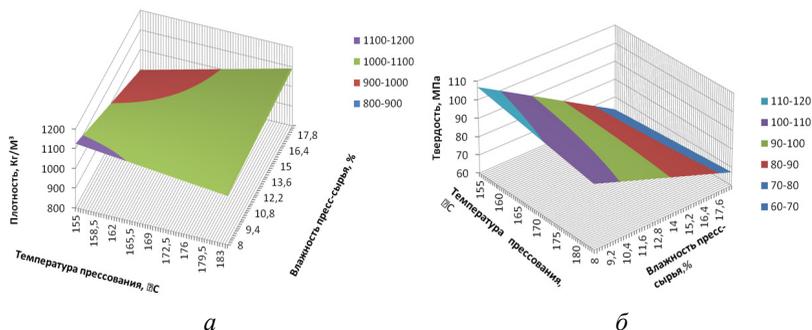


Рис. 1. Поверхности зависимости плотности (а) и твердости (б) РП-БС от температуры прессования и влажности пресс-композиции

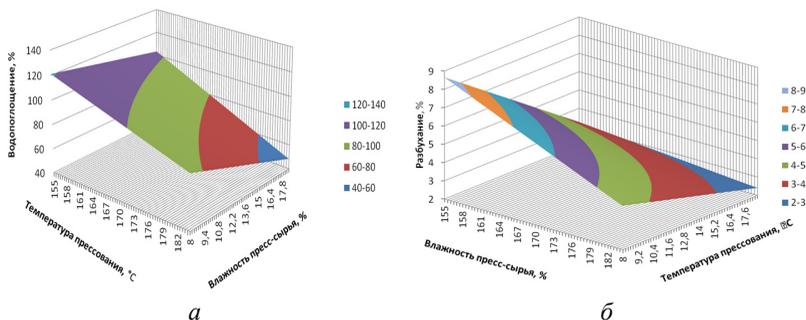


Рис. 2. Поверхность зависимости водопоглощения (а) и разбухания (б) РП-БС от температуры прессования и влажности пресс-композиции

Из данных рис. 1, 2 можно сделать следующие выводы:

1. Возможно получение РП-БС на основе биомассы борщевика Сосновского (*Heracleum Sosnowskyi*) с удовлетворительными физико-механическими свойствами.

2. Физико-механические свойства РП-БС, полученного из пресс-сырья на основе биомассы борщевика Сосновского, не уступают, а по некоторым показателям даже и превосходят свойства РП-БС, полученные из пресс-сырья на основе отходов агропромышленного комплекса (шелуха пшеницы, шелуха овса и проч.).

3. Основным фактором, оказывающим влияние на прочностные показатели РП-БС на основе биомассы борщевика, является в первую очередь влажность исходной пресс-композиции, а на показатели водостойкости – температура прессования

Список литературы

1. Лунева Н.Н. Борщевик Сосновского в Российской Федерации // Защита и карантин растений. – 2014. – № 3. – С. 12–18.

2. Buryndin V.G., Artyomov A.V., Savinovskikh A.V. Mathematical Modeling of Bioactivation Process for Wood Raw Materials CSASE 2018. Computer Systems, Applications and Software Engineering. Proceedings of the Annual Scientific International Conference. Nizhniy Tagil, Russia, May 4, 2018. – 2018. – Paper 13.

3. Изучение получения древесных и растительных пластиков без связующих в присутствии катализаторов типа полиоксометаллатов / В.Г. Бурындин, Л.И. Бельчинская, А.В. Савиновских, А.В. Ар-

темов, П.С. Кривоногов // Лесотехнический журнал. – 2018. – Т. 8, № 1 (29). – С. 128–134.

4. Глухих В.В. Прикладные научные исследования: учебник. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2016. – 240 с.

Об авторах

Ершова Анна Сергеевна – магистр кафедры «Технологии целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров», Уральский государственный лесотехнический университет (г. Екатеринбург), e-mail: anuta-1997-29@mail.ru.

Савиновских Андрей Викторович – доцент кафедры «Технологии целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров», Уральский государственный лесотехнический университет (г. Екатеринбург), e-mail: savinovskihand@gmail.com.

Артемов Артем Вячеславович – доцент кафедры «Технологии целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров», Уральский государственный лесотехнический университет (г. Екатеринбург), e-mail: tom-art@ya.ru.

**Е.А. Железнова, П.В. Сквородников,
В.З. Пойлов, Н.П. Углев**

**ОЦЕНКА ВКЛАДА ЛЕТУЧЕСТИ КОМПОНЕНТОВ
НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОТЕРЮ МАССЫ
ДЕТАЛЕЙ В ОБЩЕМ БАЛАНСЕ КОРРОЗИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ**

В современном мире применяется большое количество металлических конструкций и материалов, которые подвергаются коррозионным процессам. Газотурбинные двигатели эксплуатируются в достаточно жестких температурных условиях и в различных климатических зонах, в том числе в условиях воздействия пылевых и солевых частиц, содержащихся в атмосферном воздухе. При этом их детали подвергаются воздействию ряда повреждающих коррозионных и эрозийных факторов как химического, так и физического характера. В работе впервые рассмотрена вероятность потери массы за счет физического испарения летучих химических соединений, образующихся при взаимодействии раскаленных деталей двигателей с компонентами дымовых газов.

Ключевые слова: никелевые сплавы, коррозия, летучие соединения металлов, потеря массы при испарении.

E.A. Zheleznova, P.V. Skovorodnikov, V.Z. Poylov, N.P. Uglev

**ASSESSMENT OF THE CONTRIBUTION OF THE VOLATILITY
OF NICKEL ALLOY COMPONENTS AND THEIR COMPOUNDS
TO THE LOSS OF MASS OF PARTS IN THE OVERALL BALANCE
OF CORROSION DAMAGE**

In the modern world, a large number of metal structures and materials that are subject to corrosion processes are used. Gas turbine engines are operated in fairly harsh temperature conditions and in various climatic zones, including under the influence of dust and salt particles contained in the atmospheric air. At the same time, their parts are exposed to a number of damaging corrosion and erosion factors, both chemical and physical. This paper considers for the first time the probability of mass loss due to the physical evaporation of volatile chemical compounds formed when hot engine detail interact with flue gas components.

Keywords: Nickel alloys, corrosion, volatile metal compounds, mass loss during evaporation.

В современном мире применяется огромное количество металлических конструкций и материалов, которые подвергаются коррозионным процессам. Это приводит к большим проблемам в их эксплуатации (<https://vuzlit.ru/746120/vvedenie>), особенно в отношении надежности узлов машин и аппаратов, отвечающих за безопасность человека. В частности, актуальной проблемой является сохранение параметров работы турбореактивных двигателей в любых условиях эксплуатации. Газотурбинное оборудование разработки АО «ОДК – Авиадвигатель» эксплуатируется в различных географических зонах, в том числе в условиях воздействия морского и тропического климата, в промышленных районах в условиях воздействия загрязненной атмосферы. При этом наиболее нагруженные детали двигателей подвергаются воздействию повреждающих факторов, в том числе коррозионного и эрозионного характера. Наименее изученным видом коррозионного воздействия является высокотемпературная сульфидно-оксидная коррозия. Повреждения от нее возникают в результате взаимодействия металла с компонентами газового потока или под действием отложений расплавленных коррозионно-активных соединений при высоких температурах.

Коррозией называют разрушение металлов и сплавов вследствие их химического или электрохимического взаимодействия с коррозионной средой. В результате коррозии изменяются структура и свойства металлов и сплавов, приводящие к нежелательным изменениям механических характеристик материалов. Одним из внешних проявлений коррозионного повреждения является изменение массы деталей.

Как правило, некоторые соли и неполные окислы металлов, входящих в сплавы авиационного назначения, имеют достаточно высокие давления собственных паров, в связи с чем нами рассмотрена возможность образования этих соединений за счет реакций с солями, входящими в состав морской воды. Кроме того, повышенной летучестью обладают неполные окиси и карбонилы металлов, образование которых достаточно вероятно при контакте с горячими газами, содержащими пониженное количество кислорода. В связи с этим рассчитаны константы равновесия более 150 реакций образования этих соединений.

Следует отметить, что константы равновесия для этих реакций имеют, как правило, малые значения, тем не менее за счет достаточ-

но длительного времени протекания химической реакции (сотни часов эксплуатации) вынос металла с поверхности деталей может достигать существенных значений. В некоторых случаях константы химического равновесия достигают угрожающих значений. На рис. 1–4 приведены некоторые результаты этих вычислений.

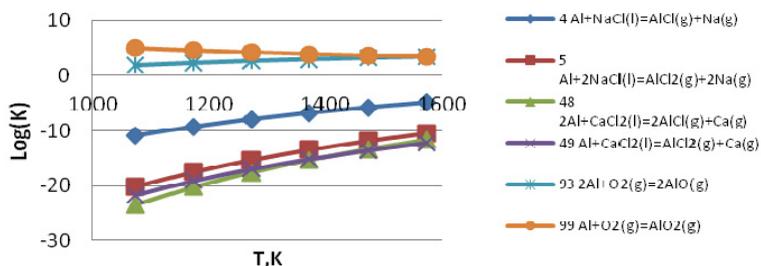


Рис. 1. Зависимость логарифмов константы равновесия от температуры при взаимодействии Al с NaCl, CaCl₂, O₂

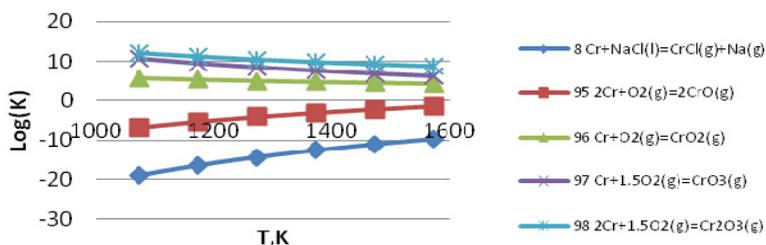


Рис. 2. Зависимость логарифмов константы равновесия от температуры при взаимодействии Cr с NaCl, O₂

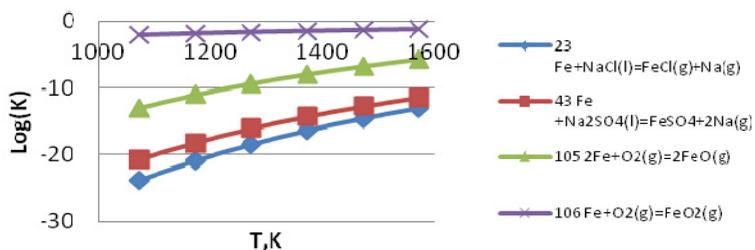


Рис. 3. Зависимость логарифмов константы равновесия от температуры при взаимодействии Fe с NaCl, Na₂SO₄, O₂

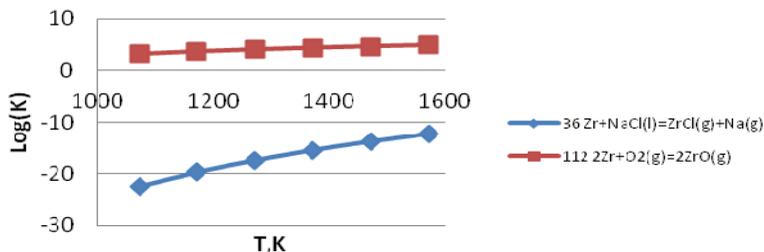


Рис. 4. Зависимость логарифмов константы равновесия от температуры при взаимодействии Zr с NaCl, O₂

Таким образом, результаты расчетов показывают, что образование этих соединений весьма вероятно, что может привести к уносу части конструкционного материала за счет этих соединений.

Об авторах

Железнова Екатерина Александровна – магистр кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: zheleznova.Katena.212016@mail.ru.

Углев Николай Павлович – доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: ouglev@mail.ru.

Пойлов Владимир Зотович – профессор кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: vladimirpoilov@mail.ru.

Сковородников Павел Валерьевич – аспирант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет.

А.А. Истомина, Н.Ф. Данилов, М.М. Сажина

**ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ
ИЗ ХИМИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА
ПЕНТАОКСИДА ДИВАНАДИЯ С ПОМОЩЬЮ СЕРНОКИСЛЫХ
ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ**

Статья посвящена стадии выщелачивания ванадия в режиме зацикловки с помощью сернокислых растворов в производстве пентаоксида диванадия. Указаны основные параметры проведения процесса, оптимальная температура обжига материала.

Ключевые слова: выщелачивание, растворы серной кислоты, огарок отхода, зацикловка растворов, растворимый ванадий.

A.A. Istomina, N.F. Danilov, M.M. Sazhina

**LEACHING OF VANADIUM COMPOUNDS
FROM CHEMICAL WASTES OF DIVANADIUM
PENTOXIDE PRODUCTION USING SULFURIC
ACID VANADIUM-CONTAINING SOLUTIONS**

This article is devoted to the vanadium leaching stage in a cyclic mode using sulfate solutions in the production of divadium pentoxide. The optimal conditions of the leaching process and the temperature of roasting are given.

Keywords: leaching, sulfuric acid solutions, roasted waste, cycling solutions, soluble vanadium.

Ванадий и его соединения широко применяются в народном хозяйстве. Подавляющая часть технической пентаоксида диванадия перерабатывается на феррованадий, используемый в качестве добавок для получения специальных ванадиевых сталей. Пентаоксид диванадия применяется в качестве катализатора в производстве серной кислоты, в органическом синтезе. В связи с возникновением отрасли производства искусственного каучука вырос спрос на хлориды ванадия, а также на пентаоксид диванадия высокой чистоты [1].

Характеристика материала и параметров исследования

В качестве исходного образца для процесса обжига использовался химический отход производства пентаоксида диванадия из конверторных шлаков с содержанием ванадия 3,00–3,45 % мас. в пересчете на V_2O_5 общий. В качестве исходного образца для процесса сернокислотного выщелачивания использовался предварительно обожженный химический отход производства пентаоксида диванадия из конверторных шлаков (условия обжига: 950 °С, 240 мин, без добавок).

Обожженный материал подвергали выщелачиванию, в ходе которых были использованы растворы с различной концентрацией серной кислоты: H_2SO_4 15 и 20 % мас. Условия проведения выщелачиваний: температура 50 °С, соотношение т:ж = 1:10, продолжительность выщелачивания 90 мин (установлены в ходе ранее проведенных исследований). Выщелачивание проводили в условиях многократного использования кислых растворов с накоплением в них V_2O_5 .

Образец был обожжен при температуре 950 °С (установлены в ходе ранее проведенных исследований). Из статьи [2] известно о процессе окислительного обжига без добавления кальцинированной соды при различных температурах и продолжительности процесса.

Методика выщелачивания обожженного материала

Перед проведением процесса выщелачивания раствор кислоты нагревался до заданной температуры в стакане, помещенном в термостат. Предварительно обожженный материал охлаждали при комнатной температуре, измельчали и помещали в стакан с раствором (соотношение т:ж = 1:10). Включали мешалку и при непрерывном перемешивании в течение 90 мин проводили выщелачивание. После завершения процесса выщелачивания смесь отфильтровывали и отбирали жидкую фазу на анализ содержания соединений ванадия в растворе по методике [3]. Для определения оптимальной продолжительности процесса отбираем пробы через заданные промежутки времени.

Результаты выщелачиваний представлены в табл. 1, 2, а также на рис. 1, 2.

Таблица 1

Цикловые выщелачивания с 15%-ной серной кислотой

Цикл	Объем раствора, мл	Масса твердой фазы, г	Содержание V_2O_5 в растворе, г/л
1	200	20	1,82
2	170	17	2,44
3	151	15,1	4,46
4	137	13,7	5,28
5	115	11,5	6,09
6	95	9,5	6,90
7	75	7,5	7,14
8	63	6,3	7,47
9	50	5	9,66
10	37	3,7	10,55
11	12	1,2	13,80

Таблица 2

Цикловые выщелачивания с 20%-ной серной кислотой

Цикл	Объем раствора, мл	Масса твердой фазы, г	Содержание V_2O_5 в растворе, г/л
1	500	50,0	1,50
2	442	44,2	1,95
3	380	38,0	3,04
4	345	34,5	3,90
5	315	31,5	4,95
6	285	28,5	5,48
7	240	24,0	5,81
8	200	20,0	7,79
9	172	17,2	8,32
10	145	14,5	9,66
11	121	12,1	11,36
12	96	9,6	15,42
13	65	6,5	21,51
14	45	4,5	25,49
15	30	3,0	27,92

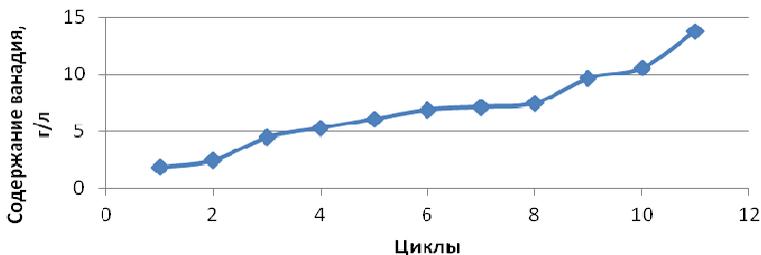


Рис. 1. Зависимость содержания соединений ванадия от количества циклов (исходный раствор – H₂SO₄ – 15 % мас.)

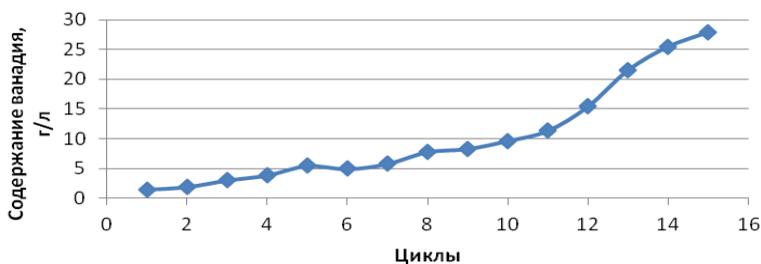


Рис. 2. Зависимость содержания соединений ванадия от количества циклов (исходный раствор – H₂SO₄ – 20 % мас.)

Выводы

Из зависимостей, представленных на рис. 1, 2, видно, что в результате цикловых выщелачиваний происходит накопление ванадия в жидкой фазе.

При сравнении растворов кислот разных концентраций мы можем сделать вывод о том, что большее количество ванадия переходит в раствор при использовании 15%-ного раствора серной кислоты: к 11-му циклу при использовании 15%-ной кислоты содержание ванадия в растворе после выщелачивания составляет 13,80 г/л, а при использовании 20%-ной кислоты – 11,36 г/л. Исходя из представленных данных, оптимальная концентрация серной кислоты в начальных растворах для выщелачивания – 15 %.

Выщелачивание ванадия в режиме зациклировки с помощью сернокислых растворов можно использовать при разработке технологии получения ванадиевых продуктов из данных растворов.

Список литературы

1. Амирова С.А. Теоретические основы окисления ванадиевых шпинелей и шлаков. – Пермь: ПГТУ, 1999. – 430 с.
2. Фомина Д.Д., Данилов Н.Ф. Изучение извлечения ванадия из химических отходов производства феррованадия из ванадийсодержащих шлаков // Химия. Экология. Урбанистика. – 2019. – Т. 1. – С. 244–247.
3. Методика количественного анализа НДП МХ-115-48-2006 / АО «ЧМЗ». – Чусовой, 2006.

Об авторах

Истомина Анна Александровна – студентка кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: annaistomina1998@gmail.com.

Данилов Николай Федорович – кандидат технических наук, академик Академии технологических наук РФ, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: super.dan51@yandex.ru.

Сажина Мария Михайловна – аспирант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sazhina-mm@yandex.ru.

А.А. Истомина, Н.Ф. Данилов, М.М. Сажина

**ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ
ИЗ ХИМИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА
ПЕНТАОКСИДА ДИВАНАДИЯ С ПОМОЩЬЮ АЗОТНОКИСЛЫХ
ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ**

Статья посвящена стадии выщелачивания ванадия в режиме зацикловки с помощью азотнокислых растворов в производстве пентаоксида диванадия. Указаны основные параметры проведения процесса, оптимальная температура обжига материала.

Ключевые слова: выщелачивание, растворы азотной кислоты, огарок отхода, зацикловка растворов, растворимый ванадий.

A.A. Istomina, N.F. Danilov, M.M. Sazhina

**LEACHING OF VANADIUM COMPOUNDS
FROM CHEMICAL WASTES OF DIVANADIUM
PENTOXIDE PRODUCTION USING NITRIC
ACID VANADIUM-CONTAINING SOLUTIONS**

This article is devoted to the vanadium leaching in the cyclic mode using nitric acid solutions in the production of divanadium pentoxide. The main conditions of the process and the optimum temperature of roasting are described.

Keywords: leaching, sulfuric acid solutions, roasted waste, solution cycling, soluble vanadium.

Основное сырье для получения пентаоксида диванадия – это конверторные шлаки. Они представляют собой сложный многокомпонентный материал, состоящий из оксидных соединений ванадия, марганца, железа, титана, хрома, кремния, магния, кальция, фосфора.

Присутствие в их составе значительных количеств таких элементов, как ванадий, марганец, железо, титан, делает сырье комплексным.

Ванадий в конверторных шлаках находится в нерастворимых соединениях в виде V(III), и это требует особого предела – окисли-

тельного обжига для перевода трехвалентного ванадия в растворимые соединения V(V) в целях последующего селективного извлечения его в раствор при выщелачивании [1].

Характеристика исходного материала и параметров исследования

В качестве исходного образца для процесса обжига использовался химический отход производства пентаоксида диванадия из конверторных шлаков [2] с содержанием ванадия 3,00–3,45 мас. % в пересчете на V_2O_5 общий. В качестве исходного образца для процесса азотнокислотного выщелачивания использовался предварительно обожженный химический отход производства пентаоксида диванадия из конверторных шлаков (условия обжига: 900 °С, 240 мин, без добавок) с содержанием ванадия 3,00–3,45 мас. % в пересчете на V_2O_5 общий.

Для того чтобы подобрать оптимальную температуру обжига материала, исходный материал был обожжен при двух температурах (900 и 950 °С), затем был проанализирован на содержание суммарнорастворимых соединений. Результаты анализов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Анализ огарка на суммарнорастворимые соединения

Температуры, °С	Содержание V_2O_5 , мас. %
900	2,215
950	1,807

Таким образом, по результатам анализа лучшей температурой для обжига является 900 °С.

После процесса окислительного обжига проводится выщелачивание азотной кислотой (условия выщелачивания: температура в термостате 50 °С, соотношение т:ж = 1:10, продолжительность выщелачивания 90 мин). Концентрация азотной кислоты была принята равной 10 мас. % на основании ранее проведенных исследований. Выщелачивание проводили в условиях многократного использования кислых растворов с накоплением в них V_2O_5 .

Методика выщелачивания обожженного материала

Перед проведением процесса выщелачивания кислоту необходимо нагреть до заданной температуры в термостате. Готовим

пульпу с заданным соотношением Т:Ж = 1:10, стакан с пульпой помещаем в термостат, где при непрерывном перемешивании в течение 90 мин происходит выщелачивание. После завершения процесса выщелачивания отбираем пробу и проводим анализ на содержание ванадия в растворе по методике [3]. Для определения оптимальной продолжительности процесса отбираем пробы через заданные промежутки времени.

Результаты

Результаты выщелачивания представлены в табл. 2, 3. По данным таблиц построены зависимости, представленные на рис. 1, 2.

Таблица 2

Результаты выщелачивания для определения оптимальной продолжительности процесса

Продолжительность выщелачивания, мин	Содержание V_2O_5 в растворе, г/л
5	1,93
10	2,16
20	2,05
30	2,16
40	2,22
60	2,27
90	2,44
120	2,62

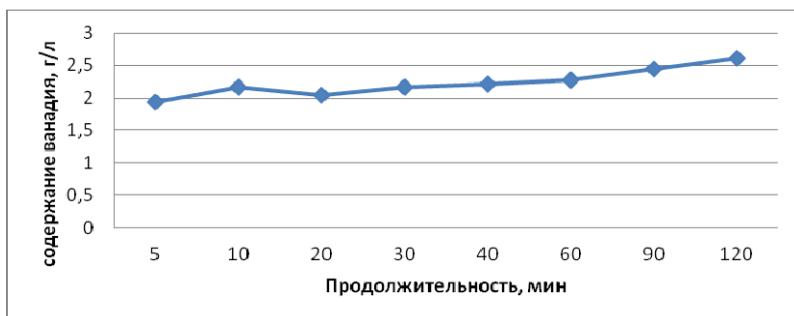


Рис. 1. Зависимость содержания ванадия в растворе после выщелачивания от продолжительности процесса

Таким образом, оптимальная продолжительность выщелачивания составляет более 90 мин.

Таблица 3

Накопление ванадия в растворе после проведения циклов выщелачивания с HNO_3 10 % мас.

Цикл	Объем раствора, мл	Масса твердой фазы, г	Содержание V_2O_5 в растворе, г/л
1	500	50,0	2,47
2	460	46,0	4,55
3	418	41,8	7,02
4	375	37,5	9,80
5	331	33,1	12,79
6	300	30,0	15,77
7	260	26,0	19,27
8	225	22,5	23,47
9	194	19,4	25,75
10	166	16,6	28,19
11	143	14,3	32,00
12	110	11,0	38,42
13	89	8,9	46,27

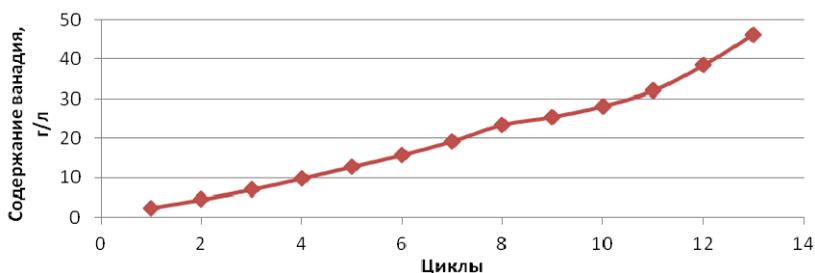


Рис. 2. Зависимость содержания соединений ванадия в растворе после выщелачивания от количества циклов (исходный раствор – HNO_3 10 мас. %)

Выводы

Из зависимости, представленной на рис. 1, можно сделать вывод о том, что лучшая продолжительность для проведения процесса выщелачивания более 90 мин.

Из зависимости, представленной на рис. 2 видно, что в результате цикловых выщелачиваний происходит накопление ванадия в жидкой фазе.

Выщелачивание ванадия в режиме зацикловки с помощью азотнокислых растворов можно использовать при разработке технологии получения ванадиевых продуктов из данных растворов.

Список литературы

1. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология / В.Г. Мизин, Е.М. Рабинович, Т.П. Сирина, В.Г. Добош, М.Е. Рабинович, Т.И. Красненко. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
2. Пат. 2230128 Российская Федерация, МКИ С 22 В 34/22. Способ переработки ванадийсодержащих конвертерных шлаков / Данилов Н.Ф., Вдовин В.В., Карпов А.А., Каменских А.А., Кудряшов В.П. – № 2003109343/022003109343/02; Оpubл. 10.06.2004.
3. Методика количественного анализа НДП МХ-115-48-2006 / АО «ЧМЗ». – Чусовой, 2006.

Об авторах

Истомина Анна Александровна – студентка кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: annaistomina1998@gmail.com.

Данилов Николай Федорович – кандидат технических наук, академик Академии технологических наук РФ, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: super.dan51@yandex.ru.

Сажина Мария Михайловна – аспирант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sazhina-mm@yandex.ru.

Н.И. Кашапова, Е.А. Галкина, В.Д. Назарова, Р.Р. Спиридонова

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИДИОКСАНОНА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Полидиоксанон (ПДО) представляет собой линейный полимер, который образуется в ходе каталитической полимеризации n-диоксанона. Для проведения процесса полимеризации используют n-диоксанон со степенью чистоты не менее 99,99 %. Полимеризацию n-диоксанона проводили в массе мономера. Катализатором служил октоат олова (II). Полимеризацию проводили под давлением в среде инертного газа (аргона) в течение 3–5 ч при постоянном перемешивании. Продукт полимеризации представляет собой смесь преимущественно ПДО и меньшего количества непрореагировавшего n-диоксанона. Остатки мономера удаляли с помощью гептана. Полученный продукт был исследован с помощью ИК-спектроскопии, ТГ- и ДТ-анализов, а также определялась молекулярная масса методом криоскопии.

Ключевые слова: полидиоксанон, катализатор октоат олова, полимеризация.

N.I. Kashapova, E.A. Galkina, V.D. Nazarova, R.R. Spiridonova

OBTAINING POLIDIOXANONE AND STUDY OF IT'S PROPERTIES

Polydioxanone (PDO) is a linear polymer that is formed during the catalytic polymerization of n-dioxanone. For the polymerization process, n-dioxanone with a purity of at least 99.99 % is used. Polymerization of n-dioxanone was performed in the mass of the monomer. The catalyst was tin (II) octoate. Polymerization was performed under pressure in an inert gas (argon) environment for 3–5 hours with constant stirring. The polymerization product is a mixture of mainly PDO and a smaller amount of unreacted n-dioxanone. Monomer residues were removed using heptane. The resulting product was examined using IR spectroscopy, TG and DT analyses, and the molecular weight was determined by cryoscopy.

Keywords: polydioxanone, tin octoate catalyst, polymerization.

Одним из самых безвредных и экологичных биоразлагаемых полимеров на сегодняшний день является полидиоксанон (ПДО). Он успешно производится зарубежом, а именно – в Корее, Финляндии, Швеции. Но в России до сегодняшнего момента его не получают. Анализ литературы показал, что синтез мономера трудный, а хранение диоксанона должно происходить при отрицательных

температурах в инертной среде [1–3]. В то же время потребность в ПДО достаточно высокая, поскольку он является полимером с большим сроком биоразложения (до 120 сут) и широко используется в косметической хирургии.

Целью работы являлся синтез полидиоксанона в присутствии катализатора октоата олова (II), с варьированием времени протекания реакции и концентрации октоата олова, а также исследование свойств полученных продуктов.

Полимеризацию проводили в одnogорлой колбе в масляной бане при температуре 125 °С в токе аргона при постоянном перемешивании. Сначала температуру реакционной смеси доводили до 60 °С, вводили октоат олова и затем температуру повышали до 125 °С. Продолжительность процесса составила 3, 4, 5 ч. Затем полимер высаждали в четырехкратном избытке гептана и сушили в холоде до постоянного веса. В итоге получалась темно-желтая смолянистая жидкость.

Для изучения свойств полученных полимеров использовались ИК-спектроскопия, ТГ- и ДТ-анализы, а также определение среднечисленной молекулярной массы методом криоскопии.

При проведении полимеризации были использованы четыре разные концентрации октоата олова: 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 мас. %. ИК-спектры оказались практически одинаковыми, однако чем ниже концентрация катализатора, тем шире становятся пики, что говорит о повышении молекулярной массы.

С целью улучшения свойств ПДО было решено провести еще два синтеза с продолжительностью 4 и 5 ч. В результате происходило уширение полос поглощения, что говорит об изменении окружения у функциональных групп и, следовательно, об увеличении молекулярной массы.

Анализ ТГА-кривых показал, что наибольшей термостабильностью обладают образцы, полученные при концентрации октоата олова 0,01 и 0,05 мас. %. Характер деструкции косвенно подтверждает образование более широкого молекулярно-массового распределения для полимеров с концентрациями 0,1 и 0,5 мас. %. Увеличение концентрации катализатора приводит к уменьшению термостабильности образца.

Анализ ДТА-кривых полимеров, полученных при разном времени, показал, что наименьшей термостабильностью обладает образец со временем 3 ч, наибольшей – 5 ч. Это говорит о том, что

при увеличении термостабильности увеличивается и молекулярная масса полученных образцов (таблица).

**Молекулярная масса полимеров,
определенная методом криоскопии**

Концентрация катализатора, мас. %	Время процесса, ч	Молекулярная масса, г/моль
0,01	3	3800
0,05		3920
0,1		2730
0,5		2670
0,1	4	2980
0,1	5	3320

Таким образом, можно сделать вывод, что полимер получить не удалось, получились олигомеры, что связано, во-первых, с малым временем синтеза и, во-вторых, вероятно, с несоблюдением условий хранения: примеси, содержащие ОН-группу, ведут к реакциям переедтерификации и олигомеризации мономера.

Список литературы

1. Lakshmi S. Naira, Cato T. Laurencin Biodegradable polymers as biomaterials // Prog. Polym. Sci. – 2007. – № 32. – P. 762–798.
2. Применение полимеров в медицине [Электронный ресурс]. – URL: <https://vuzlit.ru/915800>.
3. Биоразлагаемые волокна для медицины [Электронный ресурс]. – URL: http://www.polymer.ru/letter.php?n_id=2615&cat_id=3.

Об авторах

Кашапова Назиля Ильдаровна – магистрант, Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: nkashap@outlook.com.

Галкина Елена Анатольевна – магистрант, Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: galk_elena@mail.ru.

Назарова Виолетта Дмитриевна – бакалавр, Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: violetta98-12@mail.ru.

Спиридонова Регина Романовна – доцент кафедры «ТСК», Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: regina.spiridonova@bk.ru.

А.С. Климова, Н.Ф. Данилов, М.М. Сажина

**ПОИСК ПУТЕЙ РАЗДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ
И МАРГАНЦА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ
МАРГАНЕЦ-ВАНАДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА**

Статья посвящена исследованию путей выделения ванадия из материала, содержащего ванадий и марганец. Представлен химический состав марганец-ванадиевого концентрата. Рассмотрены условия термообработки, влияющие на перевод ванадия в растворимые соединения: температура, продолжительность термической обработки. Приведены результаты выщелачивания растворами азотной кислоты. Описаны методы проведения эксперимента.

Ключевые слова: марганец-ванадиевый концентрат, термическая обработка, азотнокислое выщелачивание, пентаоксид диванадия.

A.S. Klimova, N.F. Danilov, M.M. Sazhina

**WAYS OF VANADIUM AND MANGANESE
SEPARATION DURING THE MANGANESE-VANADIUM
CONCENTRATE PROCESSING**

This article focuses on vanadium recovering from solid materials containing vanadium and manganese. The chemical composition of manganese-vanadium concentrate is presented. The heat treatment conditions influenced on vanadium solubilization such as temperature and time length of heat treatment are considered.. The results of nitric acid leaching are given. The methods of the experiment are described.

Keywords: manganese-vanadium concentrate, heat treatment, leaching, vanadium pentoxide.

Марганец-ванадиевый концентрат получают в технологии [1] на стадии обезвреживания кислых стоков путем озонирования перед их нейтрализацией.

Характеристика материала исследования

В качестве исходного материала для процессов термообработки и выщелачивания был использован марганец-ванадиевый концентрат, химический состав которого представлен в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика исходного материала (% мас.)

Компоненты	Содержание
V_2O_5	17,0–18,0
MnO	60,0–63,0
S	до 1,5

Условия, влияющие на извлечение ванадия

Переработка исходного материала заключается в кислотном выщелачивании предварительно прокаленного образца. На извлечение ванадия оказывают влияние сразу несколько условий на различных стадиях переработки. В данном исследовании рассмотрены следующие:

1. Условия термообработки:

- температура (500–700 °С);
- продолжительность прокалики (от 30 до 120 мин).

2. Условия выщелачивания: концентрация азотной кислоты в растворе для выщелачивания от 7 до 25 %.

Методы исследования

1. Термическая обработка в муфельной печи

Цель термической обработки – достижение максимальной степени перевода ванадия в растворимые соединения.

Исходный материал сушили до постоянной массы, измельчали, просеивали через сито (фракция –0,5). Далее в железном противне материал помещали в муфельную печь, уже разогретую до заданной температуры (500–700 °С). Продолжительность термической обработки составляла 2 ч (с отбором проб через заданные промежутки времени), при этом каждые 30 мин материал перемешивали во избежание комкования материала. По истечении 2 ч противень доставали из печи и охлаждали на воздухе при комнатной температуре.

Растворимые соединения ванадия, а также V_2O_5 общ. определяли по известным методикам [2].

2. Выщелачивание материала азотной кислотой

Цель азотнокислого выщелачивания – извлечение ванадия из твердой фазы в раствор.

Исходный материал помещали в стакан с раствором азотной кислоты, предварительно нагретой до нужной температуры в термостате. При непрерывном перемешивании (скорость мешалки 120 об./мин) в течение заданного времени осуществляли процесс выщелачивания. Условия выщелачивания:

- температура процесса 50 °С;
- соотношение т:ж = 1:10;
- продолжительность выщелачивания 30 мин;
- концентрация азотной кислоты 7, 7,5, 10, 12,5, 15, 20, 25 %.

После окончания процесса полученную смесь фильтровали и анализировали на содержание соединений ванадия.

Результаты

1. Результаты определения суммарнорастворимых соединений ванадия в образцах после термообработки приведены в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 2

Содержание суммарнорастворимых соединений ванадия (мас. %) в зависимости от времени термической обработки при разных температурах

$T, ^\circ\text{C}$ \backslash $\tau, \text{мин}$	0	30	60	90	120
500	4,31	9,10	10,34	10,88	11,23
700	4,31	13,51	14,37	13,54	13,42

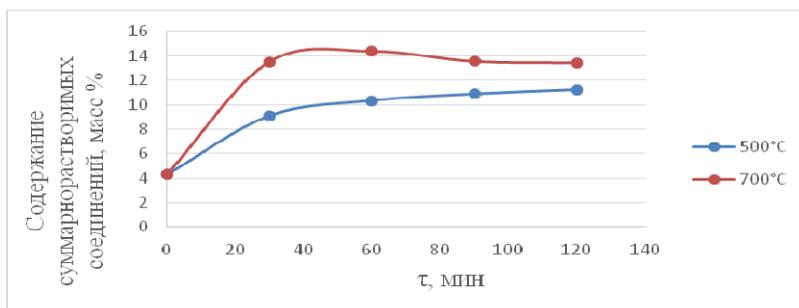


Рис. 1. Зависимость содержания суммарнорастворимых соединений от времени при температурах 500, 700 °С

Степень перевода ванадия в растворимые соединения на стадии термообработки определяли по формуле

$$\alpha = \frac{V_2O_5_{\text{раств}}}{V_2O_5_{\text{общ}}} \cdot 100 \%,$$

где $V_2O_5_{\text{раств}}$ – аналитически определенное содержание суммарно-растворимых соединений ванадия в материале после термообработки, мас. %; $V_2O_5_{\text{общ}}$ – аналитически определенное содержание $V_2O_5_{\text{общ}}$ в материале после термообработки, мас. %.

Рассчитанные значения представлены в табл. 3.

Таблица 3

Степень перевода ванадия
в суммарнорастворимые соединения

τ, мин	120
500 °С	45,25
700 °С	55,16

2. Выщелачивание растворами азотной кислоты.

Результаты выщелачивания образцов растворами азотной кислоты приведены в табл. 4 и на рис. 2.

Таблица 4

Содержание ванадия в пересчете на V_2O_5 (г/л)
в растворе после выщелачивания

HNO_3 , мас. %	V_2O_5 (г/л)
7	2,83
7,5	2,76
10	2,58
12,5	2,48
15	2,77
20	2,80
25	2,86

Выводы

1. Рекомендуемая температура прокалики – 700 °С, продолжительность 40–50 мин.

2. Выщелачивание рекомендуется проводить при концентрации кислоты 7–25 %, температуре 50 °С и продолжительности 30 мин.

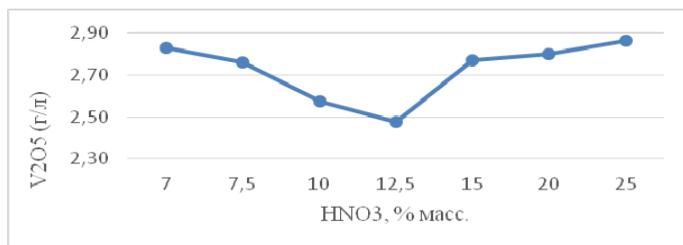


Рис. 2. Зависимость содержания V_2O_5 (г/л) в растворе после выщелачивания от концентрации азотной кислоты

Список литературы

1. Пат. 2230128 Российская Федерация, МКИ С 22 В 34/22. Способ переработки ванадийсодержащих конвертерных шлаков / Данилов Н.Ф., Вдовин В.В., Карпов А.А., Каменских А.А., Кудряшов В.П.; патентообладатели Данилов Н.Ф., Вдовин В.В., Карпов А.А., Каменских А.А., Кудряшов В.П. – № 2003109343/022003109343/02; опубл. 10.06.2004.
2. Методика количественного анализа НДП МХ-115-48-2006 / АО «ЧМЗ». – Чусовой, 2006.

Об авторах

Климова Алина Станиславовна – студентка кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: mlss-98@mail.ru.

Данилов Николай Федорович – кандидат технических наук, академик Академии технологических наук РФ и МАТН, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: super.dan51@yandex.ru.

Сажина Мария Михайловна – аспирант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sazhina-mm@yandex.ru.

Ю.В. Кожевникова, Е.Ю. Сердюкова, В.Е. Моисеенко

ПРОИЗВОДСТВО БИОЭТАНОЛА – КЛЮЧ К ПОЛУЧЕНИЮ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ВЫСОКООКТАНОВЫХ БЕНЗИНОВ

Исследована актуальность производства биоэтанола, рассмотрена структура цен автомобильного бензина и проведен расчет лимитной оптовой цены биоэтанола как компонента автомобильного бензина по ГОСТ 32513.

Ключевые слова: биотопливо, биоэтанол, растительное сырье.

Yu.V. Kozhevnikova, E.Yu. Serdyukova, V.E. Moiseenko

BIOETHANOL PRODUCTION IS A KEY TO OBTAINING ENVIRONMENTALLY FRIENDLY HIGH-OCTANE GASOLINES

The article explores the relevance of bioethanol production, considers the price structure of gasoline and calculates the limit wholesale price of bioethanol as a component of gasoline in accordance with GOST 32513.

Keywords: biofuel, bioethanol, vegetable raw materials.

Вопрос столь масштабного и в то же время активного получения и вовлечения альтернативных топлив в энергетическую промышленность приобрел особую актуальность в связи с нестабильностью нефтяного рынка, сокращением запасов, а также резким колебанием цен на данный ресурс. Кроме того, интерес к новым источникам энергии связан с невозобновляемостью углеводородного сырья и стремлением стран – импортеров нефти уменьшить свою зависимость от стран-производителей. Однако странам-экспортерам необходимо уделять данному вопросу не меньше внимания, дабы оставаться конкурентоспособными на мировом рынке. Также столь острый вопрос необходимости производства и вовлечения в мировой энергетический баланс альтернативных видов топлива связан с напряженной ситуацией в области загрязнения окружающей среды. Транспорт на сегодняшний день является основным источником вредных выбросов в атмосферу.

В последнее время наблюдается рост использования и производства возобновляемых источников энергии. В общемировом вы-

ражении энергопроизводства в 2020 г. их доля будет составлять около 20 %.

При выборе наиболее эффективного биокомпонента учитываются эксплуатационные и экологические характеристики. При добавлении биотоплива повышается октановое число смесового бензина, снижается количество выбросов оксидов углерода, исключается образование нагара, сажи и дыма. Сегодня наиболее развитым сектором биотопливной индустрии является биоэтанол. Его доля составила 74 %, или 106 млрд л (2017 г.) [1].

Производство биотоплива первого поколения считается экономически невыгодным, так как использование пищевых продуктов приведет к повышению цен на соответствующие продовольственные товары. Третье поколение биоэтанола, получаемого из водорослей, достаточно перспективно, однако на данный момент отсутствуют эффективные инструменты для сбора водорослей в больших объемах. Биотопливо второго поколения (борщевик, опилки, щепы, избыточный активный ил) имеет значительные перспективы. Учитывая технологическую сложность использования вторичного ила, а также вредоносность борщевика, в качестве наиболее целесообразного сырья для производства биоэтанола следует принять отходы деревообработки.

Говоря о биоэтаноле как о конкурентоспособном компоненте автомобильного бензина необходимо определить диапазон стоимости смесового топлива в условиях сложившегося рынка нефтяных топлив (таблица).

Для того чтобы такой новый на российском рынке продукт, как биоэтанол, был конкурентоспособным, необходимо, чтобы его цена за литр не превышала розничную цену одного литра бензина (в данном случае АИ-95).

Согласно ГОСТ 32513–2013 содержание МТБЭ в бензине ограничивается 15 об. %, толуола – 10 об. %, а этанола – 5 об. %. При добавлении 5 об. % МТБЭ в бензин его цена понижается примерно на 0,15 руб./л, в то время как при введении 5 об. % толуола – увеличивается на 0,30 руб./л.

По данным Российской биотопливной ассоциации, Германия для увеличения использования биотоплив внутри страны удерживает их цены на уровне 90 % от стоимости традиционного углеводородного топлива (рисунок).

Обобщенная структура цен автомобильного бензина АИ-95

Составляющая конечной цены	Руб./ тонну*	Руб./литр **	Доля в цене, %
Себестоимость добычи нефти	4 232	3,47	7,64
Налог на добычу полезных ископаемых (НДПИ)	16 916	13,87	30,56
Налог на добавленную стоимость (НДС)	9 269	7,60	16,74
Акциз	12 314	10,09	22,23
Затраты на производство на НПЗ, транспорт, хранение	6 146	5,04	11,10
Затраты на содержание АЗС	3 390	2,78	6,12
Маржа в оптовом звене	8 598	7,15	15,53
Маржа в розничном звене	-5 488	-4,50	-9,92
Конечная цена	55 377	45,50	100,00

*Плотность нефти взята 0,820 г/мл.

**Цена за литр бензина АИ-95 взята на основании данных Росстата о средних потребительских цен на бензин автомобильный и дизельное топливо в субъектах Российской Федерации в январе 2019 г. применительно к Москве и Московской области (45,50 руб./л).



Рис. Изменения цен на бензин при добавлении высокооктановых оксигенатов (МТБЭ, толуол)

При аналогичном расчете цена биоэтанола в России составит 40,95 руб./л. В этом случае цена одного литра бензина будет равна 45,2 руб./л, что на 0,30 руб./л ниже цены бензина АИ-95.

Лимитная розничная цена биоэтанола не должна превосходить цену уже известного высокооктанового топливного компонента – МТБЭ. При этом для достижения оптимального рыночного спроса на биоэтанол необходимо, чтобы его стоимость была на 10 % ниже стоимости углеводородного топлива, в которое он будет добавляться в качестве биокомпонента.

На сегодняшний день, ведущими мировыми державами созданы программы развития производства и эксплуатации биотоплива:

- Комплексная программа развития биотехнологий в Российской Федерации на период до 2020 г.;
- Программа «30/30/30» в США, предусматривающая выпуск до 30 % биотоплива к 2030 г.;
- Стратегия развития ВИЭ в ЕС на 2020 г., предусматривающая использование биотоплива в количестве 10 % от транспортных средств;
- Двенадцатилетний план Правительства Китая, предусматривающий производство биодизеля до 1 млн т.

Направление поиска экономически выгодных альтернативных видов транспортного топлива является перспективным и стратегически важной задачей топливно-энергетического комплекса.

Список литературы

1. Oil World. – URL: <http://www.oilworld.ru/news/neighbor/266294> (дата обращения: 25.11.2019).
2. Современные методы получения биоэтанола / Ф.Ш. Вильданов, Ф.Н. Латыпова, Р.Р. Чанышев, С.В. Николаева // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18, № 2. – 18 с.
3. Кожевникова Ю.В., Чернышева Е.А., Сердюкова Е.Ю. Основные аспекты исследований по вовлечению альтернативных ресурсов в производство топливных биокомпонентов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2018. – № 3. – С. 39–43.

Об авторах

Кожевникова Юлия Викторовна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология переработки нефти», Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, e-mail: kogechnikova@bk.ru.

Сердюкова Екатерина Юрьевна – ассистент кафедры «Технология переработки нефти», Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, e-mail: serdyukova.e@gubkin.ru.

Моисеенко Виктория Евгеньевна – магистрант кафедры «Технология переработки нефти», Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, e-mail: moiseenko.ve@yandex.ru.

М.И. Кузьменков, Д.М. Кузьменков, Н.М. Шалухо

МАЛОЭНЕРГОЕМКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ НА ФОСФАТНОЙ СВЯЗКЕ

Разработана безобжиговая технология получения термостойкого материала из огнеупорного лома с применением в качестве фосфатной связки ортофосфорной кислоты. Приведены результаты лабораторных испытаний образцов огнеупорных материалов оптимального состава.

Ключевые слова: термостойкость, огнеупорный лом, фосфатная связка, техногенное сырье, ортофосфорная кислота.

M.I. Kuzmenkov, D.M. Kuzmenkov, N.M. Shalukho

LOW-ENERGY TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF REFRACTORY PRODUCTS FROM TECHNOGENIC RAW MATERIALS ON A PHOSPHATE BOND

A non-firing technology for producing heat-resistant material from refractory scrap using phosphoric acid as a phosphate bond has been developed. The results of laboratory tests of samples of refractory materials of optimal composition are presented.

Keywords: heat resistance, refractory scrap, phosphate binder, technogenic raw materials, phosphoric acid.

Многие виды огнеупоров, такие как: шамотный, диасовый, корундовый, периклазовый, периклазохромитовый, хромитопериклазовый – зарекомендовали себя долгими годами использования в тепловых агрегатах, однако производство таких огнеупоров является энергозатратным, так как требует высокотемпературной обработки. Ввиду ужесточения требований по тепловым потерям в окружающую среду и расходу топлива, увеличения количества огнеупорного лома, отсутствия технологии по его переработки большую актуальность приобретают разработки новых видов огнеупорных материалов на основе различных связок, таких как: жидкостекольных, фосфатных, органических смол и т.п.

В настоящее время повышенным интересом пользуются разработки материалов на основе отходов производств. Ежегодно на

цементных заводах сбрасываются в отвалы тысячи тонн огнеупорного лома, что характеризуется как нерациональное использование материала, который может быть применен в качестве ценного сырья для изготовления огнеупорных изделий. Это и стало целью для разработки состава и малоэнергоёмкой технологии производства огнеупорных изделий из техногенного сырья, а именно – огнеупорных кирпичей холодного твердения на фосфатной связке.

Был проведен анализ известных неорганических связующих с целью использования их в качестве одного из важнейших компонентов для создания композиционных материалов технического назначения. Было установлено, что наилучшим сочетанием огнеупорных и термостойких свойств обладают фосфатные связки, поскольку другие, например силикатные, характеризуются высокими прочностными и огнеупорными свойствами, имеют низкую долговечность из-за недостаточной термостойкости. Это обусловлено особенностью твердения композитов на основе фосфатных связок, при котором частицы кислотных оксидов соединены между собой водородной связью с образованием мостика $\text{OH}-\text{O}$, придающей «эластичность» материалу в процессе теплосмен [1, 2]. Ранее в БГТУ был выполнен цикл исследовательских работ, направленных на создание физико-химических основ получения огнеупорных материалов на фосфатных связующих и разработана технология получения огнеупорных бетонов на основе отходов кожевенного производства, обладающих повышенной термостойкостью [3, 4].

В настоящее время нами проводятся исследования по разработке штучных жаростойких огнеупорных изделий с повышенными теплоизоляционными свойствами, которые представляет собой композит, состоящий из фосфатной связки и наполнителя, получаемого из вторичного огнеупора – боя периклазо-хромитового и хромито-периклазового огнеупора. Предварительно его дробили, подвергали помолу, классифицировали на фракции и составляли сырьевые смеси с различным содержанием и концентрацией кислоты. Размер частиц дробленого огнеупорного лома лежал в широком диапазоне 0,08–4,0 мм. Такая гранулометрия должна обеспечить хорошую плотность упаковки прессованных изделий. Фосфатная связка, в свою очередь, состоит из фосфорной кислоты, тонкодисперсного отвердителя, содержащего оксид магния, обеспечивающего холодное отверждение. Для придания структуры с понижен-

ной плотностью (повышенной пористостью) дополнительно вводится добавка, вызывающая поризацию композиционного материала [5]. Полученные смеси формовались путем прессования под давлением 30 МПа. Наилучший состав имел следующие характеристики: прочность на сжатие в возрасте 2 сут – 49,5 МПа, прочность на сжатие после 4 ч обжига при $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 27,3 МПа, термостойкость (850 $^{\circ}\text{C}$ – вода) > 8 циклов, плотность – 2800 кг/м, линейная усадка / расширение – <0,5 %, ППП – 4 %.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности и целесообразности переработки отработанных огнеупоров на новые изделия с использованием фосфатной связки.

Список литературы

1. Судакас Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. – СПб.: Квинтет, 2008. – 260 с.
2. Будников П.П., Хорошавин Л.Б. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках. – М.: Металлургия, 1971. – 192 с.
3. Композиции на фосфатных связующих холодного отверждения / М.И. Кузьменков, С.В. Плышевский, И.В. Бычек, Н.Г. Стародубенко // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ. – 2002. – Вып. X. – С. 194–196.
4. Бычек И.В., Кузьменков М.И., Капитанова О.А. Получение огнеупорного бетона на фосфатном связующем из техногенных продуктов // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы междунар. науч.-технич. конф., Минск, 9–10 нояб. 2000 г. – Минск, 2000. – С. 198–201.
5. Жаростойкие материалы холодного отверждения из техногенного сырья / М.И. Кузьменков [и др.] // Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы их развития: материалы Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 60-летию науч.-пед. деятельности профессора Н.М. Бобковой, Минск, 25–27 октября 2017 г. – Минск: БГТУ, 2017. – С. 126–129.

Об авторах

Кузьменков Михаил Иванович – доктор технических наук, профессор кафедры «Химическая технология вяжущих материа-

лов», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: kuzmenkov.bgtu@mail.ru.

Кузьменков Дмитрий Михайлович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры «Химическая технология вяжущих материалов», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: 310_chtvm@mail.ru.

Шалухо Наталия Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая технология вяжущих материалов», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: shalukho@belstu.by.

В.П. Максимов, Р.И. Ризванова, А.Р. Сафина

**ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ РАСТВОРА
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ДОБАВКОЙ
ОБРАЗЦА Р-30 ПРИ ПЛАСТОВЫХ УСЛОВИЯХ**

Рассмотрена проблема применения существующих методов увеличения нефтеотдачи, в частности метода нагнетания водного раствора диоксида углерода в пласт. Описаны результаты исследования термостабильности раствора диоксида углерода в воде с добавкой поверхностно-активного образца Р-30 при пластовых условиях.

Ключевые слова: увеличение нефтеотдачи; раствор CO_2 в воде; образец Р-30; термостабильность раствора; пластовые условия.

V.P. Maksimov, R.I. Rizvanova, A.R. Safina

**THERMAL STABILITY OF CARBON
DIOXIDE-IN-WATER SOLUTION WITH THE ADDITION
OF SAMPLE R-30 AT RESERVOIR CONDITIONS**

The problem of applicability of enhanced oil recovery methods, particularly the applicability of forcing carbon dioxide-in-water solution into the earth layer, has been considered in this article. The research of thermal stability of the carbon dioxide-in-water solution with adding the R-30 surfactant at reservoir conditions has also been done.

Keywords: enhanced oil recovery, carbon dioxide-into-water solution, R-30 surfactant, solution's thermal stability, reservoir conditions.

Эффективность процесса вытеснения остаточной нефти из пластов во многом зависит от условий нахождения нефти в пласте и стабильности физико-химических свойств вытесняющего агента при данных условиях [1]. Для повышения нефтеотдачи находят применение ПАВ-полимерные системы и композиции, в частности поверхностно-активный реагент Р-30 [2–4].

В качестве вытесняющей смеси нами исследован раствор диоксида углерода в воде с добавкой поверхностно-активного реагента Р-30. Подготовленные растворы с концентрацией образца Р-30, равной 0,15 %, заливали в 6 герметичных банок и помещали в заранее нагретый до 65 °С термощкаф. Пробы выдерживали при пла-

стовой температуре в течение 30 дней. По истечении времени выдержки извлекали по одной пробе из термощафа и производили замеры реологических показателей на ротационном вискозиметре при пластовой температуре. Коэффициент термостойкости рассчитывали как отношение вязкости после температурной выдержки к показателям вязкости в начальный момент после приготовления.

Результаты эксперимента представлены в виде таблицы и на рисунке.

Реологические параметры растворов

Время выдержки, дни	Эффективная вязкость, мПа·с			Предельное напряжение сдвига, Па	Пластическая вязкость, мПа·с	Коэффициент термостойкости
	6 с ⁻¹	50 с ⁻¹	150 с ⁻¹			
Исходный раствор	7,93	2,51	2,09	0,0359	1,836	0,98
1	7,78	2,45	2,04	0,0358	1,792	
3	7,45	2,23	1,96	0,0326	1,623	0,93
10	7,01	1,94	1,76	0,0274	1,498	0,83
15	6,85	1,81	1,68	0,0246	1,405	0,80
20	6,64	1,73	1,66	0,0225	1,364	0,77
30	6,75	1,64	1,63	0,0221	1,310	0,76

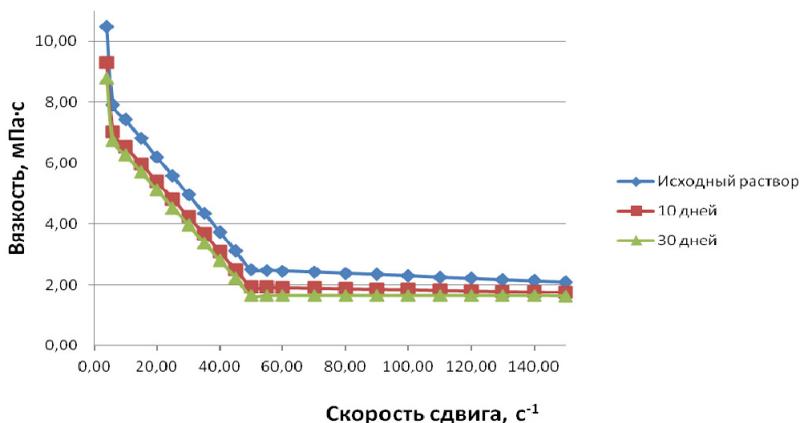


Рис. Кривые течения водных растворов диоксида углерода с добавкой реагента Р-30 в зависимости от времени термостатирования

По результатам измерений реологических замеров, раствор диоксида углерода с добавкой реагента Р-30 в ходе температурной

выдержки при температуре 65 °С имеет тенденцию к снижению вязкости. Коэффициент термостойкости раствора в течение 30 дней составляет 0,76 ед.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что водный раствор диоксида углерода с добавкой реагента Р-30 сохраняет свои физические свойства (вязкость снижается незначительно) при длительной температурной выдержке при условиях, соответствующих условиям нахождения раствора в пласте, что говорит о применимости данной композиции для процессов увеличения нефтеотдачи.

Список литературы

1. Арсланова И.М., Просочкина Т.Р., Прочухан Ю.А. Влияние ПАВ Р-30 с добавлением водорастворимого полимера на фильтрационные свойства гидрофобных коллекторов // Нефтепромысловое дело. – 2017. – № 9. – С. 24–28.

2. Арсланова И.М., Просочкина Т.Р., Прочухан Ю.А. Изучение физико-химических особенностей ПАВ-полимерной системы для повышения нефтеотдачи // Нефтепромысловое дело. – 2017. – № 11. – С. 36–39.

3. Максимов В.П., Просочкина Т.Р., Прочухан Ю.А. Увеличение нефтеотдачи обводненных месторождений с применением раствора ПАВ-полимерной композиции и диоксида углерода // Практические аспекты нефтепромысловой химии. – Уфа: БашНИПИнефть, 2019. – С. 131–134.

4. Максимов В.П., Просочкина Т.Р., Прочухан Ю.А. Влияние концентрации образца Р-30 на вязкость водного раствора диоксида углерода // Булатовские чтения. – Краснодар: ООО «Издательский Дом-Юг», 2019. – С. 80–82.

Об авторах

Максимов Вячеслав Павлович – магистрант кафедры «Нефтехимия и химическая технология», Уфимский государственный нефтяной технический университет.

Ризванова Регина Илфатовна – магистрант кафедры «Нефтехимия и химическая технология», Уфимский государственный нефтяной технический университет.

Сафина Алия Рифовна – аспирант кафедры «Высокомолекулярные соединения и общая химическая технология», Башкирский государственный университет.

К.Д. Мишарин, Е.В. Баньковская, И.В. Тонкоева

**ЛИНЕЙНЫЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ КССА МОДЕЛИ
МЕСТНОАНЕСТЕЗИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ
2-АРИЛОКСИ-N-АЛКИЛЭТАНАМИНОВ**

Представлены результаты исследования местноанестезирующей активности при поверхностной анестезии гидрохлоридов 2-арилокси-N-алкилэтанаминов. Активность соединений изучена в опытах на кроликах методом Ренье. Были рассмотрены как линейная, так и нелинейные КССА модели местноанестезирующего действия исследуемых веществ. В результате проведенного регрессионного анализа составлены четыре уравнения: линейной, квадратичной, кубической регрессии, а также уравнение четвертой степени, показывающие количественную зависимость продолжительности действия от значений липофильных констант заместителей (π). Экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на линии регрессии.

Ключевые слова: местноанестезирующая активность, индекс Ренье, липофильные константы заместителей, линейные и нелинейные КССА модели, уравнение регрессии.

K.D. Misharin, E.V. Bankovskaya, I.V. Tonkoeva

**LINEAR AND NONLINEAR QSAR MODELS OF LOCAL ANESTHESIC
ACTIVITY FOR 2-ARILYOXY-N-ALKYLETHANAMINES**

The results of investigation of local anaesthesia activity in terminal anaesthesia of 2-aryloxy-N-alkylethanamines hydrochloride are presented. The activity of the compounds was studied in experiments on rabbits by Rainier's method. Both linear and nonlinear QSAR models of local anaesthesia of the studied substances were considered. As a result of the regression analysis, four equations were compiled: linear, quadratic, cubic regression, as well as an equation of the fourth degree, showing a quantitative dependence of the duration of action on the values of lipophilic constants of the substituents (π). Experimental points well lay down on a regression line.

Keywords: local anesthetic activity, Rainier index, lipophilic substituent constants, linear and non-linear QSAR models, correlation equation.

В описании фармакокинетики и фармакодинамики биологически активных соединений значимое место отводят липофильности – физико-химическому параметру, от величины которого зависит способность соединений пересекать мембраны или избирательно связываться с активными центрами рецепторов, степень проявления фармакологического действия, а также процессы распределения веществ в органах и тканях [1]. Опосредованно об этом позволяют судить такие количественные характеристики, как липофильные константы заместителей или константы распределения в системе 1-октанол-вода [2]. Исследования КССА (количественная связь структура – активность) биологически активных соединений создают условия для целенаправленного синтеза веществ с заданными фармакологическими свойствами. Для небольших рядов соединений в КССА моделировании принято комбинировать линейные и нелинейные соотношения между биологической активностью и структурными дескрипторами.

Цель исследования – изучение активности при поверхностной анестезии водных растворов гидрохлоридов 2-арилокси-N-алкилэтанаминов и выявление количественной связи между липофильными константами заместителей (π) и продолжительностью действия.

Активность веществ при поверхностной анестезии изучена в опытах на роговице глаза кролика методом Ренье. Определяли индекс Ренье, характеризующий глубину анестезии, и продолжительность эффекта [3]. Соединения использовались в виде 0,5%-ных водных растворов. Экспериментальные данные обработаны статистически при $p \leq 0,05$. Индекс Ренье и продолжительность действия эталонов сравнения взяты из [4].

Результаты определения местноанестезирующей активности соединений, липофильные константы заместителей (π) и значения $\lg(1/T)$ приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, большинство соединений существенно превосходят по глубине анестезии лидокаин, а соединение П-320 действует на уровне дикаина. Природа заместителя при атоме азота в структуре соединений существенно влияет не только на глубину, но и на продолжительность действия. С целью установления корреляционной зависимости между липофильными константами (π) заместителей при атоме азота и длительности анестезии $\lg(1/T)$ был проведен регрессионный анализ с использова-

нием программы Microsoft Excel. В результате были составлены четыре уравнения: линейной (1), квадратичной (2) и кубической (3) регрессий, а также степенное уравнение четвертой степени (4) при $n = 5$ (табл. 2).

Таблица 1

Активность гидрохлоридов 2-арилокси-N-алкилетанаминов при поверхностной анестезии 2-MeC₆H₄OCH₂CH₂NR¹R²·HCl

№ п/п	Шифр	NR ¹ R ²	Индекс Ренье	π	Прод-ть анестезии, мин	T	$\lg(1/T)$
1	П-329	NHCH ₃	380,9±36,05	0,5	27,9±1,98	27,9	-1,4456
2	П-347	NHC ₂ H ₅	38,4±3,87	1	6,0±0,47	6,0	-0,7782
3	П-341	NHC ₃ H ₇ -i	401,0±38,84	1,3	25,6±1,04	25,6	-1,4082
4	П-342	NHC ₄ H ₉ -t	708,9±14,70	1,98	41,9±2,07	41,9	-1,6222
5	П-320	NHCH ₂ C ₆ H ₅	881,8±67,72	2,63	55,0±1,87	55,0	-1,7404
	Лидокаин		55,5	-	25,0	-	-
	Дикаин		745,5		57,5	-	-

Таблица 2

Корреляционные уравнения взаимосвязи значений липофильных констант заместителей (π) и продолжительности анестезии ($\lg(1/T)$)

№ п/п	Корреляционное уравнение	r	R^2	\bar{A} , %	F	S
1	$\lg(1/T) = -0,2700\pi - 0,9988$	0,6070	0,3679	19,2	1,746	0,341
2	$\lg(1/T) = -0,2286\pi^2 + 0,4542\pi - 1,4422$	0,6869	0,4719	19,3	0,894	0,382
3	$\lg(1/T) = 0,6637\pi^3 - 3,2974\pi^2 + 4,5410\pi - 2,9285$	0,8625	0,7438	12,0	0,968	0,377
4	$\lg(1/T) = -2,4362\pi^4 + 15,7770\pi^3 - 35,3400\pi^2 + 31,3020\pi - 10,0820$	1,0000	1,0000	0,0	-	0,010

Как видно из табл. 2, статистические параметры (r – коэффициент корреляции, R^2 – коэффициент детерминации, \bar{A} – средняя ошибка аппроксимации, S – стандартное отклонение ошибок наблюдений, F – наблюдаемое значение критерия Фишера) нелинейных моделей, описываемых уравнениями (3) и (4), значительно превосходят статистические параметры линейной (1) и параболической (2) моделей.

Линейная связь (уравнение 1) между продолжительностью анестезии и липофильными константами не выражена (коэффициенты корреляции и детерминации значительно меньше единицы).

Среди нелинейных моделей уравнение (3) выражает достаточно тесную связь ($r = 0,8625$), а уравнение (4) описывает прямую зависимость продолжительности анестезии от липофильных констант заместителей ($r = 1$). На практике существуют отклонения в пределах погрешности эксперимента.

С помощью коэффициента детерминации (R^2) была проведена оценка качества полученных моделей: для уравнения (3) 74,38 % вариации $\lg(1/T)$ объясняется уравнением регрессии, тогда как для уравнения (4) эта величина составляет 100 %.

Уравнения (1, 2, 3) не имеют значимых статистических критериев, однако уравнение (3) показывает достаточно высокую степень зависимости в нелинейной форме. Значимость уравнения (4) доказана ввиду прямой связи ($r = 1$) между рассматриваемыми величинами.

Средняя ошибка аппроксимации (\bar{A}) характеризует адекватность регрессионной модели. Значение \bar{A} менее 15 % для уравнения (3) свидетельствует о хорошо подобранной модели, а уравнение (4) представляет собой точную модель ($\bar{A} = 0$), без учета погрешности эксперимента.

Экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на линии регрессии (рисунок).

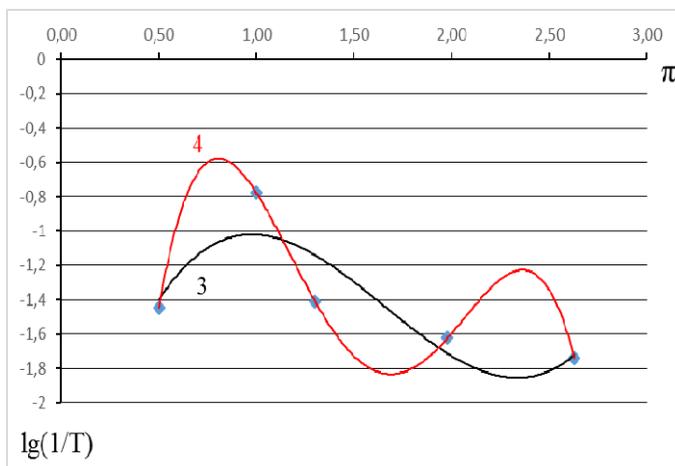


Рис. Графическая зависимость продолжительности анестезии $\lg(1/T)$ от липофильных констант заместителей (π) для уравнений 3, 4

Таким образом, по статистическим параметрам нелинейные модели превосходят линейную модель. Составленные регрессионные уравнения 3, 4 зависимости продолжительности анестезии ($\lg(1/T)$) от липофильных констант заместителей (π) могут быть использованы для целенаправленного синтеза местных анестетиков в ряду производных 2-арилокси-N-алкилэтанаминов.

Список литературы

1. Раевский О.А. Дескрипторы молекулярной структуры в компьютерном дизайне биологически активных веществ // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 6. – С. 555–575.
2. Kubinyi H. QSAR: Hansch Analysis and Related Approaches // Wiley-VCH, Weinheim. – 1993. – P. 21–56.
3. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ / под ред. Р.У. Хабриева. – М.: Минздрав РФ, 2005. – 832 с.
4. Гончарук В.В., Бубен А.Л., Вдовиченко В.П. Местноанестезирующая активность нового производного декагидрохинолина на экспериментальной модели терминальной анестезии // Саратовский научно-медицинский журнал. – 2014. – Т. 10, № 3. – С. 384–389.
5. Hansch C., Leo A., Hoekman D. Exploring QSAR. Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. – Wash.: ACS, 1995. – 347 p.

Об авторах

Мишарин Константин Дмитриевич – студент, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: misharinkd@mail.ru.

Баньковская Екатерина Владимировна – кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: albit2302@mail.ru.

Тонкоева Ирина Валерьевна – старший преподаватель кафедры «Высшая математика», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: irinatonkoeva@yandex.ru.

А.А. Молокотин, А.Р. Кобелева

**ПЕРСПЕКТИВЫ И ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА В КАЧЕСТВЕ
НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА**

Рассмотрены вопросы использования терморасширенного графита в качестве носителя катализатора. Решены проблемы внесения терморасширенного графита на стадии формования катализатора.

Ключевые слова: катализатор, терморасширенный графит, ультразвук, поверхностно-активные вещества, формование, гомогенизация.

A.A. Molokotin, A.R. Kobeleva

**PROSPECTS AND PROBLEMS OF USING THERMALLY
EXPANDED GRAPHITE AS A CATALYST CARRIER**

The issues of using thermally expanded graphite as a catalyst carrier are considered. The problems of applying thermally expanded graphite at the stage of forming the catalyst have been solved.

Keywords: catalyst, thermally expanded graphite, ultrasound, surfactants, molding, homogenization.

Терморасширенный графит имеет развитую микропористую структуру, что позволяет рассматривать его в качестве перспективного материала для адсорбционных систем, а также в качестве носителя для катализаторов.

При производстве катализаторов часто используют носитель с развитой поверхностью, например цеолиты, активированные угли, различные глины и др.

Терморасширенный графит благодаря своим уникальным свойствам и развитой структуре может быть рекомендован в качестве основы для получения катализаторов.

Рассмотрены варианты внесения терморасширенного графита в состав осажденных металлооксидных катализаторов, вместо носителей или совместно с ними.

В технологии катализаторов одной из важных стадий приготовления является формование, где готовому катализатору придают

форму, удобную для эксплуатации в различных химических средах. Формование различают сухое и влажное.

В работе рассмотрены перспективы использования терморасширенного графита на стадии мокрого формования на примере приготовления марганецсодержащего катализатора в виде гранул с использованием связующего бентонитовой глины.

Поскольку графит относится к гидрофобному материалу, то на стадии влажного формования образуются неравномерные скопления структурообразующего углеродного материала.

Для решения этой проблемы решались вопросы гомогенизации системы терморасширенный графит – вода для внесения ее в состав катализатора на стадии формования.

Были использованы следующие технологические приемы для диспергирования: применение ультразвуковых волн разной частоты при различных условиях обработки и использование поверхностно-активных веществ.

Были определены условия приготовления гомогенного суспензии, используемой в дальнейшем на стадии мокрого формования катализатора.

Для оценки товарных характеристик приготовленного катализатора с применением терморасширенного графита были изучены физико-химические параметры: удельная поверхность приготовленных катализаторов и механическая прочность.

Было установлено, что по величине пористости приготовленный катализатор не уступает катализаторам, приготовленным на основе бентонитовых глин.

Сравнение удельной поверхности марганецсодержащих катализаторов

Номер образца	Содержание терморасширенного графита в образце, мас. %	$S_{уд}$, м ² /г
1	0	53,4±1,3
2	0,8	49,7±1,2
3	0,4	48,3±1,4
4	0,8	66,3±1,5
5	0,4	65,0±1,6

Об авторах

Молокотин Артем Андреевич – магистрант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: Molokotinar@gmail.com.

Кобелева Асия Рифовна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: kobelevaasya@mail.ru.

Д.А. Мунин, М.В. Черепанова, В.З. Пойлов, А.С. Подтынова

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СУШКИ
НА КАЧЕСТВО АГЛОМЕРИРОВАННОГО ПРОДУКТА,
ПОЛУЧАЕМОГО ПУТЕМ СОВМЕСТНОГО ФОРМОВАНИЯ КЕКА
И МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ФЛОТАЦИОННОГО ХЛОРИДА КАЛИЯ**

Приведены результаты по исследованию условий сушки на качество получаемого флотационного хлорида калия путем совместной агломерации формованием кека и мелкодисперсной пыли. Установлена оптимальная температура, которая составила 100 °С.

Ключевые слова: пылевидный флотационный хлорид калия, гранула, агломерация, формование, динамическая прочность, товарная фракция, частица.

D.A. Munin, M.V. Cherepanova, V.Z. Poilov, A.S. Podtynova

**INVESTIGATION OF THE EFFECT
OF DRYING CONDITIONS ON THE QUALITY
OF AGGLOMERATED PRODUCT OBTAINED BY CO-FORMING
CAKE AND FINE FLOTATION POTASSIUM CHLORIDE**

The results of the study of drying conditions on the quality of the obtained flotation potassium chloride by joint agglomeration by forming cake and fine dust are presented. The optimal temperature was set at 100 °C.

Keywords: pulverized flotation potassium chloride, granule, agglomeration, forming, dynamic strength, commodity fraction, particle.

Для перехода в прочные фазовые контакты жидкофазных контактов сцепления между отдельными частицами порошка в грануле необходима сушка увлажненных гранул удобрений. Эти контакты образуются в результате кристаллизации солей из поверхностного раствора при испарении воды [1].

Также помимо упрочнения гранул при сушке происходит удаление лишней влаги с их поверхности [3]. В процессе сушки влага из внутренних областей материала перемещается наружу и испаряется. Образуется перепад влагосодержания на поверхности слоя и внутри, что вызывает диффузию влаги к поверхности мате-

риала [2]. Удаление влаги ведет к предотвращению слеживаемости гранул при хранении, перегрузке и транспортировании [3].

Скорость сушки зависит от величины конечной и начальной влажности материала, форм связи влаги с веществом и температуры сушки. Продвижение влаги при сушке происходит не только за счет градиента влажности по толщине гранулы, но и за счет разности температур в центре и на поверхности гранулы в направлении от большей к меньшей температуре [3]. Также важно, что температура имеет значительное влияние на скорость сушки продуктов: с повышением температуры интенсивность сушки растет. Такая зависимость объясняется увеличением коэффициента диффузии, понижением вязкости удаляемой жидкости из гранулы, в результате чего продвижение жидкости к поверхности высушиваемого материала облегчается [3].

Физическая сущность процесса сушки в технологии гранулирования калия хлорида флотационного заключается в том, что при удалении влаги образуются прочные кристаллические мостики в структуре гранул, происходит увеличение прочности и изменение гранулометрического состава высушиваемого материала. Кроме того, при сушке происходит удаление избыточной влаги с поверхности гранул. Это способствует предотвращению слеживаемости гранул при их хранении, перегрузке и транспортировании.

Методика исследования заключалась в следующем: исходный концентрат (кек) KCl с влажностью 5,4 % смешивали с горячей циклонной пылью флотационного хлорида калия (90 °С) в количестве 20 % и расчетным количеством (3,75 %) 10%-ного раствора карбоната калия (K_2CO_3). Полученную смесь перемешивали до гомогенного состояния, после чего подвергали формованию на вертикальном лабораторном грануляторе «Гранулятор – 30» через сетку с размером 1,0 мм. После этого агломерированный KCl сушили при температуре 100, 150 и 200 °С в течение 20 мин. Гранулометрический состав определяли с помощью ситового анализа и динамическую прочность агломерированного продукта измеряли на приборе ПКПП. Эффективность процесса агломерационного формования оценивали по следующим показателям: содержание фракции менее 0,14 мм, динамическая прочность и средний размер частиц продукта.

Результаты исследований представлены в таблице.

Влияние температуры сушки на качество агломерированного продукта

Размер фракции, мм	Гранулометрический состав агломерированного продукта, полученного при различных температурах сушки					
	100 °С		150 °С		200 °С	
	после сушки	после ДП	после сушки	после ДП	после сушки	после ДП
+1,25	21,12	26,80	9,08	0,36	3,28	0,36
-1,25 + 0,90	28,26	26,32	27,16	1,7	30,98	1,86
-0,90 + 0,64	21,10	22,56	32,3	20,28	34,18	21,69
-0,64 + 0,315	15,52	17,49	24,42	50,86	25,29	51,52
-0,315 + 0,14	3,79	5,05	5,86	20,39	5,57	18,79
-0,14	1,21	1,78	1,18	6,37	0,71	5,78
Средний размер частиц, мм	1,05	0,99	0,82	0,47	0,78	0,48

Из анализа приведенных в таблице данных следует, что при температурах сушки выше 100 °С образуется большее количество фракции менее 0,14 мм и уменьшается средний размер частиц. После испытаний на динамическую прочность происходит сильное разрушение полученных агломератов.

На рисунке приведены кривые распределения влаги агломерата в процессе сушки при различных температурах процесса, полученные на анализаторе влажности **MS-70**.



Рис. Влажность смеси при различных температурах сушки

С увеличением продолжительности сушки скорость процесса замедляется (см. рисунок). Это связано с тем, что при малой длительности процесса влага легко удаляется с поверхности гранул

и величина скорости высокая. При увеличении времени сушки выделение влаги затруднено, так как она начинает удаляться из капилляров, т.е. изнутри гранулы, что приводит к снижению скорости процесса [4]. Кроме того, при высоких температурах (150–200 °С) на поверхности гранулы образуется корка из нерастворимых веществ в результате взаимодействия KCl и связующего K₂CO₃. Она препятствует удалению влаги из объема гранулы, в результате чего влажность данных образцов ниже 3,85 и 3,58 %, чем при 100 – 5,82 %, т.е. они менее обезвожены, а значит, склонны к слеживаемости.

При температуре 100 °С удаление влаги сопровождается перекристаллизацией поверхности, что приводит к упрочнению первоначальной структуры гранул. Упрочнение гранул происходит также за счет действия связующего, с которым образуются кристаллизационно-конденсационные контакты с повышением температуры [3].

Дальнейшее повышение температуры (до 200 °С) оказывает отрицательное влияние на прочность агломератов. В этих условиях происходит очень резкое и бурное удаление не только поверхностной, но и капиллярной влаги из объема пор гранулы, что способствует развитию дефектов в кристаллической структуре агломератов. С повышением температуры сушки количество дефектов увеличивается [3]. Кристаллы растрескиваются, и происходит рост содержания фракции менее 0,14 мм в продукте из-за интенсивного вскипания жидкой фазы внутри и на поверхности частиц, также такой нагрев ведет к удорожанию производства.

Таким образом, в процессе сушки гранул в зависимости от температурного режима может происходить не только упрочнение структуры гранул, но и ее разрушение, также температура влияет на влагосодержание гранул.

Список литературы

1. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: Свойства и способы их улучшения. – М.: Химия, 1987. – 256 с.
2. Процессы гранулирования в промышленности / Н.Г. Вилесов, В.Я. Схрипков, В.Л. Ломазов, И.М. Танченко. – М.: Техника, 1976. – 192 с.
3. Влияние условий сушки на свойства полученных методом окатывания гранул хлорида калия / Т.Г. Рудаковская, И.Б. Жданов

вич, В.В. Шевчук, О.Н. Лабкович // Весці Нацыянальнай Акадэміі Навук Беларусі. Серыя Хімічных Навук. – 2012. – № 1. – С. 96–99.

4. Исследование процесса сушки гранул, полученных при гранулировании циклонной пыли хлорида калия методом окатывания / О.А. Чудинова, М.В. Сыромятникова, Э.Г. Сидельникова, А.В. Новоселов, В.З. Пойлов // Пермский государственный технический университет. – 2009. – № 9. – С. 71–77.

Об авторах

Мунин Дмитрий Андреевич – аспирант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: demon011093@yandex.ru.

Черепанова Мария Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: syromyatnikova.maria@yandex.ru.

Пойлов Владимир Зотович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: vladimirpoilov@mail.ru;mailto:Poilov@pstu.ru.

Подтынова Александра Сергеевна – магистрант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: ipodtynova@yandex.ru.

М.М. Мурадов, М.К. Назарова, Н.А. Мустафаева, А.А. Агаев

**ПОЛУЧЕНИЕ ОКТАНОВЫШАЮЩЕГО
КОМПОНЕНТА – N-, 2-ДИМЕТИЛАНИЛИНА
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ 2-МЕТИЛАНИЛИНА МЕТАНОЛОМ**

В найденных условиях реакции в присутствии выбранного медьферритового катализатора конверсия 2-метиланилина за проход составляет 95,0–98,5 %, выход N-, 2-диметиланилина в расчете на прореагировавший 2-метиланилин равен 92,5–96,0 %, а чистота выделенного N-, 2-диметиланилина $\geq 98,8$ %.

Для установления эффективности N-, 2-диметиланилина как антидетонатора было взято 3 образца бензина с октановыми числами 72, 78 и 90. Концентрацию N-, 2-диметиланилина в бензине варьировали в интервале 0–3,6 мас. %. Установлено, что N-, 2-диметиланилин является хорошим антидетонатором и по своим свойствам не уступает N-метиланилину. Повышение концентрации N-, 2-диметиланилина до 3,6 мас. % в составе бензина увеличивает октановое число А-72 до 87,2, А-78 до 89,8, а А-90 до 100. Полученные данные подтверждены на Бакинском нефтеперерабатывающем заводе и рекомендованы для промышленной реализации.

Ключевые слова: анилин, метиланилин, диметиланилин, катализатор, конверсия.

M.M. Muradov, M.K. Nazarova, N.A. Mustafaeva, A.A. Agaev

**OBTAINING THE OCANOPROXYDING
COMPONENT –N-, 2-DIMETHYLANILINE BY INTERACTION
OF 2-METHYLANILINE BY METHANOL**

Under the found reaction conditions, in the presence of the selected copper ferrite catalyst, the conversion of 2-methylaniline per passage is 95.0-98.5 %, the yield of N-, 2-dimethylaniline based on the reacted 2-methylaniline is 92.5-96.0 %, and the purity of the isolated N-, 2-dimethylaniline ≥ 98.8 %.

To establish the effectiveness of N-, 2-dimethylaniline as an antiknock, 3 samples of gasoline with octane numbers 72, 78 and 90 were taken. The concentration of N-, 2-dimethylaniline in gasoline was varied in the range of 0-3.6 % mass. It was established that N-, 2-dimethylaniline is a good antiknock agent and in its properties is not inferior to N-methylaniline. The elevation in the concentration of N-, 2-dimethylaniline to 3.6 % of the mass in gasoline increases the octane rating of A-72 to 87.2, A-78 to 89.8, and A-90 to 100. The data obtained was confirmed at the Baku Oil Refinery and recommended for industrial implementation.

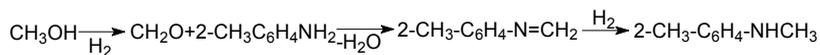
Keywords: aniline, methylaniline, dimethylaniline, catalyst, conversion.

Для улучшения эксплуатационных и экологических свойств автомобильных топлив в состав бензинов вводят различные присадки, а именно: кислородсодержащие – оксигенаты, такие как треталкиловые эфиры, спирты, а также азотсодержащие соединения, в том числе N-метиланилины [1–2]. Последние можно синтезировать каталитическим метилированием анилина. Наряду с этим представляют интерес антидетонационные свойства и других метильных производных анилина, в частности N-,2-диметиланилина, который образуется в результате каталитического взаимодействия о-толуидина метанолом [3]. Моно- и диметиланилины успешно используются и в производстве красок и лекарственных препаратов.

В данном сообщении приводятся результаты исследования реакции алкилирования 2-метиланилина метанолом в присутствии ферритовых катализаторов цинка, кобальта, магния и меди, а также эффективности антидетонационных свойств полученного N-, 2-диметиланилина. Наилучшие результаты синтеза N-, 2-диметиланилина получены в присутствии медьферритового катализатора.

Процесс осуществляли в токе циркулирующего водорода при 600 л/л кат. ч.

Химизм процесса можно представить в виде последовательных реакций дегидрирования спирта до формальдегида, конденсацией полученного альдегида с 2-метиланилином с образованием Шиффова основания и гидрирования последнего в целевой N-, 2-диметиланилин:



В найденных условиях реакции в присутствии выбранного медьферритового катализатора конверсия 2-метиланилина за проход составляет 95,0–98,5 %, выход N-, 2-диметиланилина в расчете на прореагировавший 2-метиланилин равен 92,5–96,0 %, а чистота выделенного N-, 2-диметиланилина $\geq 98,8$ %.

Для установления эффективности N-, 2-диметиланилина как антидетонатора было взято 3 образца бензина с октановыми числами 72, 78 и 90. Концентрацию N-, 2-диметиланилина в бензине варьировали в интервале 0–3,6 мас. %. Установлено, что N-, 2-диметиланилин является хорошим антидетонатором и по своим свойствам не уступает N-метиланилину. Повышение концентрации N-, 2-диметиланилина до

3,6 мас. % в составе бензина увеличивает октановое число А-72 до 87,2, А-78 до 89,8, а А-90 до 100. Полученные данные подтверждены на Бакинском нефтеперерабатывающем заводе и рекомендованы для промышленной реализации.

Список литературы

1. Емельянов В.У., Титов В.У. Проблемы производства отечественных автомобильных бензинов и пути их использования // Мир нефтепродуктов. – 2011. – № 2. – С. 10–13.
2. Патент № 2290308 РФ. Способ получения N-метиланилина / Горбунов Б.Н., Слепов С.К., Митин А.А., Утробин А.Н. / Оpub. в РЖХим. 05.04. – 19Н77П.
3. Anand R., Maheswari R. Alkylation o-toluidin with methanol over β -seolite // Journal of molecular catalysis. A: Chemical. – 2003. – Vol. 192. – P. 253.

Об авторах

Мурадов Махал Маил оглу – кандидат технических наук, доцент, Сумгаитский государственный университет (Республика Азербайджан), e-mail: mailoglu@mail.ru.

Мустафаев Муса Муса оглы – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой «Химия и методика ее преподавания», Сумгаитский государственный университет, e-mail: musa.mustafayev.1962@mail.ru.

Агаев Акбар Али – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Нефтехимия и химическая инженерия», Сумгаитский государственный университет, e-mail: irapon.sdu@mail.ru.

Назарова Мушкюназ Кичмирза – кандидат химических наук, доцент кафедры «Нефтехимия и химическая инженерия», Сумгаитский государственный университет, e-mail: irapon.sdu@mail.ru.

М.М. Мустафаев

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИАЛКИЛ(АРИЛ)СИЛАНОВ К β -ЦИАНОЭТИЛОВОМУ ЭФИРУ МЕТАЛЛИЛОВОГО СПИРТА

Исследована реакция присоединения диалкил(арил)силанов к β -цианоэтиловому эфиру металлilового спирта в присутствии платинохлористоводородной кислоты. Установлено, что реакция протекает легко и гладко, в основном по одной Si-H-связи против правила Марковникова с образованием кремнийсодержащих нитрилов линейной структуры. Структура и строение полученных нитрилов установлены с использованием современных физико-химических методов анализа и методом встречного синтеза.

Ключевые слова: присоединение, β -цианоэтиловый эфир металлilового спирта, платинохлористоводородная кислота, кремнийорганические нитрилы.

M.M. Mustafayev

ADDITION REACTION OF DIALKYL(ARYL)SILANES TO β -CYANOETHYL ESTER OF METHALLYL ALCOHOL

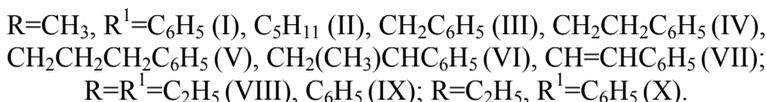
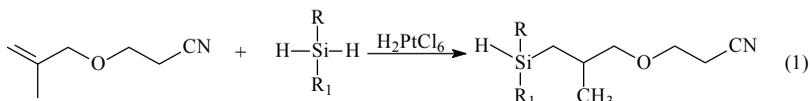
The catalytic addition reaction of dialkyl(aryl)silanes to β -cyanethyl ester of methallyl alcohol in the presence of platinum-hydrochloric acid has been investigated. It has been established that the reaction proceeds easily and smoothly, mainly by a single Si-H bond against the Markovnikov rule with the formation of silicon-containing nitriles of a linear structure. The structure of the obtained nitriles has been established with use of the modern physical-chemical methods of analysis and by a method of counter synthesis.

Keywords: addition, β -cyanethyl ester of methallyl alcohol, platinum-hydrochloric acid, organosilicon nitriles.

Известно, что направление реакции каталитического гидросилилирования непредельных углеводородов и их функциональных производных зависит как от строения и структуры субстрата и реагента, так и от природы применяемого катализатора и каталитических систем. Например, азотсодержащие катализаторы и каталитические системы, содержащие хлориды металлов, способствуют образованию только β -аддукта, тогда как катализаторы на основе никеля и родия приводят к α -аддукту [1–3].

В продолжение исследований в области синтеза и изучения свойств кремнийорганических нитрилов и с целью установления влияния взаимного расположения $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{CH}_2=\text{C}-$ групп на реакционную способность последней в реакции с диалкил(арил)силанами в объект изучения был вовлечен β -цианоэтиловый эфир металилового спирта, где двойная углерод-углеродная связь значительно удалена от цианогруппы.

Проведенные исследования показали, что диалкил(арил)силаны в присутствии платинохлористоводородной кислоты, в отличие от акрилонитрила, легко и гладко присоединяются к β -цианоэтиловому эфиру металилового спирта в условиях атмосферного давления и независимо от природы и строения органических заместителей, связанных с атомом кремния в H_2SR_2 , приводят к образованию продуктов в основном по одной Si-H-связи.

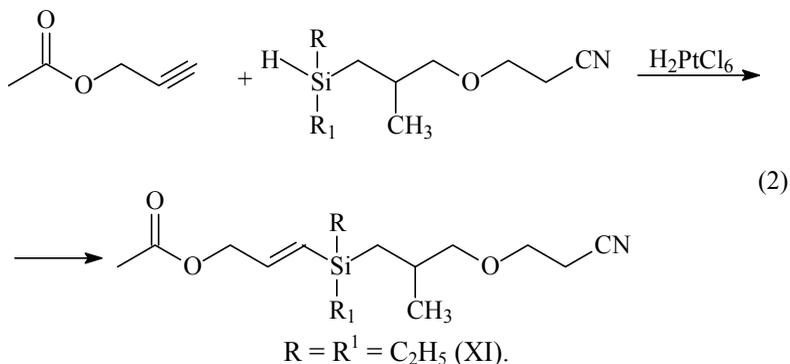


На основании литературных данных можно было ожидать образование аддуктов как по правилу Фармера, так и вопреку этому правилу или же их смесей.

Несмотря на это, до настоящего времени в литературе отсутствуют какие-либо обнадеживающие данные для заблаговременного предсказания порядка присоединения гидридов кремния к неопределенным нитрилам.

Поэтому строение продуктов присоединения диорганосиланов к β -цианоэтиловому эфиру металилового спирта устанавливалось исследованием их ИК-спектров и спектров ПМР, а также встречным синтезом. Так, например, в ИК-спектре мононитрила IX, полученного присоединением дифенилсилана к исследованному неопределенному нитрилу, чистота которого по данным ГЖХ составляла 99,7 %, имеются частоты 2256 и 2130 cm^{-1} , присущие валентным колебаниям $\text{N}\equiv\text{C}-$ и Si-H групп соответственно [4]. Интенсивность Si-H-связи достаточно велика, что можно понять, учитывая резко несимметричный характер кремненитрилов.

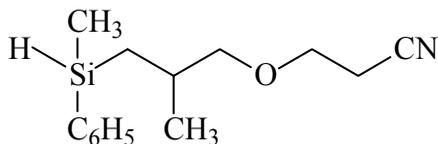
Следует отметить, что в ИК-спектре продукта XI, полученного взаимодействием кремненитрила VIII с пропаргилацетатом, полоса поглощения, характеризующая Si–H-связь исчезает и вместо этого появляется пик с частотой 1735 см^{-1} , принадлежащий карбонильной группе фрагмента $\text{CH}_3\text{COO-}$.



Все это свидетельствует о том, что присоединение диалкил(арил)силанов к β -цианоэтиловому эфиру металлилового спирта в присутствии платинохлористоводородной кислоты протекает в основном по одной Si–H-связи с образованием кремнийсодержащих нитрилов линейной структуры.

Однако сложность этих спектральных данных не позволяет однозначно судить о порядке присоединения диалкил(арил)силанов к исследуемому непредельному нитрилу. Поэтому мы изучили и ПМР спектры продуктов, полученных по реакции (1). Так, в ПМР-спектре кремнийорганического нитрила I индивидуального по данным ТСХ (система – бензол : гептан : метанол = 10:4.5:2.5, адсорбент Al_2O_3 II степени активности, проявитель – пары йода, $R_f = 0,87$) в области сильных полей содержат Si– CH_3 группы с $\delta = 0,5$ м.д., а также дуплет группы H–Si– CH_3 с $\delta = 0,6$ м.д. и константой спин-спинового взаимодействия с протоном Si–H через три связи 3.0 Гц. Четкие триплеты метиленовых протонов Si– CH_2- , Si–C– CH_2- и – CH_2CN групп имеют химсдвиги $\delta = 1,05$, $\delta = 1,53$ и $\delta = 2,50$ м.д. соответственно. Частично перекрывающиеся триплеты метиленовых групп при атоме кислорода проявляются при $\delta = 3,40$ м.д. (Si–C–C– CH_2 –O–) и $\delta = 3,50$ м.д. (–O– CH_2 –C–CN). В области слабых полей наблюдается слаборазрешенный квартет протона Si–H

с $\delta = 5,20$ м.д. и мультиплет протонов бензольного кольца с центром при $\delta = 7,32$ м.д. Интегральные интенсивности сигналов четко соответствуют отнесению.



Таким образом, реакция присоединения диалкил(арил)силанов к β -цианоэтиловому эфиру метиллилового спирта в принятых нами условиях протекает в основном по одной Si–H-связи с образованием кремнийсодержащих мононитрилов.

Следует отметить, что во всех случаях при реакции (1) образуются и непредельные кремнийорганические динитрилы – продукты по обеим связям Si–H, выделение которых не проводилось из-за высокой температуры кипения.

Список литературы

1. Вдовин В.М., Петров А.Д. Цианосодержащие кремний органические соединения // Успехи химии. – 1962. – Т. 31, № 7. – С. 793–821.
2. Юрьев В.П., Салимгареева И.М. Реакция гидросилилирования олефинов. – М.: Наука, 1982. – 223 с.
3. Перспективы гидросилилирования / В.Б. Пухнаревич, Э.Я. Лукевиц, Л.И. Копылова, М.Г. Воронков. – Рига: Зинатне, 1992. – 383 с.
4. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.

Об авторе

Мустафаев Муса Муса оглы – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедры «Химия и методика ее преподавания», Сумгаитский государственный университет, e-mail: musa.mustafayev.1962@mail.ru.

Дж.М. Мустафа-заде, Г.М. Мамедова, М.М. Самедов

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ
ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ
В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК СМЕСИ MgH_2SO_4 И H_3BO_3**

Исследован процесс разложения апатитового концентрата серной кислотой в присутствии смеси MgH_2SO_4 и H_3BO_3 . Изучено влияние применяемых добавок на степень разложения исходного сырья. Установлено, что при оптимальном количестве добавки степень разложения фторапатита составляет 95–98 %, и полученный продукт обогащается питательными микроэлементами магнием и бором.

Ключевые слова: фторапатит, разложение, добавки, микроэлементы, минеральные удобрения.

Dzh.M. Mustafa-zade, G.M. Mamedova, M.M. Samedov

**INVESTIGATION OF THE DECOMPOSITION PROCESS
OF NATURAL PHOSPHATES WITH SULFURIC ACID IN THE PRESENCE
OF ADDITIVES OF THE MIXTURE MgH_2SO_4 and H_3BO_3**

The decomposition process of apatite concentrate with sulfuric acid in the presence of the mixture MgH_2SO_4 and H_3BO_3 has been investigated. The influence of the used additives on degree of decomposition of the initial raw material has been studied. It has been established that in the optimal quantity of the additive, the degree of decomposition of fluoroapatite is 95–98 % and the obtained product is enriched with micronutrients of magnesium and boron.

Keywords: fluoroapatite, decomposition, additives, microelements, mineral fertilizers.

Важной задачей совершенствования производства суперфосфата является повышение скорости и степени разложения природных фосфатов серной кислотой. Одним из способов ускорения этого процесса является добавка к серной кислоте интенсифицирующих реагентов [1, 2].

Нами исследовано влияние добавки бисульфата аммония на степень разложения апатитового концентрата серной кислотой в процессе получения суперфосфата. Кроме того, известен способ

получения суперфосфата, обогащенного дополнительными питательными элементами – азотом и калием, разложение фосфатного сырья которого осуществлено с добавкой смеси $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и K_2CO_3 при определенном их соотношении [2]. Однако в этих работах не имеется сведений о влиянии добавок смеси MgHSO_4 и H_3BO_3 на процесс разложения природного фосфата.

С целью изучения влияния добавки смеси MgHSO_4 и H_3BO_3 на процесс разложения фторапатита серной кислотой и установления оптимальных технологических условий получения суперфосфата, обогащенного дополнительными питательными микроэлементами, такими как магний и бор, проведен ряд лабораторных опытов.

Известно, что скорость растворения твердых тел в жидкости, определяемая диффузионной кинетикой, в основном зависит от разности концентраций продуктов реакции у поверхности растворяемого тела и в объеме раствора. При растворении концентрационный градиент характеризует движущую силу процесса, а при разложении, сопровождающемся химической реакцией, в результате объемной диффузии – способствует подводу реагента к межфазной поверхности [1]. Поэтому представляет научно-практический интерес рассмотреть влияние добавок к смеси MgHSO_4 и H_3BO_3 на степень разложения природного фосфата серной кислотой. Ниже представлены результаты опытов по исследованию влияния добавок смеси MgHSO_4 и H_3BO_3 на процесс разложения фторапатита серной кислотой (таблица).

Как видно из таблицы, с введением добавки смеси MgHSO_4 и H_3BO_3 постепенно увеличивается степень разложения апатита в суперфосфате. Другими словами, эффективным методом ускорения растворения является поддержание высокого градиента концентрации по продуктам реакции в диффузионном слое. Важно также, чтобы продукты реакции кристаллизовались не на поверхности растворяющегося твердого тела, а в объеме раствора. Одним из методов, позволяющих достичь кристаллизацию продуктов реакции в объеме раствора в процессе разложения природных фосфатов серной кислотой, является вывод растворенного вещества из объема раствора, т.е. снижение его концентрации в растворе. Это можно осуществить, добавляя в раствор реагенты, образующие с растворенным веществом малорастворимые соединения. При растворении фторапатита в серной кислоте введение сульфат-иона позволяет связать ион кальция в малорастворимое соединение –

сульфат кальция и, следовательно, уменьшить его концентрацию в растворе. В результате возрастает градиент концентрации по иону кальция и ускоряется растворение фторапатита. При этом очевидно, что конверсия растворенной соли с сульфат-ионом и образование кристаллов сульфата кальция протекает не на поверхности растворяемого тела, а преимущественно в объеме раствора, т.е. внешней поверхности диффузионного слоя [1].

Состав суперфосфата и степень разложения апатита в суперфосфате, полученного с добавкой смеси MgH_2SO_4 и H_3BO_3 (конц. серной кислоты – 63 %; норма – 70 мас. ч. на 100 мас. ч. апатита)

Количество добавки, % от массы серной кислоты	Состав суперфосфата после 10-суточного вызревания, мас. %						Степень разложения, %
	P_2O_5 общ.	P_2O_5 усв.	P_2O_5 своб.	N	K_2O	H_2O	
0	21,52	19,19	7,03	–	–	8,89	92,52
3	21,43	20,04	6,95	0,25	0,41	8,32	93,51
6	21,29	20,02	6,69	0,39	0,72	8,16	94,03
9	21,16	20,31	6,47	0,63	1,00	7,95	95,96
12	21,02	20,28	5,91	0,95	1,24	7,82	96,48
15	20,88	20,46	5,75	1,18	1,68	7,70	97,98
18	20,75	19,61	5,82	1,53	2,04	7,58	94,51
21	20,52	19,22	6,39	1,89	2,45	7,50	93,66
24	20,40	18,73	7,04	2,20	2,81	7,39	91,81

Динамика увеличения степени разложения наблюдается при добавке до 15 % от массы серной кислоты. Такая тенденция объясняется еще и тем, что с введением добавки в систему $CaO - P_2O_5 - H_2O$ вводятся дополнительные ионы H^+ и SO_4^{-2} , что способствует активации водородных ионов, а сульфат-ионы позволяют связать ионы кальция в виде $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ и тем самым создают благоприятные условия на более глубокое разложение фосфатного сырья.

Увеличение количества добавки более чем на 15 % от массы серной кислоты нецелесообразно, так как при этом не достигается ожидаемая высокая степень разложения. Это явление связано, по-видимому, с пересыщением системы $CaO - P_2O_5 - H_2O$ кристаллами сульфата кальция, которые экранируют поверхность зерен апатита и создают препятствия на диффузию серной кислоты к зернам апатита.

С целью управления процессом разложения природного фосфата серной кислотой в присутствии смеси NH_4HSO_4 и $KHSO_4$

необходимо иметь математическую зависимость между основными параметрами процесса.

С использованием результатов лабораторных исследований математическую зависимость выводили ранее разработанным дифференциальным уравнением [3]

$$K = f(A); \frac{dK}{dA} = R_1 + R_2 A, \\ dK = R_1 dA + R_2 A dA. \quad (1)$$

Учитывая, что изменение переменных осуществляли в интервале $K_0 \leq K \leq K_1$ и $0 \leq A \leq A_1$, при интегрировании уравнения (1) получим:

$$\int_{K_0}^{K_1} dK \int_0^{A_1} R_1 dA + \int_0^{A_1} R_2 A dA \\ K_1 - K_0 = R_1 A_1 + R_2 A_1^2; K_1 = K_0 + R_1 A_1 + R_2 A_1^2; \quad (2)$$

где K_1 и K_0 – степень разложения природного фосфата соответственно, с добавкой и без добавки интенсифицирующего компонента, %; A_1 – количество добавки смеси $MgHSO_4$ и H_3BO_3 , % от массы серной кислоты; значения коэффициентов R_1 и R_2 определяли исходя из данных таблицы, которые составляют 0,47 и 0,017 соответственно.

С учетом значений коэффициентов R_1 и R_2 уравнение (2) приобретает следующий вид:

$$K_1 = K_0 + 0,47 A_1 + 0,017 A_1^2. \quad (3)$$

Проверка адекватности полученного уравнения показала, что уравнение (3) описывает экспериментальные данные с достаточной точностью. При этом погрешность, определенная методом среднеквадратичного отклонения, составляет $\pm(5-6)$ %, что вполне допустимо для осуществления инженерных расчетов в процессе разложения фторапатита серной кислотой в присутствии добавки смеси $MgHSO_4$ и H_3BO_3 .

Таким образом, разработанная математическая зависимость адекватно описывает взаимосвязь между основными параметрами процесса разложения природных фосфатов серной кислотой, т.е. между степенями разложения фторапатита (K_1) с количеством до-

бавки смеси моноаммоний и монокалий сульфатов. Установлено, что оптимальной добавкой смеси MgH_2SO_4 и H_3BO_3 следует считать 9–15 % от массы серной кислоты. При этом степень разложения апатита в суперфосфате после 8-суточного дозревания составляет 96–98 %, и готовый продукт обогащается дополнительными питательными элементами – азотом и калием в количестве N – 0,63–1,18 % и K_2O – 1,00–1,68 %.

Список литературы

1. Орехов И.И., Власова Т.Л. Влияние сульфат-иона на механизм взаимодействия природных фосфатов с фосфорной кислотой // Химическая промышленность. – 1985. – № 2. – С. 755–757.
2. Самедов М.М. Изучение кинетики процесса разложения фторапатита серной кислотой в присутствии интенсифицирующей добавки бисульфата аммония // Научные известия СГУ. Серия: Естественные и технические науки. – 2005. – Т. 5, № 1. – С. 46–48.
3. Самедов М.М., Рустамов Я.И. Интенсификация и математическое описание процесса разложения природных фосфатов серной кислотой // Материалы республиканской научной конференции посвящ. 95-летию академика М.Ф. Нагиева. – Баку, 2013. – С. 184.

Об авторах

Джейхун Муса оглы Мустафа-заде – диссертант кафедры «Нефтехимия и химическая инженерия», Сумгаитский государственный университет, e-mail: ceyhun.mustafazade@greentech.az.

Гюльнуре Мустафа кызы Мамедова – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химия и технология неорганических веществ», Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, e-mail: gulnure55@gmail.com.

Мухтар Мамед оглы Самедов – доктор технических наук, профессор кафедры «Химия и методика ее преподавания», Сумгаитский государственный университет, e-mail: samedov-muxtar@mail.ru.

Д.А. Некрасов, А.Р. Кобелева

РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ОЧИСТКЕ ГРАФИТОВОГО СЫРЬЯ

Рассмотрены составы графитовых месторождений в мире. Предложены химические методы очистки графитовых руд для получения графита высокой чистоты.

Ключевые слова: графит, очистка графита, интеркалирование.

D.A. Nekrasov, A.R. Kobeleva

DEVELOPMENT OF RECOMMENDATIONS FOR CLEANING GRAPHITE RAW MATERIALS

The compositions of graphite deposits in the world are considered. The proposed chemical methods of purification of graphite ores to obtain a graphite of high purity.

Keywords: graphite, graphite cleaning, intercalation.

Актуальность проблемы очистки природного графита от примесей высока. В России нет производств по очистке природного графита от примесей для исключения посредников в технологической цепочке по получению терморасширенного графита.

В настоящее время в России и за рубежом большим спросом пользуются изделия из терморасширенного графита, которые находят применение во многих отраслях промышленности, например, в качестве теплоизоляционных материалов, при изготовлении композитов, в технологии обивочной продукции, материалов для защиты от электромагнитных излучений.

Технология терморасширенного графита подразумевает следующие этапы его изготовления: подготовка природного сырья – графитовых руд, стадия интеркалирования и непосредственно терморасширение.

В России для производства изделий из терморасширенного графита используют подготовленный для терморасширения промежуточный продукт – интеркалированный графит, поставщиками которого являются страны с достаточным количеством природных месторождений графита: Индия, Бразилия, Северная Корея, Китай.

Проведенный рентгенофазовый анализ и определение топологии методом электронной сканирующей микроскопии различных источников графитовых руд позволили выявить, что не все месторождения графита можно перерабатывать с перспективой интеркалирования. Только руды, обладающие чешуйчатым типом, подвергаются успешному интеркалированию. Такие месторождения имеются в Китае и Мадагаскаре.

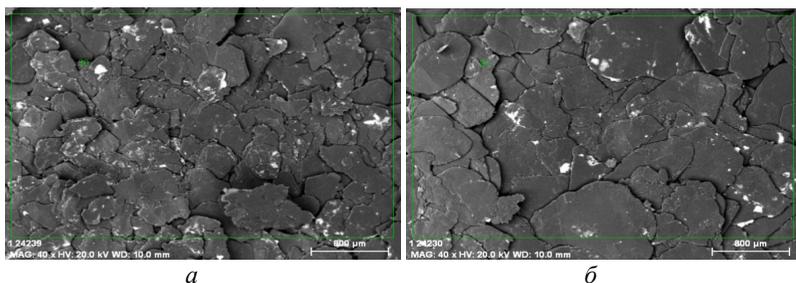


Рис. Фотографии электронной сканирующей микроскопии месторождений графита: *а)* Мадагаскара, *б)* Китая

Исследования элементного состава этих руд позволил определить качественный и количественный состав примесей в графите (табл. 1).

Таблица 1

Состав примесей графитовых месторождений

Элементный состав примесей	Графит мадагаскарского месторождения	Графит китайского месторождения
	Массовая доля элемента в графите, мас. %	Массовая доля элемента в графите, мас. %
O2	58,43	47,8
Al	17,97	9,69
Si	14,7	15,76
Fe	8,86	4,10
Na	–	0,65
Mg	–	16,54
K	–	3,80
Ca	–	0,47
Ti	–	1,18

Для очистки примесей было предложено использовать химические методы очистки, которые условно включают следующие этапы: спекание порошка графита с водным раствором щелочного или кислотного агента, промывку водой, сушку. Преимущество химических методов: малое энергопотребление; простота аппаратного оформления.

Были проведены различные вариации схем химической очистки при оптимальных условиях проведения технологических стадий, результатами которых является очищенный графит следующего состава (табл. 2).

Таблица 2

Состав очищенного графита

Вариант очистки	Зольность, %	Содержание С, %
1	0,0698	99,9302
2	0,1399	99,8601
3	1,05431	98,94569
4	1,87995	98,132
5	0,310544	99,4895

Таким образом, зная состав исходного сырья, можно подобрать необходимый вариант подготовки графита с целью получения чистого графита высокого качества.

Об авторах

Некрасов Денис Андреевич – магистрант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: dennek3@mail.ru.

Кобелева Асия Рифовна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: kobelevaasya@mail.ru.

О.А. Носкова, Н.В. Сахно, В.Д. Фонарев, Р.Р. Хакимов

**ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ДЛЯ БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

С помощью математического планирования эксперимента разработаны оптимальные условия гидролиза беленой хвойной сульфатной целлюлозы. По разработанным условиям получена порошковая целлюлоза для пищевой промышленности. Из беленой лиственной сульфатной целлюлозы, с использованием условий гидролиза хвойной целлюлозы, также получен целлюлозный порошок. Проведен сравнительный анализ свойств полученных образцов порошковой целлюлозы.

Ключевые слова: сульфатная целлюлоза, гидролитическая деструкция, соляная кислота, порошковая целлюлоза, показатели качества.

O.A. Noskova, N.V. Sakhno, V.D. Fonarev, R.R. Khakimov

**POSSIBILITY OF USING CELLULOSE FOR PAPER PRODUCTION
AS A RAW MATERIAL WHEN PRODUCING POWDER CELLULOSE**

Optimum hydrolysis conditions for bleached softwood kraft pulp have been developed by mathematical planning of the experiment. Powder cellulose for food industry is obtained according to developed conditions. A cellulose powder is also obtained from bleached hardwood kraft cellulose using softwood cellulose hydrolysis conditions. Comparative analysis of properties of obtained powder cellulose samples was carried out.

Keywords: sulfate cellulose, hydrolytic degradation, hydrochloric acid, powder cellulose, quality indicators.

Порошковая микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) – продукт химической переработки волокнистой целлюлозы, широко используется в различных отраслях промышленности.

В настоящее время МКЦ в России не производится и является импортным продуктом, поставляемым в основном из Германии, США, Индии, Китая [1]. В России прекращено производство традиционного волокнистого сырья для получения порошковой целлюлозы – древесной целлюлозы для химической переработки, а хлопковая целлюлоза является импортным сырьем. Эти виды сы-

рья также ввозятся из-за рубежа (Турции, Узбекистана, Германии, Швеции, Китая и др.), что обуславливает их высокую стоимость.

На кафедре ТЦБП ПНИПУ разработана технология получения порошковой целлюлозы, пригодной для использования в пищевой, фармацевтической и медицинской промышленности. Порошковую целлюлозу получали методом кислотного гетерогенного гидролиза из хлопковой и сульфитной вискозной целлюлозы с использованием соляной и азотной кислот [2].

Задача данной работы – исследование возможности использования беленой хвойной и лиственной сульфатной целлюлозы производства ОАО «Группа «ИЛИМ» для получения порошковой целлюлозы, предназначенной для пищевых целей. Оба вида волокнистого сырья предназначены для бумажного производства.

Анализ образцов сульфатной целлюлозы показал, что хвойная и лиственная целлюлоза характеризуется достаточно высоким содержанием высокомолекулярной фракции – альфа-целлюлозы (86,6–87,7 %), незначительной массовой долей золы (0,08–0,11 %) и лигнина (0,06–0,09 %). Лиственная целлюлоза, в отличие от хвойной, содержит больше экстрактивных веществ, экстрагируемых органическим растворителем (1,28 % против 0,83 %), и имеет высокое значение степени полимеризации (900 против 750). Белизна целлюлозы 84,3–85,5 %.

Порошковую целлюлозу (ПЦ) получали методом гидролитической деструкции с использованием водных растворов соляной кислоты, которая в отличие от других минеральных кислот характеризуется высокой каталитической активностью.

Для получения целлюлозного порошка, удовлетворяющего требованиям технических условий к порошковой микрокристаллической целлюлозе для пищевой, фармацевтической и медицинской промышленности, была проведена оптимизация условий гидролиза волокнистой целлюлозы с помощью математического планирования эксперимента. Объектом оптимизации выбрана хвойная сульфатная целлюлоза. Было изучено влияние на результаты процесса гидролиза трех факторов: X_1 – температуры гидролиза (интервал варьирования 60–120 °С), X_2 – продолжительности гидролиза (30–120 мин), X_3 – концентрации соляной кислоты (0,5–3,0 н.). Выходные параметры – выход целлюлозного порошка после гидролиза и степень полимеризации (СП).

Статистическая обработка результатов эксперимента проводилась с использованием программы Statgraphics Plus V.5.01 [3]. При этом для каждого выходного параметра получены уравнения регрессии:

– для показателя «выход порошковой целлюлозы»

$$y_{\text{ВЫХ}} = 87,40 - 6,92 \cdot x_1 - 3,57 \cdot x_2 - 2,36 \cdot x_3 + 0,5 \cdot x_1^2 - 1,05 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,53 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,85 \cdot x_2^2 - 0,23 \cdot x_2 \cdot x_3 - 1,20 \cdot x_3^2;$$

– для показателя «СП порошковой целлюлозы»

$$y_{\text{СП}} = 206,56 - 117,50 \cdot x_1 - 28,50 \cdot x_2 - 88,00 \cdot x_3 + 38,44 \cdot x_1^2 + 13,13 \cdot x_1 \cdot x_2 + 53,13 \cdot x_1 \cdot x_3 + 23,44 \cdot x_2^2 - 0,63 \cdot x_2 \cdot x_3 + 15,94 \cdot x_3^2.$$

С помощью программы STATGRAPHICS был проведен расчет оптимальных условий получения порошковой целлюлозы при следующих ограничениях по выходным параметрам: $y_{\text{ВЫХ}} \rightarrow \max$; $y_{\text{СП}} \leq 250$. В результате получены следующие оптимальные условия гидролиза сульфатной хвойной целлюлозы (табл. 1).

Таблица 1

Расчетные и экспериментальные показатели порошковой целлюлозы

Наименование показателя	Ожидаемые результаты	Результаты, полученные гидролизом целлюлозы
Выход, %	86,8	86,3
Степень полимеризации	250	235

Результаты, полученные по оптимальному режиму гидролиза целлюлозы, соответствуют расчетным, что указывает на адекватность математической модели данного процесса.

Затем по оптимальным условиям гидролиза хвойной беленой сульфатной целлюлозы была получена порошковая целлюлоза из лиственной беленой сульфатной целлюлозы.

В образцах порошковой целлюлозы, полученной из образцов хвойной и лиственной сульфатной целлюлозы, определяли показатели, характеризующие пригодность порошковой целлюлозы для пищевой промышленности – СП, сорбционную способность по йоду, водоудержание, дополнительно были определены выход по-

рошковой целлюлозы от исходного сырья, насыпная плотность и фракционный состав (табл. 2).

Для сравнения в табл. 2 приведены показатели порошковой целлюлозы, полученной ранее из сульфитной вискозной целлюлозы.

Сравнительные исследования свойств порошковой целлюлозы показали, что наибольший выход имеет ПЦ, полученная из сульфитной вискозной целлюлозы, что объясняется ее способом получения и химическим составом. Сульфатная целлюлоза предназначена для бумажного производства и содержит достаточное количество пентозанов, которые, разрушаясь при гидролизе совместно с аморфной частью целлюлозы, уменьшают выход ПЦ. Порошок из сульфатной целлюлозы отличается меньшей белизной, высокими значениями сорбционной и водоудерживающей способности, значительным содержанием отходов по сравнению с порошком из сульфитной вискозной целлюлозы. По показателям СП и насыпной плотности целлюлозные порошки практически не различаются.

Таблица 2

Результаты гидролиза хвойной и лиственной сульфатной беленой целлюлозы по оптимальным условиям

Показатели целлюлозы	Порошковая целлюлоза, полученная из			Нормы ТУ на пищевую целлюлозу
	сульфатной хвойной целлюлозы	сульфатной лиственной целлюлозы	сульфитной вискозной целлюлозы	
Выход, % от волокнистой целлюлозы	86,3	86,9	94,0	–
СП	235	245	240	не более 300
Белизна, %	81,1	80,5	87,4	белый цвет
Сорбционная способность по йоду, мг I ₂ /г целлюлозы	29,1	36,3	17,2	не менее 10
Водоудержание, %	75,2	83,0	60,1	не менее 30
Насыпная плотность, кг/м ³	235	210	220	–
Фракционный состав, %:				
– отсортированная фракция (размер частиц < 315 мкм);	91,2	87,5	98,8	–
– отходы (размер частиц > 315 мкм)	8,8	12,5	1,2	–

Таким образом, получена порошковая целлюлоза из более доступного и дешевого сырья по сравнению с сульфитной вискозной целлюлозой. Порошковая целлюлоза по основным показателям

качества соответствует нормам технических условий на порошковую целлюлозу для пищевой, фармацевтической и медицинской промышленности.

Список литературы

1. Сизов А., Васильев В. Инновационная технология получения микрокристаллической целлюлозы // ЛесПромИнформ № 5 (143), 2019 г. – URL: <https://lesprominform.ru/journals/143> (дата обращения: 09.02.2020).

2. Хакимова Ф.Х., Ковтун Т.Н., Носкова О.А. Получение целлюлозного порошка из хлопковой и древесной целлюлозы // ИВУЗ «Лесной журнал». – 2001. – № 5–6. – С. 113–118.

3. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics. – Красноярск: СибГТУ-Кларетианум, 2003. – 246 с.

Об авторах

Носкова Ольга Алексеевна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: oa-noskova@mail.ru.

Сахно Наталья Вадимовна – магистрант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: tcbp@pstu.ru.

Фонарев Владислав Денисович – студент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: tcbp@pstu.ru.

Хакимов Ростислав Рашидович – студент кафедры «Сварочное производство, метрология и технология материалов», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: tcbp@pstu.ru.

М.С. Пиргулиева

СИНТЕЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ КАНИФОЛИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ В СОСТАВЕ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Синтезированы серосодержащие производные левопимаровой кислоты и изучены их свойства как замедлителей преждевременной вулканизации резиновых смесей на основе синтетического каучука марки СКС-30-АРК-М-15. Найдены оптимальные условия изготовления резиновых смесей с использованием серосодержащих аддуктов. Исследованы как технологические, так и физико-механические показатели резин, изготовленных с участием серосодержащих аддуктов.

Ключевые слова: левопимаровая кислота, серосодержащий аддукт, резиновая смесь, стойкость к преждевременной вулканизации, теплостойкость.

M.S. Pirculiyeva

SYNTHESIS OF SULFUR-CONTAINING ROSIN DERIVATIVES AND THEIR USE IN THE COMPOSITION OF RUBBER MIXTURES

Sulfur-containing derivatives of levopimaric acid have been synthesized and their properties as decelerators of premature vulcanization of the rubber mixtures on the basis of synthetic rubber of mark SKS-30-APK-M-15 have been studied. The optimal conditions for making of the rubber mixtures with use of sulfur-containing adducts have been found. Both technological and physical-mechanical parameters of rubbers made with the participation of sulfur-containing adducts have been studied.

Keywords: levopimaric acid, sulfur-containing adduct, rubber mixtures, resistance to premature vulcanization, heat-resistance.

Проблема изготовления резин и изделий на их основе с высокими прочностными свойствами, теплостойкостью и стойкостью к агрессивным средам решается путем осуществления химической модификации каучуков функционально замещенными непредельными соединениями или же введением в состав резиновых смесей специальных добавок.

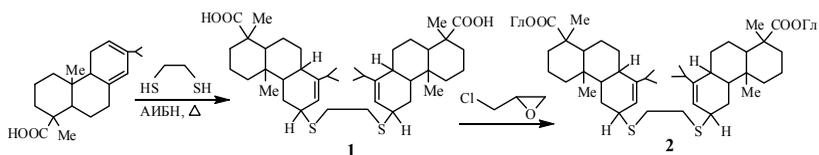
При изготовлении резиновых смесей на основе синтетических каучуков с использованием минеральных наполнителей, а также при их формовании, обычно возникает высокая температура, которая, в свою очередь, неизбежно приводит к преждевремен-

ной вулканизации. Для предотвращения этого явления требуется введение в резиновую смесь специальных добавок – так называемых замедлителей подвулканизации, которые в процессе переработки увеличивают индукционный период вулканизации [1].

Из литературных источников следует, что в резиновой промышленности широко используются производные канифоли, которые выполняют различные функции. В частности, известно, что сложные эфиры канифоли используются в качестве пластификаторов; амиды кислот применяются как активные добавки к каучукам, увеличивая механические показатели резин, изготовленных на их основе; эпоксисодержащие производные канифоли используются в качестве основы для изготовления покрытий, применяемых для защиты различных поверхностей, а серосодержащие производные канифоли являются хорошими ингибиторами коррозии металлов [2].

В предложенной работе представлены результаты, полученные по синтезу серосодержащих производных левопимаровой кислоты и использованию их в качестве добавки для предотвращения преждевременной вулканизации резиновых смесей.

В качестве объекта исследования были выбраны резиновые смеси на основе бутадиен-стирольного каучука марки СКС-30-АРК-М-15. Используемые добавки были получены по приведенной ниже схеме реакцией свободнорадикального присоединения этандитиола к канифоли с последующим превращением полученного аддукта **1** в соответствующие глицидиловые эфиры **2**:



Полученные результаты показали, что введение в состав резиновых смесей модифицирующей добавки в количестве 1,0–3,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука повышает прочностные показатели и уменьшает склонность к преждевременной вулканизации. При оптимальном количестве добавки 1,5 мас. ч. возрастают прочностные показатели, индукционный период преждевременной вулканизации. Наряду с этим наблюдается также увеличение устойчивости к тепловому старению.

Повышение вышеперечисленных показателей, возможно, связано с изменением фазовой, надмолекулярной и вулканизационной структуры композиции. Выявлено, что введение соединений **1** и **2** в состав резиновой смеси приводит к снижению вязкости смеси по сравнению со смесью без добавок. Вероятно, при введении добавки в резиновую смесь увеличивается свободный объем между макромолекулами и облегчается ориентация макромолекул в направлении деформации, повышается подвижность сегментов из-за ослабления межмолекулярных взаимодействий [3].

Таким образом, использование синтезированных аддуктов в качестве замедлителей преждевременной вулканизации целесообразно, так как при этом наблюдается значительное снижение вязкости смеси, что способствует уменьшению затрат энергии при формовании резиновых смесей. Кроме этого, снижается температура переработки, что очень важно для предотвращения преждевременной вулканизации.

Список литературы

1. Шайданов В.В. Свойства и изготовление резин. – М.: Химия, 2002. – 235 с.
2. Рязанова Т.В., Тихомирова Г.В., Почекутов И.С. Продукты переработки терпенидов живицы // Рос. хим. журн. – 2004. – Т. XLVIII, № 3. – С. 95–107.
3. Исследование влияния продуктов взаимодействия азотсодержащих соединений с аддуктами канифоли на переработку эластомерных композиций / К.В. Вишневский, Н.Р. Прокопчук, М.П. Бей, Н.В. Пучкова // Труды БГТУ. – 2016. – № 4. – С. 137–143.

Об авторе

Пиргулиева Матанат Сафар гызы – кандидат химических наук, доцент, директор Сумгаитского государственного технического колледжа при Сумгайтском государственном университете (Республика Азербайджан), e-mail: sdtk-1959@mail.ru.

В.З. Пойлов, М.В. Черепанова, К.Е. Калугина, В.В. Пунькаев

СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Использование современных аддитивных технологий позволяет в минимальные сроки получить керамический трехмерный объект практически любой архитектуры из компьютерной модели, выполненной с использованием систем автоматизированного проектирования (CAD). В ряде случаев изготовление такого объекта традиционными методами невозможно. В аддитивной технологии получения керамики важное место занимает связующее, без которого невозможно добиться прочности готового изделия.

Ключевые слова: порошковые материалы, связующее, 3D-принтер, керамика.

V.Z. Poylov, M.V. Cherepanova, K.E. Kalugina, V.V. Punkaev

BINDERS FOR ADDITIVE TECHNOLOGIES

The use of modern additive technologies makes it possible to obtain the minimum time for obtaining a ceramic three-dimensional object of almost any architecture from a computer model made using computer-aided design (CAD) systems. In this case, obtaining such an object by traditional methods is impossible. In the additive technology for producing ceramics, the binder occupies an important place, without which it is impossible to achieve the strength of the finished product.

Keywords: powder materials, binder, 3D printer, ceramics.

Под аддитивными технологиями (АТ) понимают относительно широкий класс приемов создания изделий послойным добавлением материала, сопровождающимся закреплением каждого нового слоя на предыдущем, противопоставляя их субтрактивным технологиям, основанным на послойном удалении материала, например, при механической обработке резанием [1].

Основным инструментом аддитивных технологий является 3D-принтер. Производительность 3D-принтеров зависит от ряда технологических параметров, одним из которых является скорость пропитки нанесенного слоя формируемой керамики водным раствором клеящего компонента (связующим). Этот параметр связан с межфазным взаимодействием Ж-Т, вязкостью, дисперсностью используемого материала и другими факторами.

Связующие – это вещества, которые улучшают механическую прочность сырца, с тем чтобы он мог выдержать дальнейшие производственные операции без разрушения. Во многих случаях добавление связующего в массу просто необходимо, так как без него некоторые производственные процессы становятся невозможными. Например, в процессах прессования порошковых масс добавление связующих освобождает формование от пластичности массы [2].

Хорошее связующее для массы должно обладать следующими свойствами:

- легкое выгорание при низких температурах;
- минимальный зольный остаток;
- отсутствие абразивности
- повышение механической прочности массы;
- отсутствие прилипания массы к форме;
- хорошая диспергируемость в массе;
- нетоксичность;;
- низкая стоимость.

Необходимо рассмотреть составы связующего, которые нашли промышленное применение. По данным патентного поиска [3, 4] можно выделить следующие основные компоненты:

- фурановые и фенольные смолы;
- эпоксидные смолы;
- парафин и воск;
- растворы солей магния;
- никель, бор и кремний;
- терморезистивная пластмасса;
- поливиниловый спирт;
- лейксил;
- полиэтилен или полимолочная кислота;
- канифоль;
- полиметилметакрилат;
- полиэфирная и стиролакриловая смолы;
- крахмал;
- ультрафиолетоактивные полимеры;
- бентонит;
- поливинилацеталь и целлюлоза.

Прежде всего, стоит отметить большое количество вариантов компонентов связующего. Это указывает на то, что подбор связующего – задача, решение которой зависит от множества факто-

ров (тип принтера, состав исходной керамики и т.п.). Эта особенность не позволяет разработать универсальное решение, вынуждая для каждой конкретной задачи разрабатывать отдельный состав.

Также примечательно, что органические связующие встречаются чаще, чем неорганические. Популярность органических связующих объяснить можно тем, что в процессе спекания керамики они практически полностью выгорают, успевая при этом создать трехмерные структуры и тем самым упрочнить получаемое изделие. Полное выгорание привлекательно тем, что отпадает необходимость анализировать влияние остаточных веществ на изделие. Кроме того, органические связующие зачастую дешевле неорганики за счет меньшего расхода. Благодаря вышеперечисленным преимуществам органические связующие нашли применение в лазерных 3D-принтерах.

С учетом вышесказанного применение неорганических связующих в принципе представляется нежелательным, однако в ряде случаев остаток неорганического связующего положительно влияет на свойства готового изделия. Например, соли магния повышают жаропрочность изделия. Немаловажно отметить, что сами неорганические связующие выгорают при более высоких температурах, чем органика, что позволяет применять их в тех технологиях 3D-принтеров, где из-за высокой температуры органические связующие слишком быстро сгорают, не успевая придать прочность изделию (послойное наплавление (FDM))

Таким образом, каждый тип связующего имеет свою область применения, где он подходит лучше всего, поэтому как поиск неорганических, так и поиск органических связующих являются перспективными направлениями исследований.

Список литературы

1. Погодина Е. Литье порошковых смесей // Пластикс. – 2013. – № 6 (124). – С. 34–36.
2. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. – 2012. – № 3. – С. 10–15.
3. Пат RU2665653C2 РФ. Способ послойного изготовления детали селективным плавлением или селективным спеканием слоев порошка с оптимальной плотностью посредством высокоэнергети-

ческого пучка / Кристоф КОЛЕН, Жан-Батист МОТТЕН, Летисия КИРШНЕР, Жерар СОССЕРО // 03.09.2018 Бюл. № 25.

4. Пат. US20180099334A1 США. Способ и устройство для аддитивного изготовления многокомпонентных деталей / Фолькер Петерс, Кристоф Вангенхайм, Мэдисон Сюзанн Бернс. Публ. 12.04.2018.

Об авторах

Пойлов Владимир Зотович – доктор технических наук, профессор кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: vladimirpoilov@mail.ru.

Черепанова Мария Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sygomyatnikova.maria@yandex.ru.

Калугина Карина Евгеньевна – магистр кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: karina-neganva@yandex.ru.

Пуньяев Вячеслав Викторович – магистр кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: punkaev96@mail.ru.

А.К. Пыстогов, Д.В. Саулин, Н.П. Углев, В.З. Пойлов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВИДА СВЯЗУЮЩЕГО ЛИЦЕВОГО СЛОЯ ФОРМЫ ДЛЯ ЛИТЬЯ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОЙ ОТЛИВКИ

Представлены результаты исследования поверхности титановых отливок, полученных при использовании литейных форм различных составов. Проведено сравнение микротвердости поверхности отливок. Сделаны выводы об оптимальном составе литейной формы, позволяющем получать отливки с минимальным количеством дефектов.

Ключевые слова: титановые сплавы, форма для литья, лицевой слой, оксид иттрия, микротвердость, алюмогель, кремнегель

A.K. Pystogov, D.V. Saulin, N.P. Uglev, V.Z. Poilov

THE RESEARCH OF THE FACE LAYER BINDER TYPE INFLUENCE ON TITANIUM CASTINGS SURFACE CHARACTERISTICS AT MOLDS FOR INVESTMENT CASTING

The article presents a results of researches of a titanium castings surface, which been obtained by using a various compositions molds. The article has comparison of the castings surface microhardness. The article has conclusions about optimal composition of the casting mold, which allows obtaining castings with a minimum number of defects.

Keywords: Titanium alloys, casting mold, face layer, yttrium oxide, microhardness, alumina sol, silica sol.

Как известно, при литье титановых сплавов на поверхности отливки обычно образуется слой повышенной твердости и хрупкости, имеющий толщину до 500 мкм, который принято называть α -слоем. Наличие данного слоя на поверхности готовой детали является недопустимым, так как он может явиться причиной ее поломки в ходе эксплуатации, поэтому в процессе ее изготовления данный слой удаляют. Для удаления α -слоя с поверхности отливки обычно используют пескоструйную обработку детали с последующим травлением поверхности растворами кислот, что приводит к значительной потере материала и значительно усложняют технологию производства. Таким образом, работы, направленные на снижение толщины α -слоя, являются

актуальными, так как получение положительных результатов и их использование в промышленности позволит получить значительный эффект от снижения расхода металла на выпуск изделий, упрощения технологии производства продукции, а также снизить загрязнение окружающей среды за счет снижения объема стоков после нейтрализации травильных растворов и промывных вод.

В настоящее время точные причины образования α -слоя на поверхности титановых отливок неизвестны, однако авторы работы [1] полагают, что в ходе литья титан химически взаимодействует с лицевым слоем материала формы, образуя продукты со свойствами, отличными от свойств металла, поэтому для подавления образования данных продуктов взаимодействия желательно в составе лицевого слоя использовать вещества, химически инертные к титану. Титан является достаточно реакционно-активным веществом, однако термодинамические расчеты показывают, что наиболее инертным оксидом по отношению к титану является оксид иттрия [2], использование которого в составе лицевого слоя формы для литья могло бы решить многие проблемы. Известно, что в ходе создания композиций для изготовления форм для литья по выплавляемым моделям в РФ в качестве вяжущих обычно используются кремнезоли и алюмозолы [3], при этом в ходе нашей работы [4] были определены пределы соотношений между количествами связующего и оксида иттрия, позволяющие создать лицевой слой формы требуемого качества. В связи с тем, что основными компонентами данных золей являются реакционно-активные к титану SiO_2 или Al_2O_3 [2], определенный интерес представляет выбор связующего, использование которого позволит максимально снизить толщину α -слоя на поверхности титановых отливок.

В ходе исследований были изготовлены формы для литья титана по выплавляемым моделям с лицевым слоем из кремнезоля и Y_2O_3 (образец Si–Y) и с лицевым слоем из алюмозоля и Y_2O_3 (образец Al–Y), причем массовое соотношение между количеством используемого золя и количеством порошка Y_2O_3 у обоих образцов было одинаковым. При этом толщина лицевого слоя формы для литья у образца Si–Y была несколько большей и составляла 20–30 мкм, против 20 мкм у образца Al–Y. Далее образцы отправлялись на промышленное производство, где прикреплялись к сборкам моделей, и в ходе одной плавки в электродуговой печи под вакуумом, в них производилось литье титанового сплава. После остывания отливки образцы отделяли от сборки и направляли для исследова-

ния на наличие на поверхности отливки α -слоя методом измерения микротвердости. Сравнение зависимостей микротвердости металла образцов Si-Y и Al-Y от расстояния до поверхности отливки представлено на рисунке.

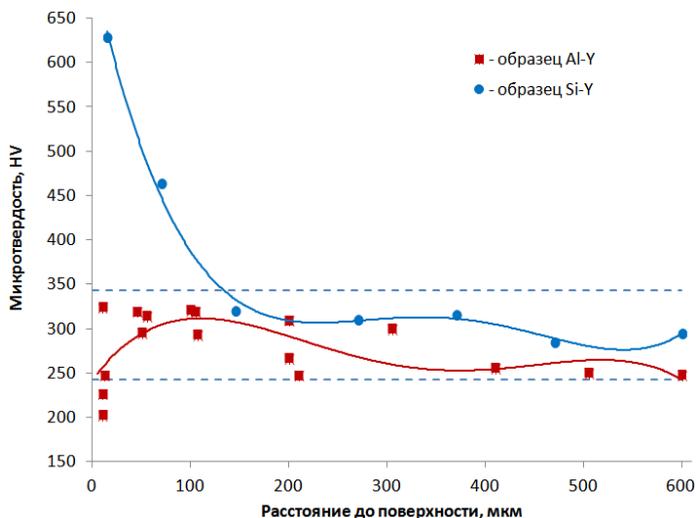


Рис. Зависимость микротвердости металла образцов от расстояния до поверхности

Как видно на рисунке, значения микротвердости приповерхностного слоя отливки в форму с лицевым слоем Al-Y практически укладываются в допустимые пределы (не больше 100HV микротвердости сердцевины отливки), т.е. можно считать, что данный образец не имеет на поверхности α -слоя. При этом микротвердость приповерхностного слоя отливки в форму с лицевым слоем Si-Y не укладывается в допустимые пределы, что свидетельствует о наличии α -слоя на поверхности образца, толщина которого составляет порядка 150 мкм.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что при создании лицевого слоя с использованием химически инертного к титану оксида иттрия предпочтительнее использовать в качестве связующего алюмозоль, чем кремнезольное связующее.

Работа выполняется по заказу Министерства образования и науки РФ, проект № 3306 (4.5)

Список литературы

1. Si-Young Sung, Beom-Suck Han, Young-Jig Kim Formation of Alpha Case Mechanism on Titanium Investment Cast Parts // Titanium Alloys – Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications, Dr. A.K.M. Nurul Amin (Ed.), InTech. – 2012. – P. 29–42.

2. Изучение термодинамической возможности взаимодействия материалов литейной формы с металлом при литье титановых сплавов / М.Н. Никитченко, А.С. Семуков, Д.В. Саулин, А.Ю. Ябуров // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2017. – № 4. – С. 249–263.

3. Перевод технологии литья по выплавляемым моделям в авиастроении на керамику, полученную с использованием связующих на водной основе. Обзор выполненных исследований / Д.А. Ордин, Е.Н. Новокрещенных, В.З. Пойлов, Н.П. Углев // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2016. – № 3. – С. 59–74.

4. Разработка химически стойких составов лицевого слоя форм для литья титановых сплавов / А.К. Пыстогов, Д.В. Саулин, Н.П. Углев, В.З. Пойлов // Химия. Экология. Урбанистика тезисы. – 2019. – Т. 2. – С. 374–379.

Об авторах

Пыстогов Андрей Константинович – магистрант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: pystogov-ak@ya.ru.

Саулин Дмитрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sdv_perm@mail.ru.

Углев Николай Павлович – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: ouglev@mail.ru.

Пойлов Владимир Зотович – доктор технических наук, профессор кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: vladimirpoilov@mail.ru.

Р.И. Ризванова, В.П. Максимов, Т.Р. Просочкина

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕАГЕНТА Р-30

Определены эффективная и пластическая вязкость, предельное напряжение сдвига реагента Р-30.

Ключевые слова: нефть, Р-30, полиакриламид (ПАА), ПАВ-полимерное заводнение, реология, снижение экономических затрат, довытеснение нефти, нефтедобыча.

R.I. Rizvanova, V.P. Maksimov, T.R. Prosochkina

DETERMINATION OF THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE REAGENT R-30

The determination of the effective and plastic viscosity, the ultimate shear stress of the reagent R-30.

Keywords: oil, R-30, polyacrylamide(PAA), surfactant-polymer flooding, dissolution time, oil washing method, reduction of economic costs, oil pre-injection, oil-bull.

Реологическое тестирование водных растворов реагента является одним из методов, позволяющих правильно подобрать концентрацию для условий промысла [1–3]. При этом определяются следующие показатели:

– эффективная вязкость – сумма вязкостного и прочностного сопротивления течению – снижаются с увеличением касательных напряжений (давления прокачивания);

– пластическая вязкость – вязкостное сопротивление течению;

– предельное напряжение сдвига или начальная деформация сдвига – прочность структурной сетки, которую необходимо разрушить для обеспечения течения в начальный момент.

Для определения эффективной и пластической вязкости, предельного напряжения сдвига реагента Р-30 [4] проводят следующие тесты:

– измерение реологических показателей при увеличении скорости сдвига от 0,1 до 300 с⁻¹ (прямой ход);

– измерение реологических показателей при снижении скорости сдвига от 300 до $0,1 \text{ c}^{-1}$ (обратный ход).

После проведения реологических измерений и получения кривых течения реагента определяют реологическую модель из трех предложенных (Освальда, Шведова-Бингама и Гершеля-Балкли) и рассчитывают по ней реологические показатели.

Определение реологических параметров полимерных систем производят на цифровом реометре DHR-1 TAInstruments с измерительной системой концентрических цилиндров DIN с диаметром ротора 28 мм. Приготовленный 0,15%-ный раствор полимера на модели пластовой воды стабилизируют в течение 60 мин при нормальных условиях, затем термостатируют при пластовой температуре 30 мин, загружают в прогретую ячейку реометра и проводят замеры кривых в диапазоне скоростей сдвига $0,1\text{--}300 \text{ c}^{-1}$ при $65 \text{ }^\circ\text{C}$ (температура пласта). На основе полученных данных производят расчет реологических характеристик. Результаты испытаний приведены на рис. 1.

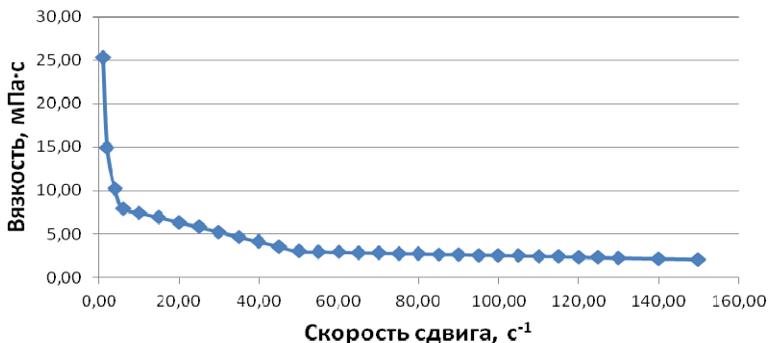


Рис. 1. Реологические параметры 0,15 % реагента Р-30 при $65 \text{ }^\circ\text{C}$

При определении реологической модели для расчета показателей было выявлено, что для модели Освальда характерно прохождение напряжения сдвига через начало координат, для модели Гершеля-Балкли расчетным методом определили отрицательное логарифмическое значение разности напряжения сдвига и предела текучести ($\tau - \tau_0$). Расчет реологических показателей возможен по модели Шведова-Бингама из предложенных.

Измерениями при увеличении скорости сдвига и снижении получили петлю гистерезиса (рис. 2). Восходящая кривая характе-

ризует разрушение системы и отличается от нисходящей кривой тем, что характеризует восстановление системы, сохраняющей остаточную деформацию после сильного ослабления структуры под влиянием ранее приложенного напряжения. Наличие петли гистерезиса указывает на тиксотропию раствора реагента. Площадь петли гистерезиса составляет 4,11 Па /с.

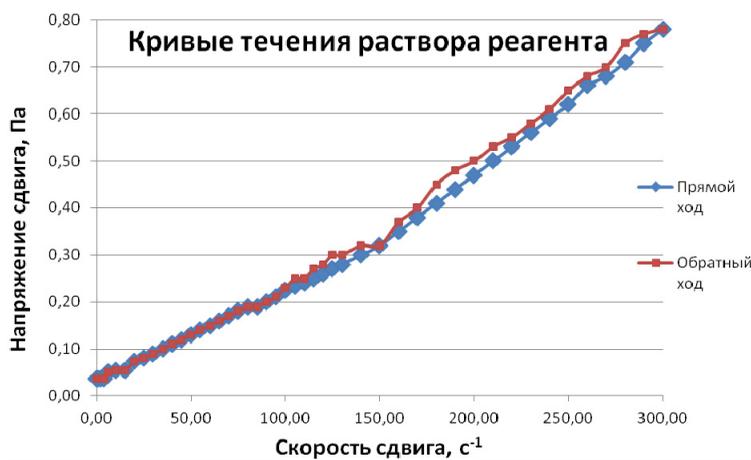


Рис. 2. Кривые течения раствора реагента Р-30

Список литературы

1. Влияние ПАВ Р-30 с добавлением водорастворимого полимера на фильтрационные свойства гидрофобных коллекторов / И.М. Арсланова, Ю.А. Прочухан, Т.Р. Просочкина [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 2017. – № 9. – С. 24–28.
2. Изучение физико-химических особенностей ПАВ-полимерной системы для повышения нефтеотдачи / И.М. Арсланова, Ю.А. Прочухан, Т.Р. Просочкина [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 2017. – № 11. – С. 36–39.
3. Эффективность действия импортных поверхностно-активных веществ на стабилизацию водонефтяной эмульсии в минерализованной пластовой воде месторождений Западной Сибири [Электронный ресурс] / К.Ю. Прочухан [и др.] // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2015. – № 3. – С. 434–451. –

URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/3_2015/ogbus_3_2015_p434-451_MukminovaIR_ru.pdf.

4 Ризванова Р.И., Максимов В.П., Просочкина Т.Р., Влияние времени растворения Р-30 в минерализованной воде на технологические показатели // Булатовские чтения. – Краснодар: ООО «Издательский Дом-Юг», 2019. – Т. 4. – С. 104–106.

Об авторах

Ризванова Регина Илфатовна – магистрант кафедры «Нефтехимия и химическая технология», Уфимский государственный нефтяной технический университет.

Максимов Вячеслав Павлович – магистрант кафедры «Нефтехимия и химическая технология», Уфимский государственный нефтяной технический университет.

Просочкина Татьяна Рудольфовна – доктор химических наук, профессор, ведущая кафедрой «Нефтехимия и химическая технология», Уфимский государственный нефтяной технический университет.

М.М. Сажина, Н.Ф. Данилов, В.З. Пойлов

МЕТОДОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ХИМИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПЕНТАОКСИДА ДИВАНАДИЯ

Статья посвящена способам переработки ванадийсодержащих химических отходов производства пентаоксида диванадия. Приведены данные рентгеноспектрального анализа химических отходов. Предложены способы переработки ванадийсодержащих химических отходов.

Ключевые слова: ванадийсодержащий отходы, термическая обработка, обжиг, азотнокислое выщелачивание, серноокислотное выщелачивание, щелочное выщелачивание, пятиокись ванадия.

M.M. Sazhina, N.F. Danilov, V.Z. Poilov

THE WAYS OF VANADIUM PENTOXIE PRODUCTION CHEMICAL WASTES PROCESSING

The article focuses on the ways of vanadium pentoxide production chemical wastes processing. The data of microscopic analysis are given. The ways of vanadium pentoxide production chemical wastes processing are offered.

Keywords: vanadium-containing waste, heat treatment, roasting, nitric acid leaching, sulfuric acid leaching, sodium leaching, vanadium pentoxide.

Ванадий является важным металлом в современной промышленности: его используют в качестве легирующего элемента в сталях и сплавах для атомной энергетики, авиа- и космической промышленности, соединения ванадия применяют в качестве катализаторов в ряде химических процессов. В России основным источником ванадия являются титаномагнетитовые железорудные месторождения. Исчерпаемость минеральных ванадийсодержащих ресурсов и необходимость ресурсосбережения приводят к поиску путей извлечения ванадия из альтернативных сырьевых источников, в качестве которых могут выступать различные промышленные отходы производств, в том числе отходы с небольшим (до 5 %) содержанием ванадия, образующиеся в ходе получения основных ванадийсодержащих продуктов.

Кроме того, ванадийсодержащие отходы в течение длительного времени хранятся в отвалах промышленных зон предприятий, что оказывает негативное воздействие на окружающую среду. Таким образом, проблема переработки ванадийсодержащих отходов актуальна с точки зрения рационального использования ресурсов, повышения извлечения ванадия из первичного сырья и снижения отрицательного воздействия на экологию.

Ванадийсодержащие отходы представляют собой разные по структуре, химическому и фазовому составу материалы, поэтому для разработки способов их переработки эти особенности должны быть учтены в первую очередь.

Характеристика ванадийсодержащих материалов

В качестве исходных материалов для разработки путей их переработки были использованы различные химические отходы 4 видов производства пентаоксида диванадия на АО «Чусовской металлургический завод», образующиеся в ходе технологического процесса на различных стадиях переработки [1]. С целью определения химического состава и фазового (минералогического) состава образцы ванадийсодержащих материалов были проанализированы на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Япония) и на электронном сканирующем микроскопе «S-3400N» японской фирмы HITACHI с приставкой для рентгеноспектрального анализа фирмы Bruker.

В таблице приведены результаты среднего состава образцов.

Результаты среднего состава образцов
ванадийсодержащих отходов

Образец	O, мас. %	Fe, мас. %	Si, мас. %	Cr, мас. %	Mn, мас. %	Ti, мас. %	Al, мас. %	Na, мас. %	V, мас. %	K, мас. %	Ca, мас. %	Mg, мас. %	S, мас. %	P, мас. %
1	34,58	30,81	14,57	4,44	3,88	3,73	2,32	2,41	0,94	0,70	0,69	0,66	0,27	–
2	31,52	31,92	8,68	2,56	8,12	7,48	2,92	5,02	1,13	–	0,13	0,51	–	–
3	20,81	2,74	–	–	61,84	–	–	0,75	12,05	0,37	0,86	0,09	0,50	–
4	46,52	–	1,28	–	9,09	–	0,15	0,64	1,78	–	22,61	1,91	15,84	0,17

Таким образом, между образцами № 1 и № 2 наблюдаются минимальные отличия по составу, однако в образце № 1 содержание кремения в виде SiO₂ (результаты рентгено-фазового анализа,

которые не приведены) выше, а в образце № 2, выше содержание титана и марганца в виде оксидов. В образце № 3 содержание ванадия наибольшее, кроме того, образец характеризуется высоким содержанием марганца (оба элемента в виде оксидов). Образец № 4 характеризуется высоким содержанием кальция в виде гипса $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

Во всех образцах содержание марганца выше, чем содержание ванадия.

Способы переработки материалов

Известные способы извлечения ванадия из концентрированного ванадийсодержащего сырья (содержание ванадия более 10 % мас.) [2, 3] включают в себя многостадийную переработку, состоящую из следующих процессов:

- 1) измельчение исходного материала;
- 2) обжиг с добавками и без при температурах выше 650 °С для перевода ванадия в растворимую форму;
- 3) выщелачивание соединений ванадия с помощью водных, кислых и щелочных растворов;
- 4) осаждение ванадия из растворов в виде V_2O_5 либо ванадатов аммония.

Исходя из состава образцов, для их переработки можно предложить следующие методы:

Образцы № 1 и № 2:

- 1) обжиг без добавок при температурах выше 800 °С для окисления соединений ванадия и их перевода в растворимую форму;
- 2) выщелачивание кислыми растворами с переводом ванадия из твердой фазы в раствор, в том числе в режиме многократного использования кислых растворов с накоплением ванадия в них.

Образец № 3:

- 1) предварительная термообработка при температурах от 500 до 700 °С для перевода соединений ванадия в растворимую форму (снижение температуры за счет высокого содержания оксидов марганца, которые будут выступать в качестве интенсифицирующей добавки при обжиге).

- 2) выщелачивание кислыми и щелочными растворами с переводом ванадия из твердой фазы в раствор, в том числе в режиме многократного использования растворов с накоплением ванадия в них.

Образец № 4:

1) предварительная термообработка при температурах до 850 °С для окисления соединений ванадия и их перевода в растворимую форму (снижение температуры обусловлено высоким содержанием кальция в материале).

2) выщелачивание азотнокислыми и щелочными растворами с переводом ванадия из твердой фазы в раствор, в том числе в режиме многократного использования растворов с накоплением ванадия в них.

Список литературы

1. Пат. 2230128 Российская Федерация, МКИ С 22 В 34/22. Способ переработки ванадийсодержащих конвертерных шлаков / Данилов Н.Ф., Вдовин В.В., Карпов А.А., Каменских А.А., Кудряшов В.П.; патентообладатели Данилов Н.Ф., Вдовин В.В., Карпов А.А., Каменских А.А., Кудряшов В.П. – № 2003109343/022003109343/02; опубл. 10.06.2004.

2. Мизин В.Г. Комплексная переработка ванадиевого сырья / В.Г. Мизин [и др.]. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 415 с.

3. Амирова, С.А. Технология извлечения ванадия из конвертерных ванадиевых шлаков: учеб. пособие. – Пермь: ПГТУ, 1997. – 90 с.

Об авторах

Сажина Мария Михайловна – аспирант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sazhina-mm@yandex.ru.

Данилов Николай Федорович – кандидат технических наук, академик Академии технологических наук РФ и МАТН, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: super.dan51@yandex.ru.

Пойлов Владимир Зотович – доктор технических наук, профессор кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: vladimirpoilov@mail.ru.

**К.В. Самылова, В.С. Глазунов,
Е.Н. Новокрещенных, С.Н. Углев, Н.П. Углев**

**КОНТРОЛЬ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА
КЕРАМИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ И ПРОЦЕСС
ФОРМИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ**

При массовом изготовлении однотипных деталей газотурбинного двигателя, например лопаток, методом прецизионного литья в керамические формы существенно важным является поддержание одинакового высокого качества для всей выпускаемой партии изделий. В значительной степени качество отливок связано со свойствами керамической суспензии, из которой изготавливаются керамические литейные формы, в частности, с дисперсным составом исходной суспензии, который должен оставаться неизменным. В настоящее время текущий контроль этого параметра отсутствует, в связи с чем разработка методов оперативного анализа дисперсного состава керамических суспензий является актуальной задачей.

Ключевые слова: литье по выплавляемым моделям, керамические литейные формы, суспензия, дисперсный состав, текущий контроль

**K.V. Samylova, V.S. Glazunov,
E.N. Novokreschennykh, S.N. Uglev, N.P. Uglev**

**CONTROL OF DISPERSIBLE COMPOSITION
OF CERAMIC SUSPENSIONS IN THE PROCESS
OF FORMING OF CERAMIC CASTING FORMS**

In the mass production of similar parts of a gas turbine engine, for example, blades by precision casting in ceramic molds, it is essential to maintain the same high quality for the entire batch of products. To a large extent, the quality of castings is associated with the properties of the ceramic slurry from which ceramic casting molds are made, in particular, with the dispersed composition of the initial slurry, which should remain unchanged. Currently, there is no current control of this parameter, and therefore, the development of methods for the operational analysis of the dispersed composition of ceramic suspensions is an urgent task.

Keywords: Lost wax casting, ceramic molds, suspension, dispersed composition, current control.

Изготовление сложных деталей газотурбинных двигателей из высокотемпературных никелевых сплавов методом прецизионного

литься по выплавляемым моделям проводится в несколько стадий. На первой из них изготавливается точная восковая модель детали. На второй стадии на модель путем погружения в суспензию наносят сначала лицевой, а потом последовательно с промежуточной просушкой и остальные слои керамической суспензии, которая, после выплавления воска и обжига керамической оболочки, превращается в готовую прочную литейную форму. Заливаемый в условиях вакуума металл точно копирует форму лицевого слоя и остывает в условиях заданной теплопроводности и пористости керамики. Таким образом, параметрами, определяющими качество отливки, являются: контролируемая прочность керамики, способность ее точно воспроизвести форму лицевого слоя, теплопроводность и способность к газоотведению за счет заданной пористости. Очевидно, что в наибольшей степени эти свойства связаны с исходным дисперсным составом керамической суспензии [1]. Следует отметить, что при многократном последовательном использовании заготовленной партии керамической суспензии наблюдается непропорциональный вынос на поверхностях формируемых керамических оболочек частиц разного размера и состава, что приводит к непрерывному изменению дисперсного состава суспензии, приводящему к неравномерному качеству изготавливаемых керамических оболочек [2]. В настоящее время разработаны десятки различных вариантов приборов, позволяющих с высокой точностью определять дисперсный состав порошков, однако у всех них есть общий недостаток – анализ возможен только для чистых порошков, в то время как в производственных условиях смесь порошков находится в водной дисперсионной среде, содержащей различные растворенные компоненты. В связи с этим разработана прибор, способный сформировать эквивалентную функцию отклика на дисперсный состав промышленной суспензии, а также алгоритма вычисления текущего дисперсного состава и объема корректирующих добавок является крайне актуальной.

Наиболее известным способом исследования дисперсного состава, пригодным для использования в производственных условиях, является весовой седиментационный метод, заключающийся во взвешивании массы порошка, осаждающегося на чашку весов. Основным недостатком этого метода является невозможность измерения веса в первые минуты процесса осаждения в связи с необходимостью вывода датчика (чашки весов) из измерительного ци-

цилиндра при перемешивании суспензии и ввода его обратно, сопряженного с настройкой весов. В связи с этим нами разработан весовой метод седиментационного анализа с вынесенным датчиком, который позволяет начинать измерения изменения веса не более чем через 3 с после процесса перемешивания суспензии (рисунок). Эта особенность методики позволяет, при необходимости, повысить точность анализа за счет многократного проведения эксперимента с одной и той же порцией порошка.

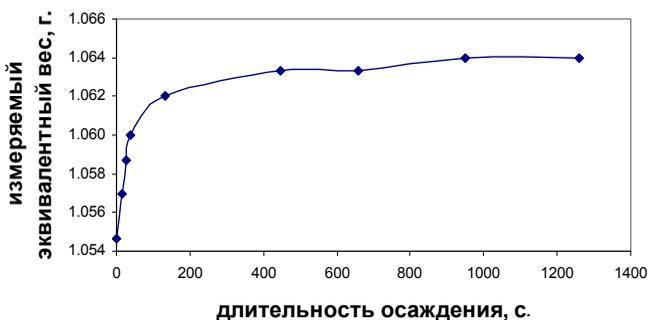


Рис. Усредненная кривая изменения веса при осаждении фракции корунда F1000

Вторым этапом исследования является расчет параметров суспензии по методу минимизации квадратичного функционала, построенного в отношении всех параметров осаждения порошков в воде. Минимизация функционала проводится за счет подбора этих параметров любым способом, до совпадения экспериментальной и расчетной кривых осаждения [3]. Предварительная калибровка прибора проводится по отдельным известным компонентам (порошкам) исследуемой суспензии, для которых снимаются кривые осаждения в воде с добавками растворимых компонентов промышленных суспензий. Основное расчетное уравнение, описывающее изменение веса от длительности осаждения (τ), приведено ниже

$$\Delta P(\tau) = \frac{10^{-3} M g \xi}{\pi R^2} \cdot \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot \left(\frac{H - h - \tau \cdot \frac{2r_i^2(\rho_1 - \rho_2)}{9\eta}}{H - h} \right) \quad (1)$$

где M – масса порошка в отобранной порции суспензии; ξ – коэффициент пересчета; R – радиус измерительного цилиндра; H – об-

щая высота осаждения; h – высота расположения вынесенного датчика; α_i – доля фракции порошка с эквивалентным радиусом r_i ; ρ_{1i} – плотность материала i -й фракции; ρ_2 – плотность дисперсной фазы, в которой проводится измерение; η – вязкость дисперсной фазы.

Основная информация о дисперсном составе фракции содер­жится в параметрах кривой осаждения до длительности 5 мин. Дальнейшее кажущееся изменение веса связано со свободным ходом измерительной системы, которое должно учитываться для всего диапазона измерения.

Список литературы

1. Effect of Technological Parameters of Raw Materials on the Physical-Mechanical Characteristics of Ceramics / А.А. Самосудов, К.С. Мерзляков, В.В. Карманов, А.В. Шилов, А.Ю. Петров, В.З. Пойлов, В.Л. Звездин, С.Н. Трубкина, Н.П. Углев, Д.А. Ордин // Glass and Ceramics New York, Springer Science+Business Media. – 2016. – Vol. 73, № 5–6. – P. 213–218.

2. Свойства керамических суспензий на основе водно-коллоидных связующих / Н.П. Углев, В.З. Пойлов, В.Л. Звездин, А.В. Шилов, Д.А. Ордин, Казанцев, А.Л. В.В. Вахрушев // Литейное производ­во. – 2016. – № 3. – С. 21–26.

3. Углев Н.П., Черепанова М.В. Процессы тепломассопере­носа в гетерогенных системах: учеб. пособие. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2019. – 88 с.

Об авторах

Самылова Ксения Владимировна – бакалавр кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследова­тельский политехнический университет, e-mail: samylovak@mail.ru.

Глазунов Владислав Сергеевич – магистр кафедры «Хими­ческие технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: wadimmm.98@mail.ru.

Новокрещенных Екатерина Николаевна – аспирант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследова­тельский политехнический университет, e-mail: novokreshchenykh@mail.ru.

Углев Сергей Николаевич – генеральный директор ООО «Информационные технологии-Поволжье», e-mail: suglev@gmail.com.

Углев Николай Павлович – доцент кафедры «Химическая технология», Пермский национальный исследовательский поли­технический университет, e-mail: ouglev@mail.ru.

П.В. Сквородников, Н.С. Бусов, В.З. Пойлов, А.Л. Казанцев

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
КОРРОЗИИ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ
В УСЛОВИЯХ КОРРОЗИОННО-AКТИВНОЙ СРЕДЫ**

Представлен метод, позволяющий смоделировать процесс высокотемпературной коррозии жаропрочных никелевых сплавов в среде SO₂. Благодаря методу сканирующей электронной микроскопии проведено изучение микроструктуры поверхности коррозионного слоя и среза образца. При помощи рентгеноспектрального анализа определены основные типы соединений, входящие в состав коррозионного слоя.

Ключевые слова: высокотемпературная коррозия, жаропрочный сплав, никелевый сплав, диоксид серы.

P.V. Skovorodnikov, N.S. Busov, V.Z. Poilov, A.L. Kazantsev

**MODELING THE PROCESS OF HIGH-TEMPERATURE
CORROSION TEMP-RESISTANT NICKEL-BASE ALLOYS
IN A CORROSIVE-ACTIVE ENVIRONMENT**

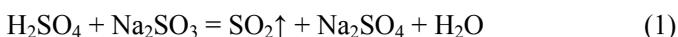
This article presents a method that allows simulating the process of high-temperature corrosion of heat-resistant nickel alloys in SO₂ environment. By the method of scanning electron microscopy the microstructure of corrosion layer surface and the slice of the sample were studied. The main types of compounds that make up the corrosion layer are determined by the X-ray spectral analysis.

Keywords: hot corrosion, temp-resistant alloy, nickel based alloy, sulfur dioxide.

Процессы окисления и коррозии жаропрочных сплавов приводят к значительному износу деталей газотурбинных двигателей, причем влияние различных негативных факторов только усиливает эффект коррозионного поражения. В качестве агрессивного агента, инициирующего процесс коррозии, могут выступать компоненты дымовых газов и солевые отложения, имеющие низкую температуру плавления. Отмечается, что сульфидно-оксидная коррозия является преимущественной при эксплуатации газовых турбин. Таким образом, наблюдается положительная тенденция, направленная на

разработку новых составов жаропрочных сплавов и различных защитных покрытий, противодействующих коррозии. В этих условиях для исследования стойкости жаропрочных сплавов применяются следующие методы проведения эксперимента: электрохимические, стендовые и в высокотемпературных печах [1–4].

Для исследования влияния коррозионно-активной среды, была спроектирована лабораторная установка, позволяющая оценить стойкость жаропрочных сплавов к коррозии. Испытания проводили в среде атмосферного воздуха с диоксидом серы (SO₂) в заданном соотношении. SO₂ получали из раствора сульфита натрия (Na₂SO₃) и серной кислоты (H₂SO₄) по реакции:



На рис. 1 представлена принципиальная схема лабораторной установки высокотемпературного процесса коррозии. Серная кислота шприцевым дозатором 1 из шприца 2 поступает в колбу 3 с насыщенным раствором Na₂SO₃. Полученный в ходе реакции SO₂ из колбы 3 через расходомер 4 поступает в узел смешения 5, где смешивается с воздухом, продуваемым с помощью насоса 7 через расходомер 6. Далее смесь SO₂ с воздухом поступает в предварительно разогретую трубчатую печь 8, в которую также помещается предварительно отшлифованный исследуемый образец 9. Образец выдерживали в печи-реакторе в течение 60 мин при температуре 1000 °С. По истечении данного времени подача смеси SO₂ и воздуха прекращается, печь выключается, а образец остается в печи до полного остывания. Концентрация SO₂ в газовом потоке составляла 1 %.

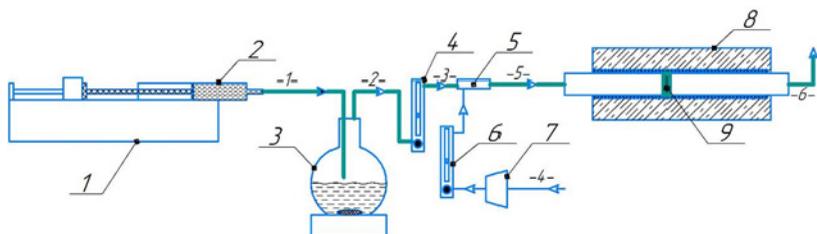


Рис. 1. Схема лабораторной установки высокотемпературного процесса коррозии: 1 – шприцевой дозатор, 2 – шприц с H₂SO₄, 3 – колба с мешалкой, 4 – расходомер SO₂, 5 – узел смешения, 6 – расходомер воздуха, 7 – воздушный насос, 8 – трубчатая печь, 9 – исследуемый образец

После проведения испытаний поверхность и срез образца изучили при помощи электронного микроскопа, для определения степени коррозионного поражения. На рис. 2, *a* представлена микрофотография поверхности образца жаропрочного сплава после коррозионных испытаний. Видно, что образовался неравномерный коррозионный слой, имеющий различную толщину на разных участках поверхности образца. Состав коррозионного слоя был определен посредством рентгеноспектрального анализа. Так, удалось установить, что слой состоит преимущественно из оксида никеля и кобальта, представляет собой островки темного цвета. В меньшем количестве обнаружены оксиды других металлов, входящих в состав сплава, это оксиды алюминия, тантала, вольфрама.

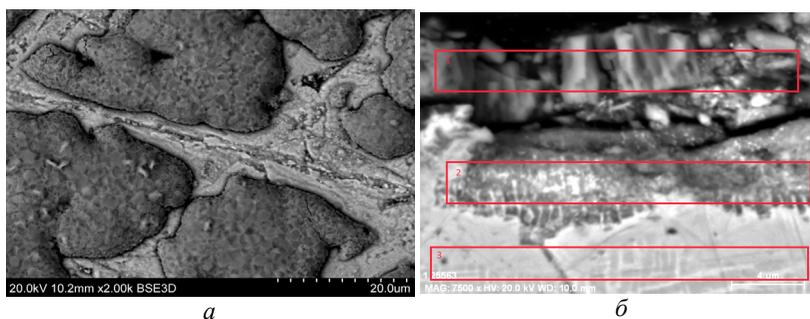


Рис. 2. Микрофотография после коррозионных испытаний при температуре 1000 °С в смеси воздуха и SO₂ (*a*) поверхности, при увеличении 2000× и (*б*) среза образца, при увеличении 7500×, где 1 – область оксидной пленки, 2 – область пораженного металла, 3 – область нетронутого металла

На микрофотографии 2, *б* изображен срез образца, на котором можно условно выделить три области: 1 – область оксидной пленки и ее элементов, 2 – область металла, под оксидной пленкой подвергшаяся коррозионному поражению, и 3 – металл, не затронутый коррозией. Толщина оксидной пленки составляет 4 мкм, а глубина коррозионного поражения металла может достигать до 6 мкм.

Данный метод позволил смоделировать процесс высокотемпературной коррозии жаропрочных никелевых сплавов в условиях коррозионно-активной среды. Таким образом, содержание кислорода и наличие оксидной пленки свидетельствует об ускорении

протекания процесса коррозии в присутствии 1 % концентрации коррозионного агента – сернистого ангидрида.

Список литературы

1. Методы испытаний жаропрочных сплавов на стойкость к сульфидно-оксидной коррозии / И.М. Медведев, Я.Ю. Никитин, А.И. Пузанов, А.Б. Лаптев // Труды ВИАМ. – 2018. – Т. 11., вып. 71. – С. 93–100.
2. Гишваров А.В., Давыдов М.Н. Метод ускоренного моделирования высокотемпературной газовой коррозии сопловых лопаток ГТД // Механика и машиностроение. – 2006. – Т. 7., вып. 2. – С. 51–60.
3. Abedini M., Jahangiri M.R., Karimi P. Oxidation and hot corrosion behavior of service-exposed and heat-treated gas turbine vanes made of IN939 alloy // Oxidation and Metals. – 2018. – Vol. 90. – P. 496–484.
4. Hot corrosion performance of single-crystal CMSX-4 and CMSX-486 superalloys in the mixture of Na₂SO₄-NaCl melts / K.M. Oluwasegun, O.O. Ajide, T. Tanaka, L. Zhang, O.A. Ojo // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2019. – Vol. 28. – P. 5509–5520.

Об авторах

Сковородников Павел Валерьевич – аспирант кафедры «Химические технологии неорганических веществ», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: pavel.skovorodnikov@yandex.ru.

Бусов Никита Сергеевич – магистр кафедры «Химические технологии неорганических веществ», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: azazaryi@yandex.ru.

Пойлов Владимир Зотович – доктор технических наук, профессор кафедры «Химические технологии неорганических веществ», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: vladimirpoilov@mail.ru

Казанцев Александр Леонидович – инженер кафедры «Химические технологии неорганических веществ», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: itilamid@rambler.ru.

К.Ю. Стародумова, Е.Н. Новокрещенных, Н.П. Углев

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО
АНАЛИЗА МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ
КОМПОНЕНТОВ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ СОДЕРЖАНИИ
В СОСТАВЕ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ**

Разработан метод количественного анализа смачивателя, пеногасителя и склеивающего компонента, находящихся в виде смеси в составе связующего для изготовления литейных керамических форм. Методика основана на исследовании оптической плотности растворов чистых компонентов и их смесей в зависимости от длины волны проходящего излучения, доступного для обычного лабораторного фотоколориметра. Определение концентраций органических компонентов основано на циклической итерационной процедуре вычислений на основе ряда аппроксимирующих уравнений, описывающих концентрации компонентов в ограниченном интервале концентраций, характерном для данного связующего.

Ключевые слова: колориметрический метод анализа, длина волны, оптическая плотность, смачиватель, пеногаситель, клеящий компонент, метод итераций.

K.Y. Starodumova, E.N. Novokreschennyh, N.P. Uglev

**DEVELOPMENT OF A QUANTITATIVE ANALYSIS
OF SMALL QUANTITIES OF ORGANIC COMPONENTS
WITH THEIR JOINT CONTENT IN THE COMPOSITION
OF A BINDER FOR CERAMIC SUSPENSIONS**

A method has been developed for the quantitative analysis of a wetting agent, antifoam and an adhesive component, which are in the form of a mixture in a binder for the manufacture of foundry ceramic molds. The technique is based on the study of the optical density of solutions of pure components and their mixtures depending on the wavelength of transmitted radiation, available for a conventional laboratory photocolormeter. The determination of the concentrations of organic components is based on a cyclic iterative calculation procedure based on a series of approximating equations describing the concentrations of components in a limited concentration range characteristic of a given binder.

Keywords: colorimetric analysis method, wavelength, optical density, wetting agent, antifoam, adhesive component, iteration method.

Изготовление деталей авиационного назначения из высоко-температурных сплавов, имеющих сложную топологию, возможно только методом прецизионного литья в керамические оболочки (КО), которые изготавливаются на основе восковых моделей деталей. Процедура изготовления КО заключается в многократном нанесении слоев керамики при погружении модели в керамическую суспензию и просушке каждого нового слоя. В водной керамической суспензии содержатся необходимые компоненты, в том числе ПАВ-смачиватели, пеногасители и клеящие компоненты, которые независимо и неравномерно выносятся из состава раствора по мере его использования. Это приводит к постепенному изменению состава керамической суспензии и качества получаемых КО. Корректировка состава жидкой фазы возможна только на основании данных о текущем содержании органических компонентов. В настоящее время практически отсутствуют методы количественного анализа вышеуказанных компонентов в смеси, особенно при содержании 50–1000 ppm.

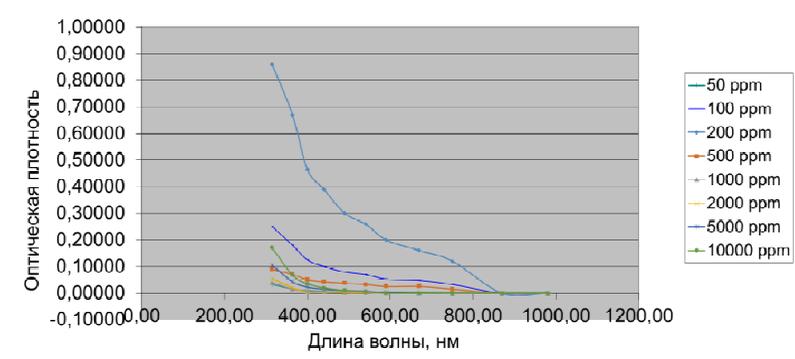


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от длины волны для ПАВ-смачивателя

Анализ растворов проводился в три этапа. На первом этапе измеряли оптическую плотность чистых растворов органических компонентов различных концентраций во всем доступном спектральном диапазоне. На втором этапе методом планирования эксперимента измеряли оптические плотности двойных растворов в характерном диапазоне концентраций.

На третьем этапе методом планирования измеряли оптические плотности раствора трех компонентов. Полученные зависимости позволили выбрать характерные длины волн, при которых наблюдается отсутствие наложения кривых друг на друга (отсутствие вырождения).

Далее все экспериментальные данные были описаны эмпирическими уравнениями наиболее простого вида, гарантирующего однозначность значения оптической плотности от концентраций.

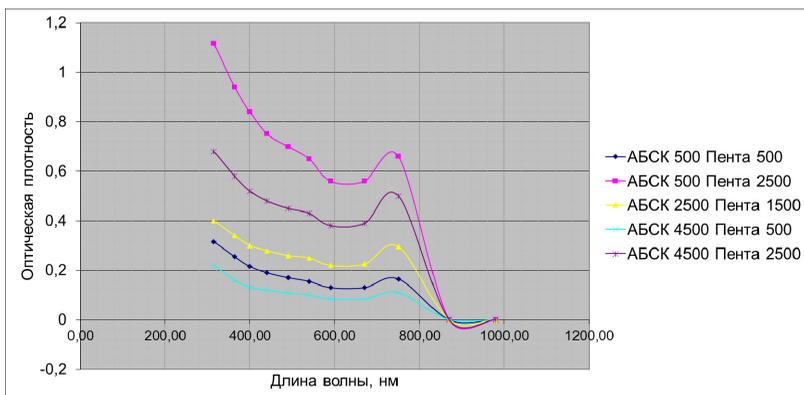


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от длины волны для растворов ПАВ-смачивателя с пеногасителем

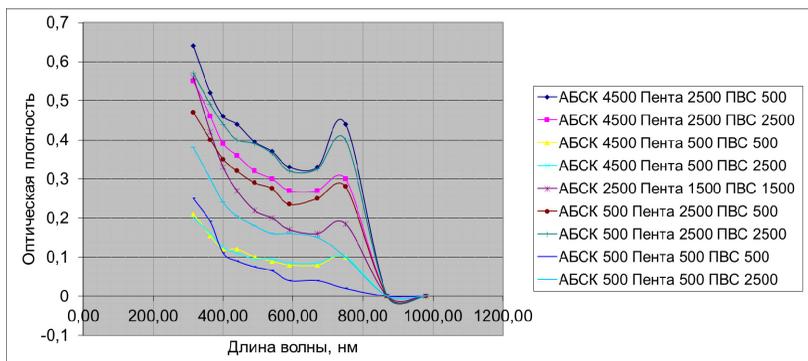


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от длины волны для трехкомпонентных растворов

Концентрация всех трех компонентов в неизвестном растворе вычисляется по циклической итерационной процедуре, реализованной в системе MathCad с использованием всех полученных зависимостей.

Список литературы

1. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Колориметрический анализ. – М.; Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1951. – 409 с.
2. Способ определения концентрации и идентификации поверхностно-активных веществ в водных растворах: патент России № 2469291. 10.12.2012 Бюл. № 34. / Рыженков В.А., Погорелов С.И., Нарядкина Н.А.
3. Способ определения концентрации поверхностно-активных веществ анионного типа в технологических жидкостях: патент России № 2564946. 10.10.2015 Бюл. № 28 / Кунакова А.М., Усманова Ф.Г.

Об авторах

Стародумова Ксения Юрьевна – бакалавр кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: xenia.starodumova@yandex.ru.

Новокрещенных Екатерина Николаевна – аспирант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: novokreshchenykh@mail.ru.

Углев Николай Павлович – доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: ouglev@mail.ru.

К.С. Казакова, Н.Ф. Данилов, М.М. Сажина

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
ХИМИЧЕСКОГО ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ПЯТИОКИСИ ВАНАДИЯ,
СОДЕРЖАЩЕГО ВАНАДИЙ, МАРГАНЕЦ И КАЛЬЦИЙ**

Статья посвящена стадии термической обработки отхода от нейтрализации стоков в процессе получения пятиокиси ванадия. Представлены условия исследований, влияющие на перевод ванадия в растворимые соединения: температура, время термической обработки. Определены оптимальные параметры стадии термической обработки.

Ключевые слова: ванадийсодержащий отход, термическая обработка, пятиокись ванадия.

K.K. Kazakova, N.F. Danilov, M.M. Sazhina

**THE STUDY OF HEAT TREATMENT OF VANADIUM
PENTOXIDE PRODUCTION CHEMICAL WASTE CONTANING
VANADIUM, MANGANESE AND CALCIUM**

The article focuses on the heat treatment of vanadium pentoxide production waste. The conditions influenced on vanadium solubilization such as temperature and time length of heat treatment are presented. The optimal conditions of the heat treatment stage are determined.

Keywords: vanadium-containing waste, heat treatment, vanadium pentoxide.

Химические отходы с повышенным содержанием ванадия, марганца и кальция образуются в качестве побочного продукта после стадии нейтрализации стоков ванадиевого производства [1]. Вторичная переработка таких отходов экономически выгодна, поскольку они имеют высокое содержание ценных металлов. Для отходов с повышенным содержанием ванадия, марганца и кальция требуется изучение стадии термической обработки, так как именно на этой стадии происходит перевод ванадия из соединений V^{+4} в водо- и кислоторастворимые соединения V^{+5} .

Характеристика материала и параметров исследования

В качестве исходного материала для проведения термической обработки в лабораторных условиях был использован черновой марганцевый концентрат Чусовского металлургического завода с содержанием V_2O_5 2,5–5,0 мас. %. В ходе исследований термическая обработка проводилась при разных температурных режимах:

- 1) при температуре 500 °С;
- 2) при температуре 700 °С;
- 3) при температуре 850 °С.

Методы исследования

Для проведения лабораторных исследований отбирались пробы необожженного химического отхода (чернового марганцевого концентрата). В огарке, образующемся в ходе термической обработки в печи, определялось содержание ванадия в водо- и суммарнорастворимой формах. Время нахождения отхода в печи – 2 ч. Отбор проб производился каждые 30 мин.

Количественно растворимые соединения ванадия, а также V_2O_5 общ. (в обожженном отходе) определяли по методикам [2].

Результаты

Из полученного в ходе испытаний массива данных во внимание было принято 60 контрольных серий значений: по 20 значений были получены при температурах 500, 700 и 850 °С, всего было проведено 3 обжига с исследованием проб на итоговое содержание водо- и суммарнорастворимых соединений ванадия и $V_2O_{5\text{общ}}$.

Содержание кислоторастворимых соединений находили по разнице между суммарнорастворимыми и водорастворимыми соединениями.

Степень перевода ванадия в растворимые соединения определяли по формуле

$$\alpha = \frac{V_2O_{5\text{раств}}}{V_2O_{5\text{общ}}} \cdot 100 \%,$$

где $V_2O_{5\text{раств}}$ – аналитически определенное содержание водо- или суммарнорастворимых соединений ванадия в обожженной шихте,

мас. %; V_2O_5 общ – аналитически определенное содержание V_2O_5 общ в обожженной шихте, мас. %

Расчитанные значения представлены в табл. 1–3.

Таблица 1

Степень перевода ванадия в водорастворимые соединения при различных температурах

τ , мин	120
500 °С	16,31
700 °С	10,20
850 °С	5,61

Таблица 2

Степень перевода ванадия в суммарнорастворимые соединения

τ , мин	120
500 °С	67,26
700 °С	71,75
850 °С	82,96

Таблица 3

Степень перевода ванадия в кислоторастворимые соединения

τ , мин	120
500 °С	50,95
700 °С	61,55
850 °С	77,35

Чтобы экспериментально изучить протекание процесса во времени, было проведено 3 термические обработки со взятием проб через определенные промежутки времени. В качестве исходного образца использовали черновой марганцевый концентрат. Термическую обработку проводили при 500, 700 и 850 °С с отбором проб через следующие промежутки времени: 30, 60, 90, и 120 мин (окончание термообработки). В отходе определяли содержание водорастворимых и суммарнорастворимых соединений ванадия. Итоговые значения приведены в мас. % V_2O_5 в табл. 4, 5.

Таблица 4

Содержание суммарнорастворимых соединений (мас. %) в зависимости от времени обжига образца ЧМК при $T = 500, 700$ и $850\text{ }^{\circ}\text{C}$

τ , мин	30	60	90	120
500 $^{\circ}\text{C}$	1,34	1,42	1,58	1,50
700 $^{\circ}\text{C}$	1,62	1,37	1,69	1,60
850 $^{\circ}\text{C}$	1,62	1,63	1,80	1,85

Таблица 5

Содержание водорастворимых соединений (мас. %) в зависимости от времени обжига образца ЧМК при $T = 500, 700$ и $850\text{ }^{\circ}\text{C}$

τ , мин	30	60	90	120
500 $^{\circ}\text{C}$	0,31	0,36	0,36	0,36
700 $^{\circ}\text{C}$	0,18	0,23	0,34	0,23
850 $^{\circ}\text{C}$	0,09	0,13	0,13	0,13

Выводы

Таким образом, оптимальные параметры стадии термической обработки:

оповышение температуры оказывает достаточно сильное влияния на процесс, поэтому для обеспечения высокой скорости протекания процесса температуру рекомендуется поддерживать интервале 700–850 $^{\circ}\text{C}$;

опродолжительность обжига до 2 ч (приблизительно), что способствует предотвращению протекания вторичных процессов и повышению степени извлечения ванадия из отхода.

Список литературы

1. Пат. 2230128 Российская Федерация, МКИ С 22 В 34/22. Способ переработки ванадийсодержащих конвертерных шлаков / Данилов Н.Ф., Вдовин В.В., Карпов А.А., Каменских А.А., Кудряшов В.П.; патентообладатели Данилов Н.Ф., Вдовин В.В., Карпов А.А., Каменских А.А., Кудряшов В.П. – № 2003109343/022003109343/02; опубл. 10.06.2004.

2. Методика количественного анализа НДСП МХ-115-48-2006 / АО «ЧМЗ». – Чусовой, 2006.

3. Амирова С.А., Прохорова В.Г., Лопатина Н.Г. Разработка и внедрение технологии получения технической V₂O₅ путем обжига конверторного шлака с содой // Химия и технология ванадиевых соединений: материалы 1-го Всесоюз. сов. по химии, технологии и применению соединений ванадия (Пермь, 1972 г.). – Пермь: Перм. книж. изд-во, 1974. – С. 92–95.

Об авторах

Казакова Ксения Сергеевна – бакалавр кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: ksyshakazakova@yandex.ru.

Данилов Николай Федорович – кандидат технических наук, академик Академии технологических наук РФ и МАТН, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: super.dan51@yandex.ru.

Сажина Мария Михайловна – аспирант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sazhina-mm@yandexl.ru.

В.В. Машнич, А.А. Павлова, Е.В. Францина, М.В. Майлин

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ НА ИЗМЕНЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ

Определены низкотемпературные характеристики (температуры помутнения, предельной фильтруемости и застывания) дизельных фракций. Идентифицирован углеводородный состав и определено массовое содержание парафинов, нафтен, ароматических углеводородов, содержащихся в 3 образцах дизельных и газойлевых фракций методом хроматомасспектрометрического анализа. Выполнено исследование влияния углеводородного состава на низкотемпературные свойства дизельных топлив в присутствии депрессорной присадки.

Ключевые слова: дизельное топливо, депрессорная присадка, низкотемпературные свойства, углеводородный состав.

V.V. Mashnich, A.A. Pavlova, E.V. Franzina, M.V. Maylin

EXPERIMENTAL RESEARCH OF THE INFLUENCE OF CONCENTRATION OF A DEPRESSION ADDITIVE ON CHANGE OF LOW-TEMPERATURE PROPERTIES OF DIESEL FRACTIONS

The low-temperature characteristics (cloud point, ultimate filterability and solidification) of diesel fractions are determined. The hydrocarbon composition was identified and the mass content of paraffins, naphthenes, aromatic hydrocarbons contained in 3 samples of diesel and gas oil fractions was determined by gas chromatography spectrometric analysis. The study of the effect of hydrocarbon composition on the low-temperature properties of diesel fuels in the presence of a depressant additive is performed.

Keywords: diesel fuel, depressant additive, low temperature properties, hydrocarbon composition.

Исследование низкотемпературных свойств топлива в первую очередь связано с холодным климатом Российской Федерации. Поскольку производство зимнего топлива является ресурсоемким процессом, необходимо вводить различные присадки для улучшения низкотемпературных показателей топлива, таких как температура помутнения, застывания и предельная температура фильтруемости.

Целью данной работы являлось нахождение оптимального количества депрессорной присадки, включающей сополимер этилена и винилацетата, которое необходимо вводить для достижения требуемых низкотемпературных свойств, согласно современным стандартам, предъявляемым к дизельным топливам.

В качестве объекта исследования были выбраны два образца дизельных (ДФ № 1, ДФ № 2) и один образец газойлевой фракций (АГ). Различие, наблюдаемое в эксплуатационных свойствах дизельных фракций, связано с различным углеводородным составом, что обуславливает возможность их использования в качестве объектов исследования.

Температура застывания (T_3), температура помутнения (T_n), температура фильтруемости (T_f) образцов были изучены с помощью измерителя низкотемпературных показателей нефтепродуктов ИНПН SX-800. Действие прибора основано на измерении оптической проницаемости дизельных топлив при постепенном понижении температуры пробы. Температуру помутнения определяли согласно ГОСТ 5066–91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации» [1], температуру застывания определяли в соответствии с ГОСТ 20287–91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания» [2].

В табл. 1 представлен углеводородный состав исследуемых фракций.

Таблица 1

Углеводородный состав дизельных и газойлевой фракций

Содержание углеводородов, мас. %	Дизельная фракция № 1	Дизельная фракция № 2	Фракция атмосферного газойля
Парафины	45,58	55,53	68,76
Нафтены	33,15	28,07	9,59
Арены	10,37	13,64	20,52
Смолы	10,9	2,75	1,14
Всего	100	100	100

Из данных табл. 1 видно, что преобладающими компонентами в дизельных фракциях № 1 и № 2 являются парафины и нафтены, во фракции атмосферного газойля – арены. Данные образцы содержат такие нежелательные компоненты, как смолы, которые

отрицательно воздействуют на эксплуатационные характеристики. Самое высокое содержание смол в дизельной фракции № 1.

Проанализируем изменение низкотемпературных свойств различных образцов между собой в зависимости от углеводородного состава в отсутствие депрессорной присадки.

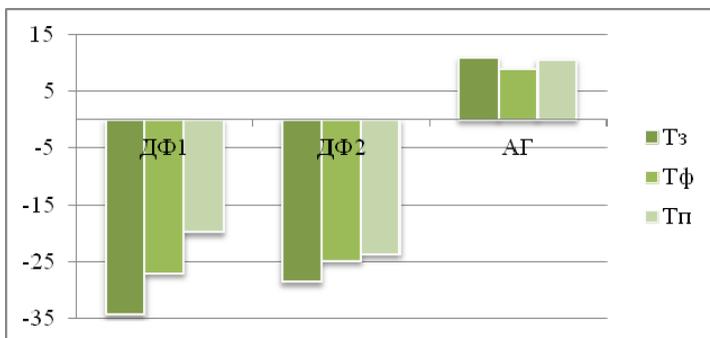


Рис. Зависимость низкотемпературных характеристик фракций от температуры

Как видно из графика на рисунке, самой низкой температурой застывания обладает образец ДФ № 1, который имеет наименьшую концентрацию парафинов, высокое содержание которых существенно ухудшает низкотемпературные свойства дизельного топлива. Также образец № 1 содержит наибольший процент нафтен, которые имеют хорошие низкотемпературные характеристики. Фракция атмосферного газойля имеет противоположные характеристики углеводородного состава, а значит, обладает высокими значениями низкотемпературных свойств.

В ходе исследования образцы различных фракций объемом 2,5 мл смешивали с депрессорной присадкой на основе винилацетата концентрацией 0,1 %. Концентрацию присадки увеличивали от 0,1 до 0,7 %, с шагом 0,1 %. Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Наибольший депрессорный эффект присадки наблюдается при добавлении ее в концентрации 0,6 % к дизельной фракции № 1. T_3 достигает значений ниже -60 °С, что говорит о хорошей приемистости присадки к данной фракции. Данный эффект можно объяснить низким содержанием парафинов и высоким содержанием нафтен по сравнению с другими фракциями.

Таблица 2

Значения низкотемпературных показателей
дизельных и газойлевой фракций в зависимости
от концентрации вводимой присадки

Концентрация присадки, об. %	Дизельная фракция № 1			Дизельная фракция № 2			Фракция атмосферного газойля		
	$T_{п}, ^\circ\text{C}$	$T_{ф}, ^\circ\text{C}$	$T_{з}, ^\circ\text{C}$	$T_{п}, ^\circ\text{C}$	$T_{ф}, ^\circ\text{C}$	$T_{з}, ^\circ\text{C}$	$T_{п}, ^\circ\text{C}$	$T_{ф}, ^\circ\text{C}$	$T_{з}, ^\circ\text{C}$
0,00	-19,7	-27,0	-34,3	-23,5	-24,7	-28,6	10,6	9,0	11,1
0,10	-20,1	-31,4	-46,5	-22,3	-31,2	-46,2	11,2	9,5	6,2
0,20	-21,7	-31,9	-47,0	-22,1	-35,2	-53,0	11,7	2,8	-12,1
0,30	-22,6	-35,3	-50,5	-21,9	-35,8	-53,2	10,1	-11,6	-32,9
0,40	-21,3	-36,3	-51,3	-22,0	-36,0	-53,5	12,0	-13,0	-35,2
0,50	-21,7	-38,6	-53,3	-22,2	-36,2	-53	11,8	-15,6	-38,8
0,60	-23,0	<-28	<-60				12,2	-12,0	-33,7

Для образца дизельной фракции № 2 максимальное снижение низкотемпературных характеристик наблюдается уже при концентрации присадки 0,4 %: $T_{з}$ достигает значения $-53,5 ^\circ\text{C}$, $T_{ф}$ – значения $-36,0 ^\circ\text{C}$.

Фракция атмосферного газойля обладает наилучшими низкотемпературными характеристиками, что можно объяснить высоким содержанием парафинов и аренов, которые отрицательно влияют на данные свойства. Однако наибольшее влияние присадки на $T_{з}$ наблюдается при добавлении ее к данной фракции. $T_{з}$ снижается на $49,9 ^\circ\text{C}$, $T_{ф}$ – на $24,6 ^\circ\text{C}$. При этом добавление присадки концентрацией выше 0,5 % приводит к обратному эффекту – повышению низкотемпературных свойств. Это говорит о том, что использование присадки большей концентрации нецелесообразно.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что депрессорная присадка на основе винилацетата показывает хорошую приемистость к прямогонным дизельным фракциям, снижая $T_{з}$ и $T_{ф}$ уже при малых концентрациях до 0,5 об. %, а также отмечено влияние углеводородного состава на эффективность их действия.

Исследования показали, что чем больше содержание нормальных парафиновых углеводородов в прямогонных дизельных фракциях, тем меньшие концентрации присадки требуются для

снижения температур фильтруемости и застывания. При этом на температуру помутнения данная присадка не оказывает значимого влияния, что свидетельствует о том, что она не препятствует зарождению кристаллов парафинов, а замедляет процесс кристаллизации за счет препятствия росту данных кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект № 18-79-00095) в Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

Список литературы

1. ГОСТ 5066–91 (ИСО 3013-74). Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации. Введ. 28.12.91 N 2261.
2. ГОСТ 20287–91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. Введ. 01.01.1992.

Об авторах

Машнич Вероника Викторовна – магистрант, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, e-mail: mashnichveronika@gmail.com.

Павлова Анастасия Андреевна – бакалавр, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, e-mail: aap129@tpu.ru.

Майлин Максим Викторович – аспирант, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, e-mail: maxim241192@gmail.com.

Францина Евгения Владимировна – кандидат технических наук, научный сотрудник отделения химической инженерии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, e-mail: evf@tpu.ru.

М.В. Теплоухова, А.Л. Ладин, Д.Д. Столяров, Д.О. Голдобина

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАВ НА СУЛЬФАТНУЮ ВАРКУ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Исследовано влияние добавки Infinity DA 2723 в варочный раствор на результаты сульфатной варки целлюлозы из березовой щепы. Установлено, что добавка способствует ускорению процесса делигнификации целлюлозы. Эффективность действия добавки зависит от режима варки.

Ключевые слова: целлюлоза, сульфатная варка, выход целлюлозы, число Каппа.

M.V. Teploukhova, A.L. Ladin, D.D. Stolyarov, D.O. Goldobina

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SURFACTANT ON SULPHATE PULPING

The effect of the Infinity DA 2723 additive in the cooking solution on the results of sulphate cooking of cellulose from birch chips was studied. It was found that the additive helps to accelerate the process of cellulose delignification. The effectiveness of the additive depends on the cooking mode.

Keywords: pulp, sulphate pulping, pulp yield, Kappa number.

Любое предприятие стремится найти наиболее эффективный и экономичный способ производства продукции. Так, в целлюлозно-бумажной промышленности наиболее широкое применение получил сульфатный способ производства целлюлозы, который был открыт еще в XIX в.

Доля сульфатной целлюлозы в производстве волокнистых полуфабрикатов долгий период оставалась низкой (25 % в 1925 г.) в основном из-за того, что целлюлоза имела темный цвет. Однако в скором времени потребность в сульфатной целлюлозе возросла. Объясняется это тем, что различные виды бумаги, такие как электроизоляционная, тароупаковочная и другие, не могли производиться из сульфитной целлюлозы. Сульфатный способ позволяет перерабатывать практически все породы древесины, а также отходы лесопиления, обеспечивает наивысшую прочность получаемой целлюлозы и имеет надежную регенерацию используемых химикатов [1–3].

В настоящее время сульфатным способом производится более 97 % всей целлюлозы в мире [4, 5].

Однако одним из основных недостатков сульфатного способа является пониженный выход целлюлозы из древесины по сравнению с сульфитной целлюлозой при равной степени делигнификации. В связи с этим в настоящее время большинство исследований в области получения сульфатной целлюлозы направлено на устранение недостатков сульфатного способа варки.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния добавки ПАВ на процесс сульфатной варки щепы из березовой древесины.

В данной работе для варок использовали Infinity DA 2723 (компания-производитель Соленис). Расход активной щелочи на варку составлял 17 % от абсолютно сухого волокна в ед. Na₂O, сульфидность варочного раствора – 25 %. В качестве сырья использовали березовую щепу промышленного производства.

В табл. 1 показаны результаты варок целлюлозы с продуктом Infinity DA 2723. В данной серии опытов расход добавки для всех варок был принят равным 0,1 % от массы абсолютно сухой целлюлозы. Варки проводили при разных конечных температурах – 165, 175 и 160 °С.

Из табл. 1 видно, что при одинаковом Н-факторе (варки №№ 1, 2, 3) были получены образцы целлюлозы с одинаковым содержанием лигнина (~3,5 %). При этом выход отсортированной целлюлозы и непровара в массе отличались у данных образцов. Это объясняется тем, что варки проходили при разных конечных температурах, но одинаковой продолжительности подъема температуры до конечного значения.

В результате при варках №№ 1 и 2 (варки проходили при более высоких температурах и при более высокой скорости подъема температуры до конечной) пропитка щепы белым щелоком прошла не полностью и, как следствие, щепка не проварилась. Это привело к более низкому выходу отсортированной целлюлозы и повышенному содержанию непровара в образцах. Наилучшие результаты были получены после варки № 3: выход целлюлозы высокий – 50,5 %, при относительно низком содержании непровара (1,3 %).

Влияние добавки Infinity на сульфатную варку также зависело от конечной температуры варки. Наилучшие результаты были получены после варки № 3–1, т.е. варки, проходящей в более мягких условиях (160 °С) и с более эффективной пропиткой щепы. В результа-

те был получен образец более глубоко проваренной целлюлозы с содержанием лигнина 2,9 %, с аналогичным высоким выходом – 50,3 % и небольшим содержанием непровара в массе – 0,7 %.

Таблица 1

Исследование влияния добавки Infinity
на результаты сульфатной варки

Номер варки	Добавка Infinity	Условия варки			Выход, %			Число Каппа	Содержание лигнина, % от а.с.д.
		t варки, °С	$\tau_{\text{общ}}$, мин	Н-фактор	целлюлозы	непровара	общий		
1	–	165	230	1560	49,4	3,6	53,0	23,9	3,5
1–1	+	165	230	1560	50,1	0,7	50,8	21,4	3,2
2	–	175	155	1555	48,6	4,1	52,7	23,9	3,5
2–1	+	175	155	1555	47,4	4,3	51,8	23,2	3,4
3	–	160	325	1570	50,5	1,3	51,8	24,1	3,6
3–1	+	160	325	1570	50,3	0,7	51,0	19,5	2,9

Сравнивая полученные результаты с результатами варки № 3, можно сделать вывод о целесообразности применения Infinity для интенсификации процесса делигнификации.

В работе также исследовали влияние на результаты сульфатной варки целлюлозы расхода Infinity в интервале от 0,05 до 0,15 % от абсолютно сухой древесины (табл. 2).

Таблица 2

Влияние расхода добавки Infinity на результаты сульфатной варки

Номер варки	Расход Infinity, % от а.с.д.	Условия варки			Выход, %			Число Каппа	Содержание лигнина, % от а.с.д.
		t, °С	$\tau_{\text{общ}}$, мин	Н-фактор	целлюлозы	непровара	общий		
5	0,05	160	325	1570	50,5	0,2	50,5	22,3	3,3
3–1	0,1	160	325	1570	50,3	0,7	51,0	19,5	2,9
6	0,15	160	325	1550	50,3	–	50,3	19,7	2,9

Установлено что при всех исследуемых расходах Infinity выход целлюлозы составлял примерно 50 % от массы абсолютно сухой дре-

весины, т.е. добавка не влияла на данный показатель в принятых условиях. Однако при расходе Infinity 0,1 % от абсолютно сухой древесины и выше наблюдается углубление процесса делигнификации древесины. В этих условиях были получены образцы мягкой целлюлозы. Оптимальным расходом добавки Infinity для сульфатной варки следует считать 0,1 % от абсолютно сухой древесины.

Список литературы

1. Поляков Ю.А., Рошин В.И. Производство сульфатной целлюлозы: учеб. пособие для профтехучилищ. – М.: Лесная промышленность, 1979. – 376 с.

2. Газификация черного щелока сульфатного производства: учеб. пособие / О.Б. Григорай, Ю.С. Иванов, А.А. Комиссаренков, А.С. Смолин. – СПб.: СПбГТУРП, 2012. – 106 с.

3. Теплоухова М.В. Экологически безопасные способы получения целлюлозы: учеб. пособие. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013. – 90 с.

4. Справочные материалы. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. Т. I. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2. Производство полуфабрикатов. – СПб.: Политехника, 2003. – 633 с.

5. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы: в 3 т. Т. II. Производство сульфатной целлюлозы: учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. – М.: Лесная промышленность, 1990. – 600 с.

Об авторах

Теплоухова Марина Владимировна – доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: mvt-6@mail.ru.

Ладин Артур Леонидович – бакалавр кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: mvt-6@mail.ru.

Столяров Даниил Дмитриевич – бакалавр кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: mvt-6@mail.ru.

Голдобина Дарья Олеговна – бакалавр кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: mvt-6@mail.ru.

А.В. Тиунова, Д.В. Саулин, В.З. Пойлов

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ПЛЕНОК ЗАДАННОГО СОСТАВА НА ПОВЕРХНОСТИ
МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛЮМОЗОЛЯ**

Представлены результаты термического анализа алюмозоля. Было показано, что в интервале температур 500–600 °С формируются метастабильные фазы типа γ -Al₂O₃.

Ключевые слова: оксид алюминия, алюмозоль, термический анализ, рентгенофазовый анализ.

A.V. Tiunova D.V. Saulin, V.Z. Poilov

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF INORGANIC
WITH SPECIFIED COMPOSITION FILMS AT THE SURFACE
OF MATERIALS USING ALUMINA-SOL**

This paper presents the alumina-sol thermal analysis results. This paper presents that the metastable phases of γ -Al₂O₃ type are forming at temperature 500–600 °C.

Keywords: alumina oxide, alumina-sol, thermal analysis, X-ray phase analysis.

Как известно, при проведении гетерогенных процессов с участием твердой фазы особую роль играет поверхность твердого материала, характеристики которой оказывают существенное воздействие на скорость процесса [1]. По этой причине, в зависимости от поставленных задач, в одних случаях стараются данную поверхность развить, например, нанесением на поверхность вторичного носителя при создании катализаторов и адсорбентов, а в других – максимально сократить, например, в случаях создания коррозионно-стойких (инертных) покрытий. Обе задачи достаточно сложны в реализации, и не всегда удается получить требуемый результат.

В настоящее время активно развивается производство наноматериалов, использование которых может значительно улучшить характеристики известных материалов и композиций, имеющих те или другие недостатки. Одним из таких материалов является алюмозоль, представляющий собой водный коллоидный раствор окси-

да алюминия Al_2O_3 с размерами частиц 80–200 нм, который, при нанесении на поверхность и последующей сушке и прокатке, образует стекловидную пленку, покрывающую всю поверхность материала [2]. В настоящее время алюмозоль используется как бесиликатное вяжущее при создании форм для литья металла, в составе полировальных суспензий, при производстве мембран [2] и пр. Особым преимуществом алюмозоля является возможность его использования для развития поверхности носителей катализаторов и адсорбентов, так как оксид алюминия, получаемый из алюмозоля после прокатки, является весьма пористым. Например, согласно [3, 4], использование золя позволяет увеличить удельную поверхность активного слоя катализатора с 180 до 350 м²/г. При этом данную особенность алюмозоля можно использовать и при создании химически инертных покрытий. Например, ранее проведенные нами работы показали, что слой оксида алюминия, получаемый из алюмозоля после прокатки, позволяет ввести в его объем методом пропитки растворами терморазлагаемых солей иттрия и циркония (нитраты иттрия и циркония) до 20 мас. % Y_2O_3 или до 24 мас. % ZrO_2 химически инертных к титану [5], наличие которых может улучшить инертные свойства лицевого слоя формы из электрокорунда, используемой при литье титановых сплавов.

Как известно, свойства наноматериалов могут отличаться от свойств аналогичных по химическому составу материалов, имеющих частицы более крупных размеров, поэтому при разработке технологии создания композиций с использованием алюмозоля необходимо точно знать температуры фазовых переходов алюмозоля при прокатке. Данная информация в литературе отсутствует, но в соответствии информацией поставщика алюмозоля [2], рекомендуется его прокатка при температуре 500–600 °С в течение 1–2 мин, что позволяет получить фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Согласно литературным данным [6] эта температура весьма низка для получения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, так как в этом интервале температур обычно формируются метастабильные фазы типа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, представляющие наибольший интерес при производстве катализаторов, однако, если учесть, что алюмозоль является наноматериалом, образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ представляется вполне возможным.

Основной целью исследований являлось определение интервала температур термической обработки изделия с нанесенным на поверхность алюмозолью, позволяющим сформировать из него

преимущественно фазу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, представляющую наибольший интерес. В ходе работ были произведены термографические исследования (комплекс синхронного термического анализа STA 449C Jupiter) и рентгенофазовые исследования (рентгеновский дифрактометр XRD-7000). Результаты термографических исследований алюмозоля представлены на рисунке.

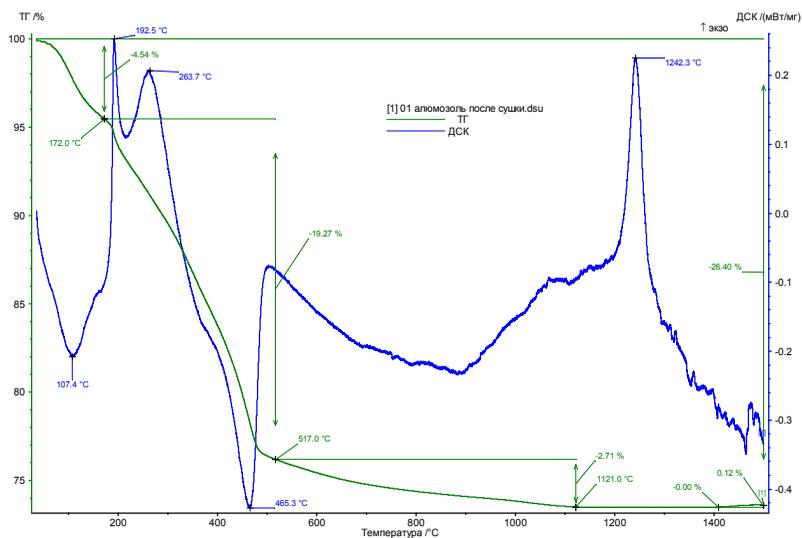


Рис. Термограмма алюмозоля

Как видно на рисунке, при нагреве образца происходит его дегидратация, совмещенная с фазовыми превращениями, причем основное количество воды удаляется вплоть до температуры 500 °C, после которой происходит формирование фазы, которая, согласно информации поставщика алюмозоля, должна соответствовать фазе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако результаты рентгенофазового анализа образца, прокаленного при температуре 600 °C, показали, что он состоит из метастабильной фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ICDD 00-029-0063), составляющей 65 мас. % образца, и метастабильной фазы $\sigma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ICDD 00-010-0425), являющейся модификацией фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [7]. Образец также может содержать фазу $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ICDD 00-056-0458), которая также является метастабильной, однако, в связи с наложе-

нием пиков, утверждать ее наличие в образце не представляется возможным. При дальнейшем нагревании образца, по-видимому, будет происходить изменение фазового состава образца, и при температуре порядка 1200 °С сформируется стабильная фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, в ходе проведенных исследований было обнаружено, что при термической обработке алюмозоля при температурах 500-600 °С формируются метастабильные фазы типа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, представляющие наибольший интерес, следовательно, алюмозоль можно использовать в качестве источника активной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при разработке катализаторов и адсорбентов.

Список литературы

1. Бесков В.С. Общая химическая технология: учебник для вузов. – М.: Академкнига, 2005. – 452 с.
2. Научно технический центр «Компас» [Электронный ресурс]. – <http://www.compass-kazan.ru/alumozol.php> свободный (дата обращения: 17.01.2020).
3. Патент РФ № 2569651, МПК C04B 38/06, C04B 35/111, C04B 35/18. Способ получения керамических блочно-ячеистых фильтров-сорбентов для улавливания газообразного радиоактивного цезия / Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Попова Н.А., Магомедбеков Э.П., Баранов С.В., Баторшин Г.Ш., Бугров К.В., Занора Ю.А., Истомин И.А., Макаров О.А., Степанов С.В., Алой А.С., Стрельников А.В. – Заявл. 09.06.2014; опубл. 27.11.2015.
4. Патент РФ № 2571875, МПК C04B 38/06, C04B 35/10. – Способ получения керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов / Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Попова Н.А., Лукин Е.С., Давидханова М.Г., Зайцева Л.А., Ерохин С.Н., Донских В.В., Феропонтов Ю.А., Гладышев Н.Ф., Путин С.Б. – Заявл. 29.01.2014; опубл. 27.12.2015.
5. Разработка технологии создания химически стойких покрытий лицевого слоя форм для литья титановых сплавов / М.Н. Никитченко, А.В. Тиунова, Д.В. Саулин, С.А. Смирнов, В.З. Пойлов // Химия. Экология. Урбанистика. – 2019. – Т. 2. – С. 347–351.
6. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. – 288 с.

7. Rozita Y., Brydson R., Scott A.J. An investigation of commercial gamma-Al₂O₃ nanoparticles // Journal of Physics: Conference Series. – Vol. 241. – P. 12096.

Об авторах

Тиунова Анастасия Валерьевна – магистрант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sdv_perm@mail.ru.

Саулин Дмитрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sdv_perm@mail.ru.

Пойлов Владимир Зотович – доктор технических наук, профессор кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: vladimirpoilov@mail.ru.

**Р.А. Федина, А.Д. Бадикова, Д.А. Дубовцев,
И.Н. Куляшова, Р.Р. Фаткуллин**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА НАБУХАНИЯ ГЛИНОПОРОШКА В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФИРОВАННОГО РЕАГЕНТА

По результатам проведенного эксперимента рассчитаны коэффициенты набухания глинистых материалов с добавкой сульфированного реагента для глинистого бурового раствора и определены оптимальные концентрации.

Ключевые слова: буровые растворы, коэффициент набухания, ингибирование глин, сульфированный реагент.

**R.A. Fedina, A.D. Badikova D.A. Dubovtsev,
I.N. Kulyashova, R.R. Fatkullin**

DETERMINATION OF THE SWELLING COEFFICIENT OF CLAY POWDER IN THE PRESENCE OF A SULFATED REAGENT

Based on the results of the experiment, the coefficients of swelling of clay materials with the addition of a sulfated reagent for clay drilling mud were calculated and the optimal concentrations were determined.

Keywords: drilling fluids, swelling coefficient, clay inhibition, sulfonated reagent.

Основным компонентом глинистых буровых растворов является глина. Глинистые минералы обладают гидрофильной поверхностью и способны к сорбции и ионному обмену. При соприкосновении молекул глинистого материала с молекулами воды увеличивается объем частиц ввиду расклинивающего воздействия сольватных оболочек. Ингибирование набухания глинистых материалов достигается различными путями, например, применением специальных добавок в составе бурового раствора [1].

Согласно литературным данным [1], сульфированный реагент широко используется в практике бурения в качестве ингибитора набухания глин.

В процессе нефтеперерабатывающего производства образуются побочные продукты – нефтяные остатки нефтепереработки, которые явились сырьем для получения сульфированного реагента [2].

Механизм действия сульфированного реагента в качестве ингибитора глин в буровом растворе объясняется тем, что электроотрица-

тельные сульфированные макромолекулы прикрепляются к электроположительным концам молекулы глины. Образуется нейтрализационная преграда, которая препятствует водопоглощению глины [3].

В этой связи апробировалась возможность использования сульфированного реагента на основе нефтяных остатков в составе глинистых буровых растворов, а именно – определялись коэффициенты набухания глинопорошка с концентрациями сульфированного реагента – 1, 2 и 4 %. Готовили водные растворы, последовательно добавляя глинопорошок, воду, сульфированный реагент при интенсивном перемешивании.

Для измерения коэффициента набухания использовался метод, основанный на определении объема сухого глинопорошка по мере его набухания в исследуемом растворе [4]. Исходный глинистый раствор готовили из бентонитового глинопорошка марки ПБМВ. Измерения проводились по методике Городного одновременно на четырех приборах Жигача-Ярова [5].

Снимают показания с точностью до 0,01 мм через 1, 3, 5, 10, 20, 25, 30 мин, затем через 1, 2, 3, 4, 5, 6 ч и через 1, 2, 3, 4, 5, 6 сут.

Коэффициент набухания глинопорошка рассчитали с помощью формулы, используя объемы набухшей и начальной навески материала. Образец, для которого коэффициент набухания наименьший – является наиболее эффективным.

Результаты расчетов экспериментальных данных по определению коэффициента набухания представлены на рисунке.

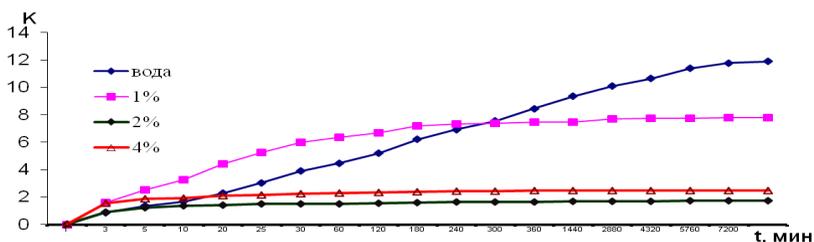


Рис. Результаты определения коэффициентов набухания глинопорошка с введением экспериментальной добавки от времени

Самым высокоэффективным ингибитором набухания глин является опытный образец с концентрацией 2 мас. %, так как имеет наименьший показатель коэффициента набухания 1,74.

Таким образом, предлагаемый сульфированный реагент был исследован в лабораторных условиях и рекомендован к применению в составе бурового раствора в концентрациях 2–4 мас. %. Показано, что глинистые буровые растворы с содержанием сульфированного реагента отличаются высокой ингибирующей способностью набухания глин и глинопорошков.

Список литературы

1. Рязанов Я.А. Энциклопедия по буровым растворам. – Оренбург: Летопись, 2005. – 663 с.

2. Пат. 2688694 РФ, МПК С07 303/06. Способ получения сульфонов / Р.А. Федина, А.Д. Бадикова, А.Г. Мустафин, А.В. Сидельников. № 2018141519; заяв. 26.11.2018; опубл. 22.05.2019, Бюл. № 15. – 6 с.

3. Панов И.В. Применение ингибирующих композиций органического и неорганического типа // Бурение и нефть. – 2017. – № 12. – С. 31–33.

4. Городнов В.Д. К оценке набухания дисперсоидов // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1964. – № 2. – С. 31–33.

5. Жигач К.Ф., Яров А.,Н. Об оценке набухаемости глин // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1959. – № 10. – С. 31–33.

Об авторах

Федина Регина Алсыновна – ассистент кафедры «Физическая и органическая химия», Уфимский государственный нефтяной технический университет, e-mail: r121990@yandex.ru.

Бадикова Альбина Дарисовна – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Физическая и органическая химия», Уфимский государственный нефтяной технический университет, e-mail: badikova_albina@mail.ru.

Дубовцев Дмитрий Александрович – магистрант кафедры «Технология нефти и газа», Уфимский государственный нефтяной технический университет, e-mail: dubovcev1@yandex.ru.

Куляшова Ирина Николаевна – заведующая межкафедральной лаборатории «Физико-химические методы анализа», кандидат технических наук, Уфимский государственный нефтяной технический университет, e-mail: irina-0472@yandex.ru.

Фаткуллин Радмир Рамилович – студент кафедры «Биохимия и технология микробиологических производств», Уфимский государственный нефтяной технический университет, e-mail: radmr1373@gmail.com.

Д.Д. Фомина, Н.Ф. Данилов

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ ХИМИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПЯТИОКСИДА ВАНАДИЯ

Рассмотрен процесс выщелачивания серной кислотой. В качестве твердого материала использовался обожженный химический отход после производства пентаоксида диванадия. В ходе работы определялось содержание пентаоксида диванадия в растворе после серного выщелачивания. Представлены данные при заданных температурах сернокислотного выщелачивания. Описаны методы определения состава раствора и методика эксперимента.

Ключевые слова: кислотное выщелачивание серной кислотой, окислительный обжиг, химический отход переработки ванадийсодержащих шлаков, пентаоксид диванадия.

D.D. Fomina, N.F. Danilov

VANADIUM COMPOUNDS LEACHING WITH SULFURIC ACID IN THE PROCESS OF PROCESSING OF CHEMICAL WASTE OF VANADIUM PENTOXIDE

This article discusses the process of leaching with sulfuric acid. As a solid material, fired chemical waste was used after the production of divanadium pentaoxide. In the course of the work, the content of divadium pentoxide in the solution after sulfuric leaching was determined. Data are presented at given temperatures of sulfuric acid leaching. Methods for determining the composition of the solution and the experimental technique are described.

Keywords: acid leaching, sulfuric acid leaching, oxidative roasting, chemical waste from processing vanadium-containing slags, divanadium pentoxide.

Ванадий – химический элемент, достаточно распространенный в земных породах, встречается в рассеянном состоянии. В промышленности не пренебрегают даже рудами с содержанием 0,1 %. В малых концентрациях он встречается более чем в 40 минералах [1].

Из статьи [2] известно о процессе окислительного обжига отхода производства без добавления кальцинированной соды при различных температурах и продолжительности процесса.

Для исследования процесса в данной работе был выбран статический метод эксперимента с отбором проб для анализа через определенные промежутки времени при постоянной температуре и по окончании процесса.

Выщелачивание проводится 15%-ной серной кислотой с обожженным химическим отходом сразу после окислительного обжига (горячая навеска) и после охлаждения при комнатной температуре (холодная навеска).

Для выщелачивания берется навеска твердой фазы и раствор серной кислоты при соотношении 1:10 (10 грамм обожженного материала и 100 мл серной кислоты). Процесс продолжается при перемешивании в течение 15 мин в термостате, предварительно нагретом до заданной температуры (50 или 70 °С). Раствор после выщелачивания анализируется на содержание ванадия в растворе по методике [3].

На рисунке представлены данные зависимости содержания ванадия в растворе после серного выщелачивания от температуры предварительного обжига исследованного отхода.

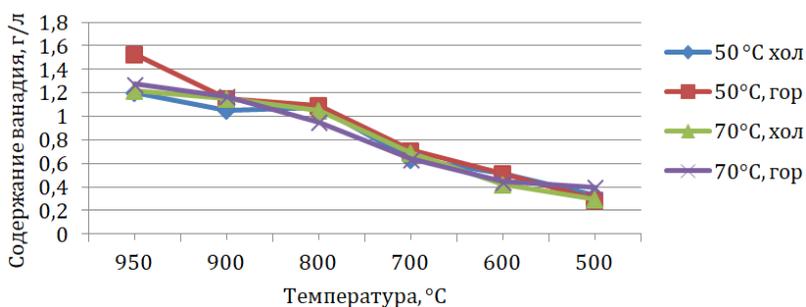


Рис. Зависимость остаточного содержания ванадия в растворе после кислого выщелачивания от температуры предварительного обжига

По данным рисунка видно, что наилучший результат процесса достигнут при температуре обжига выше 800 °С, при температуре термостата 50 °С и с использованием горячей навески.

Дальнейшее исследование включает в себе цикловые испытания по выщелачиванию с подобранными оптимальными параметрами.

Список литературы

1. Ванадий. Свойства ванадия. Применение ванадия [Электронный ресурс]. – URL: <https://tvoi-uvelir.ru/vanadij-svoystva-vanadiya-primenenie-vanadiya/> (дата обращения: 26.02.2020).

2. Фомина Д.Д., Данилов Н.Ф. Изучение извлечения ванадия из химических отходов производства феррованадия из ванадийсодержащих шлаков // Науч. изд. Химия. Экология. Урбанистика. – 2019. – Т. 1. – С. 244–247.

3. Методика количественного анализа НДП МХ-115-48-2006 / АО «ЧМЗ». – Чусовой, 2006.

Об авторах

Фомина Дарья Дмитриевна – магистр кафедры «Химические технологии неорганических веществ», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: Fomina97@yandex.ru.

Данилов Николай Федорович – кандидат технических наук, академик Академии технологических наук РФ и МАТН, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: super.dan51@yandex.ru.

Д.Д. Фомина, Н.Ф. Данилов

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ ХИМИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ПЯТИОКСИДА ВАНАДИЯ

Рассмотрен процесс выщелачивания азотной кислотой обожженного химического отхода после производства пентаоксида диванадия. Определено процентное содержание ванадия в растворе после процесса выщелачивания и в твердом отходе после промывки, также для расчета степени выщелачивания определено процентное содержание V_2O_5 в продуктах окислительного обжига без добавок. Представлены данные, полученные при заданных температурах кислотного выщелачивания и продолжительности процесса. Описаны методы определения состава и методика эксперимента.

Ключевые слова: кислотное выщелачивание, выщелачивание азотной кислотой, окислительный обжиг, химический отход переработки ванадийсодержащих шлаков, пентаоксид диванадия.

D.D. Fomina, N.F. Danilov

NITRIC ACID LEACHING OF VANADIUM COMPOUNDS IN THE PROCESS OF VANADIUM PENTOXIDE PRODUCTION CHEMICAL WASTE PROCESSING

This article discusses the process of nitric acid leaching of vanadium from roasted vanadium pentoxide production chemical waste. The V_2O_5 content in solutions after leaching and in solid residuum after washing was determined along with V_2O_5 content in the basic solid material after roasting without additives to determine the leaching degree. Data of acid leaching are presented at defined temperatures and time length of the process. Methods of determining the composition and experimental technique are described.

Keywords: acid leaching, nitric acid leaching, oxidating roasting, chemical waste from vanadium-containing slag processing, divanadium pentoxide.

Ванадий достаточно распространенный химический элемент в земных породах, но находится он в рассеянном состоянии и в чистом виде не встречается. Основной источник получения ванадия – железные руды, содержащие ванадий как примесь [1].

Из статьи [2] известно о процессе окислительного обжига без добавок при различных температурах и продолжительности.

Для исследования процесса был выбран статический метод эксперимента с отбором проб для анализа через определенные промежутки времени при постоянной температуре и по окончании процесса.

После процесса окислительного обжига, проводится выщелачивание азотной кислотой при заданных температурах термостата 40 и 50 °С и продолжительностях 5, 10, 20, 30 мин. Концентрация азотной кислоты: 10, 20, 30 %.

Для процесса выщелачивания соотношение Т:Ж было 1:10. Следовательно, масса навески составляет 10 г, а объем кислоты 100 мл.

Предварительно перед процессом выщелачивания кислоту нагревали до температуры, заданной в термостате, и затем осуществляли выщелачивание. Через заданные промежутки времени отбирается проба и проводится анализ на определение содержания ванадия в растворе по методике [3]

Цель выщелачивания – максимальный перевод пентаоксида диванадия в растворенную форму. В результате эксперимента были получены данные, описанные в таблицах. Ниже приведены графики на основе полученных данных в ходе эксперимента. На рис. 1, 2 представлено сравнение выщелачивания обожженного материала при 950 °С в течение 4 ч при разных концентрациях при температуре термостата 40 и 50 °С соответственно.

По данным из рис. 1, 2 можно сделать вывод о том, что при 40 и 50 °С наилучшие результаты, при которых получается наибольшее процентное содержание пентаоксида диванадия в растворе достигаются при использовании 10%-ной азотной кислоты.



Рис. 1. Сравнение выщелачивания обожженного материала при 950 °С в течение 4 ч при разных концентрациях при температуре термостата 40 °С

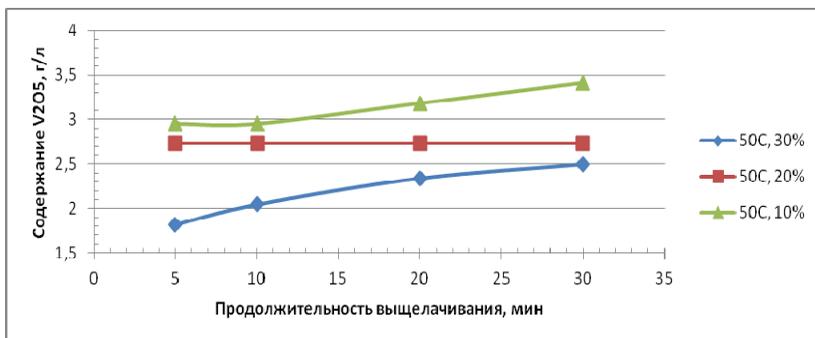


Рис. 2. Сравнение выщелачивания обожженного материала при 950 °С в течение 4 ч при разных концентрациях при температуре термостата 50 °С

Далее нам необходимо определить оптимальную продолжительность процесса выщелачивания. На рис. 3 представлено сравнение выщелачивания при температуре термостата 40 и 50 °С при концентрации кислоты 10 % с использованием обожженного при 950 °С материала.

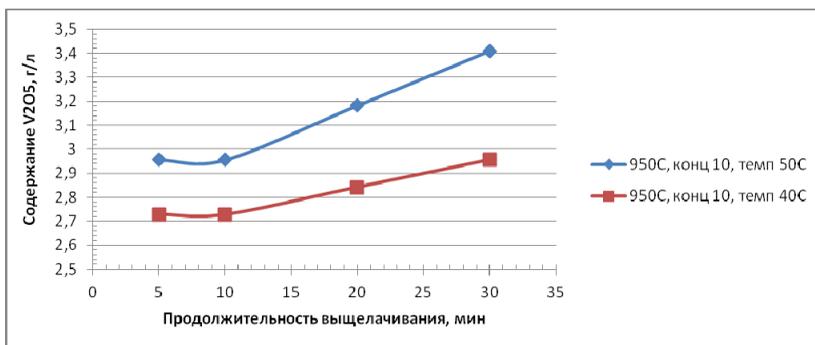


Рис. 3. Сравнение выщелачивания при температуре термостата 40 и 50 °С с концентрацией кислоты 10 %

По данным рис. 3 видно, что наилучшие показатели процентного содержания пентаоксида диванадия в растворе получают при продолжительности выщелачивания 30 мин и температуре термостата 50 °С. Поэтому можно сделать вывод о том, что даль-

нейшее выщелачивание будет проводится при концентрации кислоты равной 10 %, при температуре термостата 50 °С и продолжительности 30 мин.

Дальнейшее исследование включает в себе цикловые испытания по выщелачиванию с подобранными оптимальными параметрами.

Список литературы

1. Ванадий. Свойства ванадия. Применение ванадия [Электронный ресурс]. – URL: <https://tvoi-uvelirg.ru/vanadij-svoystva-vanadiya-primenenie-vanadiya/> (дата обращения: 22.02.2020).
2. Фомина Д.Д., Данилов Н.Ф. Изучение извлечения ванадия из химических отходов производства феррованадия из ванадийсодержащих шлаков // Химия. Экология. Урбанистика. – 2019. – Т. 1. – С. 244–247.
3. Методика количественного анализа НДП МХ-115-48-2006 / АО «ЧМЗ». – Чусовой, 2006

Об авторах

Данилов Николай Федорович – кандидат технических наук, академик Академии технологических наук РФ и МАТН, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: super.dan51@yandex.ru.

Фомина Дарья Дмитриевна – магистр кафедры «Химические технологии неорганических веществ», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: Fomina97@yandex.ru.

Ф.Х. Хакимова, Р.Р. Хакимов, Е.С. Рушанов, И.И. Фонарев

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РОСПУСКУ И ФЛОТАЦИИ МАКУЛАТУРНОЙ МАССЫ ИЗ МЕЛОВАННОЙ БУМАГИ

Исследованы процессы роспуска и флотации макулатурной массы при переработке макулатуры из мелованной бумаги, определены оптимальные условия и получены уравнения регрессии процессов роспуска и флотации, показывающие влияние исследованных факторов на основные показатели макулатурной массы: белизну, выход, разрывную длину.

Ключевые слова: макулатура, мелованная бумага, переработка макулатуры, роспуск, флотация, механические показатели, потери волокна.

F.H. Khakimova, R.R. Khakimov, E.S. Rusanov, I.I. Fonarev

RESEARCH ON DISSOLUTION AND FLOTATION OF WASTE PAPER FROM COATED PAPER

Processes of dissolution and flotation of waste paper mass during processing of waste paper from coated paper have been investigated, optimal conditions have been determined and equations of regression of dissolution and flotation processes have been obtained, showing influence of investigated factors on basic indicators of waste paper mass: whiteness, yield, breaking length.

Keywords: waste paper, coated paper, waste paper processing, dissolution, flotation, mechanical parameters, fiber loss.

Расширение использования макулатуры в целлюлозно-бумажной промышленности является актуальной и перспективной задачей, решение которой способствует снижению нагрузки на окружающую среду, позволяет снизить расходы первичных волокнистых полуфабрикатов, энергии и снизить себестоимость бумаги, т.е. экономически целесообразно.

Широкое распространение в мире из всех способов переработки вторичного волокна получил процесс облагораживания, который заключается не только в роспуске макулатуры на волокна, но и в удалении типографской краски из предварительно подготовленной волокнистой суспензии. Этот процесс является сложным и нестабильным, требующим определенных условий для его успешного осуществления. Однако, несмотря на сложность процесса,

облагораживание макулатуры продолжает распространяться в целлюлозно-бумажной промышленности благодаря экологическим и экономическим преимуществам [1].

Процесс облагораживания макулатуры состоит из стадий роспуска на волокна и удаления краски из волокнистой суспензии.

На стадии процесса роспуска макулатуры для отделения частиц краски от волокон и распределения их в водной волокнистой суспензии используют щелочные химикаты, обычно гидроксид натрия и пероксид водорода, для стабилизации которого применяется жидкое стекло. Щелочные химикаты, как известно, способствуют отделению частиц типографской краски от волокон, так как они разрушают и омыляют связующие вещества типографской краски, что способствует переходу частиц краски в водную волокнистую суспензию. В процессе такого химического воздействия краска теряет свою вяжущую способность, что создает предпосылки для эффективного перевода краски в суспензию [2]. После роспуска макулатуру выдерживают для завершения химических реакций.

Цель данной работы – разработка оптимальных условий роспуска и флотации макулатурной массы (ММ) из мелованной бумаги с помощью программы Statgraphics V.5.01 [3] и изучение зависимости белизны, выхода и разрывной длины массы от условий роспуска и флотации.

Работа состояла из двух частей: исследование стадии роспуска и стадии флотации. Для исследований использована макулатура, представляющая собой афиши, отобранные в типографии, и имеющая качественные показатели: зольность 39 %, разрывная длина 5860 м, белизна (незапечатанная область бумаги) 91 %.

Роспуск – важная стадия, от условий проведения которой зависит эффективность всего процесса облагораживания макулатурной массы, что и вызывает необходимость ее оптимизации.

При выполнении работы была принята следующая схема облагораживания макулатуры: роспуск макулатуры с добавлением химикатов (H_2O_2 , NaOH, Na_2SiO_3 , стеариновая кислота); набухание массы в течение 90 мин; флотация массы для удаления краски в присутствии флотореагента (по результатам предварительных исследований выбран флотореагент – стеариновая кислота).

Для разработки оптимальных условий роспуска макулатуры был поставлен эксперимент по трехфакторному плану Бокса

($m = 3$). В ходе эксперимента было изучено влияние на белизну, выход и разрывную длину макулатурной массы трех факторов: температуры процесса, продолжительности роспуска и расхода пероксида водорода.

Обозначения переменных факторов при проведении эксперимента и интервалы варьирования: X_1 – температура роспуска (30–60 °С), X_2 – продолжительность роспуска (10–40 мин), X_3 – расход пероксида водорода (0,5–4,0 %).

Анализ результатов эксперимента выполняли с помощью программы Statgraphics V.5.01 [3]. Уравнения регрессии для выходных параметров:

– белизна ММ: $y_1 = 81,703 - 0,54x_1 + 0,23x_2 + 0,53x_3 + 1,142x_1^2 - 0,408x_3^2$ (коэффициент детерминации $R^2 = 95,2$ %);

– выход ММ: $y_2 = 71,096 - 2,3x_1 - 0,96x_2 - 0,81x_3 - 1,542x_1^2 + 1,275x_1x_3 - 1,842x_2^2$ ($R^2 = 95,9$ %);

– разрывная длина: $y_3 = 4726,92 - 128,0x_1 + 256,0x_2 + 180,0x_3 - 117,5x_1x_2 + 196,154x_2^2 - 183,846x_3^2$ ($R^2 = 96,7$ %).

Оптимизация с помощью программы Statgraphics V.5.01 дала следующие оптимальные условия роспуска макулатуры: температура 31,8 °С, продолжительность процесса 27,3 мин, расход H_2O_2 1,81 % к абсолютно сухому волокну.

Вторая стадия облагораживания – флотация – также существенно влияет на эффективность процесса облагораживания макулатурной массы, что и вызывает необходимость ее оптимизации.

Для разработки оптимальных условий флотации макулатурной массы был поставлен эксперимент по трехфакторному плану Бокса ($m = 3$). В ходе эксперимента было изучено влияние на белизну, выход и разрывную длину макулатурной массы трех факторов: температуры и продолжительности флотации, концентрации массы при флотации.

Первая стадия – роспуск – проходила по разработанным в первой части работы оптимальным условиям.

Обозначения переменных факторов при проведении эксперимента и интервалы варьирования: X_1 – температура флотации (20–60 °С); X_2 – продолжительность флотации (3–12 мин); X_3 – концентрация массы 0,8–1,2 %.

Уравнения регрессии для выходных параметров:

– белизна ММ: $y_1 = 85,456 + 1,74x_1 + 1,13x_2 + 0,74x_3 + 0,688x_1x_3 - 0,956x_2^2$ ($R^2 = 95,09$ %);

– выход ММ: $y_2 = 64,493 - 4,38x_1 - 5,5x_2 - 2,88x_3 + 4,05x_2^2 + 1,825x_2x_3$ ($R^2 = 95,49\%$);

– разрывная длина: $y_3 = 4627,5 + 191,0x_1 + 145,0x_2 + 213,0x_3 - 191,25x_1^2 + 168,75x_2^2$ ($R^2 = 96,31\%$);

Оптимизация с помощью программы Statgraphics V.5.01 дала следующие оптимальные условия флотации ММ: температура 40,7 °С, продолжительность процесса 4,0 мин, концентрация массы 0,85 % к абсолютно сухому волокну.

По полученным оптимальным условиям роспуска с последующей флотацией при оптимальных условиях проведено облагораживание ММ и полученные значения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Расчетные и экспериментальные показатели облагороженной ММ

Показатели	Расчетные значения	Результаты эксперимента
Белизна, %	82,9	82,9
Выход облагороженной массы, %	74,2	74,4
Разрывная длина, м	4760	4770

Результаты, полученные по оптимальным режимам роспуска и флотации, соответствуют расчетным, что указывает на адекватность математического описания процессов роспуска и флотации.

После проведения оптимизации роспуска и флотации было проведено сравнение характеристик исходной ММ и облагороженной при оптимальных условиях макулатурной массы.

В результате облагораживания ММ можно отметить, что степень помола и обезвоживаемость изменяются незначительно; белизна массы повышается на ~7 % по сравнению с исходной; водоудерживающая способность повышается вследствие освобождения волокон от типографской краски, что приводит к повышению гидрофильности волокон; длина волокон изменяется незначительно (определена на аппарате Файбер-тестер); разрывная длина повышается вследствие удаления большей части наполнителя; зольность бумаги снижается за счет удаления части наполнителя в процессе флотации.

Таблица 2

Сравнительная характеристика исходной и облагороженной при оптимальных условиях макулатурной массы

Показатели ММ	Исходная ММ	Облагороженная ММ
Степень помола, °ШР	18,5	20,0
Белизна, %	76,3	82,9
Выход облагороженной ММ, % от исходной	–	74,4
Обезвоживаемость, с	15	16
Водоудержание, %	71,4	85,6
Средневзвешенная длина волокна, мм	0,817	0,801
Разрывная длина, м (60 °ШР, 100 г/м ²)	3340	4770
Зольность отливок из ММ, %	33,6	15,2

Таким образом, с применением математического планирования эксперимента и обработки результатов с помощью программы Statgraphics V.5.01 определены оптимальные условия роспуска и флотации, получены уравнения регрессии, характеризующие процессы роспуска и флотации и влияние исследованных факторов на основные показатели ММ: белизну, выход, разрывную длину.

Список литературы

1. Шабалин М., Аким Э.Л. Флотация макулатурной массы // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2006. – № 8. – С. 58–64.
2. Шабалин М., Аким Э.Л. Исследование процесса флотации макулатурной массы // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2006. – № 9. – С. 56–64.
3. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics. – Красноярск: СибГТУ. Кларетианум, 2003. – 246 с.

Об авторах

Хакимова Фирдавес Харисовна – доктор технических наук, профессор кафедры «Технология полимерных материалов и порохов», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail tcbp@pstu.ru.

Хакимов Роман Рашидович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail tcbp@pstu.ru.

Рушанов Евгений Сергеевич – магистрант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail tcbp@pstu.ru.

Фонарев Илья Игоревич – студент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail tcbp@pstu.ru.

А.Р. Хаматнурова, А.Р. Шекаева,
А.Н. Федорчук, Р.Р. Спиридонова

КИНЕТИКА АНИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТАМА С ω -ДОДЕКАЛАКТАМОМ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Проведена работа по исследованию влияния оксида алюминия на синтез полиамида, полученного активированной анионной сополимеризацией ϵ -капролактама с ω -додекалактамом. В результате проведенных исследований было выявлено, что данная добавка влияет на скорость гомополимеризации и сополимеризации этих мономеров. При этом для реакции полимеризации ω -додекалактама с увеличением концентрации добавки наблюдается снижение скорости реакции. Наименьшая скорость реакции характерна для образцов, содержащих оксид алюминия в концентрации 1 мол. %. При анализе влияния неорганической добавки на сополимеризацию ϵ -капролактама с ω -додекалактамом было выявлено, что оксид алюминия способствует увеличению скорости реакции для образцов сополимера ω -ДЛК/ ϵ -КЛ в соотношении 50/50 и 80/20.

Ключевые слова: ϵ -капролактамы, ω -додекалактамы, оксид алюминия, анионная сополимеризация.

A.R. Khamatnurova, A.R. Shekaeva,
A.N. Fedorchuk, R.R. Spiridonova

KINETICS OF ANIONIC COPOLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTAM WITH ω -DODECALACTAM IN THE PRESENCE OF ALUMINIUM OXIDE

The study of the effect of aluminum oxide on the synthesis of polyamide obtained by activated anionic copolymerization of ϵ -caprolactam with ω -dodecalactam was carried out. As a result of research, it was found that this additive affects the rate of homopolymerization and copolymerization of these monomers. At the same time, for the polymerization reaction of ω -dodecalactam with an increase in the concentration of the additive, a decrease in the reaction rate is observed. The lowest reaction rate is typical for samples containing aluminum oxide at a concentration of 1 mol.%. When analyzing the effect of inorganic additives on copolymerization of caprolactam with ω -dodecalactam found that aluminum oxide increases the rate of reaction for the samples of the copolymer ω -DLK/ ϵ -CL 50/50 and 80/20.

Keywords: ϵ -caprolactam, ω -dodecalactam, aluminum oxide, anionic copolymerization.

В настоящее время большой интерес среди всех полимеров представляет поликапроамид, производство которого в мире достигает 60 % от всех производимых полиамидов и непрерывно увеличивается. Это обусловлено его высокими прочностными и эксплуатационными свойствами, благодаря чему поликапроамид широко применяется в качестве конструкционного материала для производства деталей приборов и машин. Также поликапроамид отличается высокой износостойкостью, устойчивостью формы при повышенных температурах, долговечен при механической нагрузке. Однако поликапроамид имеет свои недостатки: низкие значения эластичности, термической стабильности и большое водопоглощение [1], что, в свою очередь, сужает области применения и рынки сбыта данного полимера.

В работе [2] было показано, что введение оксида алюминия в реакционную массу способствует увеличению термостабильности, повышению прочностных свойств, уменьшению водопоглощения поликапроамида. Также было замечено, что введение оксида алюминия на стадии синтеза полимера оказывает влияние на скорость анионной полимеризации ϵ -капролактама (ϵ -КЛ).

Анионной сополимеризацией ϵ -КЛ с ω -додекалактамом (ω -ДЛК) можно получить полимер с улучшенным комплексом свойств по сравнению с полиамидом, полученным гомополимеризацией ϵ -КЛ. Данный сополимер обладает пониженным водопоглощением и значением степени кристалличности, повышенной ударной вязкостью [3]. Однако при таком синтезе в полимере образуется много дефектных зон (поры, раковины, трещины) и образцы могут быть неоднородными по линейным размерам. Это объясняется тем, что фрагменты сополимера имеют различную надмолекулярную структуру [4].

Повысить однородность надмолекулярной структуры полимера можно, используя гетерогенные зародышеобразователи, которые могут представлять собой мелкодисперсные неорганические соединения.

Целью данной работы являлось изучение влияния оксида алюминия на анионную сополимеризацию ϵ -КЛ с ω -ДЛК.

На первом этапе исследования изучили кинетику реакции полимеризации ω -ДЛК с добавлением оксида алюминия в концентрациях: 1 – 1 мол. %; 2 – 10^{-1} мол. %; 3 – 10^{-2} мол. %; 4 – 10^{-3} мол. %.

Проведение анионной полимеризации ω -ДЛК в присутствии оксида алюминия показало, что данные соединения влияют на ско-

рость полимеризации. При этом наблюдается следующая зависимость: чем выше концентрация добавки, тем ниже скорость реакции. Наименьшая скорость реакции характерна для образцов, содержащих оксид алюминия в концентрации 1 мол. %. Введение добавки способствует ускорению реакции полимеризации ω -ДЛК в начальный момент времени, что говорит об их положительном влиянии на каталитическую систему.

Второй этап работы был посвящен исследованию сополимеризации ϵ -КЛ с ω -ДЛК. Изучение влияния времени полимеризации на выход сополимера показало, что скорость полимеризации чистого ω -ДЛК существенно выше, чем у ϵ -КЛ. При этом с повышением содержания ω -ДЛМ индукционный период уменьшается, а скорость сополимеризации увеличивается. Для поликапроамида индукционный период достигает 10 мин, в сополимере ω -ДЛМ / ϵ -КЛ с соотношением мономеров 20/80 – 7 мин, с соотношением мономеров ω -ДЛМ / ϵ -КЛ 50/50 – 2 мин. В образцах с соотношением мономеров ω -ДЛМ/ ϵ -КЛ 80/20 и гомополимеризации ω -ДЛК индукционный период отсутствует.

При этом для образцов с соотношением мономеров ω -ДЛМ / ϵ -КЛ 20/80, 50/50 и гомополимеризации ω -ДЛК наблюдается замедление скорости реакции по прошествии 5 мин. Вероятно, это связано с диффузионными затруднениями, вызванными повышением молекулярной массы и увеличением вязкости полимеризационной среды.

Для исследования кинетики реакции сополимеризации ϵ -КЛ с ω -ДЛК было принято решение использовать оксид алюминия в концентрации 1 мол. % (рисунок).

Такая концентрация добавки уменьшает скорость реакции полимеризации ω -ДЛК, что позволяет контролировать процесс реакции и устранять диффузионные затруднения, возникающие при мгновенном нарастании молекулярной массы, так как уменьшается вязкость реакционной массы.

При введении оксида алюминия процесс сополимеризации всех образцов протекает более равномерно по сравнению с реакцией без добавки, не происходит мгновенного увеличения молекулярной массы и, следовательно, резкого загустения полимерной массы, что дает возможность контролировать процесс. Также уменьшается индукционный период для образцов гомополимеризации ϵ -КЛ и сополимеризации мономеров ω -ДЛМ/ ϵ -КЛ в соотношении 20/80.

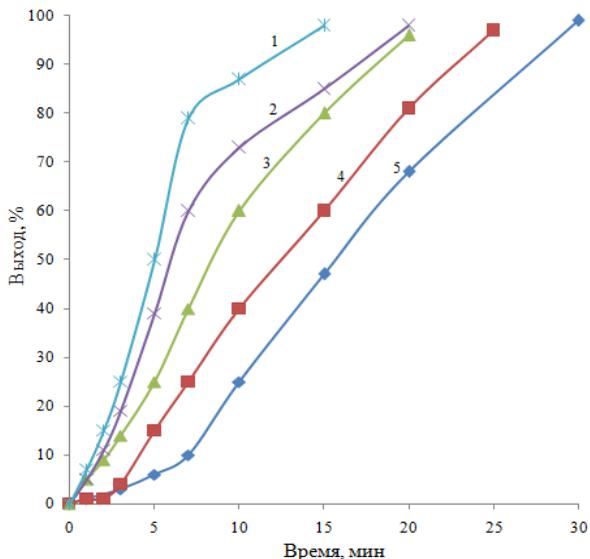


Рис. Зависимость выхода сополимера ω -ДЛМ / ϵ -КЛ, модифицированного оксидом алюминия, от времени полимеризации при различном мольном соотношении мономеров: 1 – 100/0; 2 – 80/20; 3 – 50/50; 4 – 20/80; 5 – 0/100

Таким образом, проведение анионной полимеризации ω -ДЛК в присутствии оксида алюминия показало, что происходит замедление скорости полимеризации ω -ДЛК по мере увеличения концентрации добавки. Наименьшая скорость реакции характерна для образца, содержащего ОА в концентрации 1 мол. %. Изучение влияния ОА на анионную сополимеризацию ϵ -КЛ с ω -ДЛМ показало, что введение добавки способствует уменьшению индукционного периода для реакции сополимеризации по мере увеличения процентного содержания мономеров ω -ДЛК в сополимере. При введении ОА происходит уменьшение периода индукции и снижение скорости реакции сополимеризации.

Список литературы

1. Модификация свойств поликапроамида оксидом алюминия / А.Р. Шекаева, А.Н. Федорчук, А.Р. Хаматнурова, Р.А. Иксанов, Р.Р. Спиридонова // Тез. докл. VI Всерос. науч. конф. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2018.

2. Влияние малых концентраций неорганических добавок на синтез и свойства поликапроамида / А.Р. Хаматнурова, А.Н. Федорчук, А.Р. Шекаева, Р.Р. Спиридонова // Тез. докл. VI Междунар. молодеж. науч. конф. ФТИ-2019. – Екатеринбург: УрФУ, 2019.

3. Синтез и свойства поликапроамида, модифицированного диоксидом кремния / И.И. Гарифуллин, А.А. Ахметова, А.Н. Федорчук, Р.Р. Спиридонова // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2017. – № 11.

4. Модификация сополимеризации ϵ -капролактама с ω -декалактамом диоксидом кремния / А.Р. Хаматнурова, А.Н. Федорчук, А.Р. Шекаева, Р.Р. Спиридонова // Тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. и школы молодых ученых. – Махачкала: Изд-во ДГУ, 2018.

Об авторах

Хаматнурова Алина Ринатовна – магистр кафедры «Технология синтетических каучуков», Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: ae9kt@mail.ru.

Шекаева Алия Ринатовна – магистр кафедры «Технология синтетических каучуков», Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: alishek98@mail.ru.

Федорчук Анна Николаевна – аспирант кафедры «Технология синтетических каучуков», Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: f.n.anna@mail.ru.

Спиридонова Регина Романовна – кандидат химических наук, доцент кафедры «Технология синтетических каучуков», Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: regina.spiridonova@bk.ru.

И.Д.Ч. Чанг, Л.А. Зенитова

ВОЗМОЖНОСТЬ МНОГОКРАТНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА И ХИТИНА

В связи с быстрым ростом количества твердых отходов в настоящее время, одной из рекомендуемых мер является повторное использование материалов. В этом исследовании оценивалась возможность многократного использования сорбента на основе пенополиуретана (ППУ) и хитина. Показано, что сорбент на основе хитина и полиуретана (ППУ10М) обладает относительно высокой нефтяной сорбционной способностью, нефтеемкость достигает ~13,00 г/г. Сорбент также показал высокую способность повторного использования путем его отжима. После 15 адсорбционно-десорбционных циклов его нефтеемкость остается неизменной. Кроме того, количество регенерированной нефти доходит до ~98,0 %, что приводит к существенной экономии и уменьшению количества нефти, проникающего в окружающую среду.

Ключевые слова: многократное использование, ППУ, хитин, сорбент, нефтеемкость.

Y.D.T. Trang, L.A. Zenitova

THE REUSABILITY OF SORBENT BASED ON FOAM POLYURETHANE AND CHITIN

Due to the rapid increase in solid waste currently, one of the recommended measures is the reuse of materials. In this study, the ability of reusing a sorbent based on polyurethane foam (PPU) and chitin was evaluated. The results showed that the sorbent based on chitin and polyurethane (PPU10M) has a relatively high oil sorption capacity, it reaches 13,13 g/g. The sorbent also shows a relatively high reusability. After 15 adsorption-desorption cycles, oil capacity of the sorbent has not decrease. On the other hand, the amount of oil recovery is up to 98.09 % – leading to a decrease in the amount of oil entering the environment and a decrease in resource degradation.

Keywords: reusability, PPU, chitin, sorbent, oil capacity.

В настоящее время одной из наиболее актуальных проблем является предотвращение деградации окружающей среды в процессе освоения природных ресурсов. В частности, загрязнение окружающей среды является одной из причин, которые привели к рецессии ресурсов. Загрязнение – это ухудшение качества окружающей среды как из-за проникновения внешних химических или

биологических агентов, так и из-за физических воздействий [1]. К сожалению, разливы нефти происходят достаточно часто, и до сих пор потери от разливов огромны. Разлив нефти оказывает значительное влияние на среду обитания организмов и может вызывать их исчезновение. Разлив нефти также увеличивает затраты на ликвидацию утечки нефти в окружающую среду. Кроме того, это негативно влияет на развитие индустрии туризма [2]. Таким образом, экологически чистые и устойчивые методы для удаления нефтяных загрязнений необходимы, чтобы избежать угроз и экологических рисков, связанных с ними [3].

Для ликвидации разливов нефти метод адсорбции является одним из высокоэффективных. Однако стоимость нефтяных адсорбентов обычно достаточно высока. Одним из возможных способов снижения затрат на ликвидацию нефтяных загрязнений является многократное использование адсорбента. В то же время многократное использование материалов также является одним из методов, помогающих уменьшить количество твердых отходов в окружающей среде [4]. В настоящее время комбинированный сорбент на основе хитина и полиуретана является одним из эффективных нефтяных сорбентов по разумной цене [5]. Пористая эластичная структура сорбента дает возможность его многократного использования. В настоящем исследовании оценивается возможность повторного использования сорбента ППУ10М.

Материалы

Для получения сорбента использовались:

Гидроксилсодержащий компонент А и изоцианатный компонент Б для эластичного пенополиуретана, компания «Дау Изолан», г. Владимир, Россия.

Хитин компании «Хитозан Вьетнам», г. Хо Чи Мин, Вьетнам;

Нефть – горизонт Верейский, Татарстан, Россия.

Получение сорбента на основе пенополиуретана и хитина-ППУ10М.

В стакан вводился компонент А, который перемешивался со скоростью 3000 об./мин, не менее 15 с. Затем в компонент А вводился измельченный наполнитель и перемешивался в течение 1–2 мин. Синтез сорбента проводился при комнатной температуре путем введения в компонент А с наполнителем необходимого ко-

личества компонента Б. Смесь интенсивно перемешивались скоростью 3000 об/мин в течение 10 с. Массовое соотношение компонентов А и Б равняется 1:0,6. Ранее было выявлено, что наивысшей емкостью обладает сорбент, содержащий 10 % хитина, измельченного до размера 1–3 мм (ППУ10М) [5].

Проверка многократного использования адсорбента

Два грамма готового адсорбента помещают в емкость, содержащую 50 мл нефти. По истечении 60 мин насыщенный сорбент извлекался, отжимался и взвешивался. Далее процесс сорбции многократно повторялся. Нефтеемкость сорбента рассчитывалась по формуле

$$Q_i = \frac{m_i}{m_0},$$

где Q_i – сорбционная емкость сорбента за i -й раз, г/г; m_i – масса сорбента с нефтью, поглощенного за i -й раз, г; m_0 – масса начального сорбента, г.

Обсуждение результатов исследования

Одним из факторов, влияющих на стоимость адсорбентов, является его повторное применение. Адсорбент, который способен многократно использоваться, будет способствовать снижению затрат на очистку вод от аварийных разливов нефти. Кроме того, после процесса адсорбции загрязненный сорбент увеличивает количество твердых отходов в экосистеме. Таким образом, возможность многократного использования может считаться одной из мер по сокращению отходов, попадающих в окружающую среду.

Выявлено, что адсорбент ППУ10М с практически неизменной эффективностью можно использовать до 15 раз (рисунок). Это приводит к значительному снижению затрат на ликвидацию разливов. Согласно статистике, мировые запасы нефти все больше истощаются, между тем нефть – незаменимый источник энергии в настоящее время. Регенерация поглощенной нефти после процесса адсорбции способствует уменьшению последствий истощения нефтяных ресурсов. В то же время регенерация поглощенной нефти после процесса адсорбции также способствует уменьшению количества нефти, попадающего в окружающую среду, что снижает негативное воздействие разливов нефти

на человека и окружающую среду. В то же время предложенный механический метод регенерации поглощенной нефти – один из простых и недорогих методов.

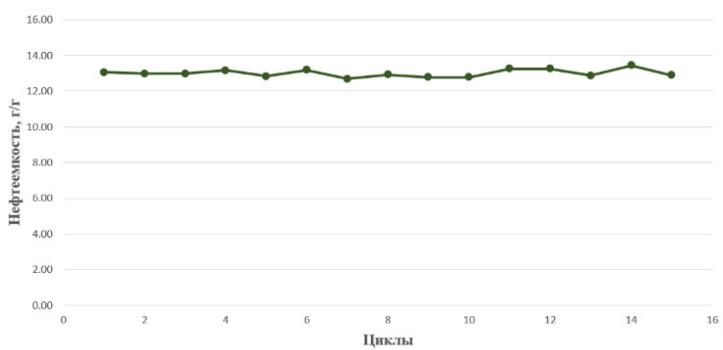


Рис. Зависимость нефтеемкости сорбента ППУ10М от количества циклов сорбции

Заключение

Показана возможность многократного использования (до 15 раз) нефтяного адсорбента на основе пенополиуретана и хитина ППУ10М с нефтеемкостью ~13,00 г/г. При этом количество регенерированной нефти доходит до 98,0 %. Это имеет большое значение для снижения затрат на ликвидацию нефтяных разливов и сокращения количества отходов, попадающих в окружающую среду.

Список литературы

1. Sirotkina E.E., Novoselova L.Y. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // Химия для устойчивого развития. – 2005. – С. 359–375.
2. Hua Lia, Lifen Liua, Fenglin Yanga. Олеофильные пенополиуретаны для ликвидации разливов нефти // Процедура Экологические науки. – 2013. – С. 528–533.
3. Carlos Escudero-Oñate, Elena Martínez-Francés. Обзор материалов на основе хитозана для удаления органических загрязнений из воды и биоаугментации // Множество функций в науке и технике (IntechOpen). – 2018. – С. 71–87.

4. Samiha B. Важность принципа ЗР муниципального управления твердыми отходами для достижения устойчивого развития // Средиземноморский журнал социальных наук. – 2013. – С. 129–135.

5. Tran Y Doan Trang, Zenitova L.A. Исследование сорбционной способности адсорбента на основе полиуретана и хитина для удаления разливов нефти // Земля и Наука об окружающей среде. – 2019. – С. 1–9.

Об авторах

Чан И Доан Чанг – аспирант кафедры «Технология синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: tydtrang@gmail.com.

Зенитова Любовь Андреевна – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технология синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: liubov_zenitova@mail.ru.

А.В. Чернышев, М.В. Черепанова

**ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА
НА СТАДИИ ПЕННОЙ ФЛОТАЦИИ (ФЛОТАЦИОННОЕ
ОБЕСШЛАМЛИВАНИЕ) В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ СИЛЬВИНИТА**

Описаны способы извлечения нерастворимого остатка с применением ультразвука, а также варианты технологических установок. Рассмотрены основные достоинства методов и области их применения в других видах промышленности. Перечислены функции, выполняемые с помощью использования ультразвука в процессе флотационного обесшламливания.

Ключевые слова: ультразвук, ультразвуковая установка, флотационное обесшламливание, пенная флотация, обработка жидких сред.

A.V. Chernyshev, M.V. Cherepanova

**PROSPECTS FOR THE USE OF ULTRASOUND
AT THE STAGE OF FOAM FLOTATION (FLOTATION DESLAMMING)
IN THE PROCESS OF SILVINITE PROCESSING**

This article contains the methods how to extract insoluble residue using ultrasound, as well as options for technological installations. The main advantages of the methods and their application in other industries are considered. The functions performed by using ultrasound in the process of flotation deslamination are listed.

Keywords: ultrasound, ultrasonic unit, flotation deslamination, foam flotation, treatment of liquid media.

Многие химические процессы требуют усовершенствования с точки зрения скорости химического взаимодействия и активации данного процесса. Новым направлением для решения поставленных задач является использование ультразвука.

В настоящее время наблюдается тенденция снижения качества исходного минерального сырья (в частности, сильвинитовых руд), возрастает содержание примесных компонентов, отделение которых в процессе обогащения является первостепенной задачей. Так, например, нерастворимый в воде остаток (Н.О.), представленный солями CaSO_4 , MgCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, Fe_2O_3 , $\text{Ca}(\text{MgCO}_3)_2$, F^- , обладает высокой удельной поверхностью, что отрицательно влияет на процесс фло-

тации сильвина (KCl) путем адсорбции большей части катионного собирателя [1]. Поэтому необходимо выявить способы повышения эффективности обесшламливания руды с целью сокращения расхода реагентов и повышения качества готового продукта.

В последние годы успешно проведены теоретические и экспериментальные исследования в области ультразвуковой кавитации и акустических течений, позволившие разработать новые технологические процессы, протекающие при распространении ультразвука в жидкой фазе. Воздействие ультразвука на химические и физико-химические процессы, протекающие в жидкости, включает: инициирование некоторых химических реакций, изменение скорости, а иногда и направления реакций, создание в жидкости ударных волн, эмульгирование несмешивающихся жидкостей и коалесценцию эмульсий, диспергирование твердых тел и коагуляцию твердых частиц в жидкости [2].

Такое сильное влияние на различные процессы связано с кавитацией – образованием в жидкости при прохождении акустической волны полостей (кавитационных пузырьков), заполненных газом, паром или их смесью.

Перспективы применения ультразвука во флотации разделяются на два направления: способы обработки жидких сред с помощью ультразвука и технологическое оборудование для осуществления процесса, содержащее ультразвуковую установку.

1. Способы обработки жидких сред с помощью ультразвука

Применяются следующие варианты использования ультразвукового воздействия:

- Предварительная обработка исходной руды водным раствором ПАВ с наложением ультразвука в течение 10–60 с перед подачей на измельчение (RU 2641527), а также приготовление с помощью ультразвуковой кавитации жидких дисперсных систем, состоящих из взаимно нерастворимых компонентов: неполярной жидкости и воды (RU 2304460).

- Формирование режима акустической кавитации одновременно на двух или нескольких разных частотах (RU 2477650).

- Пропускание одновременно нескольких смешиваемых сред через гидроакустический преобразователь под давлением, превышающим порог кавитации (RU 2626355).

- Ультразвуковая обработка смеси пульпы и коллектора с анизотропными частицами перед подачей в водный раствор (USA 10464075).

- Применение ультразвука при разделении минералсодержащей руды в процессе флотации с использованием ультразвукового перемешивания, воздействующего на полимерные пузырьки для высвобождения оставшегося ценного материала из них (USA 9809480).

- Использование «плавающей» частоты в широком диапазоне размеров (от 10 до 160 мкм в зависимости от частоты ультразвука) в процессе комплексной переработки шламов горно-обогатительных предприятий (UA 2015/105472).

С участием жидких фаз влияние ультразвука оказывает большое влияние на повышение скорости и эффективности процесса. Сокращается количество добавок, необходимых для полной очистки сточных вод, ускоряется перемешивание жидких несмешивающихся фаз, происходит разрушение «склеенных» в результате адгезии частиц и мн. др.

2. Технологическое оборудование для осуществления процесса, содержащее ультразвуковую установку

Любой ультразвуковой технологический аппарат состоит из блоков, приведенных на рисунке.

При реализации функциональных возможностей ультразвукового аппарата используются непосредственно колебания с ультразвуковой частотой [3]. Для повышения эффективности процесса флотации в рассмотренных патентах представлены следующие изобретения:

- Устройство, включающее ультразвуковой диспергатор, для сверхтонкого измельчения в жидких средах различных материалов (RU 2666565). Как следствие, повышается производительность обработки текучих технологических сред без увеличения размеров участка ультразвукового воздействия.

- Установка для очистки загрязненных поверхностей с использованием ультразвука, содержащая технологическую ванну, ультразвуковые пьезоэлектрические преобразователи и демпфер паразитных изгибных колебаний (RU 2175274). Это приведет к улучшению равномерности акустического поля внутри ванны.



Рис. Структурная схема ультразвукового технологического аппарата

- Устройство для регистрации интенсивности кавитации (RU 2700284). Позволяет совершенствовать методы и аппаратуру для изучения поведения кавитационных эффектов в различных гетерогенных системах.

- Гидродинамическое устройство, описанное в патенте (RU 94037454) и обеспечивающее возникновение режима ультразвуковой кавитации за счет перепада давлений на входе и выходе устройства, упростит установку.

- Флотация с использованием ультразвуковых волн для облучения пульпы, а также инициирование эффекта ультразвуковой кавитации, генерирующего большое количество пузырьков, имеющих высокую скорость приведет к улучшению эффектов разрушения, реструктуризации и всплытия минерализованных пузырьков (СН 101844111).

Описанные установки с применением ультразвука охватывают практически все отрасли химической промышленности. Функции, выполняемые с помощью использования ультразвука, могут быть разные. Ультразвук выступает в качестве катализатора процесса и может быть применен для повышения эффективности обесшламливания минеральных руд (в том числе сильвинитовой

руды), очистки сточных вод и ускорения перемешивания жидких фаз, состоящих из взаимонерастворимых компонентов, а также для сокращения расходов реагентов-собирателей при обработке измельченной руды.

Список литературы

1. Титков С.Н., Мамедов А.И., Соловьев Е.И. Обогащение калийных руд. – М.: Недра, 1982. – 216 с.
2. Применение ультразвука высокой интенсивности в промышленности / В.Н. Хмелев, А.Н. Сливин, Р.В. Барсуков, С.Н. Цыганок, А.В. Шалунов; Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – 203 с.
3. Хмелев В.Н., Попова О.В. Многофункциональные ультразвуковые аппараты и их применение в условиях малых производств, сельском и домашнем хозяйстве: науч. монография. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1997. – 160 с.

Об авторах

Чернышев Алексей Владимирович – магистрант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: AlexCher-1997@yandex.ru.

Черепанова Мария Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sygomyatnikova.maria@yandex.ru.

А.Н. Чудинов, А.С. Долгих

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УДЕЛЬНОЙ
ПОВЕРХНОСТИ МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ
КРЕКИНГА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ**

В нефтеперерабатывающей промышленности каталитический крекинг в псевдоожиженном слое катализатора (FCC) является одним из крупнотоннажных процессов производства высокооктанового компонента бензина. Выход и качество целевых продуктов крекинга зависят, в том числе, от параметров используемого катализатора [1, 2]. Микросферические цеолитсодержащие катализаторы сохраняют лидирующую позицию в нефтеперерабатывающей промышленности по экономическим и технологическим показателям. Производителями катализаторов крекинга в мире являются три компании: BASF (Германия), Grase Davison (США) и Albemarle Corporation (США). В России катализаторы КК успешно производят в г. Ишимбае и г. Омске («Газпромнефть») [3].

В данной работе исследована активность трех образцов катализаторов различных производителей в зависимости от величины их удельной поверхности.

Ключевые слова: каталитический крекинг в псевдоожиженном слое, цеолитный катализатор, нефтепереработка.

A.N. Chudinov, A.S. Dolgikh

**INVESTIGATION OF THE MICROSPHERIC ZEOLITE
CATALYSTS SPECIFIC SURFACE EFFECT ON THE CATALYST
ACTIVITY DURING THE FCC PROCESS**

Fluid catalytic cracking (FCC) is one of the large-scale processes for the production of high-octane gasoline component. There is strong dependence of the FCC products composition and quality on the catalyst parameters [1, 2]. Microspherical zeolite-containing catalysts are widely used in the oil refining industry considering the terms of economy and technology. Three leading FCC catalyst manufacturers in the world are BASF (Germany), Grase Davison (USA) and Albemarle Corporation (USA). In Russia, FCC catalysts are successfully produced in Ishimbay and Omsk (Gazpromneft) [3].

In this paper, dependence of the lab-deactivated FCC catalysts activity on their specific surface area was studied.

Keywords: fluid catalytic cracking, zeolite catalyst, oil refining.

Процесс каталитического крекинга в псевдооживленном слое катализатора (ККФ) является одной из основных технологий повышения глубины переработки нефти в нефтеперерабатывающей промышленности. На него приходится около 40–45 % мирового производства бензина. Помимо этого, ККФ является источником пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций, которые являются ценным сырьем для нефтехимических процессов.

Подбор наиболее подходящего катализатора является одним из самых важных параметров, поскольку он значительно влияет на эффективность работы установки, количество и состав выходящих продуктов.

Современные микросферические катализаторы крекинга являются сложными композиционными системами, состоящими из цеолита и совокупности компонентов, объединенных общим названием «матрица» [4]. Цеолит является главным носителем каталитической активности катализатора, а матрица – той средой, в которой он диспергирован. Помимо этого, она предохраняет активный компонент от воздействия высоких температур, каталитических ядов, а также обеспечивает предварительное расщепление и диффузию углеводородных молекул к активным участкам крекинга.

На данный момент в нефтехимической промышленности очень распространено применение цеолитсодержащих катализаторов, в качестве активного компонента которых применяются цеолиты типа Y и ZSM-5 [5].

Процесс FCC проводили при постоянной температуре 527 °С. Соотношение К/С составило 3,5; 6 и 7,5. Для всех образцов катализаторов было определено значение величины удельной поверхности, в том числе удельная поверхность матрицы и цеолита.

Таблица 1

Результаты исследования поверхности катализаторов

Параметры	Образец катализатора		
	1	2	3
Удельная поверхность общая, м ² /г	191,59	232,22	153,60
– матрицы, м ² /г	41,67	87,40	72,06
– цеолита, м ² /г	149,91	144,81	81,54
– доля поверхности цеолита, %	78,25	62,35	53,09
– доля поверхности матрицы, %	21,75	37,65	46,91

Важной характеристикой гетерогенной системы является размер кристаллитов цеолита, входящего в ее состав. Это связано с тем, что с уменьшением размера кристаллитов увеличивается не только удельная площадь поверхности, но и избыточная свободная энергия поверхности, что, как правило, приводит к росту активности данной гетерогенной системы в химической реакции [6]. Чем выше удельная поверхность у образцов катализаторов, тем выше степень конверсии сырья при любом соотношении К/С.

Наибольшее значение удельной поверхности определено для образца катализатора 2, в то же время образец 1 обладает более развитой поверхностью именно цеолита, определяющего активность катализатора (табл. 1). Образец 2 имеет преимущество перед образцом 1 в доле поверхности матрицы, которая является не менее важным компонентом, защищающим структуру катализатора от воздействия высоких температур и каталитических ядов.

Результаты испытания активности образцов катализаторов в процессе крекинга представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследования активности катализаторов в процессе FCC

Показатель	Значение К/С								
	3,5	6,0	7,5	3,5	6,0	7,5	3,5	6,0	7,5
	Образец катализатора 1			Образец катализатора 2			Образец катализатора 3		
Степень конверсии, мас. %	69,15	76,28	77,49	72,22	79,41	82,19	70,87	77,97	79,98
Выход продуктов, мас. %									
Кокс	2,95	4,61	5,57	4,36	7,20	8,97	4,62	7,54	9,06
Сухой газ	1,68	2,27	2,73	1,94	2,76	3,17	1,83	2,55	2,89
Пропан	0,84	1,32	1,65	1,09	1,72	2,19	1,07	1,75	2,07
Пропилен	4,76	5,15	5,90	4,37	5,52	6,36	4,25	4,77	4,82
Фракция C ₄	10,11	11,85	13,22	10,32	12,17	13,04	9,94	11,90	12,43
Бензин (C ₅ -210 °С)	48,81	51,09	48,41	50,14	50,04	48,46	49,16	49,46	48,71
Фракция 210–340 °С	18,72	15,37	15,16	17,61	14,42	13,24	17,86	14,75	13,81
Фракция > 340 °С	12,13	8,35	7,35	10,17	6,17	4,57	11,27	7,28	6,22

Как следует из представленных данных (см. табл. 2), наибольшая степень конверсии, а также максимальные выходы бензи-

на, пропилена и фракции C_4 достигаются на образце 2, что можно связать с наибольшим значением удельной поверхности среди исследованных образцов.

Образец 3, обладая наименьшим значением общей удельной поверхности в сравнении с катализатором 1, тем не менее, показал более высокую степень конверсии и несколько больший выход бензина в силу более развитой поверхности матрицы. Размер пор матрицы позволяет крекировать более крупные молекулы, которые не могут проникать в поры цеолита. Таким образом, активная матрица, создавая первичные центры крекирования, вносит значительный вклад в активность катализатора, но проявляет меньшую селективность в плане целевых продуктов [4].

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Образец катализатора с наибольшим значением удельной поверхности показал самую высокую степень конверсии сырья и максимальные выходы бензина и пропилена.

2. Активность катализатора зависит не только от его суммарной удельной поверхности, но и от поверхности цеолита и матрицы. Образец катализатора 3 при меньшем значении общей удельной поверхности проявил большую активность в сравнении с образцом 1, у которого наименьшее значение поверхности матрицы среди исследованных образцов.

3. Наиболее эффективным катализатором среди испытанных образцов является катализатор 2, позволяющий вырабатывать наибольшие количества бензиновой фракции и углеводородов C_3 – C_4 .

Список литературы

1. Технология переработки нефти. Ч. 1 / под ред. О.Ф. Глаголевой, В.М. Капустина. – М.: Химия, 2007. – С. 217–220.
2. Сафонов А.С., Ушаков А.И., Орешенков А.В. Качество автомобильных топлив, НП и КУ. – СПб., 2006. – С. 162.
3. Testing of cracking zeolite catalysts using mathematical model (Article number 060013) / G.Y. Nazarova, E.N. Ivashkina, E.D. Ivanchina, T.A. Shafran, V.I. Stebeneva, G.Z. Seytenova // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1772. – P. 1–7.
4. Задегбейджи Р. Каталитический крекинг в псевдооживленном слое катализатора. Справочник по эксплуатации, проекти-

рованию и оптимизации установок ККФ. – СПб.: Профессия, 2014. – 384 с.

5. Разработка химвагентов для ОАО «Газпром» на базе товарной продукции комплекса производств ЗАО «Химсорбент»: Отчет о НИОКР (промежуточн. по договору № 1356-00-8) / ОАО «Газпром». № рег. 01.200.1 14812. – М., 2000. – 34 с.

6. Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р., Кузьменко А.П. Особенности строения, морфологии и кислотно-основных свойств поверхности алюмосиликата Хотынецкого месторождения // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2018. – Т. 20, № 1. – С. 42–49. DOI: 10.17308/kcmf.2018.20/475

Об авторах

Чудинов Александр Николаевич – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: CHudinovAN@pstu.ru.

Долгих Андрей Сергеевич – магистрант, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: andreydolgix@mail.ru.

Н.М. Шалухо, Т.В. Булай,
Д.М. Кузьменков, Я.А. Бобровская

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Разработаны технологические стадии получения композиционных серосодержащих материалов. Показаны преимущества серного бетона по сравнению с бетонами на портландцементном вяжущем.

Ключевые слова: серный бетон, технология, температура, смесь, расплав, наполнитель, сера, песок, смеситель.

N.M. Shalukho, T.V. Bulai,
D.M. Kuzmenkov, Ya.A. Bobrovskaya

TECHNOLOGY FOR PRODUCING COMPOSITE SURFACE-CONTAINING MATERIALS

Technological stages for producing composite sulfur-containing materials have been developed. The advantages of sulfur concrete compared with concrete with a Portland cement binder are shown.

Keywords: sulfur concrete, technology, temperature, mixture, melt, filler, sulfur, sand, mixer.

Серные бетоны являются искусственными каменными материалами, получаемыми в результате твердения при охлаждении горячей смеси из серного вяжущего и заполнителей. Серное вяжущее вещество, как правило, состоит из технической серы (серосодержащих отходов), заполнителей (песка) и тонкодисперсных наполнителей, например гранитных отсеков или доломитовой муки [1, 2].

Серный бетон по сравнению с обычным бетоном имеет ряд неоспоримых преимуществ, такие как высокая ранняя прочность, уже в первые сутки твердения, низкое водопоглощение, высокая морозостойкость, стойкость в коррозионных средах и другие [3, 4]. Благодаря перечисленным свойствам такой композиционный материал можно использовать в дорожном строительстве [5], для строительства хранилищ отходов, плит и блоков для устройства

емкостей, коллекторов сточных вод, свай, труб, канализационных лотков, сборных конструкций, бетонирования полов и площадок, подверженных воздействию кислот и солей. Серные бетоны можно армировать стальной арматурой, причем прочность сцепления арматуры с бетоном не ниже прочности сцепления ее с цементными бетонами.

Разработанная технология производства серного бетона включает следующие технологические процессы: подготовку сырьевых материалов; сушку и нагрев инертных наполнителей; приготовление расплава серы; дозирование компонентов; формование; распалубку; складирование, упаковку.

Песок и тонкие наполнители поступают на склад инертных материалов автомобильным транспортом, откуда их отдельно подают грейферным краном в соответствующие загрузочные воронки с ленточными питателями. Элеватором песок направляется на виброгрохот для отсева крупных камней и посторонних включений. Крупная фракция отправляется на помол в шаровую мельницу и после этого в бункер-накопитель агрегата питания и в сушильный барабан. Гранотсевы и доломитовый щебень также подвергаются дроблению, расसेву и нагреву. Фракционный состав заполнителя и наполнителя подбирают исходя из использования фракций песка и щебня, характерных для традиционных бетонов на портландцементе. Температура заполнителя и наполнителя при выходе из барабана должна быть (140 ± 5) °С. Серосодержащий шлам поставляют железнодорожным транспортом, откуда подают в накопительный бункер. Из сушильного барабана наполнители подают горячим элеватором в дозировочный комплекс.

Приготовление серного бетона осуществляют в горячем смесителе, в который подаются отдозированные заполнитель и наполнитель. Расплав серного шлама получают в плавилке. Расплавленный серный шлам подают в смеситель через объемный дозатор с целью получения однородной легкоподвижной массы. В горячем смесителе серобетонная смесь перемешивается при температуре (140 ± 5) °С в течение 2–3 мин и выгружается в нагретую металлическую опалубку, установленную на вибростоле, и в результате вибрации происходит ее уплотнение. После виброформования бетонная смесь схватывается в течение уже нескольких минут, достигая необходимой прочности. Обработку можно производить после охлаждения изделий до 40–50 °С. Подготовка

форм заключается в смазке, установке (при необходимости) арматурных каркасов и закладных деталей и подогреве формы до температуры 140–150 °С.

Таким образом, получение серосодержащих композиционных материалов по вышеописанной технологии может быть весьма перспективным, поскольку в настоящее время серный шлам, образующийся на ряде промышленных предприятий, например ОАО «Гродно Азот» (Республика Беларусь), выбрасывается в отвал.

Список литературы

1. Использование гранитных отсеков в производстве серного бетона / Н.М. Шалухо, Т.В. Булай, М.И. Кузьменков, Д.М. Кузьменков, Я.А. Бобровская // 5-й Белорусско-Прибалтийский форум «Сотрудничество – катализатор инновационного роста»: сборник материалов, Минск, 9–10 октября 2019 г. – Минск: БНТУ, 2019. – С. 34–35.

2. Кузьменков М.И. Серный бетон из отходов // Строительство и архитектура. – 1991. – № 4. – С. 16–18.

3. Булай Т.В., Кузьменков Д.М., Шалухо Н.М. Исследование физико-механических свойств серного бетона // Архитектурно-строительный комплекс: проблемы, перспективы, инновации: междунар. науч. конф., посвящ. 50-летию Полоцкого гос. ун-та, 5–6 апреля 2018 г., Новополоцк. – Новополоцк: Полоцкий гос. ун-т, 2018. – С. 46–48.

4. Исследование водопоглощения серного бетона / Т.В. Булай, М.И. Кузьменков, Н.М. Шалухо, Д.М. Кузьменков // 83-я науч.-техн. конф. проф.-препод. состава, научн. сотр. и асп. (с международным участием), 4–14 февраля 2019 г., Минск: сб. тезисов докладов [Электронный ресурс]. – Минск: УО БГТУ, 2019. – С. 44–45.

5. Гматейко В.В., Золотарев В.А. Использование серы и серосодержащих отходов в дорожном строительстве // Обзорная информация. – М., 1990. – С. 62.

Об авторах

Шалухо Наталия Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая технология вяжущих материалов», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: shalukho@belstu.by.

Булай Татьяна Вячеславовна – старший преподаватель кафедры «Строительное производство», Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, e-mail: best20.04@mail.ru.

Кузьменков Дмитрий Михайлович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры «Химическая технология вяжущих материалов», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: 310_chtvm@mail.ru.

Бобровская Яна Александровна – студентка кафедры «Химическая технология вяжущих материалов», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: yana.bobrovskaya.98@mail.ru.

А.С. Ширкунов, А.Л. Малыгин, А.С.А. Ал-Джабери, В.Г. Рябов

ИЗУЧЕНИЕ КОКСОВАНИЯ ВЫСОКОВЯЗКОГО ГУДРОНА В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Представлены результаты исследований коксования высоковязкого гудрона в лабораторных условиях при различных температуре и давлении процесса. Применение полученных результатов позволит оптимизировать промышленный процесс замедленного коксования для обеспечения максимального выхода жидких продуктов, используемых для производства автомобильных топлив.

Ключевые слова: коксование, гудрон, высоковязкий гудрон, нефтяной кокс, технологические параметры.

A.S. Shirkunov, A.L. Malygin, A.S.A. Al-Ghabri, V.G. Ryabov

STUDY OF COKING OF HIGH VISCOSITY VACUUM RESIDUE IN VARIOUS CONDITIONS

The article presents the results of studies of laboratory coking of high viscosity vacuum residue with different process temperature and pressure. The application of the obtained results allows optimize the industrial delayed coking process to ensure maximum yield of liquid products used for the production of automotive fuels.

Keywords: coking, vacuum residue, high viscosity vacuum residue, petroleum coke, technological parameters.

Процесс замедленного коксования в настоящее время является наиболее распространенным и эффективным способом повышения глубины переработки нефти как на отечественных, так и зарубежных нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ). Это достигается путем превращения малоценных тяжелых нефтяных остатков различных процессов (в основном гудрона – остатка вакуумной перегонки мазута) в дополнительное количество светлых фракций, облагороженное сырье процессов крекинга, а также товарный кокс, применяемый в металлургии. За последнее десятилетие на ряде крупных Российских НПЗ модернизируются имеющиеся и проектируются или уже введены в эксплуатацию новые современные установки замедленного коксования [1]. Среди таких предприятий – ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», ООО «ЛУКОЙЛ-Волго-

граднефтепереработка», АО «Газпромнефть-Омский НПЗ», АО «Ачинский НПЗ ВНК» и др.

На современных предприятиях переработки нефти данный процесс рассматривается не только с точки зрения получения высококачественного электродного кокса. Основную роль установок коксования видят в максимальном получении жидких углеводородных фракций, используемых в дальнейшем для производства автомобильных топлив.

В тоже время на современных НПЗ существует тенденция к увеличению отбора дистиллятных фракций при вакуумной перегонке мазута, что приводит к заметному утяжелению гудрона – основного сырья установок коксования на большинстве предприятий.

Именно поэтому интерес представляет изучение подходов к оптимизации технологии процесса замедленного коксования для переработки высоковязкого сырья с максимальным выходом жидких продуктов, что подтверждается значительным количеством исследований влияния состава сырья и технологических параметров на выход дистиллятов процесса [1–5].

В качестве сырья в настоящей работе использован высоковязкий гудрон производства ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» (условная вязкость при 80 °С – 81 с, содержание серы – 3,14 мас. %).

Процесс коксования осуществляли на лабораторной установке при различных условиях: избыточное давление варьировали от 2,0 до 4,0 кг/см², температуру изменяли в интервале от 475–510 °С. После завершения процесса определяли материальный баланс по основным продуктам (газы, жидкие фракции, кокс), качественные характеристики жидких продуктов (фракционный состав методом имитированной дистилляции и содержание серы) и кокса (выход летучих и содержание серы). Также определялись максимальная высота подъема пены (по черному следу на стенке реактора) и максимальная высота полученного коксового слоя (выраженные в % от первоначального уровня сырья). Результаты коксования высоковязкого гудрона в различных условиях приведены в таблице.

По результатам исследований были отмечены следующие тенденции.

С увеличением температуры:

1. Процесс коксования существенно ускоряется (при повышении температуры с 475 до 510 °С – продолжительность процесса

уменьшается в 2 раза), что приводит к заметному увеличению уровня подъема пены и коксового слоя. В первую очередь это связано с большей интенсивностью газовыделения через слой коксующейся реакционной массы и более пористой структурой получаемого кокса, который поднимается вдоль стенок реактора на большую высоту несмотря на его несколько меньшую общую массу. Следует однако отметить, что в промышленной реализации процесса из-за постепенной подачи сырья газовыделение в реакторе распределено по времени, поэтому повышенная температура подачи сырья, наоборот, вызывает некоторое снижение вязкости реакционной смеси, что способствует разрушению пены и уменьшению высоты ее подъема.

Результаты коксования высоковязкого гудрона в различных условиях

Параметры процесса кокования	Различная температура		Различное давление		
	475	510	475	475	475
Температура кокования, °С	475	510	475	475	475
Давление кокования, кгс/см ² (изб.)	3,0	3,0	2,0	3,0	4,0
Выход продуктов, мас. %					
Выход кокса	24,8	23,0	23,4	24,8	26,4
Выход газов	9,0	8,6	7,6	9,0	8,2
Выход жидкой фракции, из которых:	66,2	68,5	69,0	66,2	65,5
Бензин (н.к. – 215 °С)	18,9	17,9	15,4	18,9	20,0
Легкий газойль (215–340 °С)	20,8	20,4	21,1	20,8	21,2
Тяжелый газойль (340–530 °С)	25,1	27,9	30,1	25,1	23,1
Фракция 530-к.к.	1,4	2,3	2,3	1,4	1,2
Характеристики процесса и продуктов					
Содержание серы в жидкой фракции, мас. %	2,01	2,21	2,38	2,01	2,26
Содержание серы в коксе, мас. %	3,68	3,74	3,71	3,68	3,69
Выход летучих в коксе, мас. %	7,5	6,5	7,2	7,5	7,5
Максимальная высота подъема пены в реакторе, %	249	263	250	249	240
Максимальная высота слоя кокса, %	167	263	217	167	142
Время завершения кокования, мин	100	50	120	100	100

2. Возрастает выход жидких дистиллятов при снижении количества кокса, что видимо связано с более эффективной отгонкой жидких фракций из реактора при повышенной температуре, в результате чего данные продукты не успевают подвергнуться полному коксованию с образованием кокса, и его выход снижается.

3. Утяжеляется фракционный состав получаемых жидких дистиллятов.

4. Снижается выход летучих в получаемом коксе.

С увеличением давления:

1. Существенно уменьшается высота подъема коксового слоя в реакторе из-за пропорционального уменьшения объема вспенивающих газов. Даже с учетом несколько большего количества кокса это приводит к образованию менее пористого слоя твердого продукта с меньшей общей высотой.

2. Заметно возрастает выход кокса при одновременном снижении отбора жидких фракций. Вероятнее всего, это обусловлено ухудшением отгонки из реактора тяжелых углеводородов при повышенном давлении, данные углеводороды подвергаются реакциям уплотнения и масса образующегося кокса возрастает. Кроме того это приводит к облегчению фракционного состава жидких продуктов коксования.

3. Выход летучих в коксе изменяется в малой степени. Это можно объяснить тем, что в лабораторной реализации все сырье одновременно подвергается интенсивному нагреву и находится в реакторе при почти одинаковой температуре во всех точках одинаковое время, что приводит к полному коксованию большей части неиспарившихся тяжелых фракций. Малая толщина образующегося коксового слоя в лабораторном процессе также способствует удалению паров дистиллята из кокса, не создавая существенных пространственных затруднений.

Таким образом, на основании полученных данных для максимизации выхода жидких продуктов коксования высоковязких гудронов (с учетом особенностей лабораторной и промышленной реализации процесса) можно рекомендовать выполнять подачу сырья при повышенной температуре (до 500°C и более) и сниженном давлении (2,0–2,5 кгс/см², минимальное значение ограничивается резким ростом пенообразования и возрастающим выходом летучих в получаемом коксе на промышленном процессе).

Список литературы

1. Коксование гудронов с различным составом и свойствами / С.С. Косицына, Ф.А. Бурюкин, А.О. Буза, Д.А. Мельчаков // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 6–2. – С. 288–293.

2. Андриади В.Ю. Исследование процесса коксования гудрона // Молодой ученый. – 2018. – № 17. – С. 13–15.

3. Лаврова А.С., Шарипова Т.Р., Васильев В.В. Закономерности термического разложения гудрона парафинистой нефти в процессе коксования // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2018. – № 11. – С. 17–21.

4. Кондрашева Н.К., Рудко В.А., Назаренко М.Ю. Влияние давления процесса коксования гудрона и асфальта на физико-химические свойства и структуру нефтяных коксов // Кокс и химия. – 2018. – № 12, т. 11. – С. 26–31.

5. Лаврова А.С., Васильев В.В., Страхов В.М. Сравнительный анализ продуктов коксования гудрона Западно-Сибирской нефти и тяжелого газойля каталитического крекинга // Кокс и химия. – 2019. – № 4. – С. 42–47.

Об авторах

Ширкунов Антон Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sas@pstu.ru.

Мальгин Артем Леонидович – магистрант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: ttum@pstu.ru.

Ал-Джабери Абдулала Сауд Азиз – магистрант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: ttum@pstu.ru.

Рябов Валерий Германович – доктор технических наук, декан факультета химических технологий, промышленной экологии и биотехнологий, профессор кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: rvg@pstu.ru.

**А.Р. Шекаева, А.Н. Федорчук,
А.Р. Хаматнурова, О.А. Ахтярова, Р.Р. Спиридонова**

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИКАПРОАМИДА НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

Рассматривается процесс получения поликапроамида с улучшенными свойствами методом анионной полимеризации ϵ -капролактама, при котором в качестве модифицирующих добавок использовались диоксид титана, оксид алюминия и диоксида кремния. Рассмотрены кинетические аспекты анионной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии выбранных добавок. Показана зависимость скорости анионной полимеризации отдельно на стадии активации и на стадии роста полиамидной цепи от типа и концентрации используемой добавки.

Ключевые слова: поликапроамид, ϵ -капролактама, диоксид титана, диоксид кремния, оксид алюминия, модификация, кинетика анионной полимеризации.

**A.R. Shekaeva, A.N. Fedorchuk,
A.R. Khamatnurova, O.A. Ahtyarova, R.R. Spiridonova**

MODIFICATION OF POLICAPROAMIDE BY INORGANIC ADDITIVES

The work is devoted to the process of producing polycaprolactam with improved properties by the method of anionic polymerization of ϵ -caprolactam, in which titanium dioxide, alumina, and silicon dioxide were used as modifying additives. The kinetic aspects of the anionic polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of selected additives were also considered. The dependence of the rate of anionic polymerization separately at the stage of activation and at the stage of growth of the polyamide chain on the type and concentration of the additive used is shown.

Keywords: polycaprolactam, ϵ -caprolactam, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum oxide, modification, kinetics of anionic polymerization.

В связи с постоянно возрастающими требованиями машиностроительных отраслей новой техники к полимерным материалам, в том числе создаваемым на основе полиамидов, остаются актуальными задачи улучшения эксплуатационных свойств этих полимеров. Одним из основных и наиболее распространенных способов создания полимеров с заданным комплексом потребительских свойств является их модификация, что достигается путем введения

на стадии синтеза различных добавок, способствующих улучшению эксплуатационных и прочностных свойств поликапроамида.

Таковыми добавками могут служить наноразмерные частицы, которые даже в небольшом количестве способны оказывать положительное влияние на ряд важных свойств композиционных материалов. В качестве подобных соединений находят применение различные неорганические добавки, среди которых можно выделить оксиды различных металлов, графит, тальк, каолин, стекловолокно, дисульфид молибдена, кварц и т.д. [1, 2].

Цель данной работы заключалась в изучении влияния диоксида титана, оксида алюминия и диоксида кремния на синтез и свойства поликапроамида.

Проведение анионной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии диоксида титана показало, что данное соединение способствует увеличению скорости полимеризации, повышению термостойкости образцов и улучшению физико-механических свойств [1].

Наличие диоксида кремния в структуре поликапроамида также увеличивает термостабильность полученного полимера, при этом с увеличением концентрации диоксида кремния увеличивается термостабилизирующий эффект [3]. Введение диоксида кремния в полимеризационную массу приводит к увеличению относительного удлинения. Также диоксид кремния повышает прочность полученного поликапроамида.

Введение в реакционную массу оксида алюминия позволяет получить поликапроамид, прочность которого выше в 2 раза по сравнению с немодифицированным образцом. Однако поликапроамид, содержащий оксид алюминия в качестве модификатора, становится более хрупким [4].

Было замечено, что использованные добавки оказывают влияние не только на свойства поликапроамида, но и на скорость анионной полимеризации ϵ -капролактама.

Введение в реакционную массу диоксида титана анатазной формы в концентрации до 10^{-2} мол.% способствует снижению продолжительности индукционного периода и ускорению процесса анионной полимеризации ϵ -капролактама (таблица).

Напротив, использование диоксида титана анатазной формы, концентрация которого в реакционной среде составляет 10^{-1} мол.%, оказывает негативное воздействие на процесс, способствуя снижению скорости анионной полимеризации ϵ -капролактама. Введение

в реакционную массу диоксида титана рутильной формы также способствует ускорению процесса полимеризации (см. таблицу). При использовании в качестве добавки диоксида титана рутильной формы наибольшее увеличение скорости процесса на стадии активации наблюдается для концентрации 10^{-6} мол.%, при этом продолжительность индукционного периода уменьшается незначительно. Наибольшая скорость процесса на стадии роста цепи наблюдается при введении диоксида титана рутильной формы в концентрации 10^{-4} мол.%.

Скорость анионной полимеризации ϵ -капролактама на стадии инициирования (v_1) и на стадии роста цепи (v_2), период индукции (t) при введении неорганических добавок

Добавка	Концентрация, мол. %	Стадия активации		Стадия роста цепи
		v_1 , моль/ мин	t , мин	v_2 , моль/ мин
—	—	0,00241	7	0, 00770
Диоксид титана (анатаз)	10^{-1}	0,00200	10	0,00600
	10^{-2}	0,00106	9	0,00790
	10^{-4}	0,00200	9	0,00960
	10^{-6}	0,00150	10	0,00720
Диоксид титана (рутил)	10^{-1}	0,00223	18	0,00490
	10^{-2}	0,00223	8	0,00760
	10^{-4}	0,00089	9	0,00860
	10^{-6}	0,00185	6	0,00710
Оксид алюминия	10^{-1}	0,00156	7	0,00391
	10^{-2}	0,00294	9	0,00831
	10^{-4}	0,00248	9	0,01031
	10^{-6}	0,00294	6	0,01157
Диоксид кремния	10^{-1}	0,00233	10	0,00266
	10^{-2}	0,00403	6	0,00869
	10^{-4}	0,00403	6	0,01008
	10^{-6}	0,00341	5	0,01157

Введение диоксида кремния в расплав ϵ -капролактама в концентрации до 10^{-2} мол.% включительно способствует ускорению стадии роста цепи. При этом наибольшая скорость анионной полимеризации наблюдается для реакционной смеси, содержащей диоксид кремния в концентрации 10^{-6} мол.%. Следует отметить, что ди-

оксид кремния, концентрация которого в реакционной массе составляет до 10^{-2} мол.%, не оказывает влияния на продолжительность индукционного периода. Диоксид кремния в концентрации 10^{-1} мол. %, напротив, способствует снижению скорости процесса как на стадии активации, так и на стадии роста цепи.

Введение оксида алюминия в расплав ϵ -капролактама в концентрации до 10^{-2} мол.% включительно способствует незначительному ускорению процесса на стадии активации. Однако продолжительность индукционного периода уменьшается лишь в присутствии оксида алюминия в концентрации 10^{-6} мол.%. Ускорению стадии роста цепи способствует введение в реакционную массу оксида алюминия в концентрации до 10^{-2} мол.%. При этом наибольшая скорость анионной полимеризации ϵ -капролактама на стадии роста полимерной цепи наблюдается для реакционной смеси, содержащей оксид алюминия в концентрации 10^{-6} мол.%. Оксид алюминия в концентрации 10^{-1} мол.%, напротив, способствует снижению скорости процесса как на стадии активации, так и на стадии роста цепи.

Проведение анионной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии неорганических добавок показало, что введение на стадии синтеза диоксида титана, диоксида кремния и оксида алюминия способствует получению поликапроамида с повышенной термостабильностью, улучшенными прочностными свойствами. Также показана зависимость влияния неорганических добавок на анионную полимеризацию ϵ -капролактама. Следует отметить, что наиболее эффективным является проведение анионной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии диоксида титана анатазной формы в концентрации 10^{-4} мол.%.

Список литературы

1. Шекаева А.Р., Федорчук А.Н. Модификация поликапроамида полиэфиром эндикового ангидрида в присутствии диоксида титана // Вестник технологического университета. – 2018. – С. 115–118.

2. Шекаева А.Р., Федорчук А.Н. Кинетические аспекты анионной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии диоксида титана // Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения: труды всерос. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Пермь, 2019. – С. 50–54.

3. Синтез и свойства поликапроамида, модифицированного диоксидом кремния / И.И. Гарифуллин, А.А. Ахметова, А.Н. Федорчук, Р.Р. Спиридонова // Вестник технологического университета. – 2017. – С. 26–27.

4. Влияние малых концентраций неорганических добавок на синтез и свойства поликапроамида / А.Р. Хаматнурова, А.Н. Федорчук, А.Р. Шекаева, Р.Р. Спиридонова // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019: тез. докл. VI Междунар. молодежной науч. конф., посвященной 70-летию Физико-технологического института. – Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2019.

Об авторах

Шекаева Алия Ринатовна – магистрант кафедры «Технологии синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: alishek98@mail.ru.

Федорчук Анна Николаевна – аспирант кафедры «Технологии синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: f.n.anna@mail.ru.

Хаматнурова Алина Ринатовна – магистрант кафедры «Технологии синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: ae9kt@mail.ru.

Ахтярова Ольга Андреевна – бакалавр кафедры «Технологии синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: o.ahtyarova@yandex.ru.

Спиридонова Регина Романовна – кандидат химических наук, доцент кафедры «Технологии синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: regina.spiridonova@bk.ru.

ЦИФРОВИЗАЦИЯ, АВТОМАТИЗАЦИЯ, МЕХАНИЗАЦИЯ

УДК 684.4.05

Д.А. Отавин, И.А. Шипилов

ВНЕДРЕНИЕ СИСТЕМЫ МОНИТОРИНГА СИСТЕМ УСОВЕРШЕНСТВОВАННОГО УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ

Целью данной работы является увеличение маржинальности работы нефтеперерабатывающего предприятия за счет наиболее полного использования APC-решений.

Ключевые слова: маржинальность, APC.

D.A. Otavin, I.A. Shipilov

DEVELOPMENT APPLICATION FOR MONITORING ADVANCED PROCESS CONTROL (APC) SOLUTIONS

The purpose of this work is to increase the marginality of the refinery's plant by making the most complete use of APC solutions.

Keywords: marginality, APC.

APC-система – это специализированное программное обеспечение, разработанное для реализации стратегии оптимального управления технологическим процессом по экономическому критерию. Современное нефтеперерабатывающее предприятие в своем составе имеет большое количество подобных систем, оптимизирующих все ключевые процессы нефтепереработки (первичная переработка нефти, производство компонентов топлив, глубокая переработка нефти и газоперерабатывающее производство). Так, предприятие ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» эксплуатирует 14 APC-систем, состоящих из 35 многопараметрических контроллеров и более 200 виртуальных анализаторов.

Максимизация экономического эффекта и, как следствие, поднятие общей маржинальности предприятия от внедренных APC

решений возможна только при грамотной эксплуатации последних. Для обеспечения грамотной и эффективной эксплуатации систем требуется проведение организационно-технических мероприятий на регулярной основе, направленных на выявление узких мест, снижающих эффект от эксплуатации АРС-решений. К узким местам относятся: необоснованное отключение переменных, сужение операторских границ, низкая сходимость виртуальных датчиков.

Для выявления узких мест следует решить две основные проблемы:

1. Оперативный сбор и визуализация данных реального времени от АРС-систем. Сбор данных отнимает большое количество времени у персонала предприятия, ответственного за эксплуатацию АРС-систем. Основным препятствием является то, что данные доступны только на серверах систем усовершенствованного управления. Соответственно, инженер АРС в начале своего рабочего дня должен произвести обход всех серверов усовершенствованного управления и просмотреть все АРС-контроллеры. Поскольку, как говорилось выше, собираемые данные – это данные реального времени, а количество эксплуатируемых АРС-систем на нефтеперерабатывающем предприятии велико, актуальность этих данных может быть утрачена раньше, чем закончится их полный сбор. Таким образом, **требуется инструмент, обеспечивающий мгновенный доступ к технологическим данным от АРС-систем.**

2. Наличие подобных узких мест следует формализовать в виде измеряемых величин, которые могут быть использованы для выработки конкретных организационно-технических мероприятий. Для виртуальных датчиков необходим расчет определенного статистического набора параметров. Для многопараметрических контроллеров необходимо введение единого показателя эффективности – КРІ (Key Performance Indicator).

Таким образом, в целях увеличения маржинальности предприятия от эксплуатации АРС-систем было принято решение о разработке и внедрении на предприятии ООО «ЛУКОЙЛ – Пермнефтеоргсинтез» системы мониторинга систем усовершенствованного управления технологическим процессом (СУУТП).

Данная система обеспечивает мгновенный доступ к технологическим параметрам АРС-систем, расчет КРІ многопараметрических контроллеров, расчет статистических показателей виртуаль-

ных анализаторов, визуализацию всех параметров и формирование различных отчетов о работе АРС-систем.

Для доступа к системе мониторинга используется веб-интерфейс.

Расчет КРІ для каждого многопараметрического контроллера выполняется по следующей формуле:

$$KPI = ((CV_{\text{вкл.}} + K_{cv})W_{cv} + (MV_{\text{вкл.}} + K_{mv})W_{mv})0,3 \times \\ \times CV_{\text{огр.}}W_{cv} - 0,5MV_{\text{огр.}}W_{mv})Status \cdot Mode \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где $CV_{\text{кол-во}}$ – общее количество контролируемых переменных (CV); $MV_{\text{кол-во}}$ – общее количество управляющих переменных (MV); $CV_{\text{вкл.}}$ – количество включенных в АРС контролируемых переменных; K_{cv}, K_{mv} – поправочные коэффициенты (равны количеству переменных, подлежащих отклонению по технологическим причинам); W_{cv}, W_{mv} – весовые коэффициенты типов переменных; $MV_{\text{вкл.}}$ – количество включенных в АРС управляющих переменных; $CV_{\text{огр.}}$ – количество CV, значения которых выходят за установленные оператором пределы; $MV_{\text{огр.}}$ – количество MV, значения которых находятся на верхнем/нижнем операторском пределе; Status – режим работы АРС-контроллера (0,6 – обработка ограничений, 0,8 – управление, 1 – оптимизация).

Данная формула позволяет в процентном соотношении проводить наблюдение за работой контроллеров АРС.

Для расчета весовых коэффициентов типов переменных применимы следующие формулы:

– для контролируемых переменных:

$$W_{cv} = \frac{0,5}{CV_{\text{кол-во}}}; \quad (2)$$

– для управляющих переменных:

$$W_{mv} = \frac{0,5}{MV_{\text{кол-во}}}. \quad (3)$$

Для оценки сходимости виртуальных анализаторов (ВА) используются следующие формулы:

• Средняя ошибка. Для вычисления используется следующая формула:

$$aveE = \frac{\sum_{i=1}^n |\hat{y}_i - y_i|}{n}, \quad (4)$$

где y_i – значения из массива исходных данных $i = 1 \dots n$; \hat{y}_i – соответствующие им значения, рассчитанные по модели

Среднее лабораторных значений Cr.lab:

$$Cr. lab = \frac{\sum_{i=1}^n n}{N}. \quad (5)$$

Среднее виртуального анализатора Cr.virt:

$$Cr. virt = \frac{\sum_{i=1}^n n}{N}. \quad (6)$$

Корреляция для вычисления использует следующую формулу:

$$Correl(X, Y) = \frac{\sum(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2 \sum(y-\bar{y})^2}}, \quad (7)$$

где \bar{x} – среднее значение выборки по лаборатории; \bar{y} – среднее значение выборки по ВА.

• Нижний предел среднего значения лабораторного и виртуального анализаторов.

• Верхний предел среднего значения лабораторного и виртуального анализатора.

• Среднеквадратическое отклонение (СКО) виртуального анализатора (ВА) и лабораторных значений:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (8)$$

где σ^2 – дисперсия; x_i – элемент выборки; n – объем выборки; \bar{x} – среднее арифметическое выборки:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{1}{n} (x_1 + \dots + x_n). \quad (9)$$

Внедрение системы мониторинга позволило более оперативно выявлять проблемы в эксплуатации АРС-систем и, как следст-

вие, снизить время на их устранение. За месяц опытно-промышленной эксплуатации системы мониторинга наблюдалось увеличение среднего значения КРІ АРС-систем по предприятию на 20 %.

Таким образом, на предприятии ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» был получен дополнительный экономический эффект от более эффективной эксплуатации АРС-решений.

Список литературы

1. Ферстер Э., Ренц Б. Методы корреляционного и регрессионного анализа / пер. с нем. и предисл. В.М. Ивановой. – М.: Высшая школа, 1983. – 302 с.

2. Маховикова Г.А., Желтякова И.А., Пузыня Н.Ю. Цены и ценообразование: учеб. пособие. – СПб.: Питер, 2009. – 176 с.

3. Дрейпер Н., Смит Г., Прикладной регрессионный анализ. в 2 кн. – М.: Финансы и статистика, 1986. – Кн. 1. – 366 с.

Об авторах

Отавин Денис Алексеевич – магистрант кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: denizotavin@yandex.ru.

Шипилов Иван Анатольевич – заместитель главного инженера по высокотехнологичным решениям, Пермское территориальное производственное управление ООО «Инфраструктура ТК», e-mail: Ivan.Shipilov@infra.ru.

В.Г. Исаков, Д.С. Пономарев

АВТОМАТИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОДГОТОВКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

С увеличивающимся развитием в жизни человечества систем машинного обучения рождаются и новые актуальные вопросы. Системы подготовки питьевой воды населенных пунктов в данном аспекте не являются исключением. Результатом применения интеллектуальных систем в процессах водоподготовки может стать автоматизация производства питьевой воды для населенных пунктов. Рассмотрено применение методов машинного обучения (искусственной нейронной сети) на примере дезодорации питьевой воды. Проведена оценка адекватности полученных результатов и сделаны выводы.

Ключевые слова: водоснабжение, машинное обучение, автоматизация.

V.G. Isakov, D.S. Ponomarev

AUTOMATION OF THE TECHNOLOGICAL PROCESS OF PREPARATION OF DRINKING WATER

With the increasing development of machine learning systems in the life of mankind, new topical issues are born. Systems for the preparation of drinking water of settlements in this aspect are no exception. The use of intelligent systems in water treatment processes can result in automation of drinking water production for settlements. The article discusses the use of machine learning methods (artificial neural network) on the example of deodorization of drinking water. The adequacy of the results obtained is assessed and conclusions are drawn.

Keywords: water supply, machine learning, automation.

С увеличивающимся экспоненциальным развитием в жизни человечества систем машинного обучения рождаются и новые актуальные вопросы. Системы подготовки питьевой воды населенных пунктов в данном аспекте не являются исключением. В свете развивающихся технологий представляет интерес автоматизация технологических процессов. В статье на примере процесса дезодорации питьевой воды рассмотрены возможности применения методов машинного обучения для автоматизации процесса. Полученные результаты исследования могут быть применены и для других тех-

нологических процессов не только в системах водоснабжения, но и в производстве в целом. Актуальность проблемы автоматизации водоснабжения подтверждена высокими трудозатратами и ресурсозатратами (в частности, здесь нужно учитывать: затраты на реагенты для подготовки питьевой воды, человеческий труд, время, дополнительные лабораторные исследования и т.д.) и возможностями оптимизации данного процесса.

В свете последних тенденций в области машинного обучения особый интерес представляет применение искусственных нейронных сетей. Рассмотрим более подробно применение данного метода к автоматизации процесса дезодорации питьевой воды. В качестве входящих сигналов искусственной нейронной сети следует выбрать основные параметры исходной воды, а именно: биологическое потребление кислорода, pH, наличие примесей, взвешенных веществ, химических соединений (хлориды, геосмин, соли тяжелых металлов и пр.), органику, температуру воды и т.д. В качестве исходящего сигнала следует выбрать параметры процесса дезодорации питьевой воды [1,2]. Одними из основных параметров при этом будут являться дозирование сорбента, который необходим для проведения процесса водоподготовки, марку сорбента, адсорбционную активность. Параметры питьевой воды следует принять за константу, обязательное условие выполнения процесса машинного обучения – данное условие формируется на основе СанПиН 2.1.4.1074–01 [3, 4]. Кроме того, следует провести нормализацию всех значений. Самое удобное в данному случае – привести все значения в диапазон от 0 до 1.

Для распространения входящих сигналов (т.е. как влияет качество исходной воды на изменение параметров процесса дезодорации питьевой воды) следует применить формулу [5]

$$X = WI,$$

где W – матрица весов входящих сигналов искусственной нейронной сети; I – матрица входящих сигналов искусственной нейронной сети; X – результирующая матрица для нейронов скрытого слоя. Обновление весовых коэффициентов, т.е. проведение процесса обучения путем применения метода обратного распространения ошибки, проводилось по формуле [5]

$$\frac{dE}{dw_{jk}} = -(t_k - o_k) \frac{1}{1 + e^{-\sum_j w_{jk} o_j}} \left(1 - \frac{1}{1 + e^{-\sum_j w_{jk} o_j}} \right) o_j,$$

где t_k – фактическое значение, которое соответствует исходящему сигналу искусственной нейронной сети; o_k – исходящий сигнал искусственной нейронной сети (output); w_{jk} – весовые значения связей искусственной нейронной сети; o_j – выходной сигнал скрытого слоя; E – общая ошибка слоя. Кроме того, в процессе обучения искусственной нейронной сети следует применить сигмоидальную функцию активации [5]

$$f(s) = \frac{1}{1 + e^{-x}}.$$

Пример проведения обучения искусственной нейронной сети на примере Ижевского водохранилища представлен на рисунке. Обучение сети проводилось на значениях параметра дозирования активированного угля.

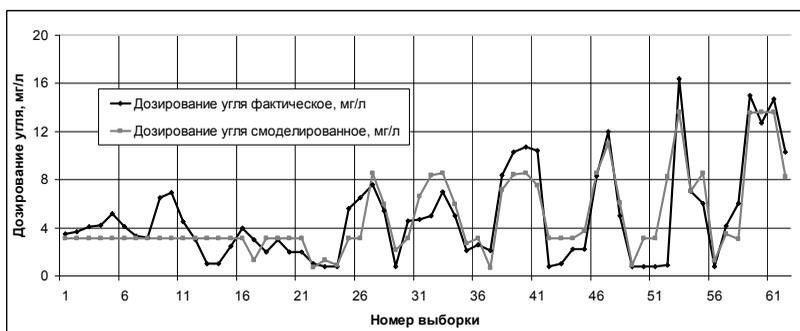


Рис. Обучение искусственной нейронной сети на примере Ижевского водохранилища

Достоверность полученных результатов была доказана при помощи критерия Фишера (при доверительной вероятности 0,95 составил для дозирования активированного угля 23,22, при табличных значениях 2,53). Средняя ошибка аппроксимации составила 9,5 %.

Применение разработанной модели для основных параметров дезодорации позволит заранее знать дозирование сорбента исходя из качества исходной воды (в рассмотренном примере – воды Ижевского водохранилища). С экономической точки зрения – можно сократить остатки активированного угля при сезонной дезодорации питьевой

воды. Сократить трудозатраты на расчет нужного количества сорбента для подготовки воды. Актуальным представляется применение подобных разработок и для других процессов подготовки воды, например таких как хлорирование и обеззараживание.

Список литературы

1. Пономарев Д.С. Нейрорегиессионная модель дезодорации воды на основе многослойного персептрона // Вестник Казан. гос. техн. ун-та им. А.Н. Туполева. – 2015. – Т. 71, № 5. – С. 16–19.

2. Пономарев Д.С. Применение нейронных сетей в разработке модели дозирования активированного угля при очистке питьевой воды от запаха // Вестник Казан. гос. техн. ун-та им. А.Н. Туполева. – 2016. – Т. 72, № 3. – С. 15–18.

3. Пономарев Д.С., Исаков В.Г., Горохов М.М. Применение нейронных сетей на основе многослойного персептрона с сигмоидальной функцией активации к решению проблем дезодорации воды // Информационные технологии в науке, промышленности и образовании: сб. тр. регион. науч.-техн. конф. – 2018. – С. 19–24.

4. Modeling and system analysis of drinking water parameters in urban water supply systems / V.G. Isakov, S.V. Vologdin, D.S. Ponomarev, M.Y. Dyagelev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering International Workshop "Advanced Technologies in Material Science, Mechanical and Automation Engineering – MIP: Engineering – 2019". Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Associations. – 2019. – P. 62045.

5. Рашид Т. Создаем нейронную сеть на Python / ООО «Альфа-книга». – СПб., 2018. – 272 с.

Об авторах

Исаков Виталий Германович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Водоснабжение и водоподготовка», Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова.

Пономарев Дмитрий Сергеевич – кандидат технических наук, научный сотрудник филиала (г. Ижевск) ФКУ НИИ ФСИН России; старший преподаватель кафедры «Водоснабжение и водоподготовка», Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова.

Ф.Ф. Абдрафикова, Е.А. Муравьева, Е.С. Кулакова

АНАЛИЗ ВИДОВ И ПОСЛЕДСТВИЙ ОТКАЗОВ ПРОЦЕССА ДОБЫЧИ НЕФТИ

Изучен FMEA-анализ. Представлена краткая характеристика процесса добычи нефти. Проведен анализ видов и последствий отказов процесса добычи нефти. Разработаны предложения и рекомендации для предотвращения тяжелых последствий при рискованных случаях.

Ключевые слова: FMEA-анализ, добыча нефти, значимость потенциального отказа, вероятность возникновения отказа, вероятность обнаружения отказа, приоритетное число рисков.

F.F. Abdrafikova, E.A. Muravyova, E.S. Kulakova

ANALYSIS OF TYPES AND CONSEQUENCES OF FAILURES IN THE OIL PRODUCTION PROCESS

FMEA analysis was studied. A brief description of the oil production process is presented. The analysis of the types and consequences of failures in the oil production process is carried out. Proposals and recommendations have been developed to prevent severe consequences in risky cases.

Keywords: FMEA-analysis, oil production, significance of potential failure, probability of failure, probability of failure detection, priority number of risks.

При разработке оборудования, протекании процессов и предоставлении различных услуг часто возникают дефекты. Проанализировать потенциальные дефекты, которые могут помешать работе оборудования и протеканию процесса, можно с помощью FMEA-анализа.

FMEA-анализ – это анализ видов и последствий отказов, которые могут возникать при разработке процесса или создании продукта [1]. Результатом такого анализа является таблица, в которой описаны все единицы оборудования, их виды отказов и последствия этих отказов [2]. Каждый отказ определяется по трем основным критериям:

1. S – значимость потенциального отказа (оценивается по 10-балльной шкале, где 1 – очень низко, 10 – катастрофическая);

2. O – вероятность возникновения отказа (оценивается по 10-балльной шкале, где 1 – очень низкая, 10 – 100%-ная);

3. D – вероятность обнаружения отказа (оценивается по 10-балльной шкале, где 1 – легко можно обнаружить, 10 – невозможно обнаружить).

На основе этих оценок определяется приоритетное число рисков для каждого вида отказов. Приоритетное число рисков (ПЧР) – это произведение рангов значимости, возникновения и обнаружения. Чем выше ПЧР, тем опаснее нарушение и разрушительнее его последствия.

Нефтедобыча – это процесс извлечения полезной жидкости из недр Земли [3]. Жидкостная смесь с помощью погружных насосов поднимается на поверхность Земли и по выкидным линиям направляется в АГЗУ для определения количества добываемой продукции по каждой скважине [4].

Выделим в процессе добычи нефти три подпроцесса (таблица), которые наиболее сильно влияют на качество технологического процесса в целом [5]:

- 1) поддержание оптимальных значений давления (давление в затрубном пространстве, буферное, пластовое давление);
- 2) контроль насосных установок;
- 3) утилизация соленой воды.

FMEA-анализ процесса добычи нефти

Этап процесса	Проявление отказа	Причина отказа	Последствие отказа	S	O	D	ПЧР	Решение проблемы
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Контроль оптимальных значений давления	Отклонение показаний от оптимальных значений	Изменение влияемых параметров	Уменьшение дебита нефтяного пласта	7	8	2	112	Внедрить искусственный интеллект
			Уменьшение срока эксплуатации нефтедобывающих пластов					
Контроль насосных установок	Обрыв штанг	В результате трения штанг и муфт о стенки труб при длительной работе в искривленных скважинах	Задержка и приостановление процесса	8	3	1	24	Произвести ремонт установок

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Износ труб, штанг и их муфт	Из-за наличия в продукции скважины пластовой минерализованной воды	Коррозия труб и штанг, ослабление их прочности	6	5	3	90	Замена оборудования установок
	Поломка штанг	Отложение парафина	Нарушается работа насоса Утечка жидкости через зазоры	8	5	1	40	Произвести ремонт установок
Утилизация солевой воды	Нефть содержит различное содержание сероводорода	Из-за наличия в продукции скважины соленой воды	Высокая коррозионная агрессивность	7	8	1	56	Ввести химические ингибиторы коррозии
								Использовать специальные сплавы и трубы с цементным покрытием
	Скважина выдает избыточное количество соленой воды		Соленая вода губительна для растений и животных	8	7	1	56	Пробурить специальные скважины для утилизации соленой воды
Установить вышки для капитального ремонта								

Таким образом, FMEA-анализ эффективен в выявлении и исправлении отказов процессов на самом раннем этапе, что позволяет избежать тяжелых последствий низкого уровня технологического процесса. Были разработаны рекомендации о том, что следует сделать для предотвращения тяжелых последствий при рискованных случаях:

1) при обрыве и поломке штанг необходимо произвести ремонт установок;

2) если нефть содержит различное содержание сероводорода, необходимо ввести химические ингибиторы коррозии или использовать специальные сплавы и трубы с цементным покрытием;

3) если скважина выдает избыточное количество соленой воды, нужно пробурить специальные скважины для утилизации соленой воды или установить вышки для капитального ремонта;

4) при отклонении показаний приборов от оптимальных значений, необходимо внедрить искусственный интеллект.

Список литературы

1. Солодков Е.И. Применение FMEA-анализа для улучшения процесса градуировки электронных весов // Методы менеджмента качества. – 2004. – № 8. – С. 47.

2. ГОСТ Р 51901.12–2007. Менеджмент риска. Метод анализа видов и последствий отказов. – М.: Изд-во Стандартиформ, 2008.

3. Ивановский В.Н. Одновременно-раздельная эксплуатация и «интеллектуализация» скважин: вчера, сегодня и завтра // Инженерная практика. – 2010. – С. 4–15.

4. Остроумова Е.Г. Интеллектуальное месторождение: мировая практика и современные технологии // Газовая промышленность. – 2012. – № 7 (677).

5. Муравьева Е.А., Азанов А.Н. Моделирование в iThink систем управления дожимной насосной станцией с целью анализа энергопотребления // International Journal of Advanced Studies. – 2018. – С. 119–122.

Об авторах

Абдрафикова Филюза Федюловна – магистрант кафедры «Автоматизированные технологические и информационные системы», Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Стерлитамаке, e-mail: filuja-a@rambler.ru.

Муравьева Елена Александровна – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Автоматизированные технологические и информационные системы», Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Стерлитамаке, e-mail: muraveva_ea@mail.ru.

Кулакова Екатерина Сергеевна – ассистент кафедры «Автоматизированные технологические и информационные системы», Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Стерлитамаке, e-mail: e.s.afanaseva@strbsu.ru.

А.С. Улюсов, М.А. Ромашкин, В.М. Беляев

**ИНФОРМАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ЦЕНТРОБЕЖНОГО
КОМПРЕССОРА КАК СОСТАВЛЯЮЩАЯ ПРОГРАММНОГО
СРЕДСТВА ДЛЯ ПРОЦЕССА ЕГО ИНТЕГРИРОВАННОЙ
ЛОГИСТИЧЕСКОЙ ПОДДЕРЖКИ**

Рассматривается проблема создания программного обеспечения для логистической интегрированной поддержки центробежных компрессоров. Приведены результаты анализа применяемых в настоящее время неспециализированных программных средств и предложена структура необходимого программного обеспечения с указанием необходимых функциональных возможностей. Описана фреймовая модель представления знаний о центробежном компрессоре.

Ключевые слова: центробежный компрессор, программное обеспечение, логистическая интегрированная поддержка, фреймовая модель.

A.S. Ulyusov, M.A. Romashkin, V.M. Belyaev

**FORMULATION OF THE PROBLEM OF SOFTWARE
DEVELOPMENT FOR INTEGRATED LOGISTICS SUPPORT
OF CENTRIFUGAL COMPRESSORS**

The problem of creating software for logistic integrated support of centrifugal compressors is considered. The results of the analysis of currently used non-specialized software are presented and the structure of the necessary software with the indication of the necessary functionality is proposed. The frame model of knowledge representation about the centrifugal compressor is described.

Keywords: centrifugal compressor, software, logistic integrated support, frame model.

Центробежные компрессоры (ЦК) широко используются в различных отраслях промышленности. Их эксплуатация и техническое обслуживание связаны с обработкой значительного объема данных для обеспечения их полноценной интегрированной логистической поддержки (ИЛП). Это сложный инженерно-технологический и организационно-управленческий процесс, включаю-

щий решение задачи формирования паспортно-технической документации; планирование ремонтов и оформление документации по его результатам; оформление актов периодического технического обследования; сбор статистики отказов и прогнозирование остаточного ресурса. В настоящее время решение текущих задач ИЛП ЦК осуществляется частично при использовании программных средств, которые не предназначены для работы с ЦК. Это приводит к следующим недостаткам: отсутствие актуальных эксплуатационных и ремонтных данных; высокая вероятность появления ошибок и дублирования данных; отсутствие графического редактора для работы с формулярами элементов ЦК. Функциональные возможности программных средств (ПС) для ИЛП, применяемых в данный момент на производстве, позволяют решать только очень ограниченный круг задач ИЛП центробежных компрессоров.

Для преодоления имеющихся недостатков предлагается создание специального ПС, изначально направленного на решение задач ИЛП ЦК. Реализацию специализированных ПС предлагается осуществлять в том числе и на основе разработанной информационной фреймовой модели представления знаний [1–2], содержащей структурированные параметры ЦК, которые необходимы для интегрированной логистической поддержки ЦК. На рис. 1 показана главная структура созданной фреймовой информационной модели ЦК. Модель состоит из четырех информационных блоков и включает в себя общую паспортную информацию о ЦК (рис. 2), данные о технологических параметрах (рис. 3); параметры конструктивно-го исполнения оборудования (рис. 4) и параметры его элементов.

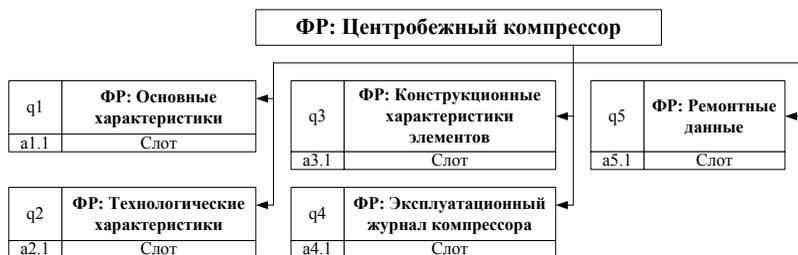


Рис. 1. ФР: Центробежный компрессор



Рис. 2. ФР: Основные характеристики ЦК

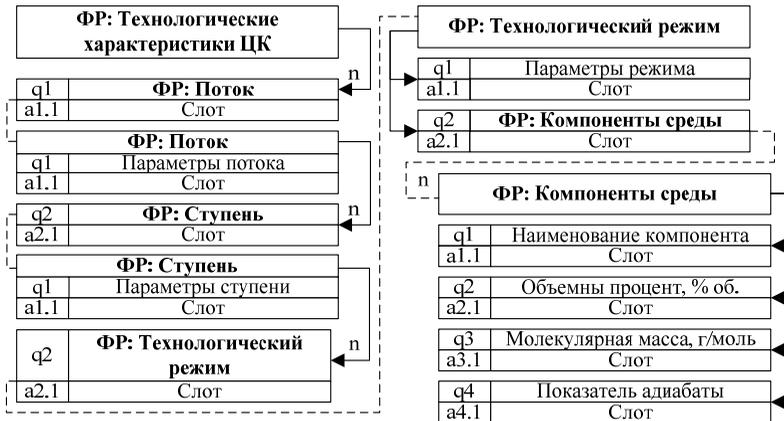


Рис. 3. ФР: Технологические характеристики ЦК



Рис. 4. ФР: Конструкционные характеристики элементов ЦК

Предполагается, что использование специализированного ПС, выполненного в том числе и на основе предлагаемой информационной модели ЦК, создаст условия для преодоления недостатков ИЛП данного динамического оборудования, что в результате положительно скажется как на ИЛП ЦК, так и на надежности и эффективности эксплуатации всего промышленного предприятия.

Список литературы

1. Терпак М.А. Фреймовая модель как способ структурирования и анализа концептов // Вестник Самар. ун-та. История, педагогика, филология. – 2006. – № 5–1 (45). – С. 132–137.
2. Мешалкин В.П. Экспертные системы в химической технологии. Основы теории, опыт разработки и применения. – М.: Химия, 1995.
3. Представления и использование знаний: пер. с япон. / под ред. Х. Уэно, М. Изидука. – М.: Мир, 1989. – 220 с.

Об авторах

Беляев Владимир Михайлович – доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: bvm_mapp@mail.ru.

Ромашкин Макар Андреевич – доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: t_romash_63@mail.ru.

Улюсов Алексей Сергеевич – магистрант кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: gufrip7@gmail.com.

В.А. Коннов, Е.А. Муравьева

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В настоящее время крупнейшие нефтяные компании России сталкиваются с проблемой падения добычи нефтяного сырья на эксплуатируемых нефтеносных пластах, сложностью разработки и труднодоступностью залежей на перспективных месторождениях.

Это подталкивает к необходимости поиска и внедрения все более эффективных инструментов автоматизации и моделирования месторождений с целью улучшения показателей разработки и добычи нефтяного сырья.

Анализируются современные методы моделирования нефтяных месторождений, их эффективность в условиях большого объема входной информации, применимость к тем или иным особенностям процесса, доступность работы с методами широкому кругу специалистов.

Ключевые слова: нефть, месторождение, модель, гидродинамическая модель, нейросетевая модель.

V.A. Konnov, E.A. Muravyova

ANALYSIS OF THE EFFECTIVENESS OF MODERN METHODS FOR MODELING OIL FIELDS

Currently, the largest oil companies in Russia are faced with the problem of falling production of crude oil in the exploited oil-bearing formations, the complexity of development and the inaccessibility of deposits in promising fields.

This leads to the need to find and implement more and more effective tools for automation and modeling of fields in order to improve the indicators of development and production of oil raw materials.

The article analyzes modern methods of modeling oil fields, their effectiveness in the conditions of a large amount of input information, applicability to certain features of the process, and availability of working with methods to a wide range of specialists.

Keywords: oil, field, model, forecast, hydrodynamic model, neural network model.

Современная нефтепромысловая наука продвинулась достаточно далеко в вопросах проектирования разработки нефтяных месторождений. Модели используются для прогнозирования текущих

запасов нефти, их распределения, а также на основе расчетов модели подбирается оптимальная стратегия последующей разработки нефтяного месторождения [1].

Различные типы моделей успешно реализуются с помощью отечественных и зарубежных программных комплексов, из которых стоит отметить: Hydra'Sym, Eclipse компании Schlumberger, ROXAR TempestMore. Данные программные комплексы позволяют реализовать модель пласта и процесса разработки на основе геолого-физических характеристик. К широко используемым гидродинамическим моделям добавляются информационные на основе нейросетевых методов имитационного моделирования.

Однако каждая из методик создания модели процесса несет в себе ряд трудностей. Часто при построении моделей месторождения имеет место недостаток имеющейся информации о режимах работы скважин, исследованиях керна, шлама, коэффициентов сжимаемости флюидов, геолого-геофизических данных либо эти данные искажены, вследствие чего при сопоставлении модели и реального физического объекта невозможно добиться полного соответствия всех параметров [2]. Создателям приходится выбирать оптимальное соотношение из важнейших требований, представленных на рисунке.

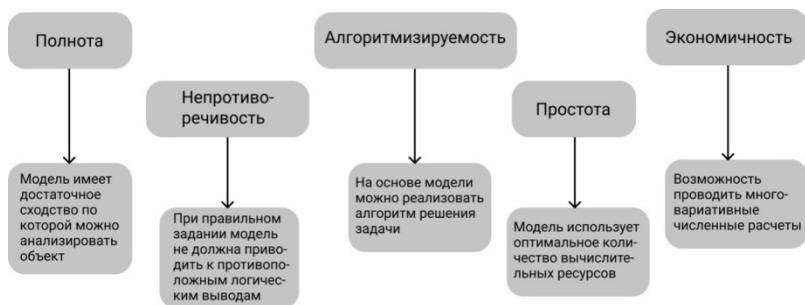


Рис. Требования к конечной модели нефтяного месторождения

При разработке гидродинамической модели месторождения данный выбор особенно актуален, так как гидродинамическая модель чувствительна к точности входных данных и уже на этапе создания определяется выбор размерности сетки, задаются PVT-свойства флюидов, данные по скважинам и осуществляется глубо-

кая адаптация модели. Но, как правило, погрешность этих данных находится в пределах 10–20 %. Их возникновение определяется трудностью измерения, ошибками методологического характера, несовершенством технической составляющей учета. Это говорит о том, что этап грубой адаптации гидродинамической модели является не строгой и точной научной методикой, а скорее интуитивным подходом создателя к модели [3]. Кроме того, этап адаптации и подгонки значений проницаемости скважин даже для небольшого месторождения на этапе адаптации модели требует больших временных и точных усилий специалистов. Он может занимать от одного до трех месяцев работы шести высококвалифицированных специалистов.

В условиях частичной неопределенности входных данных лучше показывает себя информационный метод моделирования на основе нейронных сетей, все чаще применяемый в задачах нефтедобычи. Данный метод успешно показывает себя в моментах, когда существует некоторая взаимосвязь между входной и выходной (прогнозируемой) величинами, потому как в основе моделирования лежит концепция «черного ящика», в основе которой лежит не анализ, а синтез компонентов. В процессе обучения сети производится поиск функции, наиболее точно описывающей входную-выходную зависимость, а потому можно получать точные прогнозы с устойчивостью к искаженным данным и в условиях отсутствия некоторых из входных данных [4]. Основной трудностью же при построении нейросетевых моделей является выбор архитектуры, отвечающей требуемой точности модели, а также низкая эффективность применения горизонтальной обучающей выборки в условиях пробелов входных данных.

Таким образом, в процессах прогнозирования показателей нефтедобычи с помощью создания моделей месторождения специалисты все еще сталкиваются с проблемой трудоемкости и сложности процесса создания моделей, низкой информационной доступностью систем моделирования, отсутствием соответствия созданных моделей требуемой точности [5]. В перспективе данные проблемы могут быть решены путем более обширного внедрения информационных пакетов моделирования нефтяных месторождений на основе нейронных сетей.

Список литературы

1. Закиров Р.Х. Роль геолого-гидродинамического моделирования при проектировании разработки нефтяных месторождений // Георесурсы. – 2009. – № 4. – С. 34.
2. Андронов Ю.В., Стрекалов А.В. Применение нейронных сетей для прогнозирования эффективности гидравлического разрыва пласта (ГРП) // Нефтегазовое дело. – 2014. – № 4. – С. 65.
3. Иваненко Б.П. Нейросетевое имитационное моделирование нефтяных месторождений и гидрогеологических объектов. – Томск: Издательский дом ТГУ, 2014. – 7 с.
4. Боровиков В.П. Нейронные сети. STATISTICA Neural Networks: Методология и технологии современного анализа данных. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Горячая линия – Телеком, 2008. – 392 с.
5. Муравьева Е.А., Азанов А.Н. Моделирование в iThink систем управления дожимной насосной станцией с целью анализа энергопотребления // International Journal of Advanced Studies. – 2018. – С. 119–122.

Об авторах

Коннов Виктор Андреевич – магистрант кафедры «Автоматизированные технологические и информационные системы», Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Стерлитамаке, e-mail: konnov.victor@gmail.com.

Муравьева Елена Александровна – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Автоматизированные технологические и информационные системы», Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Стерлитамаке, e-mail: muraveva_ea@mail.ru.

Р.Р. Исламов, П.Ю. Сокольчик

РАЗРАБОТКА ИНФОРМАЦИОННОЙ МОДЕЛИ АВТОМАТИЧЕСКОЙ ТРУБОЗАПОРНОЙ АРМАТУРЫ НА ПРИМЕРЕ ИНФОРМАЦИОННОЙ МОДЕЛИ КЛАПАНОВ

На основе нормативно-технической документации разработана информационная модель автоматической трубозапорной арматуры с целью ее последующей интеграции в автоматизированную систему обработки данных «Трубопровод». По модели, реализованной в виде диаграммы классов при помощи унифицированного языка объектно-ориентированного моделирования UML, разработана система управления базой данных автоматической трубозапорной арматуры на языке программирования C++.

Ключевые слова: автоматическая трубозапорная арматура, информационная модель, автоматизированная система обработки данных, объектно-ориентированное моделирование.

R.R. Islamov, P.Yu. Sokolchik

DEVELOPMENT OF AN INFORMATION MODEL OF AUTOMATIC PIPELINE FITTINGS ON THE EXAMPLE OF AN INFORMATION MODEL OF VALVES

In the article, based on the normative and technical documentation, an information model of automatic pipeline fittings has been developed for the purpose of its subsequent integration into the automated data processing system (ADPS) "Truboprovod". Based on the model implemented as a class diagram using the unified object-oriented modeling language UML, a database management system (DBMS) for automatic pipeline fittings in the C++ programming language has been developed.

Keywords: automatic pipeline fittings, information model, automated data processing system, object-oriented modeling.

Управление жизненным циклом технологических процессов является важной частью в управлении всего производства. Автоматизированные системы обработки данных (АСОД) в значительной степени упрощают и ускоряют управление жизненным циклом, т.е. работу с технической документацией: паспортами, отчетами, журналами и т.д. Примером данной системы является АСОД «Трубо-

провод» компании «УралПромБезопасность». В ней автоматизирован процесс паспортизации, информационной поддержки и технического обслуживания аппаратов (сосудов) и технологических трубопроводов.

Таким образом, в этой системе не предусмотрена работа с автоматической трубозапорной арматурой, которая является неотъемлемой частью трубопроводов и аппаратов. Ввиду этого в статье рассматривается возможность интеграции информационной модели автоматической трубозапорной арматуры в АСОД «Трубопровод».

Информационная модель автоматической трубозапорной арматуры будет реализована в виде диаграммы классов с использованием унифицированного графического языка объектного моделирования UML, позволяющего по модели получить ее программную реализацию, например на языке программирования C++, с помощью которого разработана АСОД «Трубопровод» [1, 2].

Диаграмма классов будет изображать структуру автоматической трубозапорной арматуры, классы будут представлять элементы арматуры как объекты описания, а поля класса будут указывать на их параметры [3].

Перед формированием диаграммы классов были проанализированы стандарты на автоматическую трубозапорную арматуру (ГОСТ 13033–84, ГОСТ Р 52931–2008, ГОСТ 9544–2015 и т.д.), по которым, в частности, определены характеристики клапанов. Фрагмент перечня характеристик клапанов представлен ниже.

Характеристики, определяющие привод исполнительного механизма: тип привода, наличие ручного дублера, наличие позиционера, марка позиционера.

На основании характеристик автоматической трубозапорной арматуры, часть которых определена выше, составлен перечень полей классов. Фрагмент данного перечня представлен в таблице.

Фрагмент описания полей класса клапанов

Назначение поля	Название поля	Тип данных
Тип привода	EVDriveType	Enum
Наличие ручного дублера	VHandWheel	Bool
Наличие позиционера	VPositioner	Bool
Марка позиционера	VPositionerType	String

Поле EVDriveType перечисляемого типа данных (enum) из таблицы включает в себя строго определенные значения: «мембранный», «гидравлический», «электрический», «соленоидный», «другой».

На основании полного перечня полей классов автоматической трубозапорной арматуры реализована UML-диаграмма классов. Фрагмент UML-диаграммы, описывающий информационную модель клапанов, представлен на рисунке.

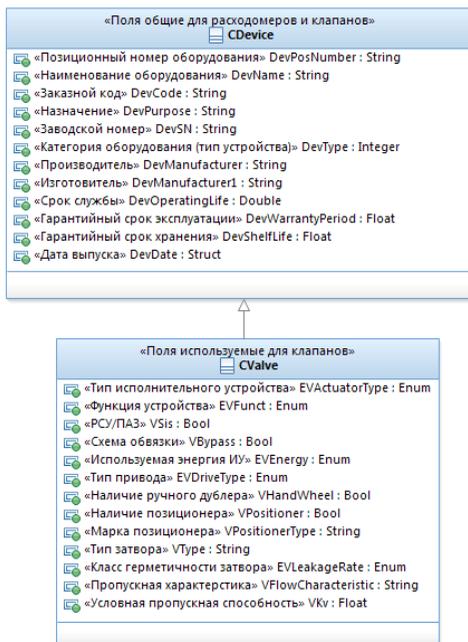


Рис. Диаграмма классов клапанов

По реализованной диаграмме классов сгенерирован программный код многофайлового проекта на языке C++ (прямой инжиниринг), который представлен ниже:

```

//Тип привода
enum EVDriveType {
    VD_UNKNOWN, //Нет данных
    VD_MEMBRANOUS, //Мембранный
    VD_HYDRAULIC, //Гидравлический
    VD_ELECTRIC_MOTOR, //Электродвигательный
}
    
```

```

VD_SOLENOID, //Соленоидный
VD_OTHER}; //Другой
#define C_VD_UNKOWN "нет данных"
#define C_VD_MEMBRANOUS "мембранный"
#define C_VD_HYDRAULIC "гидравлический"
#define C_VD_ELECTRIC_MOTOR "электродвигательный"
#define C_VD_SOLENOID "соленоидный"
#define C_VD_OTHER "другой"
class CValve: public CDevice{
public:
bool VHandWheel, //Наличие ручного дублера
VPositioner; //Наличие позиционера
string VPositionerType; //Марка позиционера
VEnergy VEnergy; //Используемая энергия
//исполнительного устройства
VDriveType VDriveType; //Тип привода
CValve();
~CValve();};

```

Для проверки кода перед его интеграцией в АСОД «Трубопровод» разработана объектно-ориентированная система управления базой данных (СУБД) для автоматической трубозапорной аппаратуры. Ниже представлена форма запроса для заполнения экземпляра БД:

- * Позиционный номер: 78
- * Наименование: Регулирующий клапан_КБР111С200НОУ_с_МИИ
- * Заказной код: КБР111С200НОУ
- * Назначение: Регулирование расхода первичного воздуха
- * Заводской номер: 312043
- * Категория оборудования (тип устройства): 3
- * Производитель: ЛГ_Автоматика
- * Изготовитель: ЛГ_Автоматика
- * Срок службы: 7
- * Гарантийный срок эксплуатации: 12
- * Гарантийный срок хранения: 20
- * Дата выпуска: 01 07 2012
- * Выберите тип исполнительного устройства:
 - (0) Нет данных;
 - (1) Нормально закрытый;
 - (2) Нормальной открытой;
 - (3) Без изменений.
 Ваш выбор: 2
- * Выберите функцию устройства:
 - (0) Нет данных;
 - (1) Запорный;
 - (2) Запорно-регулирующий;
 - (3) Комбинированный;
 - (4) Невозвратно-запорный;
 - (5) Невозвратно-управляемый;
 - (6) Обратный;
 - (7) Предохранительный;
 - (8) Распределительно-смесительный;
 - (9) Регулирующий;
 - (10) Разделительный;
 - (11) Отсечной.
 Ваш выбор: 9
- * Используемая система (1 - ПА3; 0 - РСУ): 0
- * Наличие байпаса (1 - есть; 0 - нет): 1
- * Выберите используемую энергию устройства:
 - (0) Нет данных;
 - (1) Пневматический;
 - (2) Гидравлический;
 - (3) Электрический;
 - (4) Другой.
 Ваш выбор: 1
- * Выберите тип привода:
 - (0) Нет данных;
 - (1) Мембранный;
 - (2) Гидравлический;
 - (3) Электродвигательный;
 - (4) Соленоидный;
 - (5) Другой.
 Ваш выбор: 1
- * Наличие ручного дублера (1 - есть; 0 - нет): 0
- * Наличие позиционера (1 - есть; 0 - нет): 1
- * Марка позиционера: SIPART_PS2_2L_6DR5215
- * Тип затвора: Дисковый
- * Выберите класс герметичности затвора регулирующего клапана:
 - (0) Нет данных;
 - (11) I;
 - (12) II;
 - (13) III;
 - (14) IV;
 - (15) IV-S1;
 - (16) IV-S2;
 - (17) V;
 - (18) VI.
 Ваш выбор: 14
- * Выберите пропускную характеристику:
 - (0) Нет данных;
 - (1) Линейная;
 - (2) Равнопроцентная;
 - (3) Параболическая.
 Ваш выбор: 1
- * Условная пропускная способность: 630

Задача реализована для АСОД «Трубопровод».

Список литературы

1. Фаулер М. UML. Основы: пер. с англ. – 3-е изд. – СПб.: Символ Плюс, 2004. – 192 с.
2. Дейтел Х., Дейтел П. Как программировать на C++. – 1004 с.
3. Вайсфельд М. Объектно-ориентированное мышление. – СПб.: Питер, 2014. – 304 с. – (Сер.: Библиотека программиста).

Об авторах

Исламов Рустам Рашидович – студент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: islamov.gustam.r@yandex.ru.

Сокольчик Павел Юрьевич – кандидат технических наук, «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: PSokol@rambler.ru.

Р.Ю. Дадиев, Д.К. Корнилицин, А.Г. Шумихин

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ
ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ С ЦЕЛЬЮ РАЗРАБОТКИ
ВИРТУАЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА ВЛАЖНОСТИ**

Рассматриваются результаты прогнозирования влажности хлористого калия на выходе аппарата его сушки в кипящем слое экспериментально-аналитической моделью, построенной на основе уравнения материального и энергетического балансов, зависимостей между технологическими параметрами процесса сушки. Рассмотрена структура виртуального анализатора, влажности КС1 на выходе из печи КС, включающая в себя АМ и три экспериментально-статистических модели процесса сушки.

Ключевые слова: хлористый калий, сушка, кипящий слой, влажность, аналитическая модель, виртуальный анализатор, экспериментально-статистические модели.

R.Y. Dadiomov, D.K. Kornilitsin, A.G. Shumikhin

**MATHEMATICAL MODELING OF POTASSIUM CHLORIDE DRYING
PROCESS IN A FLUIDIZED BED DRYER FOR DEVELOPING
MOISTURE CONTENT SOFT SENSOR**

The results of predicting potassium chloride moisture content at the outlet of the fluidized bed dryer are considered using an experimental analytical model based on the equations of mass and energy balance and relations between the technological parameters of the drying process. The structure of the soft sensor (SS) of KCl moisture at the outlet of the FB dryer comprising AM and three experimental statistical models of the drying process is considered.

Keywords: potassium chloride, drying, fluidized bed, moisture, analytical model, experimental and statistical models.

Аналитическая модель

Моделированию процессов сушки сыпучих материалов в аппаратах кипящего слоя (КС) посвящено значительное количество работ. При этом модели, описывающие структуру кипящего слоя, отражают отдельные стороны явления и в связи со сложностью системы и большим числом внутренних и внешних параметров

пригодны к использованию в качестве основы для построения эмпирических зависимостей [1].

Рассматриваемая аналитическая модель (АМ) построена на базе материально-энергетического баланса процесса сушки в кипящем слое, использующего упрощения и эмпирические зависимости, представленные в работе [2]. В результате преобразований системы уравнений модели получено следующее соотношение, связывающее температуру кипящего слоя с другими параметрами процесса сушки:

$$t_{\text{сл}} = \frac{-\left(\frac{U}{R}\eta(2,01+(m-1)C_{\text{тв}}) - 0,6 + \left(\frac{Q}{\tau_r}\right)\right) + \sqrt{\left(\left(\frac{U}{R}\eta(2,01+(m-1)C_{\text{тв}}) - 0,6 + \left(\frac{Q}{\tau_r}\right)\right)^2 - 4\left(\frac{0,6}{\tau_r}\right)\left(\frac{U}{R}\eta q_{\text{исп}} - Q\right)\right)}{2\left(\frac{0,6}{\tau_r}\right)},$$

где U – количество испаряемой влаги, кг/ч; m – расход влажного материала, соответствующий 1 кг испаренной влаги, кг/кг влаги; $C_{\text{тв}}$ – теплоемкость материала (КСЛ), кДж/кг·К, $C_{\text{тв}} = 0,69$; $t_{\text{сл}}$ – температура кипящего слоя, °С; τ_r – температура теплоносителя, °С; Q – теплотворная способность газа, кДж/кг; $q_{\text{исп}}$ – теплота испарения воды при 0 °С, кДж/кг; η – коэффициент потерь теплоты в топке и аппарате КС, принят 0,94; R – общий расход топлива, кг/ч, а также зависимость остаточной влажности от температуры слоя в виде эмпирической формулы

$$U_k = A e^{(-k_{\text{сл}})},$$

где U_k – остаточная влажность КСЛ, мас. доли.

Коэффициенты A и k находятся в зависимости от условий ведения процесса, в частности от температуры окружающего воздуха, гранулометрического состава продукта и др. Данные коэффициенты определены эмпирическим путем и в настоящей работе принимают следующие значения: $A = 0,022\ 37$ мас. доли; $k = -0,025 \frac{1}{\text{°С}}$.

АМ реализована с помощью средств пакета математических вычислений Octave. Работа модели проверена на массиве экспериментальных данных о значениях технологических параметров процесса сушки [2].

Значения технологических параметров синхронизированы со временем отбора проб и соответствующими значениями результатов лабораторного анализа влажности.

На рис. 1 представлены результаты лабораторного анализа остаточной влажности проб КС1 и соответствующие прогам расчетные значения, полученные по АМ.

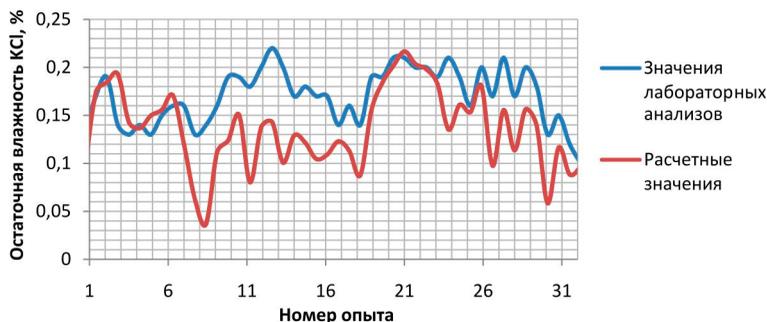


Рис. 1. Результаты лабораторного анализа остаточной влажности проб КС1 и расчетные значения по аналитической модели

Для оценки качества аналитической модели использовались: дисперсионное отношение выборочной дисперсии к остаточной (критерий Фишера), коэффициент корреляции между выборочными и расчетными значениями остаточной влажности продукта, средняя ошибка прогнозирования остаточной влажности продукта, максимальное значение абсолютной ошибки прогнозирования остаточной влажности продукта, значения которых представлены в таблице.

Показатели качества работы АМ

Критерий Фишера	Коэффициент корреляции	Средняя ошибка	Максимальная ошибка	Среднеквадратичная ошибка
0,5038	0,555	0,0342	0,1031	0,0024

Оценка адекватности модели по критерию Фишера показала ее соответствие экспериментальным данным, что позволяет использовать полученную модель при построении виртуального анализатора (ВА) влажности продукта на выходе из печи КС, а также

для формирования массивов данных с целью выбора вида экспериментально-статистических моделей из состава ВА (рис. 2).

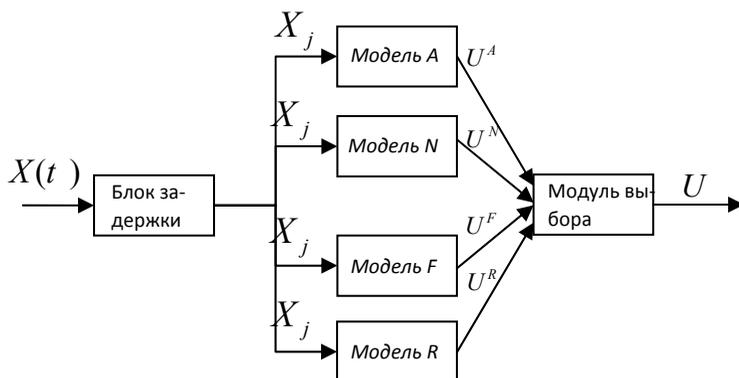


Рис. 2. Структура виртуального анализатора остаточной влажности продукта на выходе печи КС

Структура ВА

Для построения экспериментально – статистических моделей используются методы нечеткого вывода, нейросетевые модели и регрессионный анализ. При этом результат расчета по каждому из методов участвует в алгоритме выбора наиболее приемлемого значения. Во многих работах приведены алгоритмы, использующие подобный подход, где в расчете прогнозного значения ВА используется несколько моделей-экспертов. Отличие предлагаемого подхода состоит в учете динамики процесса и использовании алгоритма нечеткого вывода в качестве одной из экспериментально-статистических моделей, что позволяет учитывать опыт операторов – технологов процесса. Структура ВА представлена на рис. 2.

Вектор значений технологических параметров X_j , соответствующих j -му моменту времени, с учетом динамики объекта в блоке сдвига, формирующего задержку во времени от текущего времени t значений измерительной информации в каналах передачи сигналов, является входом для четырех алгоритмических модулей моделей-экспертов.

Передаточные функции по каналам определяются известными методами идентификации технологических объектов управления с использованием метода, описанного в работе [3].

Модуль N реализует нейросетевую модель процесса, модуль F реализует модель, построенную на основе нечеткой логики, модуль R представляет собой регрессионную модель процесса и модуль A – аналитическую модель.

Результатом работы каждого из модулей будет прогнозируемое данной моделью значение влажности высушенного продукта. Вектор прогноза влажности, состоящий из прогнозов влажности каждой из моделей (U^A, U^N, U^F, U^R), является входом алгоритма выбора наиболее приемлемого значения показателя влажности (модуль выбора).

Список литературы

1. Романков П.Г., Рашковская Н.Б. Сушка во взвешенном состоянии. – 2-е изд., пер. и доп. – М.: Химия, 1968. – 360 с.
2. Каганович Ю.Я. Промышленное обезвоживание в кипящем слое. – М.: Химия, 1990. – 144 с.
3. Шумихин А.Г., Бояршинова А.С. Применение нейросетевых динамических моделей в задаче параметрической идентификации технологического объекта в составе системы управления // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2015. – № 3.

Об авторах

Дадюмов Роман Юрьевич – руководитель направления «Цифровое производство», ООО «Спутник-2», e-mail: roman.dadiomov@sputnic2.ru.

Корнилицин Дмитрий Константинович – магистрант кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: kornilitsin.dima@mail.ru.

Шумихин Александр Георгиевич – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: atp@pstu.ru.

Д.В. Ремесленников, А.С. Александрова

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КАНАЛОВ ДИНАМИЧЕСКОГО ОБЪЕКТА ПО ПЕРЕХОДНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ

Представлены результаты исследования по определению постоянных времени для апериодического звена второго порядка на основе применения нейронных сетей в качестве инструмента для идентификации. Приведены результаты исследований по идентификации, основанной на аппроксимации по переходной характеристике с нейросетевой моделью. Представлен пример идентификации системы управления.

Для оптимальной настройки системы автоматического регулирования необходимо определение динамических характеристик объекта управления. Проектирование нейронной сети и аппроксимация ею экспериментально полученных данных позволяет найти передаточные функции каналов, использующихся при настройке алгоритмов в автоматических системах управления.

Ключевые слова: нейронная сеть, идентификация, передаточная функция.

D.V. Remeslennikov, A.C. Aleksandrova

IDENTIFICATION OF DYNAMIC OBJECT CHANNELS ACCORDING TO THE TRANSITION CHARACTERISTIC USING ARTIFICIAL NEURAL NETWORK

The results of a study on determining time constants for a second-order aperiodic link based on the use of neural networks as a tool for identification are presented. The results of research on identification based on approximation of the transient characteristic by a neural network model are presented. An example of control system identification is presented.

For optimal configuration of the automatic control system, it is necessary to determine the dynamic characteristics of the control object. Designing a neural network and approximating experimentally obtained data allows you to find the transfer functions of channels used when setting up algorithms in automatic control systems.

Keywords: neural network, identification, transfer function.

Целью исследования являлось применение статистической прямонаправленной нейронной сети для задачи аппроксимации данных, полученных в ходе проведения активного эксперимента по

идентификации каналов технологического объекта путем подачи ступенчатого испытательного сигнала. В исследовании использовалась двухслойная искусственная нейронная сеть (ИНС) fitnet Neural network toolbox (MATLAB). Обучение сети выполнялось алгоритмом Левенберга – Маркуардта, который основан на достижении наименьшей среднеквадратической ошибки (Хайкин Саймон. Нейронные сети. Полный курс. Вильямс, 2006. 1104 с.).

Необходимо обучить нейронную сеть и вычислять постоянные времени для передаточных функций второго порядка по временной характеристике канала объекта.

Данные для обучающей выборки сгенерированы в программном пакете Matlab Simulink для 15 различных временных характеристик. Каждая временная характеристика представлена 213 точками. Таким образом, нейронная сеть имеет 213 внешних входов, 10 нейронов в скрытом слое и 2 выхода (рисунок).

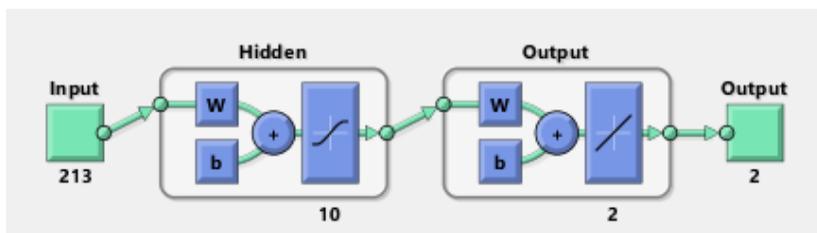


Рис. Общий вид модели двухслойной сети прямой связи со скрытыми нейронами и линейными выходными нейронами (FITNET)

На тестовой выборке нейронная сеть выдает $T_1 = 2,4189$; $T_2 = 0,7901$, при реальных значениях $T_1 = 2,4$; $T_2 = 0,8$. Максимальная величина ошибки составила 0,0189.

Выводы

Исследование показало возможность применения статистической прямонаправленной нейронной сети для задачи аппроксимации данных, полученных в ходе проведения активного эксперимента по идентификации каналов технологического объекта путем подачи ступенчатого испытательного сигнала.

Об авторах

Ремесленников Дмитрий Витальевич – магистр кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: 79197022585@yandex.ru.

Александрова Анна Сергеевна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: boyarshinovaann@gmail.com.

В.В. Вакутин, А.С. Александрова

РАЗРАБОТКА НЕЙРОСЕТЕВОЙ МОДЕЛИ РЕГУЛЯТОРА

Рассматривается разработка нейросетевой модели пропорционально-интегрального регулятора уровня концевой сепарационной установки на основе имитационной модели объекта управления.

Ключевые слова: нейронная сеть, ПИ-регулятор, UniSim Design, MATLAB, сепарация, нефтегазосепаратор, уровень.

V.V. Vakutin, A.S. Aleksandrova

DEVELOPMENT OF A NEURAL NETWORK MODEL OF THE REGULATOR

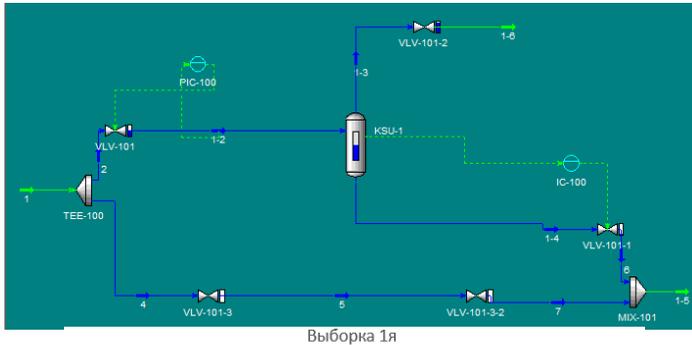
The article discusses the development of a neural network model of a proportional-integral level controller of the end separation unit, based on a simulation model of the control object.

Keywords: neural network, PI controller, UniSim Design, MATLAB, separation, oil and gas separator, level.

Целью исследований являлось изучение возможности построения нейросетевой модели регулятора определенного объекта. В качестве управляемого объекта используется модель концевой сепарационной установки, реализованная в пакете моделирования UniSim Design (UD). Система управления процессом моделируется в виде регулятора, встроенного в пакет UniSim Design.

Задача – обучить нейронную сеть (НС) строить переходную характеристику объекта при пропорционально-интегральном (ПИ) алгоритме регулирования по известным значениям коэффициента пропорциональности (K_p) и постоянной времени регулирования (T_i) регулятора.

Получены данные работы регулятора уровня (рис. 1) концевой сепарационной установки, созданной в UniSim Design, в динамическом режиме работы при отработке изменения задания регулятору.



Выборка 1я

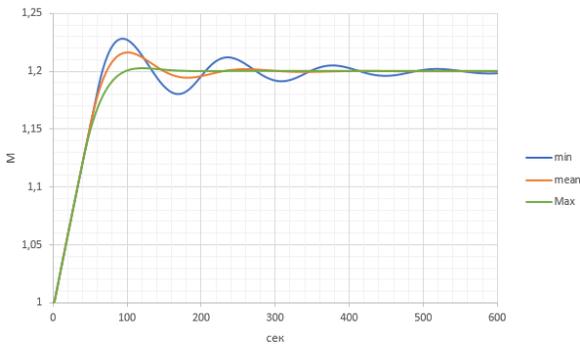


Рис. 1. Модель UniSim Design и выборка данных переходного процесса

Обучающая выборка включает три переходных процесса. Переходный процесс № 1: $K_p = 5,3$, $T_i = 25,4$ с. Переходный процесс № 2: $K_p = 2,22$, $T_i = 15,3$ с. Переходный процесс № 3: $K_p = 0,89$, $T_i = 5,4$ с.

Данные фиксируются с периодом 1 секунда. Каждая переходная характеристика включает 600 значений. По данным обучающей выборки обучена двухслойная нейронная сеть в программном пакете MATLAB.

Выполнено тестирование обученной нейронной сети путем подачи на вход K_p и T_i . На выходе нейронная сеть выдает значения переходной характеристики. На рис. 2 представлены результаты тестирования нейросетевой модели регулятора на данных из обучающей выборки, а также данные, полученные в UniSim Design.

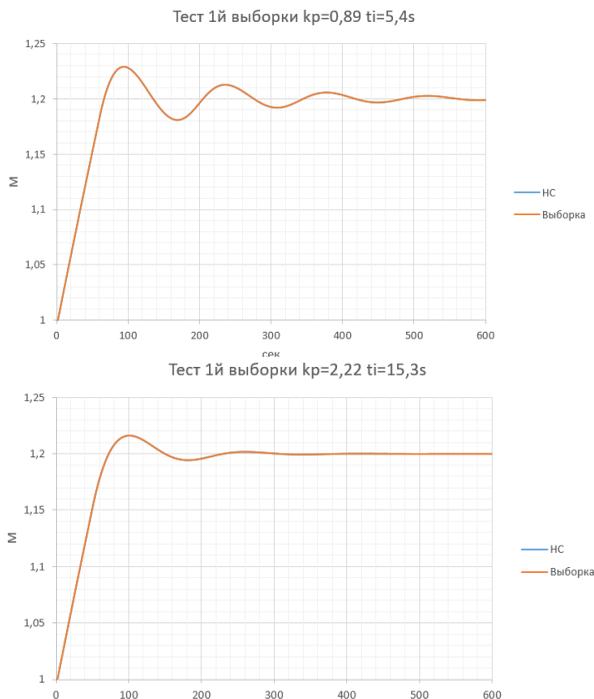


Рис. 2. Тестирование нейросетевой модели регулятора на данных из обучающей выборки

Среднее квадратичное отклонение выхода нейросетевой модели

$$\text{СКО} (K_p = 0,9, T_i = 5,4 \text{ с}) = \sqrt{\frac{\sum \Delta}{n}} = 0,000\ 016\ 9758 ;$$

$$\text{СКО} (K_p = 2,22, T_i = 15,3 \text{ с}) = \sqrt{\frac{\sum \Delta}{n}} = 0,000\ 045\ 903\ 2.$$

Как видно по графикам, переходные НС и UD практически одинаковы, что и показывает значение СКО.

На рис. 3 представлены результаты тестирования нейросетевой модели регулятора на данных из тестовой выборки (переходный процесс № 1: $K_p = 2$, $T_i = 10$ с; переходный процесс № 2: $K_p = 3$, $T_i = 18$; Переходный процесс № 3: $K_p = 5$, $T_i = 25$ с), а также данные полученные в UniSim Design.

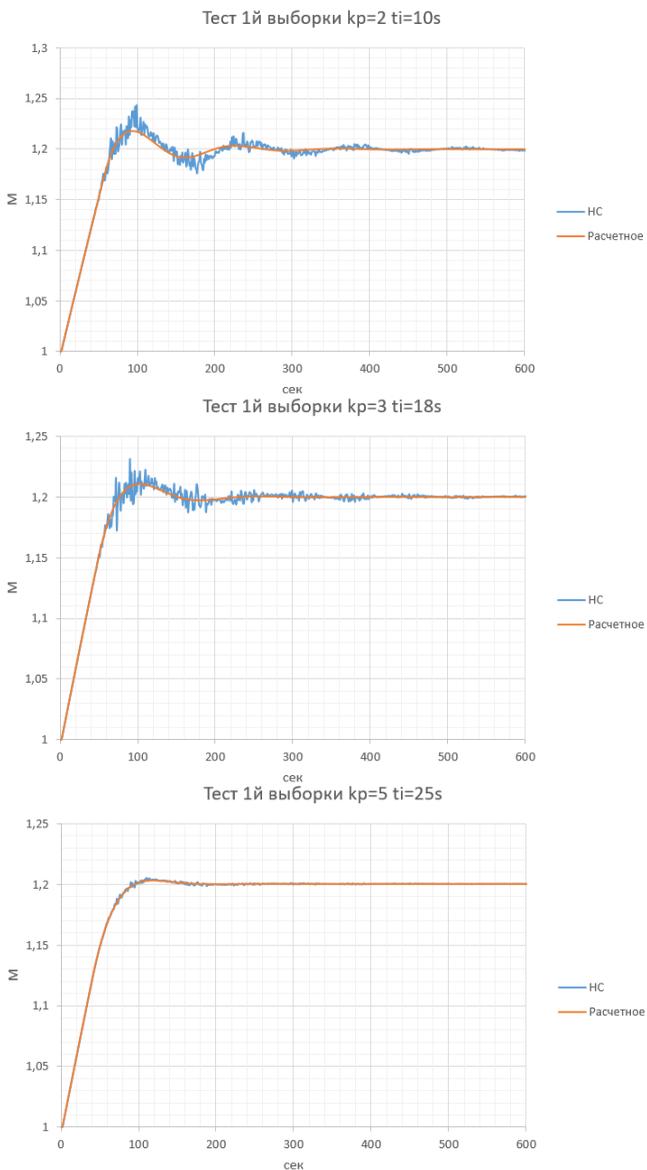


Рис. 3. Тестирование нейросетевой модели регулятора на данных из тестовой выборки

Среднее квадратичное отклонение выхода нейросетевой модели равно:

$$\text{СКО} (Kp = 2, Ti = 10 \text{ с}) = \sqrt{\frac{\sum \Delta}{n}} = 0,000\ 719\ 988;$$

$$\text{СКО} (Kp = 3, Ti = 18 \text{ с}) = \sqrt{\frac{\sum \Delta}{n}} = 0,000\ 235\ 281;$$

$$\text{СКО} (Kp = 5, Ti = 25 \text{ с}) = \sqrt{\frac{\sum \Delta}{n}} = 0,000\ 179\ 634.$$

Переходные процессы, выданные нейросетью, близки к процессам, полученным в UniSim Design, однако достаточно зашумлены. Из этого можно сделать вывод, что нейросеть обучилась выдавать переходный процесс ПИ-регулирования по заданным коэффициентам K_p , T_i , но, вероятно, необходимо проводить фильтрацию высокочастотных помех.

Заключение

Разработана нейросетевая модель регулирования уровня концевой сепарационной установки для имитационной модели в UniSim Design. По такому же принципу может быть разработана нейросетевая модель регулятора любого управляемого объекта. Подобная нейросетевая модель регулятора может быть использована для поиска оптимальных настроек регулятора для определенного объекта. Преимущество такого подхода к настройке регулятора, в отличие от классических методов настройки регуляторов, заключается в отсутствии необходимости пересчета настроек под реализацию алгоритма регулирования в системе управления. Настройка может осуществляться непосредственно под созданную реализацию алгоритма регулирования и с учетом заложенных в программное обеспечение алгоритмов предварительной обработки сигналов, фильтрации и пр. Кроме того, нейросетевая модель может быть использована в качестве модели регулятора в составе модели управляемого объекта.

Список литературы

1. Unisim Design. – URL: <https://ru.scribd.com/document/123993526/UniSim-manual> (available at 20 Junary 2020).
2. Стафейчук Б.Г., Шакирова А.Я. Исследование адаптивной системы автоматического регулирования с применением нейросе-

тевых технологий на имитационной модели реактора // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2019. – № 2. – С. 70–81.

3. Медведев В.С., Потемкин В.Г. Нейронные сети, MATLAB 6 / под общ. ред. к.т.н. В.Г. Потемкина. – М.: ДИАЛОГ-МИФИ, 2002. – 496 с.

Об авторах

Вакутин Виталий Вячеславович – студент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: vitalick.vakutin@yandex.ru.

Александрова Анна Сергеевна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: boyarshinovaann@gmail.com.

Р.А. Кобелев

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПЕНОЦЕМЕНТИРОВАНИЯ ПРИ БУРЕНИИ СКВАЖИН

Рассматривается применение технологии пеноцементирования. Освещены преимущества, физические свойства, недостатки технологии.

Проанализирован опыт применения данной технологии, выявлены проблемы технологии и разработаны пути решения этих проблем.

Проведен анализ рентабельности проведения данной технологии. Выявлен экономический эффект от внедрения технологии пеноцементирования на примере Юрубчено-Тохомского месторождения (далее – ЮТМ).

Ключевые слова: скважина, пеноцемент, месторождение.

R.A. Kobelev

OPTIMIZATION OF FOAM CEMENTING TECHNOLOGY FOR DRILLING WELLS

This paper discusses the use of foam cementing technology. The advantages, physical properties, and disadvantages of the technology are highlighted.

The experience of using this technology is analyzed, the problems of the technology are identified, and ways to solve these problems are developed.

The analysis of the profitability of this technology is carried out. The economic effect of the introduction of foam cementation technology on the example of the Yurubcheno-Tokhomskoye field (hereinafter – UTM) is revealed.

Keywords: well, foam cement, field.

Пеноцемент – это мелкая дисперсия газа в цементном растворе, что содержит пенообразователь и стабилизатор.

Технология пеноцементирования в последние годы получает все большее применение при строительстве эксплуатационных скважин. Технология уже опробована в таких регионах, как Западная Сибирь (Ханты-Мансийский автономный округ (ХМАО), Ямало-Ненецкий автономный округ (ЯНАО)), Восточная Сибирь (ЮТМ), Волго-Уральская нефтегазоносная область.

Основные предпосылки использования данной технологий:

- потеря циркуляции цементного раствора на месторождениях;
- борьба с межколонными давлениями и перетоками;

– снижение рисков аварий (неоткрытие муфты ступенчатого цементирования (далее МСЦ)).

Потеря циркуляции при цементировании стволов скважин – часто встречаемое явление в связи со сложностью геологических строений месторождений. Эти сложности обусловлены подверженностью горных пород гидроразрыву и их естественной трещиноватостью. Также данная проблема приводит к простоям сервисных бригад, материальным затратам, к потере устойчивости ствола скважины и ухудшению коллекторских свойств пласта, негативно влияет на характеристики пласта и его продуктивный потенциал [1].

На данный момент существует несколько технологий крепления скважин, каждая из которых позволяет лишь в отдельности решить данные проблемы [3]. Например, цементирование с использованием микросфер. Однако технология пеноцементирования выделяется за счет большего диапазона значений плотности, что обеспечивает универсальность применения на различных месторождениях.

Плюсы:

– гидростатическое давление поддерживается во время схватывания цемента;

– снижение площади фильтрации уменьшает водоотдачу (пенообразователь действует как понизитель водоотдачи);

– улучшенная замещающая способность;

– отсутствие свободной воды;

– достаточная прочность;

– высокая эластичность, вследствие чего пеноцемент выдерживает циклические нагрузки без растрескивания;

– проведение цементирования в одну ступень;

– энергия сжатого газа предотвращает газовую миграцию.

Но ввиду недостаточного опыта проведения пеноцементных работ возникают различные трудности, приводящие к недостаточной эффективности.

Технологические особенности при проведении пеноцементирования

Данная технология подразумевает определенные требования к кустовой площадке:

– достаточное место для расстановки (6–8 единиц тяжелой техники);

– наличие амбара/емкости для сброса пеноцемента (до 40 м³ в зависимости от работы и точности кавернометрии);

- небольшое расстояние от устья до амбара (желательно не более 30 м);
- работоспособный превентор универсальный гидравлический (далее ПУГ);
- выход с задвижкой на быстроразъемное соединение (далее БРС) 50 мм под ПУГОм;
- линия от устья скважины до амбара/емкости с жестким окончанием;
- паропроизводящая установка (далее ППУ);
- имеются дополнительные ограничения по лабораторному оборудованию.

Выявленные проблемы при применении технологии пеноцементирования

Основными проблемами при пенном цементировании остаются:

- сложная интерпретация акустического контроля цементирования (далее АКЦ);
- необходимость более точной центрации колонны;
- в случае применения растворов на углеводородной основе в качестве бурового раствора перед цементированием необходимо использовать буферные жидкости на основе поверхностно-активных веществ (далее ПАВ).

Пути решения обозначенных проблем

Интерпретация АКЦ

Проблема: приборы АКЦ со стандартными параметрами воспринимают пустоты, образованные вследствие вспенивания, как незацементированный интервал. Это происходит из-за того, что акустические волны при прохождении через пеноцемент не затухают в полной мере, что не позволяет корректно интерпретировать АКЦ пеноцемента.

Решение: справиться с данной проблемой позволяет одно-временный особый подход к параметрам приборов АКЦ, особенностям интерпретации диаграмм акустического импеданса и техническим мероприятиям.

Необходимо обеспечить условие, чтобы опрессовка колонны после ОЗЦ была проведена никак не ранее геофизики. Если опрес-

совка должна быть несомненно проведена, то наилучшее время для ее проведения – после получения момента «СТОП», пока цемент находится в жидком состоянии. Опрессовка колонны после того, как цемент затвердел, может оказать пагубное влияние на сцепление цементного камня с колонной.

Проведение сбора данных и их анализа до проведения пеноцементирования

Проблема: частичная или полная потеря циркуляции при проведении цементирования влечет за собой большие экономические затраты в связи с простоями буровых и сервисных бригад, установкой кольматирующих пачек и последующим их закреплением цементными мостами. Как правило, потеря циркуляции – наиболее распространенная проблема.

Решение: потеря циркуляции происходит из-за превышения гидростатического давления над давлением разрыва горной породы. На данный момент существует метод точного измерения градиента данного показателя путем ступенчатой опрессовки обсадной колонны. Результатом проведения являются точные значения давления гидроразрыва пород по всей длине скважины, что позволяет точно контролировать гидростатическое давление перекачиваемой жидкости. Однако в условиях месторождений Восточной Сибири, где градиент давления гидроразрыва пород очень низок, применение ступенчатой опрессовки является нецелесообразным [2].

Альтернативой такому тесту является контроль параметра ЭЦП во время закачки цементного раствора. Было проведено исследование на одной из кустовых площадках ЮТМ, с помощью которого удалось определить граничное значение ЭЦП в интервалах поглощений на анализируемых скважинах. Далее в рамках ОПР было предложено проводить контроль над параметрами закачки в части недостижения «предельного» значения ЭЦП.

Результат: циркуляция при проведении цементирования – 100 %.

Заключение

Все вышесказанное дает нам возможность сделать следующие выводы:

– несмотря на то, что технологию пеноцементирования за рубежом начали применять с 1990-х гг., на сегодняшний день имеются задачи, требующие решения;

– эффект от внедрения несет высокую экономическую выгоду вследствие сокращения затрат на материал, время бурения и т.д.;

– анализ опыта применения технологии показал, что за счет высокой замещающей способности, большей стойкости к циклическим нагрузкам скважины, укрепленные пеноцементом, имеют меньшую аварийность и большую надежность.

В условиях Юрубчено-Тохомского месторождения, с учетом высокой вероятности поглощения из-за низких пластовых давлений и склонности к гидроразрыву пласта, данная технология еще находит свое применение и требует большего практического опыта.

В перспективе развития технологий существует возможность совмещения пеноцементирования с цементованием с регулируемым давлением, что позволит нам:

– иметь качественный цементный камень (за счет свойств пеноцемента);

– сократить время на цементование;

– увеличить безопасность при проведении работ;

– проводить контроль всех параметров в реальном времени с высокой точностью;

– тратить меньше мощности для достижения большего эффекта.

Список литературы

1. Булатов А.И., Сухенко Н.И. Изоляционные работы при проводке скважин в условиях поглощения бурового раствора / ВНИИОЭНГ. – М., 1983. – 72 с.

2. Изоляция зон поглощений с применением наполнителей / В.И. Крылов, С.С. Джангиров, Н.И. Сухенко, И.А. Сибирко, Н.А. Сидоров / ВНИИОЭНГ. – М., 1981. – 47 с.

3. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. – М.: Химия, 1997. – 237 с.

Об авторе

Кобелев Расим Актаевич – магистрант кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: rasya.96@mail.ru.

Г.В. Моисеев

**ЗАВИСИМОСТЬ ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПЫЛЕУЛАВЛИВАЮЩЕГО ОБОРУДОВАНИЯ ОТ ДИАМЕТРА
ЧАСТИЦ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ**

Представлены графики зависимости диаметра частиц от скорости уноса из сепарационной зоны сушилки кипящего слоя. Рассмотрена зависимость технических характеристик циклона от диаметра частиц хлористого калия.

Ключевые слова: сушилка кипящего слоя, скорость уноса, технические характеристики циклона.

G.V. Moiseev

**DEPENDENCE OF TECHNICAL CHARACTERISTICS
OF THE DUST-CLEARING EQUIPMENT ON THE DIAMETER
OF PARTICLES OF POTASSIUM CHLORIDE**

Plots of particle diameter versus ablation rate from the separation zone of a fluidized bed dryer are presented. The dependence of the technical characteristics of the cyclone and Venturi scrubber on the diameter of the particles of potassium chloride is considered.

Keywords: fluidized bed dryer, ablation rate, technical characteristics of a cyclone and a venturi scrubber.

Актуальность проблемы с подбором оборудования для пылегазоочистки остается по сей день, так как каждое предприятие должно следить за экологической составляющей в своем регионе. При подборе оборудования для пылеулавливания специалист оперирует множеством характеристик. В химической промышленности производства хлористого калия одной из главных характеристик является диаметр частиц хлористого калия, уносимого из сепарационной зоны сушилки кипящего слоя (рис. 1). Приведенные ниже расчеты были выполнены с помощью программы MathCad 15.

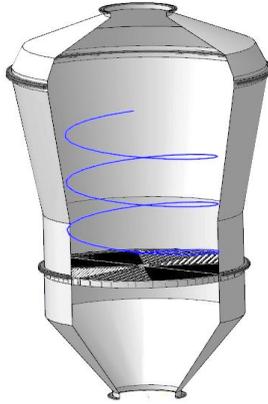


Рис. 1. Схема круглой сушилки кипящего слоя

Скорость уноса частиц, м/с (по формуле Горошко, Розенбаума, Годеса)

$$\mu_r = 2 \cdot 10^{-5}; \rho_c = 1,274; t_{cl} = 120; \rho_T = 2 \cdot 10^3;$$

$$d_M = 2 \cdot 10^{-4}; i = 1 \dots 20.$$

Плотность газа при температуре слоя 125 °С, кг/м³,

$$\rho_r = \rho_c \cdot \frac{273}{273+t_{cl}} = 0,874.$$

Кинематическая вязкость газа при температуре слоя, м²/с,

$$d1_i = \frac{i}{10 \cdot 4};$$

$$d_i = \frac{i}{10 \ 000 \cdot 4};$$

$$V_r = \frac{\mu_r}{\rho_r} = 2,289 \cdot 10^{-5}.$$

Зависимость скорости витания (начало уноса) частиц (рис. 2) от их диаметра, м/с,

$$Ary_i = g \cdot (d_i)^3 \cdot \rho_r \cdot \frac{\rho_T - \rho_r}{\mu_r^2};$$

$$Rey_i = \frac{Ary_i}{18 + 0,61 \cdot \sqrt{Ary_i}};$$

$$Vy_i = \frac{Rey_i \cdot V_r}{d_i}.$$

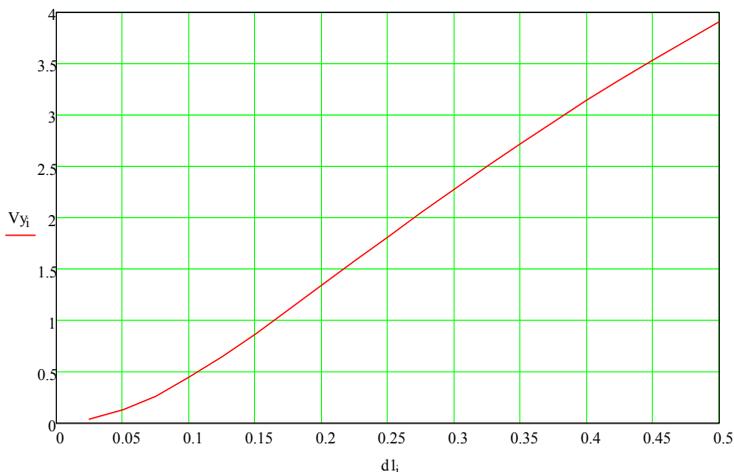


Рис. 2. Зависимость скорости витания частиц от их диаметра

Как можем понять по графику, при увеличении скорости уноса увеличивается диаметр частиц хлористого калия, который уносится с топочными газами из сепарационной зоны СКС на стадию пылегазоочистки. Тем временем скорость витания напрямую зависит от производительности СКС: чем больше производительность СКС, тем больше скорость витания, вследствие чего диаметр уносимых частиц больше.

Типы циклонов и их характеристики

Наименование параметра	Типы циклонов						
	Цилиндрические циклоны				Конические циклоны		
	ЦН-15	ЦН-15У	ЦН-24	ЦН-11	СДЗ-ЦН-33	СКЗ-ЦН-34	СКЗ-ЦН-34М
Оптимальная скорость $W_{\text{опт}}$, м/с	3,5	3,5	4,5	3,5	2,0	1,7	2,0
Дисперсный состав пыли lg	0,283	0,352	0,308	0,352	0,364	0,308	0,340
$d'50$, мкм	6,0	4,5	8,5	3,65	2,31	1,95	1,13
Высота H , м	4,56	3,31	4,26	4,36	1,085	3,14	3,3

По таблице можно понять, каким образом диаметр частиц, уносящийся из СКС, повлияет на выбор конструкции циклона. При увеличении диаметра частиц в большинстве случаев высота и диаметр циклона будут увеличиваться. При этом вырастает производительность СКС, вследствие чего приходится использовать циклоны в парах, а иногда и по четыре циклона вместе.

Список литературы

1. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л.: Химия, 1987. – 572 с.
2. Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты пылеочистки: учеб. пособие. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2005.
3. Пономарев В.Б., Замураев А.Е. Аспирация и очистка промышленных выбросов и сбросов: метод. указания / ГОУ ВПО УГТУ–УПИ. – Екатеринбург, 2007. – 44 с.
4. Василевский М.В. Обеспыливание газов инерционными аппаратами. – Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2008. – 258 с.

Об авторе

Моисеев Григорий Викторович – магистрант кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: tamir.aim@mail.ru.

А.С. Кузнецов

**РАЗРАБОТКА СУШИЛКИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ
ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ 160 Т/Ч ДЛЯ ДЕЙСТВУЮЩЕГО
КАЛИЙНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ**

Рассмотрена такая проблема предприятия, как увеличение производительности при ограниченных размерах аппаратов. Целью работы было рассчитать материальный и тепловой баланс сушилки кипящего слоя, расчетами подтвердить работоспособность сушилки при требуемых технологических параметрах.

Ключевые слова: калийное предприятие, сушилка кипящего слоя, калий хлор.

A.S. Kuznetsov

**DEVELOPMENT OF A FLUIDIZED BED DRYER WITH A CAPACITY
OF 160 T/H FOR AN EXISTING POTASH PLANT**

This article deals with such a problem of the enterprise as increasing productivity with limited size of devices. The purpose of the work was to calculate the material and thermal balance of the fluidized bed dryer, and to confirm the performance of the dryer with the required technological parameters by calculations.

Keywords: potash company, the dryer fluidized bed, the potassium chlorine.

При разработке сушилки принимались следующие технологические параметры:

1. Температура газа под решеткой, °С – 550–650.
2. Расход сушильного агента, $\text{нм}^3/\text{ч}$ – 60 000–70 000.
3. Давление топочных газов под решеткой, $\text{кгс}/\text{м}^2$ – 400–600.
4. Температура слоя, °С – 130–160.
5. Характеристика природного газа:
 - теплота сгорания (низшая), $\text{ккал}/\text{м}^3$ – 8100;
 - массовая доля влаги в продукте после сушки, мас. % – 0,1–0,5;
 - производительность по сухому продукту, $\text{т}/\text{ч}$ – 160;
 - производительность по влажному продукту, $\text{т}/\text{ч}$ – до 173.
6. Основные геометрические характеристики СКС (рис. 1):
 - корпус аппарата имеет осесимметричную круглую форму;
 - диаметр в области решетки – 3,6 м;

- высота зоны псевдооживления – 0,4–0,5 м;
- максимальный диаметр сепарационной зоны – 4,2 м;
- высота зоны сепарации (диффузор и зона с постоянным диаметром) – 1,4 и 1,6 м;
- забор воздуха на горение и разбавление осуществляется из окружающей среды.

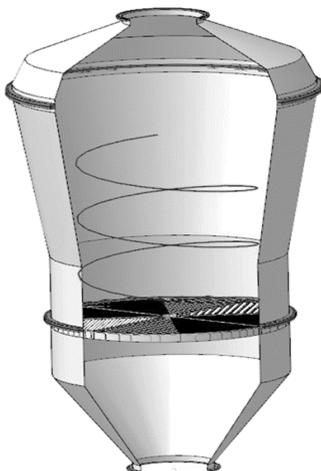


Рис. 1. Схема сушилки кипящего слоя

Исходя из поставленной цели выполнены расчеты по методике, изложенной в источнике [1]. Интервалы варьирования параметров технологического режима (за небольшим исключением) не выходили за требуемые технологические параметры. Значения таких параметров, как теплота сгорания газа, производительность по высушенному продукту и производительность по влажному продукту, принимались постоянными и равными. Температура и скорость газа в слое, а также конечная влажность продукта принимались согласно рекомендациям Ю.Я. Каганович. Начальная влажность исходного продукта принималась равной 7,5 мас. %. Результаты расчетов можно изобразить в виде графиков, представленных на рис. 2, 3.

Из рис. 2 видно, что чем ниже температура газа и чем выше температура слоя, тем больше расход природного газа. Отсюда следует вывод, что при высоких температурах газа и при меньших температурах слоя эффективность сушилки будет больше.

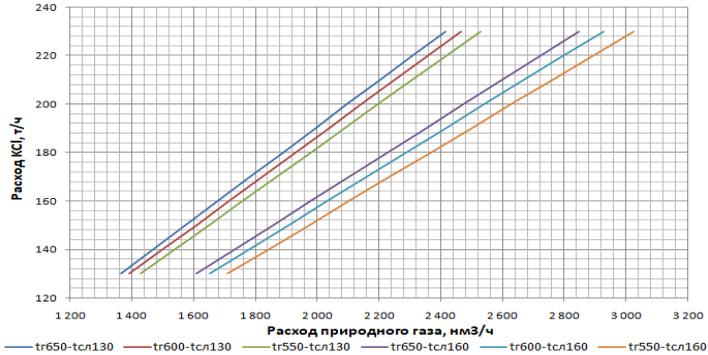


Рис. 2. График зависимости расхода КСI, т/ч³, от расхода природного газа, нм³/ч

Из рис. 3 видно, что при температуре слоя 160 °С удельный расход газа больше, чем при температуре слоя 130 °С.

На основании результатов выполненных расчетов можно заключить, что эксплуатация СКС возможна при следующих условиях:

- одиночно работающая СКС при производительности 160 т/ч (здесь и далее по сухому КСI);
- флотационный КСI – при начальной температуре газа от 550 до 650 °С и температуре газа в слое от 130 до 160 °С.

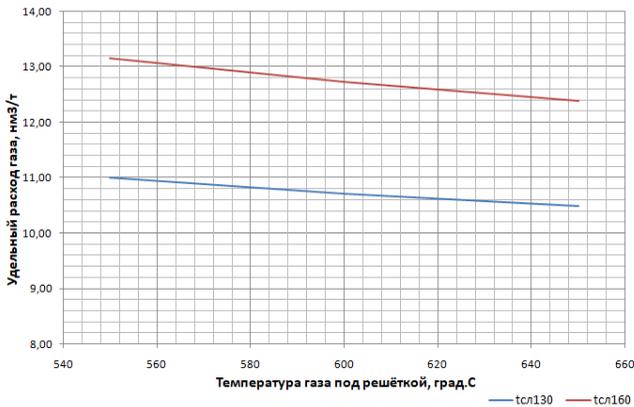


Рис. 3. График зависимости удельного расхода газа, нм³/т, от температуры газа под решеткой, град. С.

Список используемых источников

1. Каганович Ю.Я., Злобинский А.Г. Промышленные установки для сушки в кипящем слое. – Л.: Химия, 1970. – 176 с.
2. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – М., 1987.
3. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М., 1991.

Об авторе

Кузнецов Алексей Сергеевич – магистрант кафедры «Химические технологии, промышленная экология и биотехнология», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: kuznetzov.aleksey96@yandex.ru.

К.Д. Чернавин

МЕТОДЫ ЧИСТКИ МАЗУТНЫХ РЕЗЕРВУАРОВ

Рассмотрены причины снижения полезного объема резервуаров. Указаны основные недостатки ручной чистки резервуаров. Представлена схема полной очистки резервуара с перечислением возможных способов очистки с последующим рассмотрением каждого способа и выявлением его достоинств и недостатков.

Отдельно выделен способ чистки резервуаров мобильной системой «МегаМакс». Предложен метод ускоренной раскочки мазутных резервуаров.

Ключевые слова: полезный объем резервуара, ручная чистка, очистка резервуара, мобильная система, «МегаМакс», чистка мазутных резервуаров.

K.D. Chernavin

METHODS FOR CLEANING FUEL OIL TANKS

The reasons of decrease of useful volume of reservoirs are considered. The main disadvantages of manual cleaning of tanks are indicated. The scheme of complete cleaning of the tank with the list of possible methods of cleaning with the subsequent consideration of each method and identification of its advantages and disadvantages is presented.

The method of tank cleaning by mobile system "MegaMax" is singled out separately. A method of accelerated pumping of fuel oil tanks is proposed.

Keywords: useful tank volume, manual cleaning, tank cleaning, mobile system, MegaMax, pumping of fuel oil tanks.

В процессе добычи и транспортировки нефти происходят процессы выпадения осадков. Образование осадков в нефтяных емкостях приводит к уменьшению полезного объема, возникновению коррозионных и иных разрушений, невозможности обследования состояния емкости. Разработаны различные способы для эффективной борьбы с отложениями.

Самым трудоемким и требующим соблюдения повышенных требований по безопасному ведению работ является подготовительный процесс по откачке отложений. Для выполнения этих работ применяют следующие способы [1]:

- размыв осадка водой;
- размыв осадка нефтью;
- разжижение осадка при помощи различных растворителей;
- разогрев донных отложений теплоносителями.

Способ размыва водой относится к самым простым, дешевым, быстрым и относительно безопасным способам подготовки отложений к откачке. Таким способом производят очистку резервуаров со светлыми видами нефтепродукта. На донные отложения воздействуют направленной струей моющего раствора, образуемой моющими головками, роботизированной пушкой или ручными брендспойтами. Струя моющего раствора при соединении с донными отложениями частично растворяет и смывает нефтяные отложения, которые вместе с моющим раствором удаляются из резервуара бустерным насосом. Повышение температуры моющего раствора увеличивает долю растворенной части отложений в промывочной смеси и за счет этого сокращает общее время очистки резервуара. Размытые отложения откачивают шнековым насосом для последующей фильтрации и переработки в емкость для отстоя.

При втором способе разогретую нефть под высоким давлением направляют на донные отложения, размывают и откачивают из резервуара. Затем производят отделение твердых фракций. Очищенную от механических примесей вновь разогревают и подают на монитор.

Третий способ предусматривает применение различных растворителей для разжижения донных остатков при помощи химических веществ. Эти вещества вводятся в осадок и вследствие химических реакций разжижают его до текучего состояния. Полученная суспензия откачивается в отстойник для специальной переработки [2].

К одному из перспективных методов удаления нефтяных отложений относится универсальная передвижная автоматизированная система MegaMacс («МегаМакс»). Система предназначена для очистки резервуаров технологического оборудования с утилизацией нефтяных шламов [3].

Система обеспечивает создание линии высокого давления разжижающего агента, который размывает донный осадок. На донные отложения воздействуют направленной струей моющего раствора, образуемой моющими головками, роботизированной пушкой или ручными брендспойтами. Струя моющего раствора при соединении с донными отложениями частично растворяет и смывает

нефтяные отложения, которые вместе с моющим раствором удаляются из резервуара бустерным насосом. Повышение температуры моющего раствора увеличивает долю растворенной части отложений в промывочной смеси и за счет этого сокращает общее время очистки резервуара. С помощью дополнительного оборудования система перекачивает полученную разжиженную смесь в процессную емкость «МегаМакса», где она разделяется гравитационной сепарацией на жидкие и твердые составляющие. По мере накопления, твердые нефтяные отходы вывозятся в места утилизации. Транспортные емкости должны исключать возможность загрязнения почвы нефтепродуктом при погрузке и транспортировке твердых нефтяных отходов к месту утилизации. В сочетании с дополнительным оборудованием – «трехфазной» центрифугой (Трифайзером) система «МегаМакс» может быть успешно использована для очистки открытых нефтяных шламовых прудов, амбаров и т.п.

Потребность в очистке резервуара возникает в следующих случаях:

- необходимости восстановления полезного объема резервуара (когда отложения превышают уровень «мертвого остатка») или снижения базовой высоты более чем на 5 %;

- профилактического осмотра;
- проведения ремонтных работ без применения открытого огня;
- ремонта с проведением огневых работ;
- нанесения защитных покрытий.

Подготовительные работы включают следующие операции:

- слив нефтепродуктов из резервуара до «мертвого остатка»;
- отключение резервуара от действующей схемы с установкой заглушек;
- дегазацию резервуара.

Чистка РВС с мазутом производится в несколько этапов:

- 1) откачка до мертвого остатка;
- 2) промывка моющим веществом;
- 3) промывка водой;
- 4) протирка ветошью [4].

На первый этап чистки приходится ориентировочно 2/3 общего времени чистки.

Для уменьшения времени чистки предлагается при подготовке РВС к чистке производить разогрев мертвого остатка путем подачи горячего нефтепродукта с установок.

Для чистки мертвого остатка в РВС с мазутом возможна за- качка мазута в резервуар с установок. Температура данного мазута около 90–100 °С, следовательно, произведя несколько циклов за- качки – откачки мазута с установок, возможно разогреть мертвый остаток и откачать его из резервуара. Откаченный мазут направ- лять на дальнейшую переработку на коксовую установку.

Список литературы

1. Чурикова Л.А., Конашева Е.А., Утегалиев А.Т. Обзор со- временных методов очистки резервуаров от нефтяных остатков // Технические науки в России и за рубежом: материалы V Междунар. науч. конф., г. Москва, январь 2016 г. – М.: Буки-Веди, 2016. – С. 71–75.
2. Резервуары для хранения нефти, нефтепродуктов и сжи- женных газов / В.В. Новоселов, В.А. Иванов, В.Е. Шутов [и др.]. – М.: Недра, 1999. – 365 с.
3. ПБЭ НП–2001. Правила безопасной эксплуатации и охра- ны труда для нефтеперерабатывающих производств.
4. РД 153-39.4-078–01. Правила технической эксплуатации резервуаров магистральных нефтепроводов и нефтебаз.

Об авторе

Чернавин Константин Дмитриевич – магистрант кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Перм- ский национальный исследовательский политехнический универ- ситет, e-mail: motorik96@yandex.ru.

А.Ш. Зиануров, И.А. Вялых

СИСТЕМА МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ ПОТОЧНОГО NIR-АНАЛИЗАТОРА

Представлен алгоритм предварительной обработки данных для создания новых калибровочных моделей поточного анализатора качества на НПЗ.

Процедура обработки не является сложной задачей, но ее выполнение затягивается из-за необходимости ручного ввода лабораторных данных. Кроме того, процедура обработки файлов спектра также производится вручную. Для решения данной проблемы предложен алгоритм предварительной обработки данных, основанный на интеграции данных из PI-system.

Ключевые слова: база данных, PI-system, калибровочная модель, поточный анализатор.

A.Sh. Zianurov, I.A. Vyalykh

SYSTEM FOR MONITORING THE STATE OF FLOW-LINE NIR ANALYZER

We consider the pre-processing information algorithm to create new gauge models of the flow-line analyzer at the territory of oil refinery.

The processing procedure is not difficult, but it is delayed due to the need to manually enter information from laboratory. The spectrum files are processed manually. The paper proposes preprocessing data algorithm based on the integration of information from the PI-system to solve this problem.

Keywords: database, PI-system, gauge model, flow-line analyzer.

Для производства бензина заданного качества (октановое число и др.) на НПЗ используется поточный NIR-анализатор качества товарного бензина. Прибор работает на основе калибровочной модели, которая рассчитывает значения показателей качества на основе ИК-спектров. Недостатком любого анализатора является устаревание калибровочных моделей [1]. В связи с чем возникает задача построения новых калибровочных моделей на основании статистической информации.

В процессе калибровки возникают следующие задачи:

- сбор статистических данных;
- обработка и согласование по времени статистической информации.

При создании новых калибровочных моделей необходимо предварительно собрать данные из различных информационных систем, а затем сопоставить данные, а именно объединить данные результатов лабораторного контроля с соответствующими файлами спектрального анализа образцов и измерительной информацией с поточного анализатора. Хотя процедура не является сложной, ее выполнение затягивается из-за необходимости ручного ввода лабораторных данных. Кроме того, процедура обработки файлов спектра также производится вручную [2].

Файлы спектрального анализа, с поточного анализатора, хранятся на сервере АС поточного анализатора в формате *.autoscan и именуется следующим образом: «позиция аппарата в общей схеме диспетчеризации_номер канала дата и время получения образца.autoscan». Однако учесть всю эту информацию не представляется возможным, поскольку при последующей обработке длина имени файла будет ограничена до 16 символов. Ввиду этого при получении файлов до начала работы с ними производится переименование каждого файла вручную лаборантом. Новое имя присваивается следующим образом: «месяц-год-номер резервуара-номер из системы диспетчеризации – первая буква сорта топлива (R-регуляр, Pг-премиум)» [3].

Для решения задачи сбора данных разработан алгоритм предварительной обработки данных, основанный на интеграции данных из PI-system, включающей результаты лабораторного контроля, измерения поточного анализатора, файлы спектров поточного анализатора, синхронизированные во времени [4]. Далее происходит переименование имени файла, как описано выше. На основе полученных данных формируется новая база данных, которая заносится в специализированное программное обеспечение для создания калибровочных моделей поточного анализатора (рис. 1). Структурная схема сбора информации на НПЗ представлена на рис. 2.

На сервере поточного анализатора хранятся результаты измерения поточного анализатора и файлы спектрального анализа проб, которые передаются в PI-system. Результаты лабораторного

контроля заносятся в ЛИМС, которые также передаются в PI-system. Формирование новой базы данных и разработка новых калибровочных моделей происходит на вспомогательной АС.

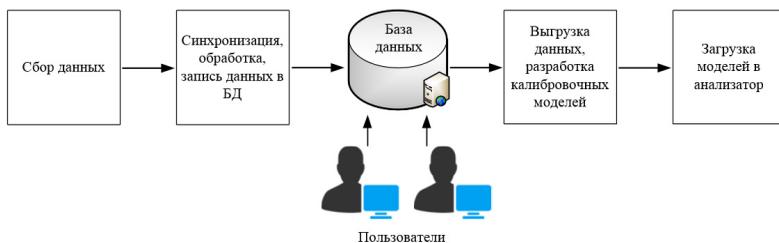


Рис. 1. Алгоритм сбора информации на объекте НПЗ

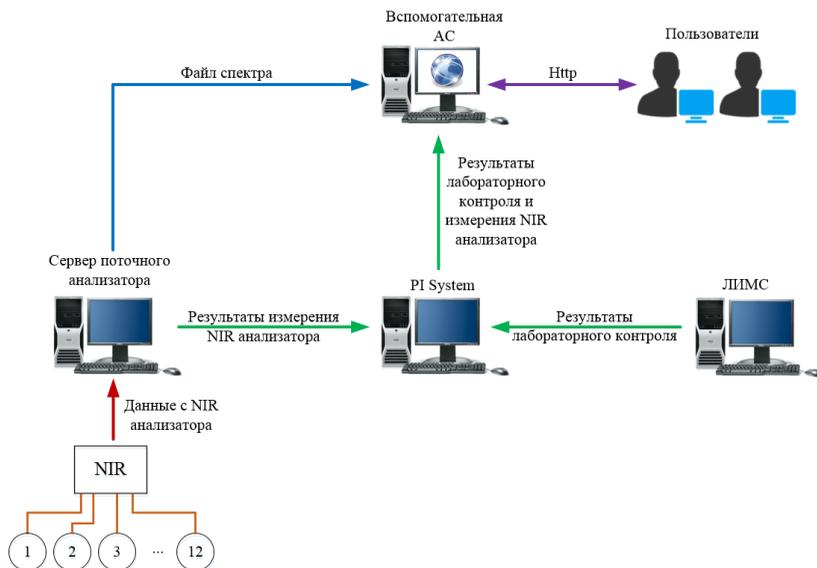


Рис. 2. Структурная схема сбора информации на объекте НПЗ

В отличие от существующего метода предварительной обработки данных данный метод позволяет сэкономить время, затрачиваемое на ручной ввод данных.

Список литературы

1. Зиануров А.Ш., Вялых И.А., Степанов А.О. Интеграция локальных систем управления в АСУ ТП и АСУП // Инновационные технологии: теория, инструменты, практика: материалы X Междунар. интернет-конф. молодых ученых, аспирантов, студентов, г. Пермь, 20 ноября – 31 декабря 2018 г. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2019. – С. 146–150.

2. Примак А.Е., Шумихин А.Г., Сташков С.И. Предварительная обработка данных спектрального анализа в обучающей выборке для создания моделей для поточного анализатора светлых нефтепродуктов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2012. – № 14. – С. 34–43.

3. Примак А.Е., Сташков С.И., Шумихин А.Г. Организация и управление данными спектрофотометрической системы измерения нефтепродуктов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2012. – № 14. – С. 44–57.

4. Промышленная автоматизация ИНДАСОФТ. PI SYSTEM [Электронный ресурс]. – URL: https://www.indusoft.com.ua/products/osisoft/PI_SYSTEM/article/109/ (дата обращения: 20.02.2020).

Об авторах

Зиануров Алмаз Шамильевич – магистрант, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: al.zia96@yandex.ru.

Вялых Илья Анатольевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: atp@pstu.ru.

В.Р. Петуховская, А.С. Александрова

РАЗРАБОТКА НЕЧЕТКОГО РЕГУЛЯТОРА В СРЕДЕ ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ SIMINTECH

Исследованы свойства нечеткого регулятора и проведено его сравнение с классическим ПИ-регулятором по отклонению методом компьютерного моделирования в среде SimInTech. В качестве объекта управления выбран астатический объект второго порядка с запаздыванием. Смоделирована система управления нечетким регулятором по ошибке и скорости изменения ошибки, использующим алгоритм нечеткого вывода Мамдани.

Ключевые слова: нечеткий регулятор, ПИ-регулятор, объект управления, моделирование.

V.R. Petukhovskaya, A.S. Aleksandrova

DEVELOPMENT OF A FUZZY CONTROLLER IN A DYNAMIC SIMULATION ENVIRONMENT SIMINTECH

This article explores the properties of a fuzzy controller and compares it with the classical PI controller for deviation by computer simulation in the SimInTech environment. As a control object, a second-order astatic object with delay was chosen. A fuzzy controller control system by error and error rate using the Mamdani fuzzy inference algorithm is simulated.

Keywords: fuzzy controller, PI controller, control object, modeling.

Введение

SimInTech – российская система модельно-ориентированного проектирования систем автоматического управления (САУ), которая разработана для создания математических моделей, алгоритмов управления, интерфейсов управления и автоматической генерации кода для программируемых контроллеров и графических дисплеев. Данная среда предназначена для детального исследования и анализа нестационарных процессов в различных объектах управления [1].

Сложные химико-технологические системы характеризуются наличием большого количества факторов, влияющих на управляемую величину. Классические системы регулирования по отклонению не всегда возможно реализовать на подобных объектах. Управление может осуществляться человеком-экспертом, который,

используя знания и опыт, принимает решение по ведению процесса. Известно, что человек не может принимать во внимание большое количество факторов при принятии решения, поэтому целесообразно использовать интеллектуальные технологии, основанные на экспертных знаниях. Подобной технологией является регулятор, построенный на базе нечеткой логики.

В качестве объекта управления взят имитационный объект, описываемый в виде передаточных функций с запаздыванием.

Для дальнейшей работы необходимо смоделировать систему управления с классическим ПИ-регулятором (рис. 1). Настройки регулятора рассчитаны для степени затухания, равной 0,75: $K_n = 3,871$, $T_n = 0,197$.

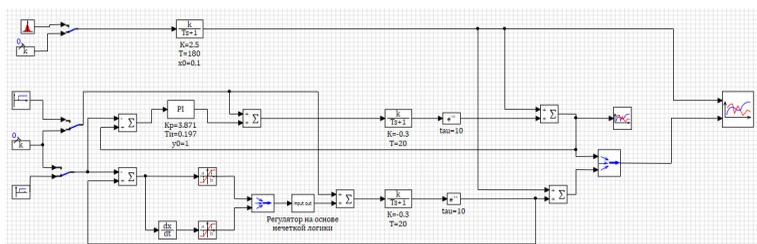


Рис. 1. Моделируемая схема с ПИ-регулятором и регулятором на основе нечеткой логики

Для моделирования данной системы управления в динамической среде SimInTech необходимо использовать блоки из следующих библиотек: источники, операторы, векторные, субструктуры, вывод данных, нелинейные, динамические, регуляторы, ключи, нечеткая логика.

Создание системы управления с нечетким регулятором по ошибке и скорости изменения ошибки, использующим алгоритм нечеткого вывода Мамдани

Для создания нечеткого регулятора по ошибке и скорости изменения ошибки, использующим алгоритм нечеткого вывода Мамдани, необходимо произвести фазификацию входной переменной на несколько термов с помощью функций принадлежности треугольного типа [1].

Входными данными является рассогласование ε и производная от рассогласования $d\varepsilon/dt$. Выходом является управляющее воздействие μ . Продукционные правила представлены в таблице.

Продукционные правила

$\varepsilon \backslash d\varepsilon/dt$	NB	NS	Z	PS	PB
PS	NB	NM	NS	Z	PS
Z	NM	NS	Z	PS	PM
NS	NS	Z	PS	PM	PB

В уже имеющейся субмодели создаем регулятор на основе нечеткой логики (рис. 2).

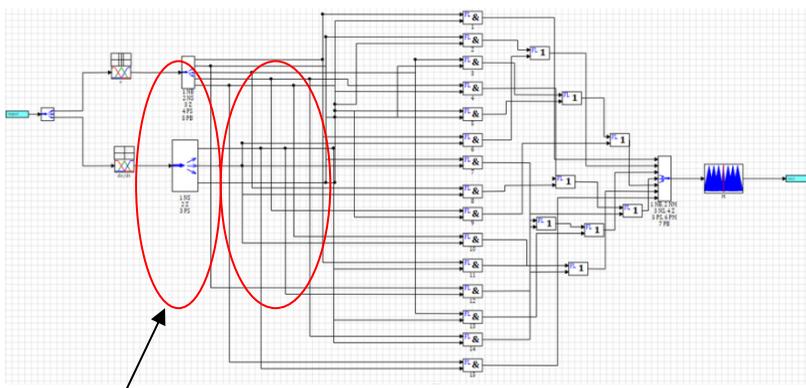


Рис. 2. Схема регулятора на основе нечеткой логики

Переходные процессы, полученные по каналу задания, представлены на рис. 3.

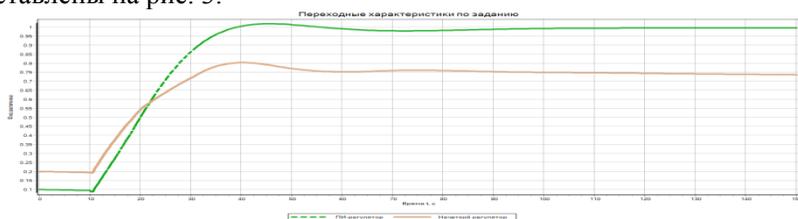


Рис. 3. Переходные процессы по каналу задания

Переходные процессы, полученные по каналу возмущения, представлены на рис. 4.

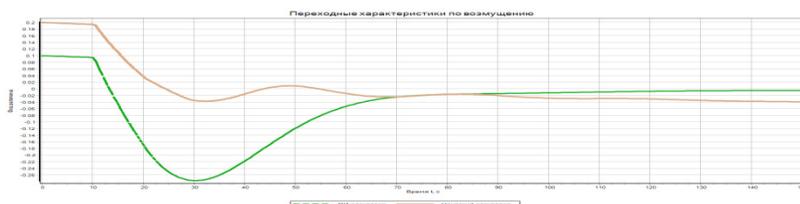


Рис. 4. Переходные процессы по каналу возмущения

Заключение

В ходе выполнения работы проведено сравнение ПИ-регулятора и регулятора на основе нечеткой логики, система смоделирована с помощью среды динамического моделирования SimInTech. В настоящее время наблюдается интенсивное развитие и практическое применение нечетких систем для целей управления и регулирования многих технических объектов, например для нестационарных объектов управления, объектов с чистым запаздыванием, объектов, имеющих различные нелинейности [2].

Список литературы

1. SimInTech. Справочная служба SimInTech [Электронный ресурс]. – URL: <http://help.simintech.ru> (дата обращения: 18.02.2020).
2. Гостев В.И. Нечеткие регуляторы в системах автоматического управления. – Киев: Радиоаматор, 2008. – 972 с.

Об авторах

Петуховская Виктория Романовна – студентка, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: wikapet1997@rambler.ru.

Александрова Анна Сергеевна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: boyarshinovaann@gmail.com.

К.Э. Михайлова, В.Р. Петуховская, П.Ю. Сокольчик

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОДСИСТЕМ АСУТП В СРЕДЕ ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМЫ SIMINTECH

Процессы проектирования современных систем основываются на результатах научно-исследовательских работ, в результате которых определяется возможность тех или иных алгоритмов, а именно их параметры и действия химико-технологических систем в процессе управления. Этапы проектирования предполагают разработку программного обеспечения для программно-технических средств автоматизации. Современные интегрированные среды разработки моделирования и проектирования позволяют интегрировать процессы, что, в свою очередь, уменьшает время разработки и снижает вероятность ошибочных решений. Данная работа посвящена применению интегрированной среды SimInTech для разработки в задачах АСУ ТП.

Ключевые слова: моделирование, автоматизированная система управления, программное обеспечение, вероятность ошибки, промышленный контроллер, проектирование.

K.E. Mikhailova, V.R. Petukhovskaya, P.Yu. Sokolchik

MODELING OF AUTOMATIC PROCESS CONTROL SUBSYSTEMS IN THE ENVIRONMENT OF DYNAMIC MODELING OF TECHNICAL SYSTEMS SIMINTECH

The design processes of modern systems are based on the results of scientific research, as a result of which the possibility of certain algorithms is determined, namely their parameters and the actions of chemical-technological systems in the control process. The design stages involve the development of software for software and hardware automation. Modern integrated modeling and design development environments allow you to integrate processes, which, in turn, reduces development time and reduces the likelihood of erroneous decisions. This work is devoted to the application of the integrated environment SimInTech for development in tasks of industrial control systems.

Keywords: modeling, automated control system, software, error probability, industrial controller, design.

Введение

Разработка и внедрение автоматизированной системы управления технологическим процессом (АСУТП) – многостадийный процесс. Согласно стандарту ГОСТ 34.601–90 «Информационная технология (ИТ). Комплекс стандартов на автоматизированные системы. Автоматизированные системы. Стадии создания» на стадии «разработка концепции автоматизированной системы (АС)» проводится этап научно-исследовательской работы (НИР), на котором в том числе изучается поведение объекта автоматизации и проводятся модельные исследования как самого объекта, так и вероятной автоматизированной системы управления технологическим процессом АСУТП. Этап НИР в жизненном цикле АСУТП согласно стандарту проектирования ГОСТ 15.101.98 «Система разработки и постановки продукции на производство (СППП). Порядок выполнения научно-исследовательских работ» предшествует анализу состояния технологического процесса, предназначен для выявления предаварийных ситуаций и способствует стабилизации заданных режимов [1, с. 211]. Этап НИР предполагает моделирование химико-технологической системы (ХТС) для проверки всех режимов, в которых она может работать, и разработки необходимых управлений.

Преимущества среды динамического моделирования SimInTech

На данный момент существует много программных продуктов для моделирования технологических процессов, таких как UniSimDesign, пакет расширения системы MATLAB. Simulink, программный пакет CHEMCAD и др. Для задач разработки АСУТП указанные программные пакеты имеют ряд недостатков: высокая стоимость, зависимость от зарубежных компаний, отсутствие ряда необходимых типовых библиотек, отсутствие динамических характеристик объекта системы.

На основании проведенных модельных исследований на стадии проектирования АСУТП разрабатывается специальное программное обеспечение (ПО), предназначенное для реализации алгоритмов в промышленных контроллерах. Наибольшее количество программных ошибок возникает на данном этапе разработки.

При индустриальном типовом методе проектирования ПО [3, с. 250] возможно исключение промежуточных стадий разработки до следующего перечня: научно-исследовательские работы, испытание программы, подготовка и передача программы. Применение данного метода проектирования ПО АСУ ТП позволяет исключить разработки и кодирования ПО, а следовательно, сокращает вероятность ошибок ПО.

Для минимизации вероятности ошибки существуют методы тестирования ПО, такие как методы белого и черного ящиков, базового пути, ветвей и операторов отношений и потокового графа. Тестирование программ затратный по времени процесс. Целью проектирования тестовых вариантов является систематическое обнаружение различных классов ошибок при минимальных затратах времени и стоимости [2, с. 75].

В работе использована среда динамического моделирования технических систем SimInTech, которая обладает следующими преимуществами: библиотеки типовых блоков для моделирования, шаблоны, позволяющие произвести сборку исполняемого кода для различных целевых операционных систем, разбивка на подсистемы в разном масштабе времени, автоматизированное преобразование исследуемой модели программным кодом. Программа SimInTech автоматически генерирует код для контроллеров на разных языках, что значительно снижает вероятность ошибки.

Объект управления

Целью работы является перенос методики разработки ПО промышленных контроллеров на принципы индустриального проектирования, в настоящее время широко применяемого в атомной промышленности. Для апробации методики технологических процессов выбрано производство красок, стадия растворения полимерной основы в органическом растворителе. Технологический процесс стадии растворения приведен на рисунке.

Разработано ПО технологического контроллера, реализующего систему управления (в качестве примера взят контур регулирования температуры смесителя) и систему противовазварийной защиты (в качестве примера взята защита от перегрева). Произведено

моделирование данной системы в среде SimInTech. После проверки работоспособности имитационной модели в среде SimInTech генерируется код для контроллера «Овен ПЛК 160».

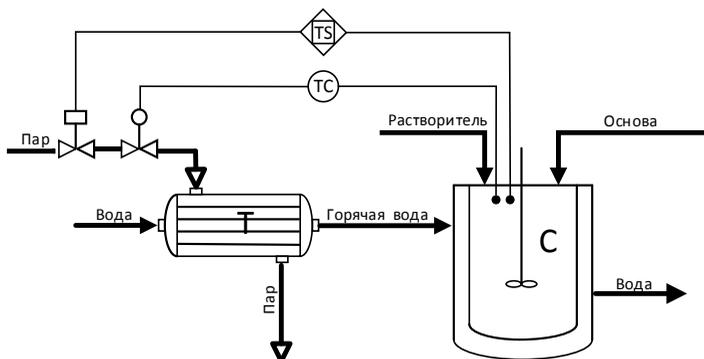


Рис. Технологический процесс стадии растворения полимерной основы краски в органическом растворителе (фрагмент):
Т – теплообменник, С – смеситель

В дальнейшем рассматривается моделирование всего технологического процесса с синтезом системы управления и генерации кода ПО для контроллеров OWEN.

Список литературы

1. Федоров Ю.Н. Справочник инженера по АСУТП: Проектирование и разработка: учеб.-практ. пособие. – М.: Инфра-Инженерия, 2008. – 928 с.
2. Орлов С.А. Технологии разработки программного обеспечения: учеб. – СПб.: Питер, 2002. – 464 с.
3. Боталов Д.В., Сокольчик П.Ю. Методология проектирования специального программного обеспечения АСУ ТП с применением интегрированных сред моделирования // Химия. Экология. Урбанистика: материалы всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2019. – Т. 2. – 575 с.

Об авторах

Михайлова Ксения Эдуардовна – студентка, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: MiKsEd1997@yandex.ru.

Петуховская Виктория Романовна – студентка, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: wikapet1997@rambler.ru.

Сокольчик Павел Юрьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: psokol@pstu.ru.

К.Э. Михайлова А.С. Александрова

НЕЙРОСЕТЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ

Показаны результаты исследования возможности применения нейронной сети в задачах оптимизации технологического режима объектов перерабатывающих производств. Построена нейросетевая модель стадии процесса извлечения газоконденсатных жидкостей из природного газа. Нейросетевая модель предсказывает компонентный состав выходного потока ректификационной колонны по известным параметрам технологического режима. Исследование проведено на модели процесса, созданной на основе разработанной среды моделирования UniSim Design.

Ключевые слова: нейронная сеть, оптимизация, моделирование, природный газ, ректификационная колонна, компонентный состав.

K.E. Mikhailova A.S. Aleksandrova

NEURAL NETWORK MODELING OF THE RECTIFICATION PROCESS

The article shows the results of a study of the feasibility of using a neural network in the problems of optimizing the technological regime of objects of processing industries. A neural network model of the stage of the process of extraction of gas condensate liquids from natural gas is constructed. The neural network model predicts the composition of the output stream of the distillation column according to the known parameters of the technological mode. The study was conducted on a process model developed on the basis of the developed UniSim Design simulation environment.

Keywords: neural network, optimization, modeling, natural gas, distillation column, component composition.

Введение

Одной из важнейших задач управления технологической установкой является выбор оптимального режима ее работы. В работе представлено исследование возможности применения нейронной сети для решения этой задачи. На основе данных эксплуатации технологической установки строится ее нейросетевая модель, которая в дальнейшем может быть использована для проведения на ней опытов вычислительного эксперимента с целью определения пара-

метров необходимого режима работы или предсказания качества продукции на выходе с установки.

Описание объекта управления и его имитация

С целью проведения исследований на прозрачном примере разработана модель стадии извлечения газоконденсатных жидкостей из природного газа в среде моделирования UniSim Design, включающая три ректификационные колонны: деметанизации, детанизации и депропанзации (рис. 1).

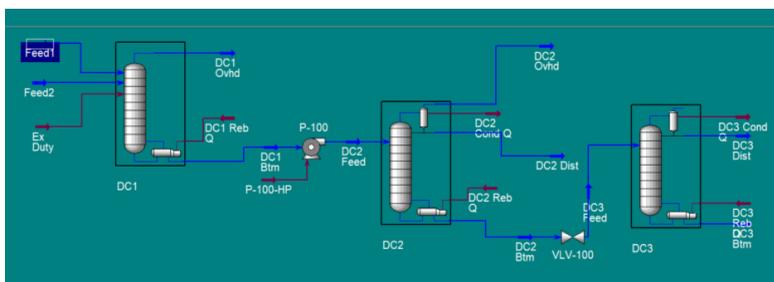


Рис. 1. Модель процесса извлечения газоконденсатных жидкостей при переработке природного газа

Получение данных по компонентным составам

Проведено исследование работы колонны деметанизации (DC1). Получены данные о концентрации компонентов выходного потока колонны (DC1Btm): CO₂, Ethane, Propane, i-Butane, при изменении давления верха колонны и температур входных потоков Feed1 и Feed2. В оставшихся компонентах (Nitrogen, Methane, n-Butane, i-Pentane, n-Pentane, n-Hexane, n-Heptane, n-Octane) изменение концентрации незначительно, поэтому в модели не учитывались. Обучающая выборка составляет 50 примеров.

Обучение нейронной сети

Построена прямонаправленная нейронная сеть с использованием программы MATLAB (Neural Network Toolbox). Экспериментально установлено, что наилучший результат показывает нейронная сеть с четырьмя нейронами в скрытом слое. Результат обучения приведен на рис. 2. График ошибки приведен на рис. 3.

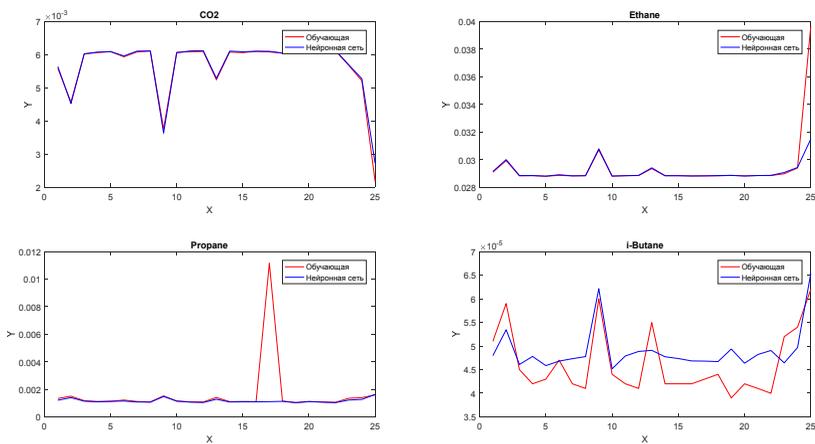


Рис. 2. Результат обучения нейронной сети

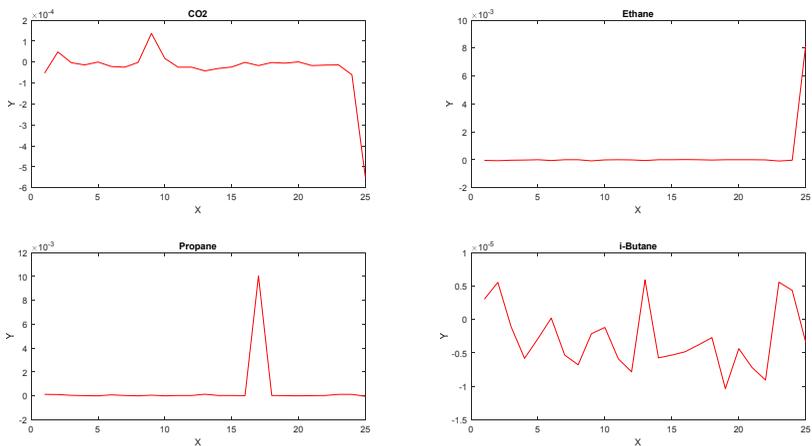


Рис. 3. Ошибка обучения нейронной сети

Среднее квадратичное отклонение $\text{CO}_2 = 0,8560 \cdot 10^{-3}$.
 Среднее квадратичное отклонение Ethane = $0,6684 \cdot 10^{-3}$.
 Среднее квадратичное отклонение Propane = $0,1468 \cdot 10^{-3}$.
 Среднее квадратичное отклонение i-Butane = $0,0047 \cdot 10^{-3}$.

Заключение

В работе показаны результаты исследования возможности применения нейронной сети в задачах оптимизации технологического режима объектов перерабатывающих производств на прозрачном примере – модели процесса, созданной на основе разработанной среды моделирования UniSim Design. По результатам обучения нейронной сети ошибка на тестовой выборке достаточно мала для применения данной модели с целью определения оптимального режима работы и подбора параметров режима, предсказания качества продуктов технологического объекта.

Об авторах

Михайлова Ксения Эдуардовна – студентка, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: MiKsEd1997@yandex.ru.

Александрова Анна Сергеевна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: boyarshinovaann@gmail.com.

Г.Р. Пащенко, Е.Р. Мошев

РАЗРАБОТКА КОНЦЕПЦИИ ЦИФРОВОГО УЧЕБНО-ТРЕНИРОВОЧНОГО ПОЛИГОНА

Рассмотрена концепция цифрового учебно-тренировочного полигона, предназначенного для обучения персонала предприятия работе с технической документацией в условиях цифровых производств. Цифровой прототип полигона предусматривает: наличие трехмерной схемы установки, цифровых двойников трубопроводов, цифровых двойников сосудов, автоматизированное формирование интерактивных и страничных электронных документов.

Ключевые слова: цифровизация, учебно-тренировочный полигон, 3D-модель, чертеж аппарата, электронный интерактивный документ.

G.R. Pashchenko, E.R. Moshev

DEVELOPMENT OF THE CONCEPT OF A DIGITAL TRAINING GROUND

The concept of a digital training ground designed to train the company's personnel to work with technical documentation in the conditions of digital production is considered. The digital prototype of the polygon provides for the presence of: a three-dimensional installation diagram; digital doubles of pipelines; digital doubles of vessels; automated generation of interactive and page-based electronic documents.

Keywords: digitization, training ground, 3D model, drawing of the equipment, electronic interactive document.

Большинство нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий относятся к категории опасных производственных объектов. Это предъявляет к ним повышенные требования по промышленной безопасности. Кроме этого, указанные предприятия отличаются сложностью управления технологическими процессами, а также – технического обслуживания оборудования, поэтому недостаток квалификации производственного персонала может привести к большим экономическим и даже социальным потерям. Для предотвращения таких потерь многие производственные предприятия создают физические учебно-тренировочные полигоны (УТП) – предназначенные для учебных целей технологические или

иные типы установок, которые позволяют воспроизводить весь комплекс процессов и процедур, выполняемых на реальных установках, и отрабатывать, таким образом, практические навыки персонала. Принципиальный вид одного из таких УТП может быть аналогичен приведенному на рис. 1. При этом УТП является практически безвредным и безопасным техническим сооружением.



Рис. 1. Пример общего вида учебно-тренировочного полигона

Однако большинство из физических УТП не позволяют отрабатывать навыки работы производственного персонала с эксплуатационно-технической документацией. В настоящее время на них можно осваивать только механические навыки работы.

Исходя из сказанного целью статьи является разработка концепции цифрового полигона, соответствующего современным мировым тенденциям. Анализ производственных задач, стоящих перед инженерами-механиками, показывает, что для создания цифрового УТП необходимо решить следующие задачи:

1. Выполнить геометрические замеры оборудования и трубопроводов УТП по месту их фактического расположения.
2. Используя результаты замеров по п. 1, создать 3D-модель УТП с помощью соответствующего программного обеспечения, например «Компас-График».
3. Создать полный комплект технической документации (технологическая схема, чертежи всего оборудования и трубопро-

водов, электронные интерактивные паспорта на сосуды и трубопроводы) [1, 2].

4. Разработать программы технологического, гидравлического и прочностного расчета оборудования и трубопроводов УТП.

Внешний вид 3D-модели УТП по качеству изображения и детализации должен быть аналогичен виду, приведенному на рис. 2.

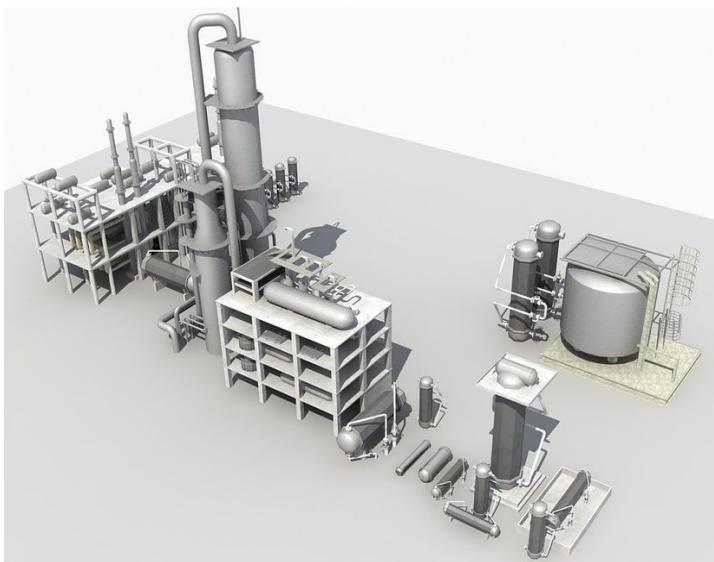


Рис. 2. Пример 3D-модели установки

Далее, с помощью 3D-модели необходимо сделать чертежи всех единиц оборудования установки (рис. 3).

Затем с помощью автоматизированной системы «Трубопровод» необходимо сформировать полный комплект интерактивных электронных документов для каждого трубопровода и сосуда, который должен включать [3]:

- схему технического устройства;
- спецификацию к схеме;
- записи о ревизиях, ремонтах, диагностировании.

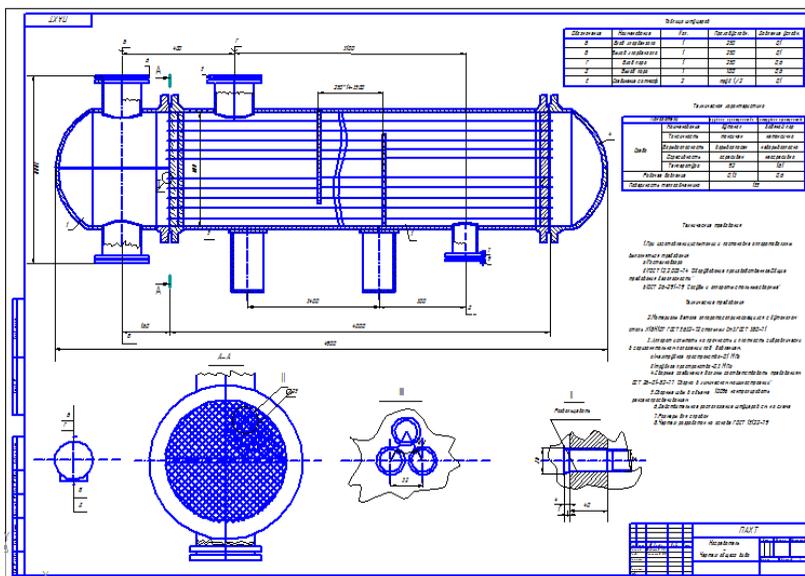


Рис. 3. Пример чертежа единицы оборудования

Реализация указанных выше задач позволит создать цифровую установку, которая обеспечит отработку практических навыков, ускорит процесс адаптации персонала и повысит качество его работы, что в конечном итоге скажется положительно на экономической эффективности и промышленной безопасности промышленных предприятий в целом.

Список литературы

1. Разработка автоматизированной системы для комплексного решения задач информационной поддержки и обеспечения промышленной безопасности технологических трубопроводов / Е.Р. Мошев, О.И. Мухин, Н.М. Рябчиков [и др.] // Безопасность труда в промышленности. – 2006. – № 4. – С. 48–52.
2. Программное средство для автоматизации информационной поддержки и обеспечения промышленной безопасности технологических трубопроводов / Е.Р. Мошев, О.И. Мухин, Н.М. Рябчиков [и др.] // Безопасность труда в промышленности. – 2007. – № 10. – С. 24–29.

3. Уралпромбезопасность: официальный сайт. – Пермь, 2009. – URL: <http://www.uralpb.ru> (дата обращения: 21.02.2020).

Об авторах

Пашенко Григорий Романович – магистрант кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: grisha-pashhenko@yandex.ru.

Мошев Евгений Рудольфович – доктор технических наук, заведующий кафедрой «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: erm@pstu.ru.

Т.Н. Караневская, А.Г. Шумихин

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА
ОБЕЗВОЖИВАНИЯ НЕФТИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ
ИДЕНТИФИКАЦИИ И ОПТИМИЗАЦИИ**

Построена математическая модель процесса обезвоживания нефти, основной целью применения которой является определение оптимальных условий проведения процесса. Для решения системы уравнений математического описания разработаны информационная матрица и схема, реализующая алгоритм расчета процесса обезвоживания нефти. Определение оптимального времени пребывания позволяет повысить производительность оборудования при нормативном остаточном содержании воды.

Ключевые слова: нефть, обезвоживание, математическое описание процесса, идентификация, математическая модель, задача оптимизации.

T.N. Karanevskaia, A.G. Shumikhin

**MATHEMATICAL MODEL OF OIL DEWATERING
PROCESS FOR SOLVING IDENTIFICATION
AND OPTIMIZATION PROBLEMS**

A mathematical model of the oil dewatering process is constructed, the main purpose of which is to determine the optimal conditions for the process. To solve the system of equations of mathematical description, an information matrix and a block diagram have been developed that implements an algorithm for calculating the process of oil dewatering. Determining the optimal residence time allows you to increase the performance of the equipment with the normative residual water content.

Keywords: oil, dewatering, mathematical description of the process, identification, mathematical model, optimization problem.

Обезвоживание является одним из основных технологических процессов в системе управления подготовкой нефти, позволяющих довести нефть до требований ГОСТ Р 51858–2002 по остаточному содержанию в ней воды. Остаточное содержание воды – один из важнейших показателей качества нефти и для нефти 1-й и 2-й групп составляет не более 0,5 % [1]. Для анализа происходящего в системе управления процесса обезвоживания разработана ма-

тематическая модель, используя которую определяют оптимальные условия проведения процесса.

В соответствии с работой [2] последовательность построения математической модели процесса обезвоживания нефти следующая:

1. Составляется система уравнений математического описания (МО) процесса.

2. Строится информационная матрица с целью анализа полученной системы уравнений МО и выбора наиболее эффективного алгоритма ее решения.

3. Для решения выбранным методом системы уравнений МО разрабатывается в виде схемы моделирующий алгоритм и его программная реализация.

Математическая модель процесса обезвоживания разработана с учетом следующих допущений и ограничений:

– распределение капель воды в нефти является равномерным, т.е. обводненность одинакова в любом вертикальном сечении аппарата;

– процесс обезвоживания включает стадии каплеобразования и отстаивания;

– методика расчета остаточной обводненности нефти применима для аппаратов с горизонтальным током эмульсии.

Схема процесса обезвоживания представлена на рис. 1. Условные обозначения, принятые на схеме, следующие:

$Q_{эм}$, Q_n – количество эмульсии, поступающей на вход отстойника, и выходящей из отстойника обезвоженной нефти; V_0 , V – обводненности эмульсии на входе и нефти на выходе из отстойника; $\omega(H)$ – распределение скорости стесненного осаждения капель воды по высоте отстойника; $V(H)$ – изменение обводненности эмульсии по высоте отстойника; $H(t)$ – высота водяной подушки; T – температура; P – давление.

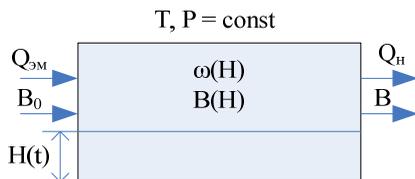


Рис. 1. Упрощенная схема отстойника

Максимальный диаметр капель воды, формирующихся в процессе каплеобразования, рассчитывается по методике, представленной в работе [3]:

$$d_{\max} = 43,3 \frac{\sigma^{1,5} + 0,7 \mu_B u^{0,7} \sigma^{0,8}}{u^{2,4} \text{Re}^{0,1} \cdot \vartheta_{\text{см}}^{0,1} \rho_H \mu_H^{0,5}},$$

где d_{\max} – максимальный размер устойчивых капель, м; σ – поверхностное натяжение, Н·м; μ_B, μ_H – динамическая вязкость воды и нефти соответственно, Па·с; u – линейная скорость потока, м/с; $\vartheta_{\text{см}}$ – кинематическая вязкость смеси, м²/с; ρ_H – плотность нефти, кг/м³; Re – критерий Рейнольдса.

В основе метода расчета процесса отстаивания лежит закон осаждения капель воды под действием силы тяжести в виде формулы определения скорости стесненного осаждения, полученной на основе теоретических положений и экспериментальных данных [1, 3, 4]. Поскольку при осаждении капли разных размеров движутся с разной скоростью, в результате каждая капля выпадает в своем поле обводненности B .

Остаточное содержание воды в нефти определяется по следующему выражению:

$$\frac{18\omega_{0i} \mu_H (1 - B)^2}{d_{\max}^2 (\rho_B - \rho_H) g \left[(1 - B)^2 - \left(1 - \frac{B}{B_0}\right)^2 \right]} = (1 - B)^{4,7},$$

где ω_{0i} – скорость стесненного осаждения капли размером d_i , м/с; B_0, B – обводненности эмульсии на входе и выходе нефти из аппарата, мас. доли; ρ_B, ρ_H – плотность воды и нефти, кг/м³; μ_H – вязкость нефти, мПа·с; g – ускорение свободного падения, м²/с; d_{\max} – максимальный размер устойчивых капель, см.

Вычисление конечной обводненности осуществляется методом последовательных приближений. При выполнении условия, что разность правой и левой частей меньше заданной погрешности, расчет конечной обводненности B считается законченным.

Математическое описание процесса обезвоживания нефти состоит из следующих семи соотношений:

$$\begin{aligned}
1. & \frac{H(t^{(k)}) - H(t^{(0)})}{\Delta t} \cong \frac{B_0 Q_{\text{эм}} - B Q_{\text{эм}}}{S \rho_B} \equiv f_1; \\
2. & H(t^{(0)}) = H^{(0)}; \\
3. & S = \pi \frac{D^2}{4} \frac{2 \arcsin\left(\frac{2}{D} \sqrt{DH - H^2}\right)}{360} - \sqrt{DH - H^2} \left(\frac{D}{2} - H\right); \\
4. & Q_{\text{эм}} = \rho_{\text{эм}} SH; \\
5. & \omega_0 = \frac{Q_{\text{эм}}(D - H)}{SL}; \\
6. & \frac{18 \omega_{0i} \mu_H (1 - B)^2}{d_{\text{max}}^2 (\rho_B - \rho_H) g \left[(1 - B)^2 - \left(1 - \frac{B}{B_0}\right)^2 \right]} = (1 - B)^{4,7}; \\
7. & d_{\text{max}} = 43,3 \frac{\sigma^{1,5} + 0,7 \mu_B u^{0,7} \sigma^{0,8}}{u^{2,4} \text{Re}^{0,1} g_{\text{см}}^{0,1} \rho_H \mu_H^{0,5}},
\end{aligned}
\tag{1}$$

где D – диаметр отстойника; S – площадь поперечного сечения емкости, занятой эмульсией; $Q_{\text{эм}}$ – нагрузка по эмульсии; $\rho_{\text{эм}}$ – плотность эмульсии; L – длина зоны осаждения.

Информационная матрица системы уравнений МО, соответствующая системе (1), приведена в таблице. Строки матрицы соответствуют номерам уравнений, а столбцы – обозначению определяемых переменных. Номер указывает на последовательность вычислений согласно выбранному алгоритму решения. В поле информационной матрицы применяются следующие условные обозначения:

 + – определение значения переменной;

 + – использование значения переменной, полученного из предыдущих расчетов.

Информационная матрица системы уравнений математического описания процесса обезвоживания нефти

$n \backslash p$	$H(t^{(0)})$	$H(t^{(k)})$	S	ω_0	$Q_{эм}$	B	d_{max}	N_0
1 Диф.ур.	+ ○	+ ◇	+ ○		+ ○	+ ○		7
2	+ ◇							1
3	+ ○		+ ◇					2
4	+ ○		+ ○		+ ◇			3
5	+ ○		+ ○	+ ◇	+ ○			4
6				+ ○		+ ◇	+ ○	6
7							+ ◇	5

Схема алгоритма расчета процесса обезвоживания нефти изображена на рис. 2.

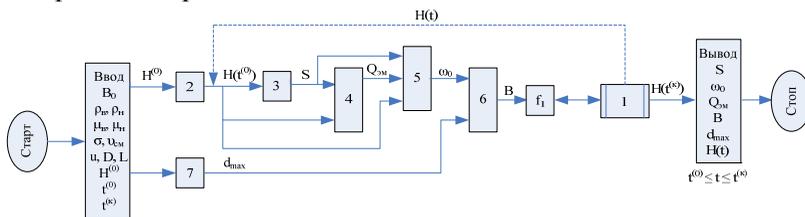


Рис. 2. Схема алгоритма расчета процесса обезвоживания нефти

Математическая модель процесса обезвоживания нефти позволяет рассчитать оптимальное время пребывания в аппарате, тем самым решить актуальную задачу повышения производительности оборудования при сохранении качества товарной нефти.

Список литературы

1. Лутошкин Г.С. Сбор и подготовка нефти, газа и воды: учеб. для вузов. – М.: Альянс, 2005. – 319 с.
2. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов: учеб. пособие для вузов. – М.: Академкнига, 2006. – 416 с.
3. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти. – Казань: ФЭН, 2000. – 416 с.

4. Лутошкин Г.С., Дунюшкин М.И. Сборник задач по сбору и подготовке нефти, газа и воды на промыслах: учеб. пособие для вузов. – М.: Альянс, 2007. – 135 с.

Об авторах

Караневская Татьяна Николаевна – аспирант кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: bormotova_tn@mail.ru.

Шумихин Александр Георгиевич – доктор технических наук, профессор кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: atp@pstu.ru.

В.А. Братчиков, М.А. Братчиков, Г.Н. Архипов, И.А. Вялых

СИСТЕМА МОНИТОРИНГА КОЛИЧЕСТВА АВАРИЙНЫХ СИГНАЛИЗАЦИЙ НА НПЗ

Представлены методы повышения информативности системы мониторинга аварийных ситуаций, действующей в рамках АСУ ТП технологического объекта. Реализуются данные методы путем внедрения системы мониторинга, способной контролировать потоки поступающих аварийных оповещений пользователю, что позволит грамотно проводить аудиторский анализ для снижения числа ложных, лавинных и систематических сигнализаций.

Ключевые слова: аварийная сигнализация, АСУТП, алгоритм обработки данных, человеко-машинный интерфейс.

V.A. Bratchikov, M.A. Bratchikov, G.N. Arkhipov, I.A. Vyalykh

MONITORING SYSTEM OF THE NUMBER OF ALARMS AT THE REFINERY

The paper presents methods to increase the information content of the emergency monitoring system operating within the framework of the process control system of an industrial facility. These methods are implemented by implementing a monitoring system that can control the flow of incoming emergency alerts to the user, which will allow for competent audit analysis to reduce the number of false, avalanche and systematic alarms.

Keywords: alarm, process control system, data processing algorithm, human-machine interface.

Для управления сложными пожаро-взрывоопасными технологическими объектами на нефтеперерабатывающих, нефтехимических и химических предприятиях используют автоматизированные системы управления (АСУ). Человек в этой системе выполняет функции контролера и вмешивается в процесс управления в случае возникновения нештатных ситуаций, таких как неисправность оборудования, отказ измерительных устройств, исполнительных механизмов и др., а также может корректировать технологический режим. В связи с ростом конкуренции на рынке нефтепродуктов у предприятий возникает необходимость оптимизации технологического режима и получения дополнительного экономического эф-

фекта за счет снижения запаса надежности поддержания качества выпускаемой продукции, как следствие – повышения точности поддержания управляемых переменных в более узких границах.

Одной из важнейших функций АСУ является оповещение оператора о ситуации, когда в ходе процесса происходят события, которые выходят за рамки допустимых пределов [1, 2]. Отклонение технологических параметров от нормы сопровождается извещением оператора, однако при интенсификации процессов значения переменных процесса приближаются к границам сигнализации, что влечет увеличение их срабатывания. Система оповещения работает эффективно только в том случае, когда технологический персонал может точно определить первопричину возникновения аварийного сообщения и предпринять действия по устранению неисправности, если причина в технологическом процессе, или же сделать вывод о возникновении аппаратной ошибки и произвести обслуживание вышедшего из строя агрегата (Стандарт эффективности. Распределенные системы управления и противоаварийной защиты технологических процессов нефтегазопереработки и нефтехимии. Основные требования к составу технических средств и программному обеспечению. 2 изд.). В рамках небольших производственных мощностей система оповещения работает эффективно вследствие малого количества контролируемых параметров. Если проанализировать ситуацию на нефтеперерабатывающем предприятии по установкам в целом, количество контролируемых параметров достигнет нескольких тысяч, а иногда и десятков тысяч. Исходя из этого можно сделать вывод о том, что поток аварийных сигнализаций во время работы АСУ достаточно велик. Проведенный анализ показал, что ключевые показатели эффективности в разрезе сигнализаций на НПЗ находятся значительно ниже рекомендаций мировых стандартов ISA18.2 и EEMUA 191 (таблица) (Консорциум по управлению чрезвычайными ситуациями EEMUA. Публикация № 191. Системы оповещения. Руководство по проектированию, управлению и закупкам (EEMUA-191. Alarm Systems. A Guide to Design, Management and Procurement); ISA 18.2. Системы управления оповещением для перерабатывающей промышленности (ISA 18.2 – Management of Alarm Systems for the Process Industries)). Низкие значения показателей качества системы оповещения свидетельствуют о том, что в существующей АСУ присутствует перегруженность, которая будет негативно влиять на психоэмоциональное состояние оператора

технолога, что может негативно сказаться в аварийной или нештатной ситуации. Связано это с тем, что при возникновении каждой сигнализации человеку необходимо проанализировать причину ее возникновения и предпринять какие-либо действия, но в тот момент, когда оператор анализирует ложное срабатывание сигнализации, может произойти событие, которое останется незамеченным, а это, в свою очередь, можно привести к пагубным последствиям.

Сравнение показателей сигнализаций НПЗ с мировыми стандартами

Показатель	ЕЕМUA 191	ANSI/ISA 18.2	НПЗ, ПГПН
Среднее число сигнализаций в день (шт.)	<144	~150	~1500
Среднее число сигнализаций за 10 мин (шт.)	1	~1	~10
Приоритеты (низкий/высокий/критический)	80/15/5	80/15/5	48/35/17

Для рационализации количественных показателей сигнализаций стандарт ISA 18.2 предлагает применять новый алгоритм декомпозиции задач процесса управления оповещениями на автоматизированном рабочем месте оператора технолога (рисунок).

Для решения задач по рационализации существует множество программных продуктов от различных производителей, но все они обладают недостатками, такими как закрытость программного кода, ограничение лицензии на число контролируемых сигнализаций, высокая стоимость внедрения и обслуживания. Предлагаемый вариант разработки системы мониторинга базируется на доступных программных решениях (ПО разработано с использованием языка Visual Basic), обладает открытым кодом, что позволит инженеру вносить в ее работу поправки и корректировки, также он обладает достаточной гибкостью для внедрения системы мониторинга в любую действующую систему управления. Основной принцип реализации предлагаемой системы мониторинга базируется на анализе данных, полученных с существующей базы данных распределенной системы управления (PCY), их обработке по заданному алгоритму и записи полученных результатов в сводный отчет, в котором присутствуют следующие данные:

- 1) информация о деблокировочных ключах;

- 2) количество изменений в режимах работы регуляторов;
- 3) отключенные параметры технологического режима;
- 4) сводная информация о количестве сигнализаций по объекту.

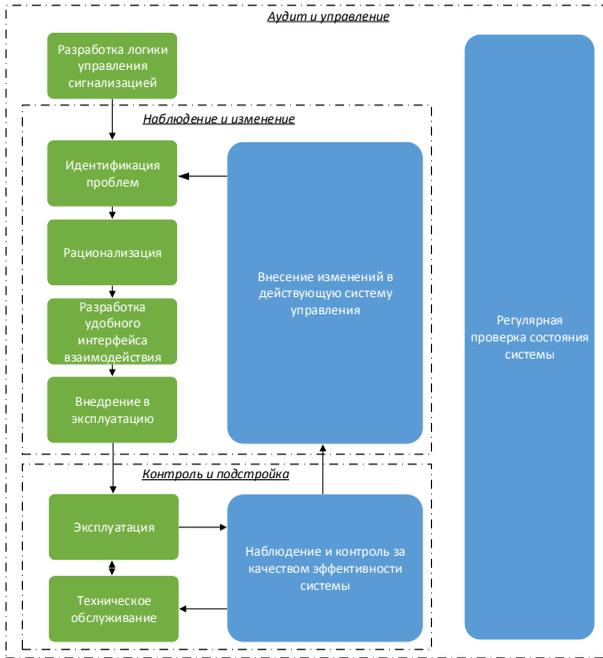


Рис. Алгоритм декомпозиции задачи рационализации по ISA 18.2

Кроме этого, система позволяет получать диаграмму состояний для просмотра причинно-следственных связей. Данное решение позволит увеличить скорость анализа первопричин возникновения неисправностей или нарушений технологического регламента.

Предложенный метод мониторинга после тестовых испытаний и внедрения его в состав системы управления позволит достичь прямых и косвенных положительных эффектов:

- повышение уровня безопасности на технологических площадках за счет снижения загруженности оператора;
- улучшение эксплуатационных качеств технологических процессов за счет предотвращения аварийных ситуаций;

- снижение количества срабатываний сигнализаций до уровня, рекомендованного мировыми стандартами ISA18.2 и ЕЕМUA 191;
- снижение времени поиска причинно-следственных связей при выходе оборудования из строя и, как следствие, снижение простоя.

Список литературы

1. Химмельблау Д. Обнаружение и диагностика неполадок в химических и нефтехимических процессах / пер. с англ. Ю.М. Левина. – М.: Химия, 1983. – 352 с.
2. Федоров Ю.Н. Справочник инженера по АСУТП: Проектирование и разработка: учеб.-практ. пособие. – М.: Инфра-Инженерия, 2008. – 928 с.

Об авторах

Братчиков Вячеслав Александрович – студент, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: bratchikovslava2000@gmail.ru.

Братчиков Максим Александрович – инженер по АСУТП, ООО «Инфраструктура ТК», e-mail: maks-a-96@mail.ru.

Архипов Георгий Николаевич – руководитель группы, ведущий инженер по АСУТП, ООО «Инфраструктура ТК», e-mail: Georgij.Arhipov@infra.ru.

Вялых Илья Анатольевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: atp@pstu.ru.

О.Е. Сальникова, В.Л. Долганов, С.Х. Загидуллин

МОДЕРНИЗАЦИЯ ИСПАРИТЕЛЯ С ПАРОВЫМ ПРОСТРАНСТВОМ

С целью минимизации обратного перемешивания жидкой фазы в испарителе с паровым пространством предлагается секционировать межтрубное пространство аппарата вертикальными перегородками. Для определения числа перегородок и описания структуры потоков в аппарате использовали ячеечную модель. Расчетным путем было определено число ячеек. Предлагаемое техническое решение позволит уменьшить обратное перемешивание жидкости в аппарате и, как следствие, повысить качество отпарки жидкой фазы от легких фракций.

Ключевые слова: испаритель с паровым пространством, ячеечная модель, число ячеек, критерий Пекле, секционирование потока.

O.E. Salnikova, V.L. Dolganov, S.H. Zagidullin

MODERNIZATION OF THE EVAPORATOR WITH THE VAPOR SPACE

In order to minimize the reverse mixing of the liquid phase in the evaporator with the steam space, it is proposed to partition the inter-tube space of the apparatus with vertical partitions. A cell model was used to determine the number of partitions and describe the flow structure in the device. The number of cells was calculated. The proposed technical solution will reduce the reverse mixing of the liquid in the apparatus and, as a result, improve the quality of Stripping the liquid phase from light fractions.

Keywords: evaporator with the vapor space, the cell model, the number of cells, the criterion of the Inferno, the partitioning of the flow.

Опыт промышленной эксплуатации установки каталитического риформинга 35-6/300 ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» выявил недостатки в конструкции испарителя, представленного на рис. 1. Одним из основных недостатков является наличие обратного перемешивания жидкой фазы в межтрубном пространстве.

Известно, что любой рецикл, либо обратное перемешивание сопровождается снижением движущей силы тепловых и массообменных процессов. Одним из путей устранения этого недостатка и, как следствие, интенсификации процесса является секционирование потоков жидкости в аппарате.

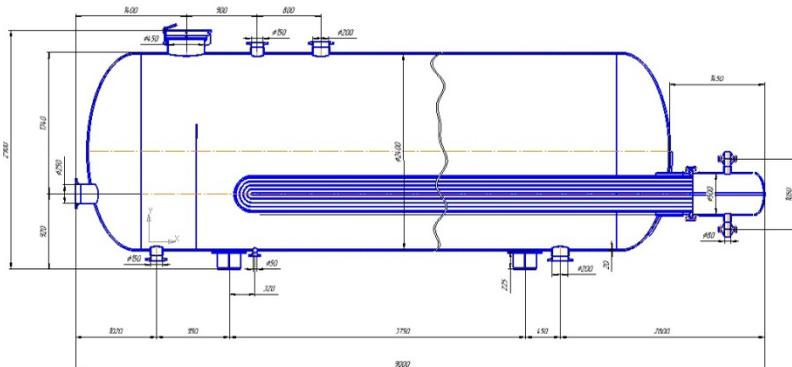


Рис. 1 Общий вид испарителя с паровым пространством

Поскольку явления, связанные с перемешиванием и распределением потоков жидкости в аппарате, достаточно сложны, для их описания прибегают к упрощенным (идеальным) моделям. Так, например, можно рассматривать аппарат, состоящий из ряда последовательно соединенных ячеек, в каждой из которых происходит полное перемешивание, – это так называемая ячейечная модель. Иногда считают, что продольное перемешивание может быть описано уравнением диффузии, в которое вместо коэффициента диффузии вводится коэффициент продольного перемешивания (эффективный коэффициент диффузии) – диффузионная модель [1].

Для описания структуры потока в испарителе с паровым пространством в первом приближении можно использовать ячейечную модель. Основным параметром ячейечной модели является число ячеек – n , на которые мысленно можно разбить аппарат, чтобы получить реальную степень перемешивания потока. Обычно число ячеек рассчитывают опытным путем, когда в результате эксперимента получена кривая отклика. Вместе с тем определить количество ячеек возможно, когда известен критерий Пекле, который связан с числом ячеек следующим соотношением [2]:

$$n = \frac{Pe^2}{2(Pe - 1 + e^{-Pe})}.$$

В свою очередь, рассчитать критерий Пекле можно, если известен эффективный коэффициент диффузии D :

$$Pe = \frac{Wl}{D}.$$

Теоретическое определение эффективного коэффициента диффузии приведено в работах [3–5]. Так, например, рассчитанный по формуле Асагурияна, эффективный коэффициент диффузии, м/с, для нашего случая

$$D = 17,4\nu Re^{2/3} = 17,4 \cdot 0,3 \cdot 10^{-6} \cdot 12\,474^{0,667} = 2,75 \cdot 10^{-3},$$

где Re – критерий Рейнольдса, ν – кинематическая вязкость жидкой фазы в испарителе, м²/с.

$$Re = \frac{Wd_3}{\nu} = \frac{2,43 \cdot 10^{-3} \cdot 1,54}{0,3 \cdot 10^{-6}} = 12\,474.$$

Критерий Пекле

$$Pe = \frac{Wl}{D} = \frac{2,43 \cdot 10^{-3} \cdot 6,17}{2,75 \cdot 10^{-3}} = 5,45,$$

где l – длина канала, м.

Таким образом, число ячеек

$$n = \frac{Pe^2}{2(Pe - 1 + e^{-Pe})} = \frac{5,54^2}{2(5,45 - 1 + e^{-5,45})} = 3,3. \quad (1)$$

По рекомендациям Нечвала – Яблонского [5]

$$D = 28,7\nu(Re\sqrt{\lambda})^{0,755} = 28,7 \cdot 0,3 \cdot 10^{-3} (12\,474 \cdot \sqrt{0,029})^{0,755} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ м/с},$$

где λ – коэффициент гидравлического трения.

Критерий Пекле в этом случае

$$Pe = \frac{Wl}{D} = \frac{2,43 \cdot 10^{-3} \cdot 6,17}{2,8 \cdot 10^{-3}} = 5,35,$$

а число ячеек

$$n = \frac{Pe^2}{2(Pe - 1 + e^{-Pe})} = \frac{5,35^2}{2(5,35 - 1 + e^{-5,35})} = 3,29. \quad (2)$$

Если округлить полученные по формулам (1) и (2) значения до ближайшего целого числа, получим число ячеек, равное четырем.

В соответствии с выполненными расчетами, с целью устранения продольного перемешивания, было принято решение секционировать межтрубное пространство аппарата поперечными перегородками.

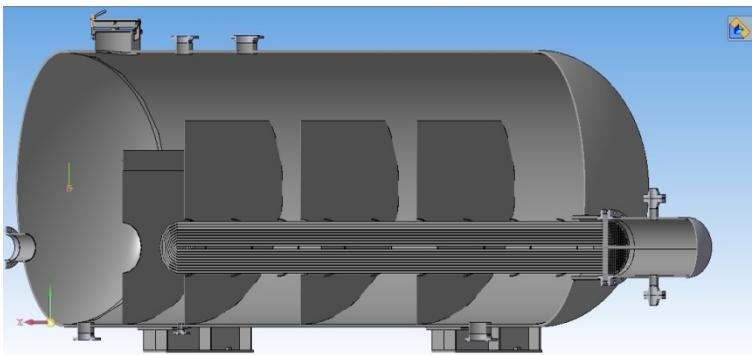


Рис. 2. Модернизированный испаритель с паровым пространством

3D-модель модернизированного испарителя с паровым пространством, снабженного перегородками, представлена на рис. 2.

Список литературы

1. Кафаров В.В. Основы массопередачи. – М.: Высшая школа, 1979. – 439 с.
2. Рамм В.М. Абсорбция газов. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
3. Дильман В.В. Статистический анализ ячейной и диффузионной моделей продольного перемешивания // Хим. пром. – 1964. – № 8. – С. 611–613.
4. Дильман В.В., Ручинский В.Р. Повышение эффективности массообменных аппаратов // Известия АН СССР. – 1961. – № 4. – С. 160–165.
5. Вычисление эффективного коэффициента продольного перемешивания [Электронный ресурс]. – URL: <https://infopedia.su/15x2d67.html> (дата обращения: 20.01.2020).

Об авторах

Сальникова Оксана Евгеньевна – магистрант кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: miss.oksana.2010@yandex.ru.

Долганов Владислав Леонидович – доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: dolganov@pstu.ru.

Загидуллин Сафар Хабибуллович – профессор кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: zsh@pstu.ru.

А.Ю. Манаков, А.С. Александрова

АВТОМАТИЗАЦИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМА ВЕЩЕСТВА В РЕЗЕРВУАРЕ

Предложена программа, предназначенная для определения объема вещества в резервуаре произвольной формы на любой высоте по известной градуировочной таблице этого резервуара. Для определения зависимостей на участке сосуда программа формирует систему уравнений по данным точек на данном участке при помощи метода Крамера. По полученной зависимости определяется объем, соответствующий введенной пользователем высоте. Программа способна рассматривать линейную и квадратичную зависимости между точками. Для определения точности вычислений был проведен эксперимент.

Ключевые слова: градуировочная таблица, метод Крамера, резервуар, определение объема.

A.Yu. Manakov, A.S. Aleksandrova

AUTOMATION OF DETERMINING THE VOLUME OF THE SUBSTANCE IN THE TANK

The paper proposes a program designed to determine the volume of matter in a tank of arbitrary shape, at any height, according to the known calibration table of the tank. To determine the dependencies on the site of the vessel, the program generates a system of equations based on the data of points on this site using the Kramer method. According to the obtained dependence, the volume corresponding to the height entered by the user is determined. The program is able to consider linear and quadratic dependence between points. An experiment was conducted to determine the accuracy of the calculations.

Keywords: calibration table, the method of Kramer reservoir, determination of volume.

В докладе представлен подход к решению задачи определения объема вещества по данным градуировочной таблицы резервуара и уровня вещества в резервуаре. Технологические резервуары, используемые на промышленных предприятиях, имеют градуировочную таблицу, содержащую данные о соответствии уровня заполнения данного резервуара объему содержащегося в нем вещества. Уровень в резервуаре определяется датчиками – уровнемера-

ми, передающими информацию в базу данных реального времени распределенной системы управления установкой или на вторичный преобразователь, показывающий значение уровня по месту. Информация о количестве вещества, находящегося в резервуаре, имеет важное значение для инженеров-технологов, при этом наиболее точные результаты можно получить путем преобразования уровня в объем по градуировочной таблице резервуара. С целью автоматизации процедуры перерасчета разработано соответствующее приложение.

Описание программы

Программа предназначена для определения объема вещества в резервуаре произвольной формы на любой высоте по известной градуировочной таблице резервуара. Программа состоит из двух основных вкладок: «Загрузка данных» и «Вычисления». Для начала работы с программой необходимо загрузить в нее градуировочную таблицу резервуара. Во вкладке «Вычисления» расположено поле ввода уровня в резервуаре (рис. 1).

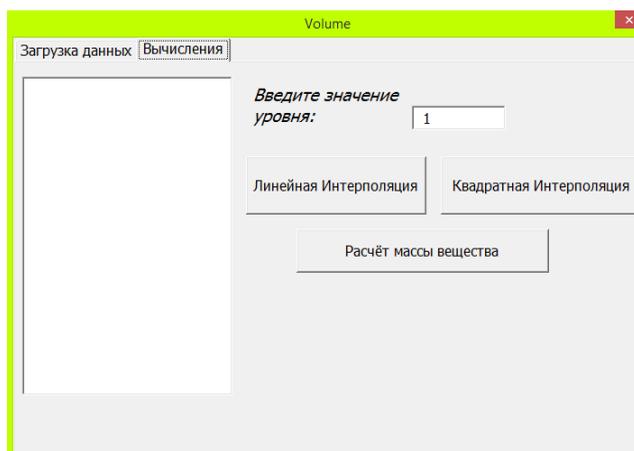


Рис. 1 . Интерфейс программы

При нажатии кнопки «Линейная Интерполяция» или «Квадратная Интерполяция» программа выполнит расчет объема вещества в резервуаре с применением соответствующего алгоритма.

После расчета объема можно рассчитать массу вещества. Нажатие кнопки «Расчет массы вещества» вызывает окно, куда необходимо ввести плотность жидкости. Далее программа автоматически произведет расчет и выведет результат.

Натурный эксперимент

С целью тестирования программы в реальных условиях проведен натурный эксперимент. В качестве резервуара была использована 2-литровая пластиковая бутылка (рис. 2).

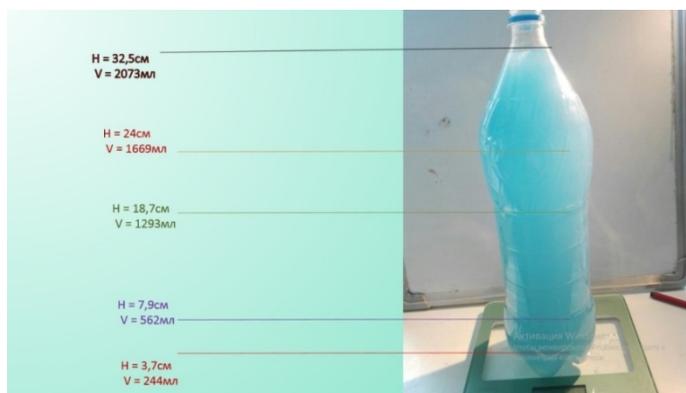


Рис. 2. Проведение натурального эксперимента

При помощи мерной посуды составлена градуировочная таблица бутылки для 5 точек:

Градуировочная таблица резервуара

Уровень жидкости в бутылке H , см	Объем жидкости в бутылке V , мл
3,7	244
7,9	562
18,7	1293
24	1669
32,5	2073

В ходе натурального эксперимента также определено несколько промежуточных значений уровня и соответствующего ему объема жидкости. Данные градуировочной таблицы и значение уровня в

контрольной точке загружены в приложение, выполнена квадратичная интерполяция и найдено значение объема жидкости в контрольной точке. Относительная погрешность вычисления объема жидкости составила 1,98 %, что свидетельствует о корректности такого подхода к непрерывному измерению объема жидкости в резервуаре и достаточной точности используемых алгоритмов.

Заключение

Предложен подход к непрерывному измерению объема жидкости в резервуаре. Разработано приложение, позволяющее вычислять объем вещества по данным градуировочной таблицы резервуара и уровня вещества в резервуаре. В приложении реализовано два метода интерполяции данных. Предложенный подход с применением алгоритма квадратичной интерполяции исследован путем проведения натурального эксперимента с бутылкой. Результаты эксперимента подтвердили корректность предложенного подхода и достаточную точность реализованных алгоритмов.

Список литературы

1. Середовчи В.А., Середович А.В., Иванов А.В. № 2013100443/28; заявл. 09.01.2013; опубл. 27.06.2014, Бюл. № 18. – 9 с.
2. Дьяков С.Н., Колесников В.Г. Автоматическая градуировка резервуаров нефтебаз в составе АСКУ нефтепродуктов // Novainfo.Ru. – 2017. – Т. 1, № 73. – С. 19–21.
3. Домрачев В.Г., Скрипник А.А. Автоматизация градуировки резервуаров в промышленных системах управления технологическими процессами // Измерительная техника. – 2012. – № 8. – С. 21–24.

Об авторах

Манаков Артур Юрьевич – студент, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: manakov2001artur@gmail.com.

Александрова Анна Сергеевна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: boyarshinovaann@gmail.com.

Е.А. Муравьева, Ю.В. Столповская

**СОЗДАНИЕ МОДЕЛИ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ
ЭЛЕКТРООБОГРЕВОМ РЕАКТОРА В ПРОГРАММЕ ITHINK
С ПРИМЕНЕНИЕМ КОГНИТИВНЫХ КАРТ**

В современном мире широкое применение имеют многомерные системы с регулируемыми и контролируемыми параметрами, которые обладают влиянием друг на друга. Была создана система при программе iThink для управления процессом электрообогрева реактора при помощи влияния контуров регулирования.

Ключевые слова: моделирование, реактор, электрообогрев, программа iThink, температура.

E.A. Muravyova, Yu.V. Stolpovskaya

**CREATION OF A MODEL OF THE ELECTRIC
HEATING REACTOR CONTROL SYSTEM IN ITHINK
PROGRAM USING COGNITIVE CARDS**

In the modern world, multidimensional systems with adjustable and controlled parameters that have influence on each other are widely used. In this work, a system was created under the iThink program for controlling the process of reactor electrical heating using the influence of control loops.

Keywords: simulation, reactor, electric heating, iThink program, temperature.

Представлена имитационная модель системы управления электрообогревом реактора с возможностью имитации процесса электрообогрева реактора.

Разработана модель для управления электрообогревом реактора с использованием когнитивных карт в программе iThink [1]. Созданная модель разделена на две подмодели: «Верхняя часть реактора» и «Нижняя часть реактора». Смоделирован процесс управления температурой при начальных значениях мощности и скорости обогрева [2].

На рис. 1 показано использование нагревательных элементов в нижней и верхней частях реактора, каждый из которых контролируется датчиком температуры [3]. Исходя из этого в модели реализованы нижняя и верхняя части реактора.

Исходная модель нижней части реактора приведена на рис. 2.

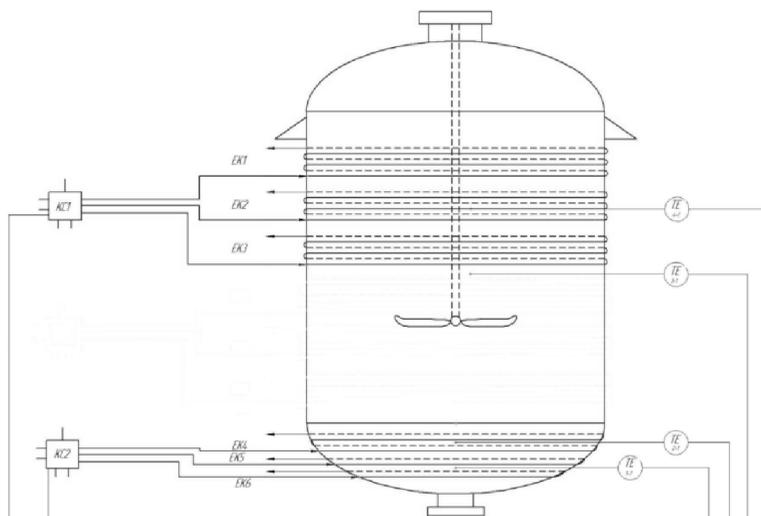


Рис. 1. Схема реактора

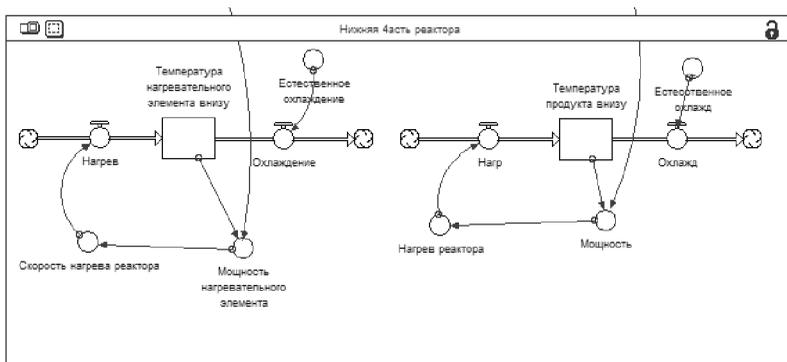


Рис. 2. Модель «Нижняя часть реактора» с введенными исходными данными

Модель «Нижняя часть реактора» разработана на вкладке Model. Для ее создания использованы следующие элементы:

- блоки Stock «Температура нагревательного элемента внизу» и «Температура продукта внизу», оба со значением 20 °С;
- объекты Flow «Нагрев», «Охлаждение», «Нагр.» и «Охлажд.»;
- объекты Converter «Мощность нагревательного элемента» с диапазоном 0–100 %, «Мощность» с диапазоном 0–100 %;
- объекты Converter «Скорость нагрева реактора» с диапазоном 0°–4° в минуту, «Нагрев реактора» с диапазоном 0°–4° в минуту;
- объекты Converter «Естественное охлаждение» с диапазоном 0–20 °С и «Естественное охлажд.» с диапазоном 0–20 °С.

Список литературы

1. Муравьева Е.А., Азанов А.Н., Файзуллин С.Р. Исследование систем управления насосных дожимных станций и оценка их энергопотребления в программе Ithink // Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность: материалы II Всерос. науч.-практ. конф. – 2018. – С. 330–333.
2. Муравьева Е.А., Исмоилов Т.Н., Файзуллин С.Р. Анализ режимов работы автоклава в программе Ithink // Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность: материалы II Всерос. науч.-практ. конф. – 2018. – С. 333–335.
3. Муравьева Е.А., Михайлова Ю.К. Регулирование уровня емкости дожимной насосной станции в программе Ithink // Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность: материалы II Всерос. науч.-практ. конф. – 2018. – С. 335–338.

Об авторах

Муравьева Елена Александровна – доктор технических наук, заведующая кафедрой «Автоматизированные технологические и информационные системы», Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Стерлитамаке, e-mail: muraveva_ea@mail.ru.

Столповская Юлия Владимировна – магистрант кафедры «Автоматизированные технологические и информационные системы», Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Стерлитамаке, e-mail: muraveva_ea@mail.ru.

Е.А. Муравьева, Ф.Ф. Абдрафикова, Г.И. Газизова

РАЗРАБОТКА НЕЧЕТКОГО РЕГУЛЯТОРА ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ БРОДИЛЬНЫМИ ЧАНАМИ В UNITY PRO

Приведена разработка нечеткого регулятора для управления бродительными чанами. В качестве объекта управления был выбран технологический процесс сбраживания суслу с применением производственных дрожжей. Система автоматического управления базируется на алгоритме нечеткой логики и реализуется при помощи программы Unity Pro и контроллера ModiconM340.

Ключевые слова: процесс сбраживания, бродительные чаны, управление, Unity Pro.

E.A. Muravyova, F.F. Abdrafikova, G.I. Gazizova

DEVELOPING A FUZZY REGULATOR FOR MANAGING FERROUS VANES IN UNITY PRO

This article describes the development of a fuzzy controller for controlling fermentation tanks. As a control object, a technological process was selected. Unity Pro and ModiconM340 – automatic control program.

Keywords: fermentation process, fermentation tanks, management, Unity Pro.

Технологический процесс брожения осахаренного суслу протекает в специальных установках (бродительных чанах). Данный процесс протекает с использованием производственных дрожжей, путем введения их непосредственно в емкость для брожения. В свою очередь, это создает множество проблем, в частности высокая чувствительность производственных дрожжей к нарушениям и неправильное соблюдение требований технологического процесса, а также нарушение ведения данного процесса. Помимо вышеперечисленного данный процесс характеризуется повышенной вредностью выполняемых работ.

Для предотвращения вышеперечисленных проблем была разработана система автоматического управления и регулирования с использованием алгоритмов нечеткой логики.

Для управления и регулирования процессом брожения был использован контроллер ModiconM340, который обладает следую-

щими качествами: высокой точностью, многозадачностью, сокращением временных издержек. На языке ST в программе UnityProXL была разработана программа для управления процессом заполнения чанов. Регулируемыми параметрами являлись уровни заполнения 1–6-го броидильных чанов суслом и производственными дрожжами. Переменные программы для нечеткого регулятора представлены на рис. 1.

● Fd1	EBOOL	%M07	Положение клапана для подачи производственных дрожжей в первый броидильный чан	None
● Fd2	EBOOL	%M08	Положение клапана для подачи производственных дрожжей во второй броидильный чан	None
● Fd3	EBOOL	%M09	Положение клапана для подачи производственных дрожжей в третий броидильный чан	None
● Fd4	EBOOL	%M010	Положение клапана для подачи производственных дрожжей в четвертый броидильный чан	None
● Fd5	EBOOL	%M011	Положение клапана для подачи производственных дрожжей в пятый броидильный чан	None
● Fd6	EBOOL	%M012	Положение клапана для подачи производственных дрожжей в шестой броидильный чан	None
● Fa1	EBOOL	%M01	Положение клапана для подачи сусла в первый броидильный чан	None
● Fa2	EBOOL	%M02	Положение клапана для подачи сусла во второй броидильный чан	None
● Fa3	EBOOL	%M03	Положение клапана для подачи сусла в третий броидильный чан	None
● Fa4	EBOOL	%M04	Положение клапана для подачи сусла в четвертый броидильный чан	None
● Fa5	EBOOL	%M05	Положение клапана для подачи сусла в пятый броидильный чан	None
● Fa6	EBOOL	%M06	Положение клапана для подачи сусла в шестой броидильный чан	None
● Lch1	INT	%MW2	Уровень заполнения первого броидильного чана	
● Lch2	INT	%MW3	Уровень заполнения второго броидильного чана	
● Lch3	INT	%MW4	Уровень заполнения третьего броидильного чана	
● Lch4	INT	%MW5	Уровень заполнения четвертого броидильного чана	
● Lch5	INT	%MW6	Уровень заполнения пятого броидильного чана	
● Lch6	INT	%MW7	Уровень заполнения шестого броидильного чана	
● Lv	INT	%MW1	Уровень заполнения возбравивателя	

Рис. 1. Окно вкладки Elementary Variables для всех переменных

Была создана мнемосхема, показывающая протекание технологического процесса в настоящий момент времени. Это позволяют своевременно реагировать на изменение параметров процесса, предотвращение аварий и поломок. Общий вид мнемосхемы представлен на рис. 2.

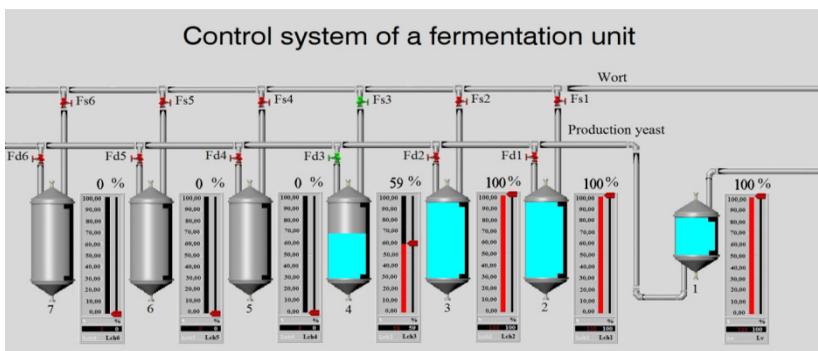


Рис. 2. Окно мнемосхемы

Все изменения отображались на разработанных специально для этих целей экранах, что давало возможность оператору про-

смагивать данные о процессе. Каждое окно тренда привязано к аргументам мнемосхемы (рис. 3).



Рис. 3. Окно тренда уровня заполнения бродильных чанов

Итогом данной работы является проект по внедрению алгоритмов нечеткого регулирования положением клапанов для подачи суслу в бродильные чаны.

Список литературы

1. Хакимов Р.А., Муравьева Е.А. Автоматизация нефтегазовой промышленности и экспертные системы // Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность: материалы II Всерос. науч.-практ. конф. – 2018. – С. 359–362.
2. Разработка автоматической системы поддержания оптимального уровня жидкости с использованием поплавкового уровнямера на основе переменного резистора / Е.А. Муравьева, Э.Р. Еникеева, Р.Р. Нургалиев, А.И. Кубряк // Достижения, проблемы и перспективы развития нефтегазовой отрасли: материалы междунар. науч.-практ. конф. / Альметьев. гос. нефт. ин-т. – 2018. – С. 238–243.
3. Муравьева Е.А., Радакина Д.С. Разработка алгоритма настройки адаптивного нечеткого регулятора с двойной базой правил // Информационные технологии интеллектуальной поддержки принятия решений (ITIDS'2018): тр. VI Всерос. конф. (с приглашением зарубежных ученых). – 2018. – С. 36–41.

4. Кубряк А.И., Муравьева Е.А. Способ повышения эффективности многомерного четкого логического регулятора // 71-я Всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов вузов с междунар. участием: в 3 ч. – 2018. – С. 290–293.

Об авторах

Муравьева Елена Александровна – доктор технических наук, заведующая кафедрой «Автоматизированные технологические и информационные системы», Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Стерлитамаке, e-mail: muraveva_ea@mail.ru.

Абдрафикова Филюза Фидоилловна – магистрант кафедры «Автоматизированные технологические и информационные системы», Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Стерлитамаке, e-mail: muraveva_ea@mail.ru.

Газизова Гузель Инилевна – студентка кафедры «Автоматизированные технологические и информационные системы», Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Стерлитамаке, e-mail: gazizova-98@yandex.ru.

Е.А. Муравьева, М.В. Ефимова

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ АВТОКЛАВА ОТ ВРЕМЕНИ В ПРОГРАММЕ ITHINK

Смоделирована работа автоклава, проанализирована зависимость температуры автоклава от времени в программе iThink. Для создания модели были введены и созданы условия для функционирования создаваемой системы.

Ключевые слова: автоклав, исследование, моделирование, зависимость температуры от времени.

E.A. Muravyova, M.V. Efimova

STUDY OF DEPENDENCE OF AUTOCLAVE TEMPERATURE ON TIME IN ITHINK PROGRAM

In this work, we simulated the operation of an autoclave, analyzed the dependence of the temperature of the autoclave on time in the iThink program. To create a model, conditions were introduced and created for the functioning of the created system.

Keywords: autoclave, research, modeling, temperature dependence on time.

При создании модели «Автоклав» необходимо принимать во внимание большое число условий, которые невозможно изложить конкретной формулой или разъяснить каким-либо законом. Одним из таких условий в нашем проекте является связь температуры и времени. Конвертер «График зависимости температуры от времени» дает возможность задания и регулирования температуры в течение 12 ч (рис. 1). На протяжении всей работы происходит изменение температуры пара со временем. Из графика видно, что сперва происходит повышение температуры с 0 °С вплоть до 190 °С, затем на протяжении 9 ч температура не изменяется. Далее температура падает вплоть до 60 °С. Окончательным этапом работы автоклава является выгрузка продукта.

Далее происходит подача пара через вентили F5–F10 к конвертеру «Нагрев». Его используют для контроля температуры, которая не должна быть выше 190 °С.

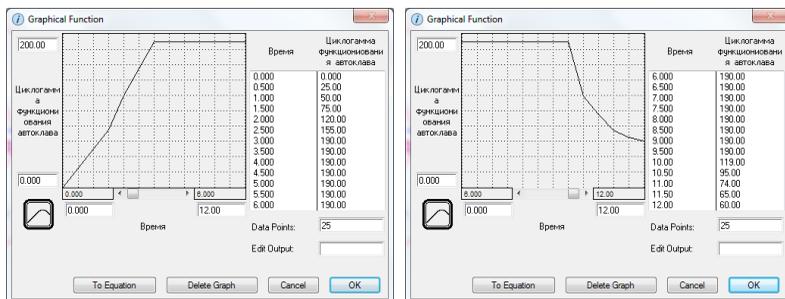


Рис. 1. Окно Graphical Function конвертера
«График зависимости температуры от времени»

Время	вентиль F5	вентиль F6	вентиль F7	вентиль F8	вентиль F9	вентиль F10	нагрев	тубопровод	АВТОКЛАВ
Initial	49.00	49.00	49.00	50.00	50.00	50.00	49.00		49.00
1	110.62	118.41	116.51	116.27	115.74	130.04	110.62	66.62	0.00
2	188.47	185.77	175.37	185.24	184.57	191.93	188.47	140.23	4.00
3	182.10	183.04	182.85	184.18	183.35	199.06	182.10	183.57	32.57
4	188.81	185.92	175.99	185.30	184.63	191.54	188.81	184.29	61.88
5	185.47	181.49	178.27	187.08	186.66	194.62	185.47	187.64	94.50
6	181.46	182.77	181.69	184.08	183.23	199.77	181.46	182.45	121.95
7	185.53	181.51	178.38	187.09	186.67	194.55	185.53	180.75	147.70
8	177.96	184.28	188.05	188.18	187.90	202.34	177.96	184.21	178.91
9	105.43	115.61	107.92	114.57	113.94	133.73	105.43	172.70	184.81
10	62.62	68.55	54.23	72.27	72.02	85.81	62.62	92.55	132.16
11	45.64	56.27	47.48	55.44	54.79	75.62	45.64	59.34	36.50

Рис. 2. Таблица параметров управления автоклавом

Каждый из параметров влияет на процессы, происходящие внутри автоклава. При помощи вкладки Equation можно просмотреть и проанализировать все произведенные настройки. Также данная вкладка позволяет настроить единицы измерения моделирования, добавить комментарии к используемым параметрам.

После запуска модели были получены статистические данные, представленные на рис. 2.

Список литературы

1. Муравьева Е.А., Исмоилов Т.Н., Файзуллин С.Р. Анализ режимов работы автоклава в программе Ithink // Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность: материалы II Всерос. науч.-практ. конф. – 2018. – С. 333–335.

2. Муравьева Е.А., Михайлова Ю.К. Регулирование уровня емкости дожимной насосной станции в программе Ithink // Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность: материалы II Всерос. науч.-практ. конф. – 2018. – С. 335–338.

3. Разработка автоматической системы поддержания оптимального уровня жидкости с использованием поплавкового уровня на основе переменного резистора / Е.А. Муравьева, Э.Р. Еникеева, Р.Р. Нургалиев, А.И. Кубряк // Достижения, проблемы и перспективы развития нефтегазовой отрасли: материалы междунар. науч.-практ. конф. / Альметьев. гос. нефт. ин-т. – 2018. – С. 238–243.

4. Муравьева Е.А., Радакина Д.С. Разработка алгоритма настройки адаптивного нечеткого регулятора с двойной базой правил // Информационные технологии интеллектуальной поддержки принятия решений (ITIDS'2018): тр. VI Всерос. конф. (с приглашением зарубежных ученых). – 2018. – С. 36–41.

Об авторах

Муравьева Елена Александровна – доктор технических наук, заведующая кафедрой «Автоматизированные технологические и информационные системы», Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Стерлитамаке, e-mail: muraveva_ea@mail.ru.

Ефимова Мария Васильевна – студентка кафедры «Автоматизированные технологические и информационные системы», Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Стерлитамаке, e-mail: mari.ma.efimova@mail.ru.

Д.А. Платонов, М.С. Орехов

**СОЗДАНИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ
ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ ПО ИЗУЧЕНИЮ АЛГОРИТМОВ
УПРАВЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫМИ ОБЪЕКТАМИ**

Рассмотрены особенности управления тепловыми объектами и выделены некоторые варианты для их управления. Спроектирован и создан учебно-лабораторный стенд, на котором можно сравнить различные алгоритмы управления. Рассмотрен вариант внешнего управления через программу MATLAB. Проведены действия для подтверждения работоспособности стенда.

Ключевые слова: алгоритм управления, тепловые объекты.

D.A. Platonov, M.S. Orehov

**CREATION OF A RESEARCH LABORATORY FACILITY FOR
THE STUDY OF CONTROL ALGORITHMS FOR THERMAL OBJECTS**

This article describes the features of managing thermal objects and highlights some options for managing them. Designed and created a training and laboratory stand where you can compare different control algorithms, considered the option of external control through the matlab program. Actions were performed to confirm the stand's performance.

Keywords: automation, testing.

Объекты, связанные с теплообменом, имеют свои особенности при регулировании. Это связано с тем, что процессы нагревания и охлаждения происходят с разной скоростью: нагревание происходит намного быстрее охлаждения. Из-за таких особенностей становится неочевидным выбор алгоритма регулирования. Рассмотрим двухпозиционное и ПИД-регулирование.

Для исследования алгоритмов регулирования тепловых объектов собрана лабораторная установка, на которой можно сравнить эффективность алгоритмов, рассмотренных выше. Стенд состоит из объекта регулирования, эмулятора печи ЭП10 [1], регулятора и исполнительного механизма. Выбраны исполнительный механизм блок управления тиристорами и симисторами ОВЕН БУСТ2 [2], контроллер YOKOGAWA UT55A [3], способный реализовывать

данные алгоритмы, для проверки работоспособности стенда необходимо реализовать на нем данные алгоритмы.

Простыми для реализации являются двухпозиционное и ПИД-регулирование, эти алгоритмы уже заложены в контроллере, поэтому необходимо только правильно соединить регулятор, объект и исполнительный механизм, а также настроить регулятор.

Для реализации более сложных алгоритмов [4] нужно организовать обмен данных между контролером и ПК или ПЛК, данный стенд решено подключить к ПК, так ли это более универсальный и доступный вариант. Разные модели UT55A могут использовать связи RS-485, Ethernet, PROFIBUS-DP, а также связь по порту техобслуживания. Данная модель поддерживает только связи Ethernet и тех. порт, поэтому данные будут передаваться по Ethernet с помощью протокола Modbus TCP/IP. ПК получает данные с контролера по Ethernet, OPC-сервер эти данные считывает и позволяет передавать их в другие программы, для реализации OPC-сервера была выбрана программа MasterOPC [5]. Для реализации алгоритмов управления необходима программа с поддержкой OPC-сервера, а также с широким математическим функционалом. Такой программой является MATLAB.

В среде MATLAB [6] с помощью пактов Simulink [7] и OPC Toolbox [8] происходит управление объектом. Для этого собирается схема системы в Simulink, контроллер Yokogawa переводится в ручной режим управления. Таким образом, можно реализовать любой необходимый алгоритм регулирования. Также в MATLAB можно идентифицировать объект с помощью System Identification Toolbox [9].

Результатом работы является создание стенда, с помощью которого можно сравнивать и изучать различные алгоритмы управления. Реализовано локальное и удаленное управление на примере ПИД и двухпозиционного алгоритмов. Осуществлена идентификация объекта и настройка ПИД-регулятора в matlab.

Список литературы

1. Эмулятор печи ЭП10 [Электронный ресурс]. – URL: <https://owen.ru/product/ep10>.
2. ОБЕН БУСТ2 [Электронный ресурс]. – URL: <https://owen.ru/product/bust2>.

3. Контроллеры с цифровой индикацией UT55A [Электронный ресурс]. – URL: https://web-material3.yokogawa.com/GS05P01C31-01EN_090.pdf.
4. Регулирование температуры с использованием нечеткого алгоритма вывода [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25631170>.
5. MasterOPC [Электронный ресурс]. – URL: <https://masteropc.insat.ru/products/?category=1666>.
6. Matlab [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.mathworks.com/help/?BB=1>.
7. Simulink [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.mathworks.com/products/simulink.html>.
8. OPCtoolbox [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.mathworks.com/products/opc.html>.
9. System Identification Toolbox [Электронный ресурс]. – <https://www.mathworks.com/products/sysid.html>.

Об авторах

Платонов Данил Анатольевич – бакалавр, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: Danya_platonov@mail.ru.

Орехов Михаил Сергеевич – старший преподаватель кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: atp@pstu.ru.

Т.Р. Просочкина, Ф.Ш. Вильданов, К.Г. Кичатов

**ИЕРАРХИЧЕСКАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ ЦИФРОВОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИНЖИНИРИНГА
НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

Описан новый подход к моделированию и инжинирингу нефтегазохимических систем для интенсификации химико-технологических бизнес-процессов, основанный на комплексном применении современных цифровых технологий. Представлены перспективы совершенствования стандартов инжиниринга нефтегазохимических производств.

Ключевые слова: цифровая экономика, нефтегазохимия, химико-технологические бизнес-процессы, иерархическая платформа, цифровое моделирование и инжиниринг.

T.R. Prosochkina, F.Sh. Vildanov, K.G. Kichatov

**THE HIERARCHICAL PLATFORM FOR DIGITAL SIMULATION
AND ENGINEERING OF PETROCHEMICAL SYSTEMS**

A new approach to simulation and engineering of petrochemical systems for the intensification of chemical and technological business processes based on the integrated application of modern digital technologies is described. Perspectives for improving the engineering standards for petrochemical industries are presented.

Keywords: digital economy, petrochemistry, chemical and technological business processes, hierarchical platform, digital simulation and engineering.

Современное развитие любого государства определяется его экономическим потенциалом, в основе которого лежит новый уклад экономики, основанной на знаниях и цифровых технологиях, в рамках которого формируются новые цифровые навыки и возможности у общества, бизнеса и государства [1].

В соответствии с дорожной картой «Технет» Национальной технологической инициативы, одной из наиболее перспективных отраслей в области внедрения передовых производственных технологий является химическое производство, обладающее мультипликативным экономическим эффектом (до 230 %) [2]. По мнению многих экспертов, дальнейшее развитие российской нефтегазохи-

мической отрасли на современном этапе возможно только с применением наукоемких высоких технологий, включая искусственный интеллект, наноинженерию, нейро-, квантовые, молекулярные технологии, интернет вещей, инструментарий виртуальной и дополненной реальности и др. При этом глубокая цифровая трансформация нефтегазохимической отрасли возможна при комплексном использовании высокопроизводительных вычислительных ресурсов (суперкомпьютеры, облачные вычисления и т.п.), Big Data, нейронных сетей, машинного обучения. Цифровые технологии позволят существенно интенсифицировать нефтегазохимические бизнес-процессы, создать принципиально новые высокоэффективные материалы, ресурсо- и энергосберегающие технологии, повысить эффективность проектирования, управления и оптимизации основных технологических узлов. Технологии управления данными и предиктивной аналитики позволят полностью изменить процесс принятия решений как на отдельной технологической установке, так и в масштабах всего нефтегазохимического предприятия.

На сегодняшний день исследования в области нефтегазохимических систем носят локальный характер и осуществляются разрозненными исследовательскими группами, в отрыве от реальных запросов современной индустрии и экономики. Инициативной группой исследователей УГНТУ сформирован принципиально новый масштабный иерархический подход к разработке химико-технологических бизнес-процессов с использованием связи структура–свойство–процесс–производство, позволяющий объединить ресурсный и интеллектуальный потенциал цифровой и экспериментальной химии веществ и материалов, цифрового и экспериментального химического инжиниринга, цифрового и экспериментального технологического инжиниринга [3]. Поиск новых материалов с заданными функциональными свойствами с применением квантово-химических, молекулярно-динамических методов компьютерного моделирования, программных комплексов математического прогнозирования свойств химических систем QSAR, экспериментальных лабораторных исследований, создание «цифровых двойников» химико-технологических процессов с использованием прогнозных характеристик, обработка технологических Big Data с применением методов машинного обучения и искусственного интеллекта позволит разработать комплекс технических решений

полного цикла и представить рекомендации для внедрения разработанных материалов и технологий на предприятиях ТЭК РФ.

Разработка иерархической цифровой платформы для создания нефтегазохимических систем на микро-, мезо- и макроуровнях включает следующие этапы:

1. Цифровая и экспериментальная химия веществ и материалов:

а) математическое прогнозирование свойств веществ и материалов, конструирование и дизайн новых химических продуктов на основе эффективных методов квантовой химии, молекулярной динамики, цифровых средств моделирования связей структура–свойство QSAR;

б) статическое и динамическое моделирование свойств веществ и химических реакций, лежащих в основе химико-технологических процессов, для получения их структурных и энергетических параметров на основе методов квантовой химии, молекулярной динамики, метода Монте-Карло и других с использованием высокопроизводительных вычислительных ресурсов;

в) лабораторные исследования свойств веществ, материалов и реакций;

г) формирование банка характеристик веществ и материалов, базы данных кинетических и термодинамических параметров химических реакций и процессов с применением методов математической статистики, включая сбор, анализ и интерпретацию имеющихся и полученных данных.

2. Цифровой и экспериментальный химический инжиниринг

а) выполнение цикла экспериментальных исследований на уникальных лабораторно-исследовательских комплексах по выявлению основных закономерностей процесса получения нового продукта и изучению его функциональных свойств, а также на экспериментальных стендах по реакционным, массо-, теплообменным и гидродинамическим процессам;

б) создание 3D-моделей химических аппаратов с использованием систем автоматизированного проектирования для разработки цифровых двойников аппаратов;

в) моделирование и оптимизация условий проведения химических процессов, происходящих в реакторе с учетом гидродинамических, массообменных и тепловых факторов, с целью разработки рекомендаций по усовершенствованию конструкции аппаратов и подбору оптимальных параметров химико-технологических процессов.

3. Цифровой и экспериментальный технологический инжиниринг:

а) сбор, анализ и интерпретация производственных данных с действующих объектов предприятия – индустриального партнера для формирования базы знаний по действующим производствам;

б) масштабирование полученных химических и физико-химических закономерностей и разработка химико-технологических основ процесса получения продукта с использованием ресурсной базы индустриальных партнеров;

в) создание «цифровых двойников» основных реакционных узлов, технологических установок и производств;

г) оптимизация технологического процесса, технологических параметров работы основных узлов;

д) создание интеллектуального оптимизатора химико-технологического бизнес-процесса на основе композиции управляющих алгоритмов машинного обучения с целью оптимизации бизнес-процессов и производственных программ;

е) адаптация и тестирование оптимизатора на технологической установке.

Предложенный подход позволит заложить основы масштабного «переформатирования» устаревших стандартов организации технологических и производственных цепочек в секторе нефтегазохимии и создать цифровые продукты, которые будут способствовать качественному развитию и существенному повышению эффективности отрасли.

Список литературы

1. Национальная программа «Цифровая экономика Российской Федерации: паспорт национального проекта, утв. президиумом Совета при Президенте РФ по стратегическому развитию и национальным проектам, протокол от 04.06.2019 № 7. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс» (дата обращения: 06.03.2020).

2. Об утверждении плана мероприятий («дорожной карты») по совершенствованию законодательства и устранению административных барьеров в целях обеспечения реализации Национальной технологической инициативы по направлению «Технет» (передовые производственные технологии) (с изм. от 26 июня 2019 г.)

[Электронный ресурс]: распоряжение Правительства РФ от 23 марта 2018 г. № 482-р. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/557006768/> (дата обращения: 06.03.2020).

3. Моделирование нефтегазохимических систем с использованием цифровых технологий / Т.Р. Просочкина, Н.А. Самойлов, К.Г. Кичатов, Е.А. Кантор // Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии: тез. и материалы междунар. науч. конф., Республика Азербайджан, 28–29 ноября 2019 г. / Сумгаитский государственный университет. – Баку, 2019. – С. 8.

Об авторах

Просочкина Татьяна Рудольфовна – доктор химических наук, заведующая кафедрой «Нефтехимия и химическая технология», Уфимский государственный нефтяной технический университет, e-mail: agidel@ufanet.ru.

Вильданов Фархад Шамилевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Нефтехимия и химическая технология», Уфимский государственный нефтяной технический университет, e-mail: farhad_ufa@mail.ru.

Кичатов Константин Геннадьевич – кандидат химических наук, доцент кафедры «Нефтехимия и химическая технология», Уфимский государственный нефтяной технический университет, e-mail: kichatov_k@mail.ru.

А.А. Огнев, С.Х. Загидуллин

МОДЕРНИЗАЦИЯ КОЖУХОТРУБЧАТОГО ТЕПЛООБМЕННИКА

Цели работы – повышение коэффициента теплопередачи за счет использования теплообменных витых труб; уменьшение габаритных размеров аппарата.

Ежегодно производится очень много теплообменных аппаратов с использованием труб круглого сечения. На изготовление таких аппаратов расходуется большое количество материалов. Очевидно, какое значение для экономии металла и производственных площадей имеет снижение требуемых габаритов теплообменников и их массы.

Лучший путь решения этой задачи заключается в интенсификации теплообмена за счет дополнительного перемешивания движущейся среды. С этой целью применяются закрутки потоков за счет использования витых труб.

Ключевые слова: кожухотрубчатый теплообменник, поверхность теплообмена, подогреватель газа, витые трубы.

A.A. Ognev, S.H. Zagidullin

MODERNIZATION OF THE SHELL AND TUBE HEAT EXCHANGER

The purpose of the work is to increase the heat transfer coefficient by using heat-exchange twisted pipes; to reduce the overall size of the device.

Every year, a lot of heat exchangers are produced using round pipes. A large number of materials are spent on the production of such devices. It is obvious that reducing the required dimensions of heat exchangers and their weight is important for saving metal and production space.

The best way to solve this problem is to intensify the heat exchange, due to additional mixing of the moving medium. For this purpose, the twisting of threads is used by using twisted pipes.

Keywords: natural gas, shell-and-tube heat exchanger, heat exchange surface, twisted pipes.

В этом случае аппарат будет состоять из винтообразно закрученных профильных труб, закрепленных прямыми круглыми концами в трубной решетке. Профиль труб выполняют в виде овала (рис. 1, 2). При движении теплоносителей по трубам и в межтрубном пространстве осуществляется спиральная закрутка потоков. Коэффициент теплопередачи такой конструкции, по данным фирмы-изготовителя, на 50 % выше, а объем приблизительно на 30 % меньше по сравнению со стандартными кожухотрубчатыми тепло-

обменниками. В аппарате такой конструкции перемешивание потока как в межтрубном, так и в трубном пространстве намного интенсивнее, чем в обычных теплообменниках с круглыми трубами.

Важно отметить также, что замена круглых труб на витые несильно усложняет производство теплообменников, так как изготовление витых труб осуществляется протягиванием круглых труб через специальную фильеру. Таким образом, трубки закручиваются.

Такие трубы уже выпускаются в промышленном масштабе.

Предложенная модернизация может быть реализована на подогревателе газа ГРС Губаха-3.

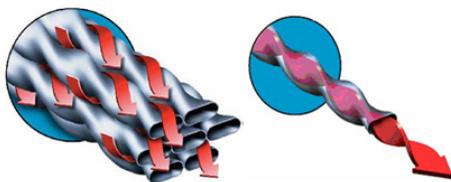


Рис. 1. Схема закрутки потоков снаружи и внутри витых труб

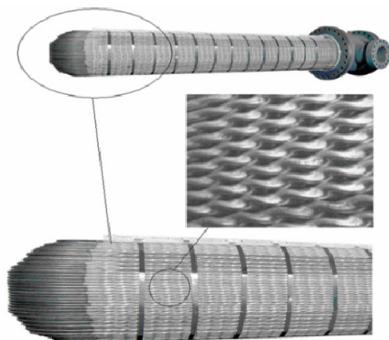


Рис. 2. Теплообменная матрица кожухотрубчатого теплообменника со скрученными U-образными трубами компании BrownFinTubeCompany (США)

Уточненный коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·К), для зоны охлаждения

$$K_{1\text{охл}} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_n} + \sum r + \frac{1}{\alpha_n}} = 1,284 \cdot 10^3.$$

Уточненная площадь поверхности охлаждения, м^2 ,

$$F_{1\text{охл}} = \frac{Q_{\text{охл}}}{K_{1\text{охл}} \cdot \Delta t_{\text{охл}}} = 66.117.$$

Полная уточненная площадь поверхности теплопередачи, м^2 ,

$$F_1 = F_{1\text{охл}} = 66.117$$

Уточненная площадь поверхности теплообмена с использованием витых труб/

Поскольку использование витых труб позволяет увеличить коэффициент теплопередачи в 1,5 раза, уточненный коэффициент теплопередачи для зоны охлаждения, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$,

$$K_{1\text{вит}} = K_{1\text{охл}} \cdot 1,5 = 1,925 \cdot 10^3.$$

Уточненная поверхность охлаждения, м^2 ,

$$F_{1\text{вит}} = \frac{Q_{\text{охл}}}{K_{1\text{вит}} \cdot \Delta t_{\text{охл}}} = 44,078.$$

На рис. 3 представлена 3D-модель модернизированного подогревателя природного газа для ГРС Губаха-3.

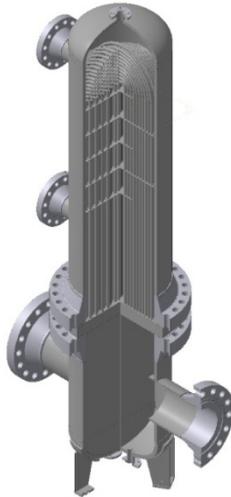


Рис. 3. 3D-модель модернизированного подогревателя газа

Список литературы

1. Эффективный теплообмен. Витые трубы [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.psyhotronika.ru/teploobmen/> (дата обращения: 17.01.20).
2. Попов И.А., Махьянов Х.М., Гуреев В.М. Физические основы и промышленное применение интенсификации теплообмена / под общ. ред. Ю.Ф. Гортышова; Логос. – Казань, 2012. – 559 с.
3. Интенсификация теплообмена: учеб. пособие / В.Н. Белозерцев и др. – Самара: Изд-во Самар. ун-та, 2018. – 208 с.
4. Интенсификация теплообмена в аппаратах [Электронный ресурс]. – URL:<http://pronpz.ru/kozhuhotrubnyeteploobmenniki/intensifikatsiya.html>
<http://pronpz.ru/kozhuhotrubnye-teploobmenniki/intensifikatsiya.html> (Дата обращения: 18.01.2020).

Об авторах

Огнев Антон Александрович – магистрант кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: anton.ognev.235@mail.ru.

Загидуллин Сафар Хабибуллович – профессор кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: zsh@pstu.ru.

Д.А. Отавин

РАЗРАБОТКА ИСКУССТВЕННОЙ НЕЙРОННОЙ СЕТИ, МОДЕЛИРУЮЩЕЙ ПОВЕДЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ОБЪЕКТА

Целью работы является применение динамической нейронной сети для задачи аппроксимации поведения производственного технологического объекта.

Ключевые слова: аппроксимация, нейронная сеть, рекуррентная нейронная сеть.

D.A. Otavin

DEVELOPMENT OF AN ARTIFICIAL NEURAL NETWORK MODELING THE BEHAVIOR OF A PRODUCTION OBJECT

The aim of the work is the use of a dynamic neural network for the task of approximating the behavior of a production technological object.

Keywords: approximation, neural network, recurrent neural network.

Нейронной сетью является многосвязная система, которая приближенно повторяет биологическую нейронную сеть. В работе поставлена задача разработать нейронную сеть для прогнозирования технологического параметра промышленного объекта на основе исторических данных, характеризующих состояние объекта.

Для реализации нейронной сети использовано расширение Neural Network Toolbox программного пакета MATLAB. Программное расширение нейронной сети Toolbox обеспечивает всестороннюю поддержку для многих проверенных сетевых парадигм, а также графических пользовательских интерфейсов (GUI), которые позволяют проектировать и управлять сетями.

Рассматриваемым объектом является теплообменник блока стабилизации установки 24-6 ООО «Лукойл-ПНОС». Теплообменник обеспечивает нагрев нестабильного гидрогенизата, подаваемого в колонну для отгона легких фракций из дизельного топлива,

и охлаждение стабильного дизельного топлива, подаваемого в парк. Мнемосхема объекта представлена на рис. 1.

Исходными данными являются тренды распределенной системы управления (PCU), состоящие из 10 000 значений. Входные данные: температура стабильного дизеля поз. 46-TIR1-218, давление стабильного дизеля поз. 46-PIR2-218, температура нестабильного гидрогенизата поз. 46-TIR-212, давление нестабильного гидрогенизата поз. 46-PIR-212. Выходные данные: температура стабильного дизеля поз. 46-TIR1-219.

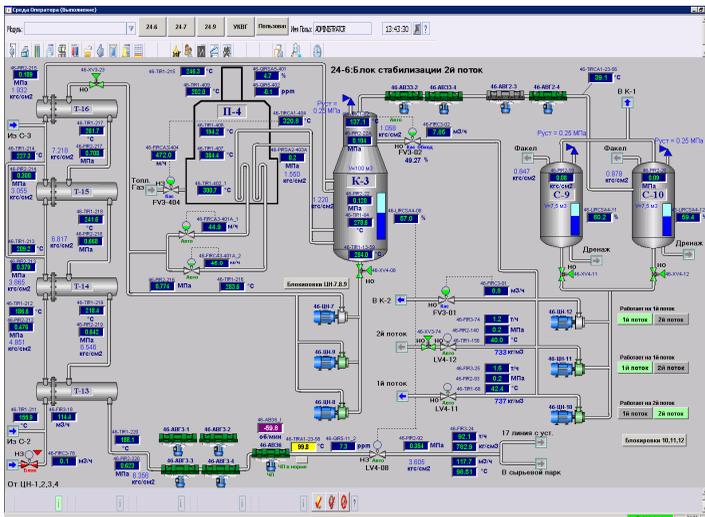


Рис. 1. Мнемосхема блока стабилизации 2-го потока установки 24-6

Для обучения нейронной сети обучающая выборка разделена на три подвыборки:

- обучающая – 70 %;
- контрольная – 15 %;
- тестовая – 15 %.

Многочисленное обучение ИНС вследствие различных начальных значений весовых коэффициентов и различного разбиения обучающей выборки на подвыборки дает различные результаты. Исходя из этого на этапе обучения сети целесообразно проводить обучение сети несколько раз при одних и тех же параметрах.

Для обучения заданы следующие параметры:

- количество нейронов – 10;
- задержка – 2;
- функция активации в скрытом слое – сигмоидальный тангенс;
- функция активации в выходном слое – линейная.

После обучения нейронной сети произведем тестирование.

На рис. 3 представлен результат обучения нейронной сети.

В таблице представлены данные обученной нейронной сети и данные прогнозирования выходного параметра.

Данные обученной нейронной сети
и данные прогнозирования

Номер	Нейронная сеть	Прогнозирование выходного параметра
1	215,426 545	215,426 545
2	215,409 813	215,409 813
3	215,412 692	215,412 692
2496	214,0802	214,080 552
2497	214,0708	214,075 376
2498	214,0664	214,075 376
2499	214,0664	214,075 376
2500	214,054	214,073 615

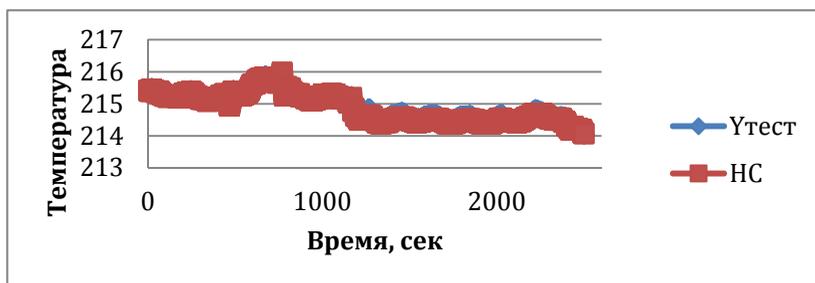


Рис. 2. Результат обучения сети

Для проверки работоспособности нейронной сети выполнен расчет среднеквадратического отклонения, построим график ошибок. График ошибок представлен на рис. 3.

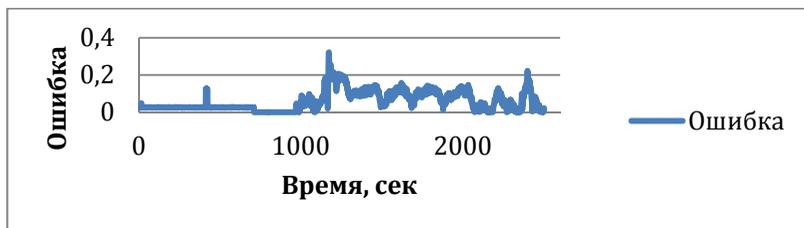


Рис. 3. График работоспособности нейронной сети

Критерием качества обучения является рассчитанный параметр СКО 0,14.

Заключение

Представленный подход к моделированию технологических объектов с использованием нейронных сетей позволяет строить модель технологического объекта по данным его эксплуатации. Модель может быть использована для проведения на ней опытов вычислительного эксперимента с целью исследования характеристик объекта и дальнейшего расчета алгоритмов управления.

Список литературы

1. Александрова А.С., Шумихин А.Г. Сравнение способов создания модели регулятора при построении нейросетевой модели управляемого объекта // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2019. – № 3. – С. 50–63.
2. Бураков М.В. Нейронные сети и нейроконтроллеры: учеб. пособие / ГУ АП. – СПб., 2013. – 284 с.
3. Головкин ВЛ. Нейронные сети: обучение, организация и применение / под ред. А.И. Галушкина; ИПРЖР. – М., 2001. – Кн. 4. – (Сер. «Нейрокомпьютеры и их применение»).

Об авторе

Отавин Денис Алексеевич – магистрант кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: denizotavin@yandex.ru.

С.Д. Вобликов, М.А. Осинникова, М.С. Орехов

НАСТРОЙКА И НАЛАДКА ДАТЧИКА ДАВЛЕНИЯ «МЕТРАН-150» ВСЕМИ ВОЗМОЖНЫМИ СПОСОБАМИ

Рассмотрены различные методы настройки датчика избыточного давления «Метран-150», выявлены преимущества и недостатки каждого из них.

Ключевые слова: настройка, датчик, калибровка, «Метран-150».

S.D. Voblikov, M.A. Osinnikova, M.S. Orekhov

SETUP AND ADJUSTMENT OF “METRAN-150” PRESSURE SENSOR WITH ALL POSSIBLE WAYS

The article discusses various methods of tuning the “Metran-150” gauge of overpressure, identifies the advantages and disadvantages of each of them.

Keywords: tuning, sensor, calibration, “Metran-150”.

Датчик избыточного давления «Метран-150» служит для работы в системах автоматического контроля и управления, настройки и наладки, а также регулирования технологических процессов в разных отраслях промышленности. Обеспечивает непрерывное преобразование измеряемых параметров, предназначенных для преобразования давления рабочих сред в цифровой и унифицированный токовый выходной сигнал на базе HART-протокола.

Метран-150. Настройка датчика избыточного давления.

Настройку датчика «Метран-150» можно осуществлять несколькими способами:

- с помощью кнопок на панели прибора;
- с помощью HART-коммуникатора;
- с помощью специального комплекса программных средств

для ПК:

- AMS Device Manager;
- HART-Master;
- PACTware.

Калибровка и наладка датчиков с помощью кнопок, расположенных на лицевой панели, выполняется в соответствии с блок-схемой операций, которая была реализована в ходе проделанной работы.

Этот способ наладки датчика не нуждается в дополнительном оборудовании, но является не самым удобным.

Работа с коммуникатором «Метран-650». Датчик давления соединяется с любым HART-устройством, так как он полностью соответствует условиям HART-протокола. С помощью коммуникатора «Метран-650» можно осуществлять следующие операции:

- настраивать выходные параметры датчика;
- откалибровать аналоговые выходы;
- откалибровать сенсор.

Калибровка верхнего и нижнего пределов измерения – это операции, устанавливающие соответствие между показаниями прибора и истинным значением давления на входе. Калибровать сенсор всегда следует начинать с НПИ, поскольку калибровка ВПИ дает коррекцию наклона с учетом калибровки НПИ.

Конфигурационная программа HART-Master. Для работы следующих программ с датчиком давления потребуется модем, который подключается непосредственно к COM- либо USB-порту. Весьма удобный и понятный интерфейс HART-Master позволяет пользователю с легкостью разобраться во всех функциях, и, что немаловажно, данная программа имеет русифицированную версию.

В любой момент пользователю открыта вся информация о данном состоянии прибора, он может увидеть результаты выполненных команд в окне «Ответ устройства». Сведения о настройках «Метрана-150» отображаются в главном окне программы в zakładке «Настройки датчика».

Информация о приборе указана на панели программы (закладка «Информация о датчике»).

В данной программе можно отредактировать следующее:

- настройку единиц измерений;
- выходной сигнал;
- установить пользовательские параметры;
- настройку сенсора;
- настройку ЦАП и др.

Программный комплекс AMS Suite: Intelligent Device Manager, разработка компании Emerson – это пакет ПО, который предназначен для удаленного конфигурирования микропроцессорных контрольно-измерительных приборов.

Основные преимущества этой программы:

- поддержание полевых приборов автоматизации с цифровым протоколом: HART, WirelessHART, Foundation Fieldbus, Profibus DP/PA;

- безостановочная диагностика позволяет прогнозировать состояние КИПиА, предотвращая возможные выходы из строя на производстве;

- обширный перечень коммуникационных интерфейсов дает возможность использовать AMS в составе любой СУ верхнего уровня;

- программа позволяет создавать и хранить методики проведения калибровки датчиков, расписание их проведения и обработку результатов измерения.

РАСТware (Process Automation Configuration Tool) – это программа, в которой промышленные измерительные приборы от разных производителей могут быть взяты из каталога устройств и соединены в проектах. С помощью РАСТware назначенную конфигурацию и значения параметров можно сохранять на различных носителях данных, а также распечатывать.

РАСТware служит программой-оболочкой для драйверов DTM.

Device Type Manager устанавливается отдельно от программы на ПК, именно эта управляющая программа позволяет конфигурировать полевые устройства и изменять их параметры. Параметрирование устройства в DTM может осуществляться без подключения к устройству.

В ходе проекта изучены методы наладки датчика давления «Метран-150», созданы методические указания по каждому из методов, найдены их преимущества и недостатки.

На наш взгляд, более простым и доступным способом настройки и наладки является конфигурационная программа HART-Master, так как, во-первых, она не требует установки дополнительного ПО и, во-вторых, у нее более понятный интерфейс.

Список литературы

1. Программный комплекс AMS Suite: Intelligent Device Manager [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.c-o-k.ru/library/catalogs/emerson/20987/69326.pdf> (дата обращения: 18.12.2019).

2. Руководство по эксплуатации. Датчик давления «Метран-150» [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.indelta.ru/userfiles/file/metran/r150.pdf> (дата обращения: 25.11.2019).

3. Руководство по эксплуатации Метран. Программа H-MASTER [Электронный ресурс]. – URL: https://zinref.ru/000_uchebniki/05300_tehnika/071_HART%20Master%20v4/001.htm (дата обращения: 18.11.2019).

Об авторах

Вобликов Станислав Дмитриевич – студент, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: Voblikov98@ru.

Орехов Михаил Сергеевич – старший преподаватель кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: atp@pstu.com.

Осинникова Мария Андреевна – студентка, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: osinnikovammm@gmail.com.

Е.А. Вожаков

РАЗРАБОТКА ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ТРУБОПРОВОДОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Рассматривается проблема отсутствия достоверной информации по техническому состоянию технологических трубопроводов на технологических установках химических производств. Выполнен анализ паспортов технологических трубопроводов. Описаны технические возможности программного обеспечения автоматизированной системы «Трубопровод».

Ключевые слова: технологический трубопровод, АС «Трубопровод», техническое состояние.

E.A. Vozhakov

DEVELOPMENT OF DIGITAL DUPLICATES OF TECHNOLOGICAL PIPELINES OF INDUSTRIAL ENTERPRISES

The problem of the lack of reliable information on the technical condition of technological pipelines at technological installations of chemical production is considered. The analysis of technological pipeline passports was performed. Technical features of the software of the automated system "Pipeline" are described.

Keywords: technological pipeline, AS "Pipeline", technical condition.

В настоящее время на большинстве химических производств РФ паспорта трубопроводов представлены преимущественно в бумажном виде, а также в виде страничных электронных документов. Руководствуясь мировой тенденцией цифровизации промышленности, российским предприятиям необходимо в кратчайшие сроки перейти на работу с документацией, представленной в цифровом виде, т.е. в виде интерактивных электронных документов. Для выполнения указанной цели необходимо иметь соответствующее программное обеспечение, которое позволит с минимальными затратами создать паспортно-техническую документацию по трубопроводам в виде интерактивных электронных документов. В статье дается пример применения автоматизированной системы (АС) «Трубопровод» для реализации этой цели.

С учетом заявленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Обратиться к одному из предприятий РФ с просьбой о предоставлении паспортно-технической документации по трубопроводам с целью тестирования перевода бумажной документации в интерактивную электронную документацию.

2. Перерисовать существующие в бумажной документации изометрические схемы с помощью АС «Трубопровод».

3. Скорректировать изометрические схемы с помощью обхода трубопроводов по месту их расположения.

4. Внести паспортно-технические данные из бумажных паспортов в базу данных АС «Трубопровод».

В соответствии с поставленными задачами были выполнены все работы. Существующие трубопроводы перенесены в систему, проведены их замеры по месту. Технологические трубопроводы актуализированы заказчиком. Устранены все замечания. Сформирован перечень трубопроводов технологической установки. Проведен анализ технического состояния трубопроводов, который позволил определить график ремонтов, ревизий, испытаний. Появилась возможность автоматизированного формирования различных отчетов с помощью сформированных интерактивных электронных паспортов:

- паспорта трубопроводов;
- спецификации элементов к изометрическим схемам;
- расчет остаточного ресурса.

Ниже приведены примеры созданной изометрической схемы с указанием сварных соединений (рисунок) и спецификации к ней.

В результате проведенной работы были сформированы 72 единицы интерактивных электронных паспортов технологических трубопроводов. Результат разработки электронных паспортов позволит снизить затраты на техническое обслуживание, что повысит экономическую эффективность и промышленную безопасность предприятия.

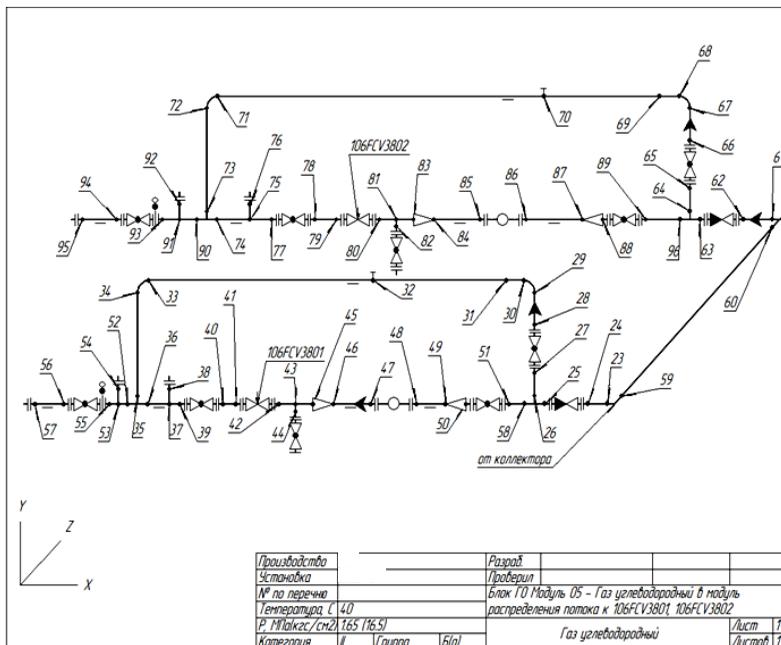


Рис. Пример созданной изометрической схемы трубопровода

Пример автоматически сформированной спецификации трубопровода

Позиция	Название и размер	ГОСТ, ОСТ, нормаль, марка	Единица измерения	Количество	Материал	Масса, кг	Отбрак. толщина мм
76	Труба 32×6	ГОСТ 32528–2013	м	0,1	09Г2С	0,38	1,5
	Всего труб 32×6	ГОСТ 32528–2013	м	0,1	09Г2С	0,38	
	Всего труб 70×11	ГОСТ 32528–2013	м	0,2	09Г2С	3,2	
61	Труба 108×7	ГОСТ 32528–2013	м	1,09	09Г2С	19	2
63	Труба 108×7	ГОСТ 32528–2013	м	6,85	09Г2С	119,42	2

Производство		Разраб.			
Установка		Пров.			
Номер по перечню		Блок ГО Модуль 05 – Газ углеводородный к клапану 106PCV2814			
Температура, °С	40				
<i>P</i> , МПа (кгс/см ²)	1,65 (16,5)	Газ углеводородный		Лист	192
Категория / группа	II / Б(а)			Листов	192

Об авторе

Вожаков Егор Андреевич – магистрант кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: egor.vozhakov@yandex.ru.

Д.С. Терешатов

**ПОДБОР МЕХАНИЧЕСКИХ ПЕРЕМЕШИВАЮЩИХ
УСТРОЙСТВ В АППАРАТАХ С ИЗМЕНЯЮЩИМИСЯ
СВОЙСТВАМИ РАБОЧЕЙ СРЕДЫ**

Приведен анализ работы механических перемешивающих устройств для емкостных аппаратов химических производств. Представлена краткая техническая характеристика мешалок разной конструкции. Рассмотрены проблемы подбора и эксплуатации типовых перемешивающих устройств. Описаны методы оптимального подбора оборудования.

Ключевые слова: аппарат с механическим перемешивающим устройством, динамическая вязкость, мощность.

D.S. Tereshatov

**SELECTION OF MECHANICAL MIXING DEVICES IN A UNIT
WITH VARIABLE OPERATING PROPERTIES**

This article provides an analysis of the operation of mechanical mixing devices for capacitive devices in the chemical industry. Brief technical characteristics of mixers of various designs are presented. The problems of the selection and operation of typical mixing devices are considered. Rational selection methods are described.

Keywords: apparatus with mechanical mixing device, dynamic viscosity, power.

Аппараты с перемешивающими устройствами являются неотъемлемой частью химической технологии, большинство процессов химического синтеза проходят именно в оборудовании этого типа. От правильности выбора перемешивающего устройства зависят технологические и эксплуатационные характеристики оборудования.

Аппараты с мешалками должны обеспечивать равномерное перемешивание продукта, удовлетворяющее технологическим требованиям процесса. Немаловажным фактором является долговечность и ремонтпригодность данных устройств.

При выборе типа мешалки в первую очередь следует учитывать вязкость вещества. Рекомендации по выбору мешалки в зависимости от вязкости перемешиваемого вещества изложены в научно-технической литературе и для примера даны на рис. 1 [1].

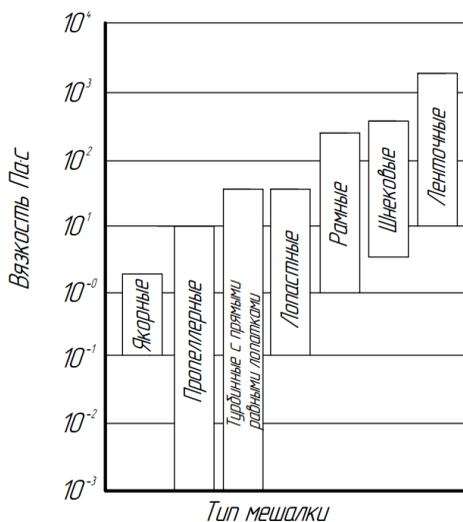


Рис. 1. Рекомендованные типы мешалок для веществ определенной вязкости

Такие рекомендации достаточно точно позволяют подобрать определенный тип перемешивающего устройства для конкретного продукта. Однако в ходе протекания физических или химических процессов свойства продукта могут значительно изменяться, таким образом, для подбора оптимального механического перемешивающего устройства необходимо учитывать множество факторов, таких как свойство перемешиваемых продуктов (плотность, вязкость) и их изменение во времени, скорость движения потока, затрачиваемая мощность.

На основании вышесказанного конкретизирована цель данной работы – определение оптимальной конструкции механического перемешивающего устройства для сложного химического процесса, в ходе которого происходит значительное изменение физических свойств продукта. Для осуществления поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- определение оптимальных геометрических размеров мешалки;
- определение зависимости критерия мощности для различного числа оборотов мешалки;

- определение зависимости критерия Рейнольдса от затрачиваемой мощности на валу приводного устройства;
- выполнение оценки характеристик мешалки и предоставление рекомендаций по оптимальной конструкции.

Примером процесса с изменяющимися свойствами продукта является реакция полимеризации органорастворимого сополимера «Акрокам», являющегося сырьем для производства лакокрасочной продукции. В ходе реакции динамическая вязкость реагирующих веществ претерпевает значительные изменения, для исходных органических соединений это значение не превышает $0,75 \cdot 10^{-3}$ Па·с, для образующегося продукта динамическая вязкость при рабочей температуре составляет 5,7 Па·с. Процесс является экзотермическим, активная фаза процесса проходит при температуре от плюс 130 до 140 °С, с постоянным отводом тепла. Реакция должна проводиться при эффективном перемешивании полимеризующейся смеси, что исключает перегрев продукта. Ввиду большей значимости эффективного перемешивания во время активной фазы реакции будут рассмотрены мешалки, рекомендованные для вязких сред [2].

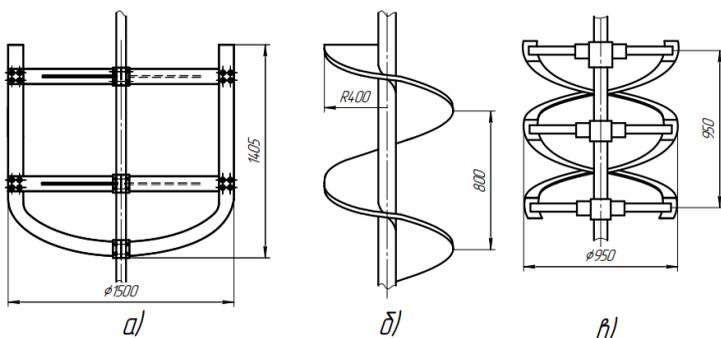


Рис. 2. Конструкции рассматриваемых мешалок:
а – рамная; *б* – шнековая; *в* – ленточная

Подбор устройства проводился для стандартного аппарата с мешалкой серии 0110-5-0.6, для него рассчитаны рамная мешалка с двумя траверсами, шнековая мешалка с завихряющим цилиндром и ленточная мешалка [3]. Мешалки изображены на рис. 2.

Для определения оптимальных условий работы данных типов мешалок были выведены зависимости критериев мощности от оборотов вала приводного устройства для рассчитанных видов [1].

На рис. 3 изображен график, по которому можно определить, что шнековая затрачивает больше мощности на перемешивание, чем ленточная или рамная, при равных оборотах. Значения данного параметра для ленточной и рамной мешалки схожи.

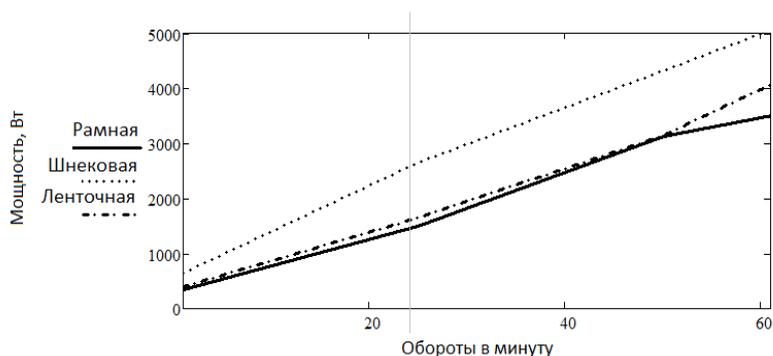


Рис. 3. Зависимость затрачиваемой на перемешивание мощности от оборотов вала

Однако данный график не позволяет понять, насколько эффективным будет перемешивание. Для этого построен график зависимости критерия Рейнольдса, характеризующего турбулентность движения потоков, от затрачиваемой мощности (рис. 4).

На основании полученных данных можно сделать вывод, что для достижения малых значений Рейнольдса, не превышающих $Re_{ц} = 700$, в случае перемешивания вязких сред наиболее эффективной с точки зрения затрачиваемой мощности является ленточная мешалка. При достижении значений критерия выше данного значения целесообразнее использовать рамную мешалку. Шнековая мешалка проигрывает по отношению затрачиваемой мощности к развиваемой турбулентности потока на всем изучаемом отрезке и для использования в данном случае не рекомендуется.

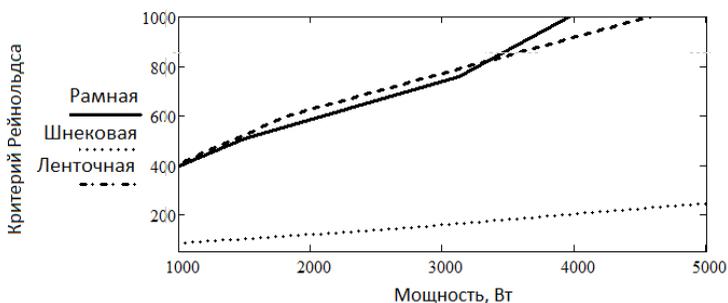


Рис. 4. Зависимость критерия Рейнольдса от оборотов вала

Для полученных зависимостей ламинарного перемешивания рекомендуется использовать конфигурации приводов с номинальной частотой вращения до 50 об./мин.

Список литературы

1. Холланд Ф., Чапман Ф. Химические реакторы и смесители для жидкофазных процессов: пер. с англ. / под ред. Ю.М. Жорова. – М.: Химия, 1974. – 208 с.
2. Штербачек З., Тауск П. Перемешивание в химической промышленности: пер. с чеш. / под ред. И.С. Павлушенко; ГХИ. – Л., 1963. – 416 с
3. ГОСТ 20680–2002. Аппараты с перемешивающими устройствами. Общие технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 32 с.

Об авторе

Терешатов Дмитрий Сергеевич – магистрант кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: d.teresh@ya.ru.

Д.А. Юрков, П.Ю. Сокольчик

ВЫБОР ПАРАДИГМЫ ФОРМАЛЬНОЙ НЕЙРОННОЙ СЕТИ С ЦЕЛЬЮ ПРИМЕНЕНИЯ В СИСТЕМАХ КЛАССИФИКАЦИИ ПРОДУКЦИИ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Рассмотрена возможность применения нейросетевого классификатора продукции и разработан алгоритм автоматического определения парадигмы нейросетевого классификатора.

Ключевые слова: прогноз качества, классификация, нейросетевой классификатор, сеть Хопфилда.

D.A. Yurkov, P.Y. Sokolchik

SELECTION OF THE FORMAL NEURAL NETWORK PARADIGM FOR THE APPLICATION IN PRODUCT CLASSIFICATION SYSTEMS BASED ON HETEROGENEOUS MIXTURE COMPOSITIONS

The article considers the possibility of using a neural network classifier of products and developed an algorithm for automatically determining the paradigm of a neural network classifier.

Keywords: quality forecast, classification, neural network classifier, Hopfield network.

В химико-технологических производствах, связанных с производством гетерогенных композиций, с учетом высокой стоимости исходных веществ целесообразно задействовать методы прогноза выпуска брака. В работе предполагается использовать систему автоматической классификации, в которой используются следующие классы продукции: класс 1 – «брак по нижней границе», класс 2 – «норма», класс 3 – «брак по верхней границе». Понятиями «брак по верхней границе» и «брак по нижней границе» будет называться ситуация, в которой параметры определенных показателей качества продукции выходят соответственно за верхнюю и нижнюю границы требований. Так, например, для лакокрасочной продукции это может быть вязкость, цвет или укрывистость.

В качестве классификатора использованы формальные нейронные сети с пороговыми выходами. С целью проверки возможностей нейросетевого классификатора для автоматизации выбора парадигмы произведена модельная генерация исходных данных, имитирующих показатели качества продукции.

В качестве исходных данных было использовано 200 точек, сгенерированных по следующим параметрам: 7 входных параметров (X), равномерно распределенные на диапазоне от 0 до 1, коэффициенты уравнения регрессии при X в диапазоне от $-0,5$ до $0,5$ и свободный член в диапазоне от -1 до 1. Для полученных значений Y было проведено нормирование до диапазона от 0 до 1.

Полученные Y были разделены на 3 группы:

- 1-я группа $Y \in [\bar{Y} - \sigma, \bar{Y} + \sigma]$;
- 2-я группа $Y \in [0, \bar{Y} - \sigma]$;
- 3-я группа $Y \in (\bar{Y} + \sigma, 1]$.

Значения о принадлежности группам были записаны в форме $[1, 0, 0]$, где 1 – элемент, равный 1, обозначает принадлежность Y 1-й группе, а 2-й и 3-й элементы, равные 0, обозначают то, что Y не принадлежит данным группам.

Данные были разделены на 2 выборки: обучающую, состоящую из 100 точек, и тестовую, состоящую из 100 точек.

Для выбора наилучшей парадигмы нейросети был произведен полный факторный перебор парадигм нейросетевой модели по следующим параметрам:

- функция активации нейронов скрытых слоев (логарифмическая, гиперболический тангенс, линейная);
- функция активации нейронов на выходном слое (пороговая, симметричная пороговая, насыщения линейная и симметричная насыщения линейная);
- количество нейронов на скрытых слоях (5, 7, 9, 11, 13);
- количество скрытых слоев (1, 2, 3, 4).

Проверялась также адекватность модели в зависимости от метода обучения ИНС. Обучение производилось методом Байесовской регуляризации (trainbr) и методом Левенберга – Марквардта (trainlm).

Для нейросетевых моделей с формой активации с насыщением результат полученной нейросетевой модели пропускался через классификатор на основе сети Хопфилда для повышения точности

классификации, путем соотношения полученных значений с образцами (табл. 1).

Таблица 1

Образцы для классификации точек

Образец	1-й класс	2-й класс	3-й класс
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1

Каждая разновидность парадигмы НС модели повторялась 10 раз для уменьшения влияния качества обучения на результат.

За критерий правильности работы классификатора взята доля правильных прогнозов:

$$R = \frac{n_p}{N},$$

где n_p – количество правильно распознанных ситуаций; N – количество общих ситуаций. Чем критерий больше, тем лучше работает классификатор.

Таблица 2

Характеристики нейронных сетей с минимальным значением ошибки

	Метод обучения	Функция активации скрытых слоев	Функция активации выходного слоя	Количество нейронов на скрытом слое	Количество скрытых слоев	Количество итераций	R
1	trainlm	tansig	satlin	7	2	9	0,96
2	trainlm	tansig	satlins	11	1	9	0,96
...
2399	trainlm	purelin	hardlims	5	2	0	0,74
2400	trainbr	tansig	hardlims	5	2	0	0,73
...
4799	trainlm	purelin	satlin	13	4	15	0
4800	trainlm	purelin	satlins	13	4	9	0

На модельных данных нейросетевой классификатор показал удовлетворительный результат (табл. 2). Максимальная степень правильных прогнозов 0,96. Разработан алгоритм автоматического выбора парадигмы нейросетевого классификатора с перебором возможных вариантов.

Список литературы

1. Круглов В.В., Дли М.И., Голунов Р.Ю. Нечёткая логика и искусственные нейронные сети. – М.: Физматлит, 2001. – 221 с.
2. Круглов В.В., Борисов В.В. Искусственные нейронные сети. Теория и практика. – 2-е изд., стереотип. – М.: Горячая линия-Телеком, 2002. – 382 с.
3. Хайкин С. Нейронные сети: полный курс: пер. с англ. – 2-е изд. – М.: Вильямс, 2006. – 1104 с.

Об авторах

Юрков Дмитрий Андреевич – студент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: macterbeka@gmail.com.

Сокольчик Павел Юрьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: psokol@pstu.ru.

А.И. Грамотнев, Д.С. Пухарев

СТЕНД ИЗУЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕНТРОБЕЖНЫХ НАСОСОВ

Любое производство использует насосное оборудование для перемещения жидкостей в технологическом процессе. Наибольшее распространение на практике получили центробежные насосы, состоящие из электропривода и перекачивающего устройства. Характеристики центробежных насосов являются нелинейными и зависят от ряда факторов. При выполнении работы разработана «пилотная» версия лабораторного стенда определения напорной характеристики центробежного насоса с использованием системы управления DeltaV.

Ключевые слова: центробежный насос, АСУ ТП, учебный стенд, напорная характеристика центробежного насоса.

A.I. Gramotnev, D.S. Puharev

STAND FOR STUDYING THE CHARACTERISTICS OF CENTRIFUGAL PUMPS

Any production uses pumping equipment to move liquids in the technological process. The most widely used in practice are centrifugal pumps, consisting of an electric drive and a pumping device. Characteristics of centrifugal pumps is non-linear and depends on a number of factors. During the work, a «pilot» version of the laboratory bench for determining the pressure characteristics of a centrifugal pump using the DeltaV control system was developed.

Keywords: centrifugal pump, APCS, practice stand, pressure characteristics of a centrifugal pump.

Для правильной эксплуатации центробежных, а также всех остальных видов насосов и их подбора при проектировании различных перекачивающих установок необходимо знать, как изменяются основные параметры насосов в различных условиях их работы. Важно знать зависимость между напором на выкиде насоса и обеспечиваемым расходом перекачиваемой жидкости (F) при этом напоре (P): $P = f(F)$ [1]. Характеристика каждого насоса может быть определена в паспорте устройства или путем испытания с использованием стенда. Аналитические способы построения характеристик очень сложны и не дают достаточно надежных результатов.

Исходя из этого воспользуемся экспериментальным способом определения напорной характеристики насоса.

Целями данной работы являются: разработка, монтаж «пилотной» версии лабораторного стенда, подключение к системе управления и ее конфигурация, а также разработка методики проведения эксперимента по построению напорной характеристики центробежного насоса. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить документацию и руководства по эксплуатации на технические средства измерения, включающие датчик давления Rosemount 3051 [2], расходомер Yokogawa SE115NJ [3], для дальнейшего проектирования лабораторной установки.

2. Собрать технологическую линию с использованием технических средств автоматизации трубопроводов и вспомогательных материалов.

3. Выполнить электрическое подключение лабораторного стенда (рис. 1) к системе управления DeltaV и сконфигурировать систему.

4. Разработать методику проведения эксперимента на примере центробежного насоса «КАМА-8».

При испытании центробежного насоса жидкость совершает замкнутый цикл. Забираемая насосом из резервуара жидкость подается в напорную сеть, состоящую из участка трубопровода с датчиком давления, расходомером и краном, а потом снова возвращается в резервуар. Перед задвижкой установлен датчик давления с индикацией по месту для определения давления нагнетания насоса. В данном случае регулирование осуществляется шаровым краном, установленным в непосредственной близости от насоса на напорном трубопроводе. Такой способ регулирования расхода называется дросселированием. При этом вся энергия, получаемая жидкостью в насосе, поглощается преимущественно на кране. Закрывая и открывая кран, можно изменять подачу насоса с нуля до максимально возможного значения. Частота привода насоса в течение испытания остается постоянной. Замер напора (давления нагнетания насоса), расхода осуществляется при постепенном закрытии и открытии крана. Результатом проведения эксперимента являются экспериментальные статистические данные изменения напора и расхода при изменении степени открытия крана.

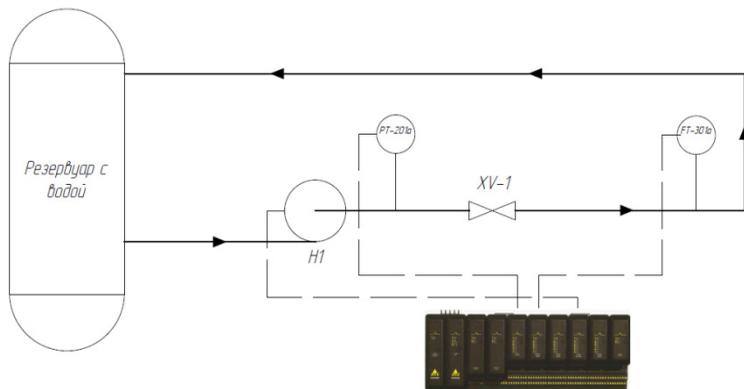


Рис. 1. Функциональная схема лабораторного стенда

Полученные результаты

Получены тренды из PCV DeltaV. Зависимости расхода от давления при изменении степени открытия крана XV-1 представлены на рис. 2, а соответствующая им напорная характеристика – на рис. 3.

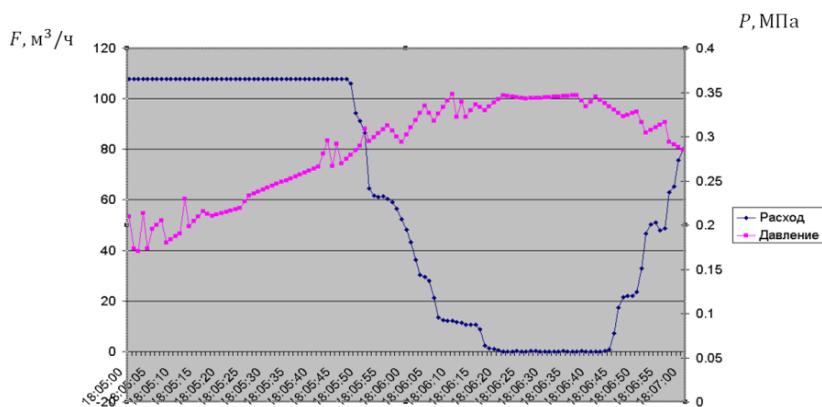


Рис. 2. Статистические данные

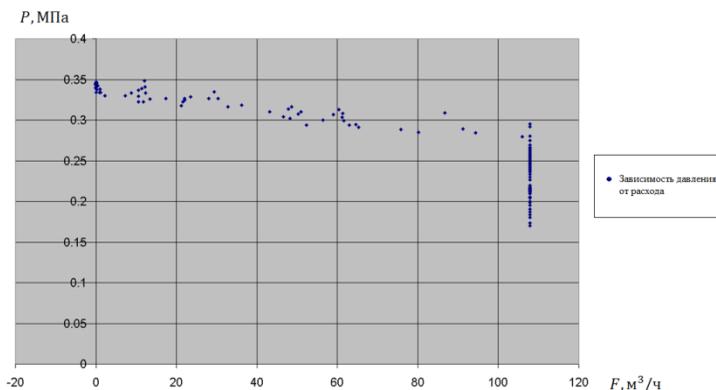


Рис. 3. Напорная характеристика

Регулирование расхода в трубопроводе получается неравномерным, так как в качестве исполнительного устройства используется шаровой кран. Диапазон измерения расхода ограничен диапазоном измерения расходомера, поэтому невозможно определить максимальное значение при полностью открытом кране. По мере закрытия крана давление возрастает до максимального значения 0,35 МПа, которое соответствует полностью закрытому крану, соответственно, расход в таком случае равен 0.

Заключение

В ходе выполнения работы собрана установка, состоящая из резервуара с водой, насоса, датчика давления и расходомера, произведено подключение датчика давления и расходомера к системе управления DeltaV через платы аналогового входа, создана мнемосхема для регистрации и отслеживания данных работы в среде оператора, а также архивирование истории технологического процесса. По полученным трендам снята напорная характеристика. В дальнейшем предполагается автоматическое управление технологическим процессом с помощью визуализации на мнемосхеме.

Список литературы

1. Спасский К.Н., Шаумян В.В. Новые насосы для малых подач и высоких напоров. – М.: Машиностроение, 1972. – 160 с.

2. Руководство по эксплуатации. Преобразователь давления Rosemount модели 3051 [Электронный ресурс]. – 2012. – URL: <https://www.emerson.com/documents/automation/руковод-ство-по-эксплуатации-преобразователь-давления-rosemount-модели-3051-ru-ru-75998.pdf> (дата обращения: 25.02.2020).

3. Руководство по эксплуатации. Расходомер Yokogawa SE115NJ [Электронный ресурс]. – 2009. – URL: <https://web-material3.yokogawa.com/bsIM1E10B001E010.pdf> (дата обращения: 25.02.2020).

Об авторах

Грамотнев Алексей Игоревич – бакалавр кафедры «Автоматизация и оборудование химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: g810vgai@mail.ru.

Пухарев Данил Сергеевич – бакалавр кафедры «Автоматизация и оборудование химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: puharev98@mail.ru.

Д.Н. Сафина, И.Ш. Хуснутдинов

**МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ
МАССООБМЕННЫХ УСТРОЙСТВ В ТАРЕЛЬЧАТЫХ
РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОННАХ**

Приведен обзор конструкций тарельчатых массообменных устройств с применением насадки. Рассматриваются преимущества и недостатки совместной работы тарельчатых и насадочных контактных элементов.

Ключевые слова: массообменная колонна, тарельчатые устройства, насадка, эффективность, ректификация

D.N. Safina, I.Sh. Khusnutdinov

**METHOD FOR INCREASING THE EFFICIENCY OF MASS
TRANSFER DEVICES IN FRACTIONATING COLUMNS**

The article describes an overview of the design of plate mass transfer devices combined with packing. The advantages and disadvantages of using different contact elements are given.

Keywords: mass transfer column, tray, packing, efficiency, distillation

Несмотря на широкое использование тарельчатых массообменных устройств различной конструкции, они обладают рядом недостатков, главным из которых является их низкая пропускная способность по газу (пару), невысокий КПД. Предполагается, что заполнение межтарельчатого пространства несколькими слоями насадки позволит не только исключить эти недостатки, но и значительно повысить эффективность контактного устройства. Однако при этом существует значительный отрицательный момент, а именно – увеличение гидравлического сопротивления таких контактных устройств [1].

Существует несколько возможных вариантов расположения насадки на тарелке. В патенте РФ № 2079327 описывается конструкция массообменной тарелки (рис. 1), включающая в себя перфорированную плиту 1, устройство для приема жидкости 4 с вышерасположенной тарелки 2 и сливное устройство 5 для слива жидкости на нижележащую тарелку. При этом на каждую тарелку

засыпается беспорядочно слой насадки высотой не менее 2,5 линейного размера элемента насадки.

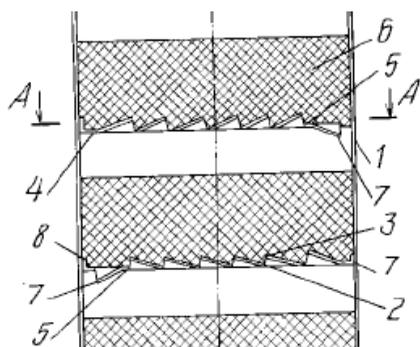


Рис. 1. Разрез колонны

Такое контактное устройство имеет очень простую конструкцию, но и в то же время обладает максимально возможной рабочей площадью и высокой эффективностью массообмена за счет направленного движения газа (пара) и жидкости, обеспечивающего уменьшение обратного перемешивания. Наличие слоя насадочных контактных устройств обеспечивает увеличение высоты контактного слоя жидкости на тарелке и турбулизацию фаз, что обеспечивает повышение эффективности массообмена на тарелке малых диаметров.

Но, как известно, такой высокий слой насадочных элементов значительно увеличивает гидравлическое сопротивление и позволяет работать только в тех аппаратах, где гидравлическое сопротивление не имеет существенного значения. Также вызывает сомнения конструкция основной тарелки из-за отсутствия гидравлических затворов.

В патенте РФ № 2297266 приводится описание колонного массообменного аппарата для газовой, нефтяной, химической и других смежных отраслей промышленности. Аппарат содержит штуцера подачи и отбора газа и жидкости, контактные тарелки с каналами для прохода фаз и расположенные на опорных элементах над тарелками объемные насадки (свободный объем 75–96 %, удельная поверхность 100–250 м²/м³). Слой насадки размещают выше уровня жидкости на тарелках. Над каждой тарелкой необходимо устанавливать минимум два перекрещивающихся слоя насадки.

Данная конструкция представляет собой обычный каплеотбойник и незначительно способствует увеличению эффективности массообмена, большее влияние оказывает на повышение пропускной способности по газу (пару).

Патент США № 3887665 раскрывает конструкцию парожидкостного контактного устройства, которое включает в себя тарелку 22, с расположенной на ней сетчатой насадкой 26, зигзагообразный каплеотбойник 30 и неперфорированные вертикальные листы 28 над сеткой.

Во-первых, размещение насадочного устройства непосредственно на тарелке обеспечивает более эффективное протекание процесса массообмена, а также более равномерное взаимодействие жидкости и пара в контактном устройстве. Во-вторых, снижается перепад давлений даже при высокой производительности, что позволит увеличить поток пара при большом диаметре и высокой ступени контакта. При прохождении металлической сетки газ дополнительно разделяется на пузырьки, что также способствует увеличению массопереноса. Зигзагообразный каплеотбойник, расположенный выше тарелки с насадкой, предотвращает унос брызг на вышележащую тарелку, это необходимо при увеличении скорости паров. Вертикальные листы, установленные от тарелки к тарелке, контролируют и ограничивают колебания жидкости, уменьшают образование пены.

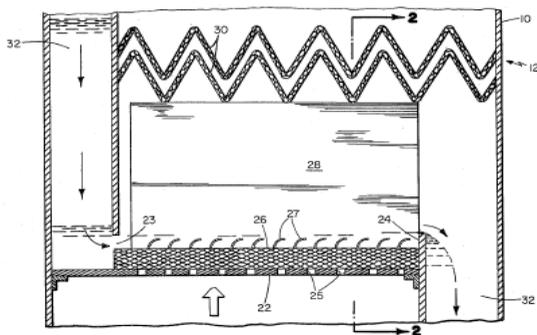


Рис. 2. Парожидкостное контактное устройство

Существенным недостатком описанного массообменного устройства является сложность его конструкции и применение раз-

ноплановых контактных устройств, каплеотбойников, уравнивателей газового потока.

В более поздних публикациях также продолжалось исследование гидродинамики и массопередачи в тарельчато-насадочных колоннах. В статье [2] приводятся результаты эксперимента перегонки метанольно-водной смеси с использованием контактных устройств, в виде совмещенной ситчатой тарелки и насадки. Доказано, что с добавлением слоя мелкой сетчатой насадки эффективность тарелки по Мерфи увеличивается на 40–50 % в широком диапазоне концентраций и скоростей потока. Такое увеличение эффективности можно объяснить гораздо меньшим и более равномерным образованием пузырьков на тарелке с насадкой. Гидравлические измерения показали, что брызгоунос и высота также снижаются.

В работе [3] эксперименты проводились для смеси этанола и воды в колонне с тремя ступенями разделения (ситчатые тарелки), на одной из которых была уложена металлическая сетка. Высота проволоки 2, 3 и 5 см. Результаты показали, что эффективности по Мерфи, полученные при изменении высоты насадки 5, 3, 2 см и без нее, составили 73,5; 66,27; 56,86 и 46,7 % соответственно (рис. 3). Скорость пара при этом снижается, а гидравлическое сопротивление резко возрастает.

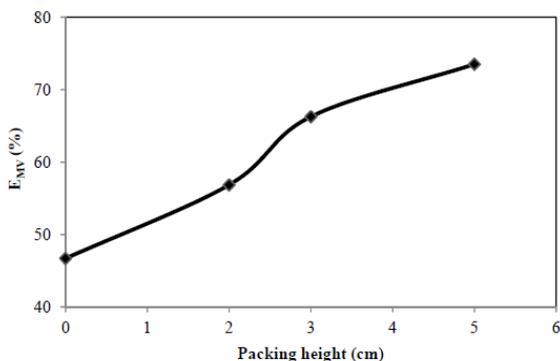


Рис. 3. График зависимости эффективности по Мерфи для работы при разной высоте насадочного слоя [3]

Размещение насадки в межтарельчатом пространстве влияет на работу каждого из контактных устройств. Для тарелки – это по-

вышение КПД, повышение эффективности массопереноса за счет активной дополнительной зоны контакта фаз. Для насадки – обеспечение максимальной эффективности при работе в барботажном слое, более организованное движение потоков [4].

В то же время следует обобщить и ряд недостатков вышеприведенных конструкций, а именно: повышенное гидравлическое сопротивление, сложность конструкции и применение разноплановых контактных устройств, каплеотбойников, уравнивателей газового потока, недостаточно эффективное использование сепарационного пространства. Данные недостатки комбинированной конструкции не позволяют им найти широкое применение для промышленных аппаратов ректификации, абсорбции и др.

Список литературы

1. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов. – М.:Химия, 1995. – 400 с.
2. Performance of combined mesh packing and sieve tray in distillation / G.X. Chen, A.A. Afacan, C. Xu, K.T. Chuang // The canadian journal of chemical engineering. – 1990. – Vol. 6. – P. 382–386.
3. Fadlilatul Taufany, Nonot Soewarnol, Melvina Eliana Sutantol, Indi Raisa Girsangl Performance of appended wire mesh packing in sieve tray distillation column of ethanol-water system // Modern Applied Science. – 2015. – Vol. 9. – P. 148–153.
4. Лаптев А.Г., Конахин А.М., Минеев Н.Г. Теоретические основы и расчет аппаратов разделения гомогенных смесей: учеб. пособие. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2007. – 426 с.

Об авторах

Сафина Дина Наилевна – магистрант кафедры основного органического и нефтехимического синтеза, Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: dina27safina@mail.ru.

Хуснутдинов Исмагил Шакирович – чл.-кор. Академии наук Республики Татарстан, доктор технических наук, профессор кафедры основного органического и нефтехимического синтеза, Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: ismagil-kh@mail.ru.

Научное издание

ХИМИЯ. ЭКОЛОГИЯ. УРБАНИСТИКА

*Материалы
Всероссийской научно-практической конференции
(с международным участием)*

г. Пермь, 23–24 апреля 2020 г.

Том 4

Корректоры *Е.Б. Денисова, Е.И. Герман*

Подписано в печать 21.04.2020. Формат 60×90/16.
Усл. печ. л. 24,1. Тираж 30 экз. Заказ № 19/2020.

Отпечатано в типографии ООО «Цифровые решения»
г. Пермь, ул. Т. Барамзиной, 42/3