



www.pstu.ru
www.ceu.pstu.ru



Химия. Экология. Урбанистика

Материалы всероссийской научно-практической конференции
(с международным участием)

Том 3
19–21 апреля 2023 г.

В четырех томах

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

ХИМИЯ. ЭКОЛОГИЯ. УРБАНИСТИКА

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

г. Пермь, 19–21 апреля 2023 г.

В четырех томах

Том 3

Издательство
Пермского национального исследовательского
политехнического университета
2023

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

Х46 **Химия.** Экология. Урбанистика : матер. всерос. науч.-
практ. конф. (с междунар. участием) : в 4 т. – Пермь: Изд-во
Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2023.

ISBN 978-5-398-02973-4

Т. 3. – 332 с. – ISBN 978-5-398-02976-5

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.Н. Коротаев, д-р техн. наук, профессор

Ответственные редакторы

Д.В. Першин, ст. преподаватель

С.И. Сташков, канд. техн. наук, доцент

Редакционная коллегия

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

В.В. Карманов, д-р техн. наук, профессор

Н.В. Лобов, д-р техн. наук, профессор

Е.Р. Мошев, д-р техн. наук, доцент

М.В. Песин, д-р техн. наук, профессор

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

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

Ю.Д. Щицын, д-р техн. наук, профессор

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

ISBN 978-5-398-02976-5 (Т. 3)

ISBN 978-5-398-02973-4 (общ.)

© ПНИПУ, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

<i>В.А. Абабкова, Е.А. Бичевина</i> Синтез анодного покрытия для ТОТЭ методом печени.....	11
<i>А.С. Артемьева, Н.Г. Григорьева, Б.И. Кутенов</i> Синтез хинолинов в присутствии иерархических цеолитов ZSM-5	14
<i>М.А. Баклыкова, В.И. Старунская, И.Н. Шубин</i> Исследование влияния режимных параметров высокотемпературной активации на характеристики углеродного материала	18
<i>А.В. Безруких, М.С. Хохряков, Е.В. Баньковская, А.А. Нелюбин, С.С. Дубровина, А.А. Черных</i> Получение, физико-химические свойства и противогрибковая активность очищенных керосиновых фракций	23
<i>К.В. Брянкин, А.К. Брянкина</i> Совершенствование стадии синтеза и выделения твердой фазы в производстве пара-фенилдиамина.....	28
<i>Н.Г. Власов, А.Б. Якимова, А.С. Еришова, А.В. Артемов</i> Получение и исследование физико-механических свойств пластика без связующего на основе опилок бука лесного	34
<i>Д.О. Голдобина, С.И. Иванова, В.А. Маркевич, О.А. Носкова</i> Изменения свойств хвойной и лиственной сульфатной целлюлозы в процессе гидролиза соляной кислотой.....	39
<i>Ю.А. Горащук, Е.И. Грушова, Д.В. Куземкин</i> Влияние ароматизированной добавки к гудрону на групповой состав окисленных битумов.....	44

<i>В.В. Гуровский, А.А. Перебейнос, А.К. Петренко, Т.И. Мищенко, Н.В. Громов</i>	
Оптимизация условий утилизации фенола путем жидкофазного пероксидного окисления в присутствии композиционного катализатора $MnFe_2O_4$ /целлюлоза	48
<i>Н.А.Гурьянов, Е.А. Бичевина</i>	
Получение катодного слоя для ТОТЭ гликоль-цитратным методом	52
<i>А.А. Досова, О.Ю. Белоусова</i>	
Использование лигносульфонатов в производстве антиокислительных присадок к дизельному топливу	56
<i>В.И. Жолнеркевич, А.О. Шрубок, Е.И. Грушова</i>	
Окислительное обессеривание масляных фракций пероксидом водорода в присутствии ледяной уксусной кислоты	62
<i>А.М. Иванова, Ю.Б. Ельчищева, Л.Г. Чеканова, А.А. Юминова</i>	
Спектрофотометрическое определение ионов $Hg(III)$ и $Tb(III)$ с арсеназо (III)	67
<i>Д.А. Калугина</i>	
Повышение емкостных характеристик танталовых твердотельных конденсаторов с полимерным электролитом	73
<i>А.А. Кардашина, Д.В. Саулин</i>	
Исследование водородной коррозии хромоникелевых сплавов ..	78
<i>Н.Д. Кифель, А.Н. Чудинов</i>	
Селективные растворители для получения сырья каталитического крекинга из гудрона	83
<i>Д.А. Корешкова, И.Л. Симакова</i>	
Изучение влияния предшественника металла на селективность синтеза алициклических спиртов из возобновляемого сырья	87
<i>С.М. Косолапова, М.С. Смаль</i>	
Получение эфиров жирных кислот из растительных масел в условиях стехиометрического отклонения	93

<i>Д.М. Кузьменков, В.С. Францкевич, Е.А. Яценко</i> Фосфогипс – перспективное сырье для получения полиминеральной связки для композиционных материалов	98
<i>К.А. Кузьмин, К.И. Смышляева</i> Исследование влияния группового углеводородного состава дизельных топлив на эффективность действия депрессорных присадок	103
<i>Н.А. Курьято, Л.Г. Князева, А.В. Дорохов</i> Влияние некоторых параметров электроосаждения на краевой угол смачивания.....	109
<i>Т.А. Лакизо, Я.П. Морозова</i> Сравнение эффективности депрессорных присадок на образце прямогонного дизельного топлива	114
<i>Д.В. Локтеев, А.С. Ширкунов</i> Исследование процесса паровой газификации нефтяного кокса	117
<i>А.О. Михайлов, В.В. Пряничникова</i> Технологии сбора и переработки газов для установок обработки нефтяных отходов	121
<i>Е.Ю. Образцова, Д.В. Образцов, М.С. Гончарова</i> Изучение влияния ультразвукового излучения на электрохимическое диспергирование никеля.....	124
<i>Е.А. Перевозчикова, М.М. Сажина, Н.Ф. Данилов</i> Получение ванадатов аммония различного состава при переводе ванадиевых соединений из натриевой формы в аммонийную хлоридом аммония в щелочных ванадийсодержащих растворах.....	129
<i>В.А. Стрелков, Е.А. Першин, А.С. Ширкунов, Е.А. Фарберова, А.Д. Чучалина</i> Исследование характеристик гранулированных активированных углей, полученных на основе продуктов нефтехимической переработки	134

<i>К.А. Поносова, А.Н. Чудинов, Д.В. Першин</i> Исследование устойчивости катализаторов каталитического крекинга FCC к гидротермальной дезактивации	138
<i>Д.П. Ростова, А.В. Здерева, М.Е. Швеи, Е.И. Кровякова</i> Моделирование процесса сульфирования карбамида олеумом.....	143
<i>Н.Т. Севостьянова</i> Карбонилирование с использованием СО в перспективе разработки «зеленых» технологий получения актуальных органических продуктов.....	148
<i>Д.Г. Слободинюк, Г.Г. Абашев, Е.В. Шкляева, А.И. Слободинюк</i> Синтез 2,4,6-тризамещенных пиримидинов как флуорофоров синего свечения	153
<i>М.В. Теплоухова, В.А. Куклин, А.В. Беляева</i> Исследование прочностных и деформационных свойств бумаги с точки зрения ее пригодности для печати разными способами	159
<i>К.В. Трегубова, Т.И. Мищенко, Н.В. Громов</i> Жидкофазное пероксидное окисление органического красителя метиленового голубого в присутствии катализаторов на основе оксидов переходных металлов и целлюлозы	164
<i>В.А. Усцова, Д.В. Саулин, В.З. Пойлов</i> Исследование процессов газовой коррозии нихромового сплава	169
<i>Н.А. Филиппова, Н.Г. Григорьева, Б.И. Кутепов</i> Иерархический цеолит Y – эффективный катализатор для получения 2,4,6-коллидина	174
<i>Ф.Х. Хакимова, И.И. Фонарев, М.П. Никифорова</i> Беленая целлюлоза из тонкомерной древесины – отходы от рубок ухода за лесом.....	178

<i>М.С. Хохряков, Е.В. Баньковская, Д.В. Першин, С.С. Дубровина</i> Исследование физико-химических свойств и биологической активности узких фракций, выделенных из прямогонного керосина	184
<i>Е.А. Чиждова, М.В. Морозов, С.В. Шевченко</i> Катодные материалы среднетемпературных ТОТЭ на базе катиондефицитных слоистых перовскитов	189
<i>П.В. Шаникова, М.М. Сажина, Н.Ф. Данилов</i> Осаждение ванадата аммония из кислых ванадийсодержащих растворов нитратом аммония.....	195
<i>А.Р. Шекаева, М.И. Гимадеева, Р.Р. Спиридонова</i> Влияние наночастиц серебра на синтез и свойства полигликолида.....	200
<i>А.В. Вураско, А.Л. Шерстобитов, П.С. Кривоногов</i> Получение целлюлозы окислительно-органо-растворителем способом из отходов переработки конопли технической	206
<i>М.Р. Юсупов, Н.Ю. Фрязинов</i> Комбинированная технология переработки бензол-толуольных рафинатов на установках пиролиза и изомеризации	211

ЦИФРОВИЗАЦИЯ, АВТОМАТИЗАЦИЯ, МЕХАНИЗАЦИЯ

<i>И.В. Адисцев, И.А. Вялых</i> Разработка концепции и инструментов создания компьютерных тренажерных комплексов объектов химической технологии	215
<i>Н.Н. Анашкин, Е.Р. Мошев</i> Функциональная модель жизненного цикла ленточных транспортеров.....	219
<i>Р.Д. Арасланов</i> АСУТП экспериментальной химической установки.....	223

<i>О.Н. Байц, С.А. Чудинов</i>	
К вопросу повышения эффективности функционирования транспортной сети городских агломераций	225
<i>Е.А. Гангнус, М.А. Ромашкин</i>	
Информационная модель насоса гидрорезки	229
<i>А.П. Горбунов</i>	
Концепция автоматизированного формирования документов при ремонте динамического оборудования	234
<i>Д.Г. Калишук</i>	
Исследование гидродинамики тарелок со стационарными клапанами	239
<i>Д.Н. Кучев, А.М. Щелудяков</i>	
К вопросу о выборе оптимального метода неразрушающего контроля трубопроводного транспорта	244
<i>В.С. Мальцев, С.М. Кулак</i>	
Перспективы использования нейросетевых технологий для автоматизации контроля механических свойств стального проката	248
<i>С.К. Мантик, Д.С. Абударов, М.С. Орехов</i>	
Монтаж и наладка нестандартного изделия в научный стенд (клапан, позиционер)	254
<i>М.Д. Медведская, О.И. Карпович, К.Д. Левко</i>	
Компьютерное моделирование процесса формообразования элемента модульного покрытия спортивных площадок	259
<i>А.С. Мельчаков, М.А. Лисин, С.А. Власов</i>	
Мониторинг технологического оборудования средствами Zabbix	264
<i>Р.Р. Мухаметзянов, Э.А. Мухамедзянов,</i> <i>И.В. Токтаров, И.В. Черепенькин</i>	
Выявление и детектирование провисания и обрыва провода ЛЭП	268

<i>И.В. Токтаров, Э.А. Мухамедзянов, Р.Р. Мухаметзянов</i>	
Создание беспилотной мобильной платформы базирующейся на платформе микрокомпьютера NvidiaJetsonNano.....	273
<i>Д.А. Платонов, В.С. Иванов</i>	
Оптимизация технологического режима с помощью модели Unisim	277
<i>М.А. Работников, А.Г. Шумихин</i>	
Алгоритмы упреждающего управления с применением адаптивной динамической модели процесса	281
<i>А.М. Беляева, Е.Р. Русских, П.Ю. Сокольчик</i>	
Подбор механических и электрических параметров исполнительного устройства дозирующего типа.....	285
<i>И.В. Слабоденюк, Е.Р. Мошев, А.Н. Чудинов</i>	
Разработка технологической схемы экспериментальной установки для паровой конверсии попутных нефтяных газов	289
<i>В.А. Смирнов, М.С. Орехов</i>	
Замена контроллеров зарубежного производства на контроллеры отечественного производства	294
<i>А.А. Стрельцова, А.Г. Шумихин</i>	
Метод построения виртуального анализатора качества дизельного топлива с использованием нейросетевого моделирования и методов планирования эксперимента	298
<i>М.А. Таратенкова, И.А. Адамов</i>	
Применение информационного моделирования при проектировании сооружений водоснабжения	304
<i>С.С. Федотов, Н.И. Столбов, Я.Д. Пятковский, П.Ю. Сокольчик</i>	
Разработка учебно-лабораторного комплекса для подготовки персонала в области внедрения и эксплуатации АСУТП	309

<i>А.П. Финагин, И.А. Вялых</i>	
Разработка учебно-демонстрационного комплекса по автоматизации технологических процессов	314
<i>А.С. Халявин, О.Д. Зубов, П.Ю. Сокольчик</i>	
Реализация удаленного управления компрессорной установкой подготовки воздуха КИПиА лабораторий кафедры ОАХП.....	317
<i>Н.А. Чижев, А.Б. Мельник, И.А. Вялых</i>	
Разработка и создание регулирующего клапана с электродвигателем на базе аппаратной платформы Arduino .	321
<i>И.С. Ваганов, В.С. Базанов, И.Р. Биктагиров, Н.Ю. Крымкин, В.А. Назин</i>	
Инструменты продвинутой аналитики в цифровизации «Сибура» (АРС, РТО, ЭКОНС). Собственные решения и разработки в ответ на вызовы.....	325

Перспективные химические технологии

УДК 546.733

В.А. Абабкова, Е.А. Бичевина

СИНТЕЗ АНОДНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ТОТЭ МЕТОДОМ ПЕЧИНИ

Дана методика получения анодного слоя для ТОТЭ методом Печини. Анализ и сравнение с другими методами получения. Рассмотрены перспективы использования полученного материала в энергетической отрасли.

Ключевые слова: нанопорошок, ТОТЭ, оксид никеля, гликоль-цитратный метод, метод Печини.

V.A. Ababkova, E.A. Bichevina

ANODE COATING SYNTHESIS FOR SOFC PECHINI METHOD

The methodology for obtaining an anodic layer for a SOFC method is given. Analysis and comparison with other methods of half-hearted. The prospects for using the material received in the energy industry are considered.

Keywords: nanopowder, SOFC, nickel oxide, liquid mix technique, Pechini method.

Нанопорошок оксида никеля – перспективный современный материал, который находит применение в различных областях науки, например, в энергетике. Этот наноматериал используется для создания компонентов солнечных батарей, в качестве добавок в лакокрасочные покрытия, для электронных материалов в литий-ионных батарей, в качестве анодного материала для твердооксидных топливных элементов. Эксперименты и совершенствование технологии требуют простых лабораторных методов приготовления. Существуют различные способы получения, например, с использованием экстрактов растений или методом соосаждения. Метод Печини отличается простотой и скоростью получения материала.

Целью исследования были синтез нанопорошка оксида никеля в лабораторных условиях и его анализ.

Реактивами для получения оксида никеля служили: хлорид никеля, этиленгликоль, азотная кислота, нитрат аммония, моногидрат лимонной кислоты, вода дистиллированная.

Навеску хлорида никеля растворяли в дистиллированной воде. Для удаления и предотвращения попадания ионов хлора в конечный продукт после растворения образца раствор кипятили и добавляли несколько миллилитров азотной кислоты. В результате ионы хлора были заменены на NO_3^- . Далее к кипящей смеси добавляли этиленгликоль, нитрат аммония и лимонную кислоту в соотношении к целевому продукту соответственно 2 : 1, 6 : 1 и 3 : 1. Полученную смесь упаривали до самовоспламенения. При испарении цвет смеси менялся с ярко-зеленого на желтый. В ходе синтеза образовалась густая желтая пена, которая впоследствии самовоспламенялась. Перед этим на поверхности пены появлялись коричневые пятна. В процессе горения над поверхностью пены вырастала длинная пористая нить темно-серого цвета – это и есть нанопорошок оксида никеля.

В дальнейшем порошок подвергали термообработке в печи при температуре 500 °С в течение часа. Эта процедура была сделана для удаления возможных органических элементов и прочих примесей.

После микроскопического анализа было обнаружено, что размер частиц в основном составляет 0,7–2 мкм, но некоторые из них образовали более крупные агломераты (рисунок). После измельчения порошка механическим способом они разрушались, дисперсия порошка стала более равномерной. Спектральный анализ также показал, что порошок не содержит примесей, следовательно был получен чистый нанопорошок оксида никеля.

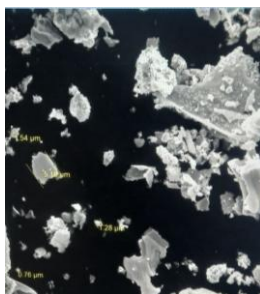


Рис. Снимок с микроскопа

После всего вышесказанного сделан вывод, что метод Печини позволяет синтезировать чистый нанопорошок оксида никеля с достаточной дисперсностью и точностью синтеза. Метод быстрый, точный и позволяет в лабораторных условиях синтезировать нанопорошок, который можно использовать в качестве анодного материала для разработки образцов ТОТЭ.

Список литературы

1. Шубникова Е.В. Структура и кислородная проницаемость оксидов со смешанной проводимостью Sr 1-y Ba y Co 0.8-x Fe 0.2 M x O 3-δ (M=W, Mo): дис. ... канд. хим. наук / Ин-т химии твердого тела и механохимии. – Новосибирск, 2018. – 144 с.

2. Синтез оксида Ba_{0,5} Sr_{0,5} Co_{0,8}Fe_{0,2}O₃ – Δ, перспективного в качестве катодного материала для современных твердооксидных топливных элементов / Т.Л. Симоненко, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко [и др.]. // Журнал неорганической химии. – 2021. – № 5. – С. 610–615.

Об авторах

Абабкова Виктория Александровна – студентка кафедры «Переработка нефти и газа», Тюменский индустриальный университет, e-mail: ababkova.v11@gmail.com

Бичевина Екатерина Андреевна – ассистент кафедры «Общая и физическая химия», Тюменский индустриальный университет, e-mail: bichevinaea@tyuiu.ru

А.С. Артемьева, Н.Г. Григорьева, Б.И. Кутепов

СИНТЕЗ ХИНОЛИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ИЕРАРХИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ ZSM-5

Изучены каталитические свойства гранулированных иерархических цеолитов H-ZSM-5 в реакции анилина с глицерином с образованием хинолинов.

Ключевые слова: цеолиты, иерархические цеолиты, хинолины, реакция Скраупа.

A.S. Artem`eva, N.G. Grigorieva, B.I. Kutepov

SYNTHESIS OF QUINOLINES IN THE PRESENCE OF HIERARCHICAL ZEOLITES ZSM-5

In this paper the catalytic properties of granular hierarchical zeolites H-ZSM-5 in the reaction of aniline with glycerol to form quinolines were studied.

Keywords: zeolites, hierarchical zeolites, quinolines, Skraup reaction.

Хинолины и их производные широко применяются в фармацевтической химии и для получения функциональных материалов [1].

Один из наиболее известных методов синтеза хинолинов [2] – реакция Скраупа, которая заключается во взаимодействии анилина с глицерином. Традиционно в данной реакции применяют гомогенные катализаторы, что приводит к невозможности их повторного использования, многостадийности и трудности выделения целевых продуктов. Этих недостатков лишены гетерогенные катализаторы, в т.ч. цеолитные, в присутствии которых синтез хинолинов изучен недостаточно.

В связи с этим, нами изучены каталитические свойства гранулированных иерархических цеолитов H-ZSM-5, отличающихся составом исходных гранул, в реакции Скраупа.

Образцы иерархического гранулированного цеолита H-ZSM-5_h готовили гидротермальной кристаллизацией исходных гранул, содержащих микропористый цеолит ZSM-5 (Si/Al = 15) и аморфный

алюмосиликат (Si/Al = 6) с соотношением 1 : 9 (H-ZSM-5_h (10)), 3 : 7 (H-ZSM-5_h (30)), 6 : 4 (H-ZSM-5_h (60)) соответственно [3].

Реакцию проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора H-ZSM-5_h при 450 °С, объемной скорости подачи анилина 0,2 ч⁻¹, мольном соотношении анилин : глицерин = 1 : 3, в токе азота. Глицерин подавали в виде 20 %-ного раствора в воде.

Физико-химические характеристики изученных образцов приведены в таблице.

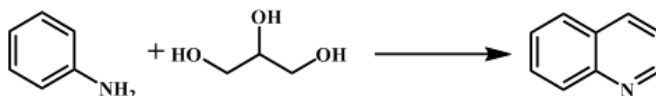
Физико-химические характеристики образцов цеолита H-ZSM-5_h

Образец	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	V _{макро} , см ³ /г	Размеры кристаллов, нм*
H-ZSM-5 _h (10)	697	0,11	0,05	0,33	100–300
H-ZSM-5 _h (30)	706	0,12	0,10	0,28	70–200
H-ZSM-5 _h (60)	728	0,13	0,20	0,28	15–100

V_{микро}, V_{мезо}, V_{макро} – объем микро-, мезо- и макропор

*кроме кристаллов размером 1–3 мкм

В присутствии цеолитов H-ZSM-5_h реакция протекает с образованием преимущественно хинолина:



Кроме хинолина, в реакционной массе присутствуют 2-метилхинолин, тетрагидрохинолинамины, 3-метилиндол, алкиланилины и продукты конденсации карбонильных соединений («другие»).

Установлено, что конверсия анилина на всех образцах выше 90 % (рисунок). Наиболее селективно (79 %) хинолины получали в присутствии цеолита H-ZSM-5_h(60), характеризующегося наличием наноразмерных кристаллов и максимального объема мезопор. Оба этих фактора, как мы полагаем, обеспечивают большую доступность активных центров внутри пор цеолита. Сокращение

диффузионного пути молекул реагентов и продуктов способствует уменьшению количества побочных продуктов. На двух других образцах, как видно, содержание продуктов побочных реакций существенно выше.

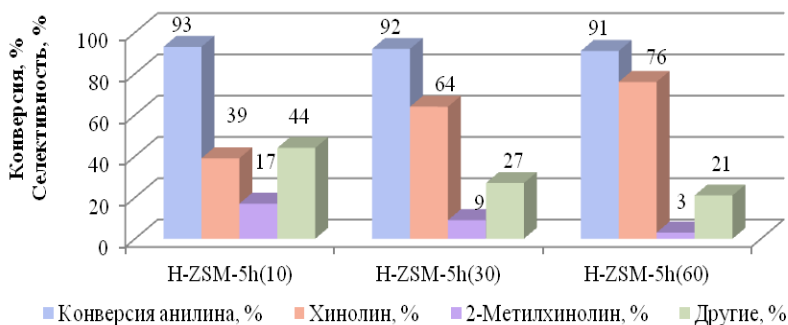


Рис. Реакция анилина с глицерином в присутствии образцов цеолита H-ZSM-5_h

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0080). Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН, в рамках выполнения государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0081).

Список литературы

1. Kumar S., Bawa S., Gupta H. Biological Activities of Quinoline Derivatives // Mini-Reviews in Medicinal Chemistry. – 2009. – Vol. 9, № 14. – P. 1648–1654.
2. Recent advances in the synthesis of quinolines: a review / S.M. Prajapati [et al.] // RSC Adv. – 2014. – Vol. 4, № 47. – P. 24463–24476.
3. Патент 2713449. Российская Федерация, МПК C01B39/38. Гранулированный цеолит ZSM-5 без связующего и способ его получения: № 2010147193/05: заявл. 2019.04.18; опубл. 2020.02.05 / Д.А. Шавалеев, Р.А. Басимова, О.С. Травкина, М.Л. Павлов, Б.И. Кутепов. – 14 с.

Об авторах

Артемяева Анна Сергеевна – аспирант 3-го года обучения, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, e-mail: artones@mail.ru

Григорьева Нелля Геннадьевна – доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, e-mail: ngg-ink@mail.ru

Кутепов Борис Иванович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией приготовления катализаторов, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, e-mail: kutepoff@inbox.ru

М.А. Баклыкова, В.И. Старунская, И.Н. Шубин

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
АКТИВАЦИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА**

Проведены исследования высокопористого углеродного материала, полученного в результате высокотемпературной химической активации исходного карбонизата со щелочью в инертной среде. Установлена зависимость характеристик углеродного материала от температуры проведения процесса активации и расхода инертного газа.

Ключевые слова: высокотемпературная активация, технологические режимы, углеродный материал.

M.A. Baklykova, V.I. Starunskaya, I.N. Shubin

**STUDY OF THE INFLUENCE
OF REGIMAL PARAMETERS OF HIGH-TEMPERATURE
ACTIVATION ON CHARACTERISTICS OF CARBON MATERIAL**

The study of a highly porous carbon material obtained as a result of high-temperature chemical activation of the initial carbonizate with alkali in an inert medium has been carried out. The dependence of the characteristics of the carbon material on the temperature of the activation process and the consumption of inert gas has been established.

Keywords: high-temperature activation, technological regimes, carbon material.

Высокопористые углеродные материалы, обладающие большой удельной поверхностью и значительным объемом пор в микро- и мезометровом диапазоне, в настоящее время являются наиболее востребованными в самых различных отраслях современной промышленности – химической, нефтегазовой, радиоэлектронной и многих других в качестве веществ для разделения или накопления различных жидких или газовых сред, решения экологических задач и т.д. [1, 2].

Одной из перспективных технологий получения этих материалов является процесс высокотемпературной активации предварительно термообработанного углеродного сырья – карбонизата совместно с активатором в инертной среде.

В качестве активатора могут использоваться водяной пар, щелочи или кислоты. При этом данный процесс достаточно сложный, в ходе его реализации протекают многочисленные химические реакции, обеспечивающие образование высокопористой структуры [2, 3]. Важными режимными параметрами, влияющими на процесс активации, являются температура, расход инертного газа, продолжительность процесса, соотношения активатора и карбонизата.

Предварительные исследования проведенные авторами, а также литературные источники позволили определить параметры исследуемого процесса – температура – 600–800 °С, продолжительность 2 часа, применяемый активатор – щелочь – гидроксид калия [3].

Для исследования процесса высокотемпературной химической активации с целью определения наиболее рациональных технологических режимов, а именно температуры процесса активации и влияния расхода инертного газа, была разработана экспериментальная установка (рис. 1).

Экспериментальная установка работала следующим образом: в реактор высокотемпературной активации 1 в заданном соотношении загружалась реакционная смесь 4, состоящая из предкарбонизированного углеродного сырья – карбонизата и активатора – щелочи. Реактор помещался в муфельную печь 2, установленную в вытяжном шкафу 3. Включался нагрев, который регулировался с помощью пульта управления нагревом муфельной печи 7. Одновременно с этим включалась вентиляция вытяжного шкафа 3, а в реактор через патрубок подачи инертного газа 8 подавался аргон из газового баллона 10, расход которого контролировался расходомером 9. Газообразные продукты реакции отводились из реактора активации патрубком отвода реакционных газов 11. Температура внутри реактора контролировалась с помощью термопары 5 и индикатора температуры 6.

Диагностика основных характеристик получаемого активированного углеродного материала – его удельная поверхность и пористость – определялась на аналитическом комплексе *Nova Quantachrome E1200*. Для определения удельной поверхности использовался многоточечный метод *BET*, а для пористости – метод *DFT*.

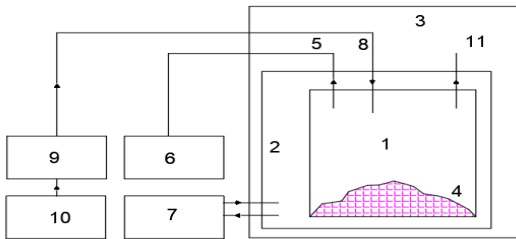


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования режимных параметров процесса высокотемпературной активации:

1 – реактор высокотемпературной активации, 2 – муфельная печь, 3 – вытяжной шкаф, 4 – активируемый материал (реакционная смесь), 5 – термопара, 6 – индикатор температуры, 7 – пульт управления нагревом муфельной печи, 8 – патрубок подачи инертного газа, 9 – расходомер инертного газа, 10 – баллон с инертным газом, 11 – патрубок отвода реакционных газов

В результате были получены активированные углеродные материалы, характеристики которых представлены на рис. 2, 3.

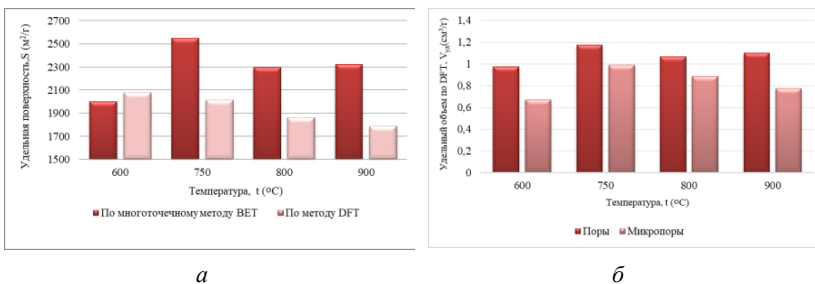


Рис. 2. Зависимость физико-структурных параметров материала от температуры активации: а – удельной поверхности; б – удельного объема пор

Было установлено, что температура проведения активации оказывает непосредственное влияние на формирование как удельной поверхности активированного материала, так и его пористости. Причем из полученных экспериментальных данных можно однозначно установить наиболее рациональные параметры температуры активации – 750 °С, принимая за ключевые

характеристики активированного углеродного материала максимальную удельную поверхность и объем пор (см. рис. 2). При этом можно заметить, что в полученном материале на микропоры приходится до 80 % от всего объема.

Анализируя влияние расхода инертного газа на характеристики получаемого углеродного материала, можно отметить достаточно широкий эффективный диапазон, что можно объяснить сравнительно небольшим объемом реактора высокотемпературной активации и размера загрузки активируемой реакционной смеси, что, конечно же, потребует проведения дополнительных исследований. Также можно отметить, что инертный газ в процессе активации помимо обеспечения инертной среды, необходимой для протекания химических реакций, разбавляет и нейтрализует до безопасных концентраций образующиеся реакционные газы – прежде всего водород и металлический калий. Поэтому определение рациональных параметров расхода газа является важнейшей практической задачей, решение которой позволяет установить эффективные режимы процесса активации в целом для заданных параметров получаемого углеродного материала (см. рис. 3).

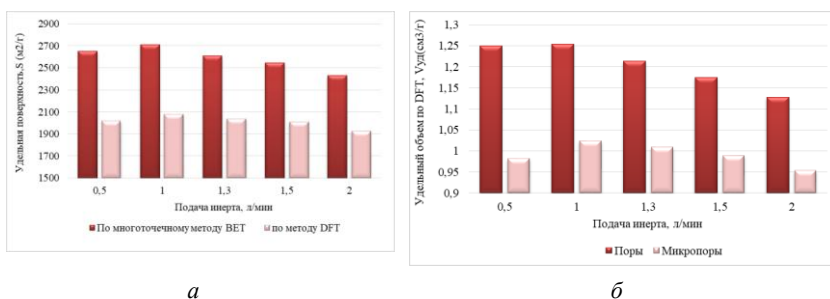


Рис. 3. Зависимость физико-структурных параметров материала от скорости подачи инертного газа: *а* – удельной поверхности; *б* – удельного объема пор

Таким образом, в результате проведенных исследований была разработана экспериментальная установка для исследования режимных параметров активации, а также установлены эффективные значения температуры и объемной скорости инертного газа, подаваемого в реактор.

Список литературы

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод / Ин-т катализа СО РАН. – Новосибирск: 1995. – 518 с.
2. Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. – М.: Спектр, 2013. – 152 с.
3. Особенности получения высокопористого углеродного материала / А.А. Попова, И.Н. Шубин, М.К. Гусейнов // Вестник ДГУ. Серия 1. Естественные науки. – 2021. – Т. 36, № 4. – С. 7–12. DOI: 10.21779/2542-0321-2021-36-4-7–12

Об авторах

Баклыкова Мария Александровна – студентка кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов», Тамбовский государственный технический университет, e-mail: mariabakleкова@mail.ru

Старунская Валентина Игоревна – студентка кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов», Тамбовский государственный технический университет, e-mail: valentina.gaidamaha@gmail.com

Шубин Игорь Николаевич – доцент, кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов», Тамбовский государственный технический университет, e-mail: i.shubin77@yandex.ru

**А.В. Безруких, М.С. Хохряков, Е.В. Баньковская, А.А. Нелюбин,
С.С. Дубровина, А.А. Черных**

**ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
И ПРОТИВОГРИБКОВАЯ АКТИВНОСТЬ
ОЧИЩЕННЫХ КЕРОСИНОВЫХ ФРАКЦИЙ**

Объект исследования – прямогонная керосиновая фракция К-5 с установки АВТ-5. Проведена очистка керосина серноокислотным методом, изучены физико-химические свойства фракций, сняты УФ-спектры прямогонных и очищенных фракций, исследована их противогрибковая активность.

Ключевые слова: керосин, свойства, УФ-спектры, противогрибковая активность.

**A.V. Bezrukikh, M.S. Khokhryakov, E.V. Bankovskaya, A.A. Nelyubin,
S.S. Dubrovina, A.A. Chernykh**

**PREPARATION, PHYSICOCHEMICAL
PROPERTIES AND ANTIFUNGAL
ACTIVITY OF PURIFIED KEROSENE FRACTIONS**

Object of research: straight-run kerosene fraction K-5 from the АВТ-5 unit. Kerosene was purified by the sulfuric acid method, the physicochemical properties of the fractions were studied, the UV-spectra of straight and purified fractions were removed, and their antifungal activity was investigated.

Keywords: kerosene, properties, UV-spectra, antifungal activity.

Нефти и их компоненты издавна применялись в медицинской практике в виде наружных лекарственных форм [1, 2]. В настоящей работе продолжают исследования нефтепродуктов и их компонентов в качестве сырья для получения новых биологически активных веществ и их смесей.

Разделение прямогонного керосина на узкие фракции проводили с помощью лабораторной установки Automaxx 9400. Удаление гетероатомных соединений из узких фракций проводили серноокислотным методом [3]. Относительную плотность

керосиновых фракций определяли с помощью измерителя плотности Mettler Toledo DE40.

Показатель преломления n_D^{20} определяли с помощью рефрактометра УРЛ-1.

Содержание серы в каждой фракции определяли рентгенофлуоресцентным методом на анализаторе ElvaX.

Молекулярную массу (М) прямогонных керосиновых фракций рассчитывали по формуле Войнова – Эйгенсона, а после очистки (М1) – по формуле Крэга [4]:

Исследование противогрибковой активности очищенных керосиновых фракций проводили методом лунок при посеве штамма *C. albicans* 885 – 653 НСТС в количестве $2-5 \cdot 10^5$ КОЕ/мл методом газона [5].

Содержание серы в прямогонных керосиновых фракциях составляет 0,013–0,326 мас. %, содержание серы в очищенных фракциях составляет менее 0,01 мас. %.

Результаты определения физико-химических свойств прямогонных и очищенных керосиновых фракций представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Физико-химические свойства прямогонных керосиновых фракций

Фракция	t , °С	Плотность ρ_{15}^{15}	М, г/моль	n_D^{20}
К-5	163,0	0,7935	148,6	1,440
К-5-76-140	108,0	0,7502	118,8	1,416
К-5-140-150	145,0	0,7664	128,8	1,425
К-5-150-160	155,0	0,7761	135,4	1,430
К-5-160-170	165,0	0,7803	138,4	1,433
К-5-170-180	175,0	0,7876	143,9	1,437
К-5-180-190	185,0	0,7921	147,5	1,439
К-5-190-200	195,0	0,7987	152,9	1,442
К-5-200-210	205,0	0,8053	158,8	1,446
К-5-210-220	215,0	0,8081	161,3	1,447
К-5-220-230	225,0	0,8297	183,5	1,458
К-5-230-240	235,0	0,8175	170,4	1,454
К-5-240-250	245,0	0,8265	179,9	1,459

Как видно из табл. 1, с увеличением средней температуры кипения увеличивается молекулярная масса, плотность, показатель преломления фракций.

Таблица 2

Физико-химические свойства очищенных керосиновых фракций

Фракция	Плотность ρ_{15}^{15}	M1, г/моль	n_D^{20}
К-5 ДАС	0,7912	146,7	1,439
К-5-76-140ДАС	0,7463	116,5	1,415
К-5-140-150ДАС	0,7631	126,6	1,424
К-5-150-160ДАС	0,7666	128,9	1,425
К-5-160-170ДАС	0,7790	137,5	1,430
К-5-170-180ДАС	0,7836	140,9	1,432
К-5-180-190ДАС	0,7903	146,0	1,436
К-5-190-200ДАС	0,7958	150,5	1,439
К-5-200-210ДАС	0,7999	154,0	1,440
К-5-210-220ДАС	0,8053	158,8	1,444
К-5-220-230ДАС	0,8145	167,4	1,447
К-5-230-240ДАС	0,8131	166,1	1,449
К-5-240-250ДАС	0,8059	162,6	1,449

Как видно из табл. 2, с увеличением температуры кипения показатель преломления n_D^{20} увеличивается. Чем тяжелее фракция, чем больше во фракции содержится разветвленных углеводородов, тем больше значение показателя преломления.

Результаты исследования противогрибковой активности прямогонных и очищенных керосиновых фракций представлены в табл. 3.

Таблица 3

Противогрибковая активность прямогонных и очищенных керосиновых фракций

Фракция	Диаметр зоны задержки роста, мм	Фракция	Диаметр зоны задержки роста, мм
К-5	10,5 ± 0,5	К-5ДАС	10,0 ± 0,0
К-5-76-140	10,0 ± 0,0	К-5-76-140ДАС	10,0 ± 0,0
К-5-140-150	10,0 ± 0,0	К-5-140-150ДАС	10,5 ± 0,5

Окончание таблицы

Фракция	Диаметр зоны задержки роста, мм	Фракция	Диаметр зоны задержки роста, мм
К-5-150-160	10,0 ± 0,0	К-5-150-160ДАС	10,0 ± 0,0
К-5-160-170	10,0 ± 0,0	К-5-160-170ДАС	10,0 ± 0,0
К-5-170-180	10,0 ± 0,0	К-5-170-180ДАС	10,0 ± 0,0
К-5-180-190	10,0 ± 0,0	К-5-180-190ДАС	10,0 ± 0,0
К-5-190-200	10,0 ± 0,0	К-5-190-200ДАС	10,0 ± 0,0
К-5-200-210	10,0 ± 0,0	К-5-200-210ДАС	10,0 ± 0,0
К-5-210-220	10,0 ± 0,0	К-5-210-220ДАС	10,0 ± 0,0
К-5-220-230	10,0 ± 0,0	К-5-220-230ДАС	10,0 ± 0,0
К-5-230-240	10,0 ± 0,0	К-5-230-240ДАС	10,0 ± 0,0
К-5-240-250	10,0 ± 0,0	К-5-240-250ДАС	10,0 ± 0,0
Этанол 70%	11,0 ± 0,0	Этанол 95%	11,0 ± 0,0

Как видно из табл. 3, фракция прямогонного керосина, а также фракции, прошедшие серноокислотную очистку, противогрибковой активностью в отношении *C. albicans* не обладают.

Таким образом, с увеличением средней температуры кипения фракций увеличивается молекулярная масса, плотность, показатель преломления. Противогрибковая активность у прямогонных и очищенных фракций в отношении *C. albicans* отсутствует.

Список литературы

1. Стреляева А.В., Курилов Д.В. Перспективность применения комплексных лекарственных препаратов петролеума и мяты перечной // Традиционная медицина. – 2011. – № 1 (24). – С. 54–61.
2. Кулиев А.Х. Нафталан и методика его лечебного применения. – Баку, 1973.
3. Современные методы исследования нефти / Н.Н. Абрютин, В.В. Абушаева, О.А. Арефьев [и др]; под ред. А.И. Богомолова. – Ленинград: Недра, 1984. – 146 с.
4. Рябов В.Г. Технология переработки нефти и газа. Ч. 1. Первичная переработка нефти и газа: конспект лекций: учеб. пособие. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2007. – 225 с.
5. 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.

Об авторах

Безруких Алексей Валерьевич – студент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: alex.bikh@yandex.ru

Хохряков Максим Сергеевич – магистрант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: debosy_net@mail.ru

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

Нелюбин Александр Андреевич – студент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sohota27082001@list.ru

Дубровина Светлана Сергеевна – кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры микробиологии, Пермская государственная фармацевтическая академия, e-mail: dubrovin31@mail.ru

Черных Анастасия Андреевна – ассистент кафедры микробиологии, Пермская государственная фармацевтическая академия, e-mail: larina3022@gmail.com

К.В. Брянкин, А.К. Брянкина

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СТАДИИ СИНТЕЗА
И ВЫДЕЛЕНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ
В ПРОИЗВОДСТВЕ ПАРА-ФЕНИЛДИАМИНА**

Предметом исследования является процесс синтеза и выделения твердой фазы в производстве пара-фенилдиамин восстановлением паранитроанилина (ПНА) до пара-фенилдиамин (ПФД) с использованием чугушной стружки. Объект исследования – краситель черный пара-фенилендиамин. Рассматриваются такие аспекты получения красителя, как методы синтеза основного вещества и способы получения товарного продукта в сухом порошкообразном виде. Выявлены особенности процесса восстановления ПФД с использованием чугушной стружки, определена оптимальная температура. Предложен способ интенсификации процесса выделения целевого продукта из суспензии.

Ключевые слова: пара-фенилендиамин, краситель черный, чугунная стружка, реакция восстановления, фильтрация, кристаллизация.

K.V. Bryankin, A.K. Bryankina

**IMPROVEMENT OF THE STAGE
OF SYNTHESIS AND ISOLATION OF THE SOLID PHASE
IN THE PRODUCTION OF PARA-PHENYLDIAMINE**

The subject of the research is the process of synthesis and isolation of the solid phase in the production of para-phenyldiamine by the reduction of paranitroaniline (PNA) to para-phenyldiamine (PPD) using cast iron shavings. The object of study is the dye black para-phenylenediamine. Such aspects of obtaining a dye as methods for the synthesis of the basic substance and methods for obtaining a commercial product in a dry powder form are considered. The features of the PPD reduction process using iron shavings are revealed, and the optimum temperature is determined. A method is proposed for intensifying the process of isolating the target product from a suspension.

Keywords: para-phenylenediamine, black dye, iron shavings, reduction reaction, filtration, crystallization.

Пара-фенилендиамин (ПФД) представляет собой краситель черного цвета для окрашивания меховых изделий. Как и для любого красителя, для ПФД основными являются такие характе-

ристики, как дисперсный состав, цветность, чистота. Технология получения ПФД в действующем производстве заключается в восстановлении пара-нитроанилина (ПНА) до пара-фенилдиамин (ПФД), очистной фильтрации получаемого раствора ПФД от шлама, выделении ПФД в кристаллическом виде, разделении суспензии ПФД, сушки красителя и его упаковки.

Определяющей стадией в технологии получения ПФД является синтез основного вещества. Степень превращения ПНА в действующем производстве не превышает 70–75 %; раствор ПФД, по окончании процесса содержит большое количество смол (10–15 %), формирование которых объясняется несовершенством организации процесса перемешивания и малой эффективностью теплообмена.

Восстановление ПНА осуществляется путем перевода группы NO_2 – пара-нитроанилина в группу NH_2 - пара-фенилдиамин. В качестве восстанавливающего элемента используется железо, однако применение чистого железа нецелесообразно ввиду значительной дороговизны. Потому в промышленном производстве рекомендуется использовать чугунную стружку, которая является отходом при механической обработки металлов. Стружка, имея специфическую конфигурацию, обеспечивает развитую поверхность контакта фаз. Проблема с применением стружки заключается в сложности определения концентрации основного вещества (железа) в общей массе. Кроме того, чугунная стружка содержит большое количество окиси железа (5–7 %), углерода (в зависимости от сортности чугуна до 30 %) и загрязнений (до 5 %), а также в небольших количествах соединения других элементов: марганца (Mn), фосфора (P), кремния (Si), серы (S). Такая химическая неоднородность чугуна является причиной нестабильности выхода целевого продукта на стадии окисления. В связи с этим перед использованием в химическом процессе чугунную стружку рекомендуется подвергать обжигу при температуре 250–300 °С [1].

Апробация предложенного способа восстановления ПНА до ПФД с использованием серого чугуна марки СЧ-32 как наиболее массового и дешевого компонента осуществлялась на 2 уровнях – в лабораторных условиях и условиях действующего производства.

Для обеспечения максимальной скорости процесса восстановления ПНА до ПФД необходимо наличие электролита (FeCl_2), поскольку его присутствие в воде усиливает коррозию чугунной стружки и увеличивает проводимость среды.

Рассчитанное количество электролита составило 0,1–0,2 моль на 1 моль нитросоединения.

Для взаимодействия железа с пара-нитроанилином и образования электролита расход чугунной стружки (на 1 т ПНА) составил 1375 кг (с содержанием железа $\approx 70\%$).

С учетом того, что в условиях производства соляная кислота имеет концентрацию $\approx 36\%$, ее расход на образование электролита составил 223 кг (на 1 т ПНА).

Для гашения избыточного электролита по окончании процесса восстановления предлагается использовать кальцинированную соду в количестве 117 кг (на 1 т ПНА).

Описанный способ получения ПФД с использованием стружки чугуна марки СЧ-32 не требует большого количества воды (до 4 м³) и обеспечивает снижение потерь целевого вещества в растворенном виде по сравнению с действующим на настоящий момент промышленным производством с 50–70 г/л до 30–35 г/л.

Реакция восстановления ПНА до ПФД является экзотермической и сопровождается повышением температуры реакционной смеси до 110–150 °С, при этом активизируются побочные процессы окисления ПФД, и происходит значительное снижение содержания основного вещества до 60–65 %. Поэтому синтез ПФД необходимо проводить при температуре, не превышающей температуру разложения вещества. В результате экспериментальных исследований было определено, что это соответствует 80 °С [2, 3].

В промышленном производстве реакционная смесь с большим содержанием шлама и основного вещества в растворе поступает со стадии восстановления ПФД на очистную фильтрацию, которую осуществляют на фильтровальном оборудовании (фильтр-прессах) при температуре 90–100 °С. Промывку шлама осуществляют горячей водой при температуре 80–90 °С, а полученные промывные воды с концентрацией целевого компонента в растворенном виде 5–10 % возвращаются на стадию выделения. Для исключения процесса осмоления (окисления) ПФД и его потерь с промывными водами процесс фильтрования необходимо проводить при температуре 70–75 °С, а отмывку шлама осуществлять оборотной водой со стадии кристаллизации при температуре 70–75 °С.

В результате реализации предложенного способа восстановления с использованием стружки чугуна марки СЧ-32 удалось достичь степени превращения ПНА не менее 95 %, а также вдвое уменьшить потери ПФД в растворенном виде (с 50–60 г/л до 30–35 г/л) и расход воды.

Процесс кристаллизации ПФД в существующем производстве проводится изогидрическим методом в емкостных аппаратах с мешалками и теплообменными устройствами охлаждением раствора ПФД с 90 °С до 12 °С со скоростью 20 °С/ч и выдержкой в течении 20 ч, при этом получают кристаллы игольчатой формы с эквивалентным диаметром около 0,5 мм. Непрерывное охлаждение раствора наряду с ростом кристаллов обеспечивает постоянное возникновение новых центров кристаллизации [4], что приводит к получению продукта с неравномерным гранулометрическим составом. Необходимо было определить такие технологические режимы процесса кристаллизации, при которых обеспечивается максимальный выход продукта и увеличиваются размеры и однородность получаемых кристаллов.

Решить эти проблемы удалось за счет проведения кристаллизации со ступенчатой организацией охлаждения раствора ПФД и добавлением затравки [5].

Введение затравки в виде суспензии мелкодисперсных частиц ПФД с концентрацией 20–25 % и при температуре 8 °С приводит к быстрому образованию и росту кристаллов.

Контроль и регулировка температурного режима процесса кристаллизации позволила получить однородный дисперсный состав кристаллов с заданным эквивалентным диаметром.

Процесс кристаллизации предлагается осуществлять по следующему алгоритму: исходный раствор ПФД с концентрацией по целевому веществу 350 г/л при температуре 80 °С охлаждается до температуры 32 °С, соответствующей началу кристаллообразования, затем добавляется затравка в количестве 1 % от объема раствора, и проводится дальнейшее охлаждение раствора со скоростью 4–5 °С/ч при работающей мешалке. Интенсивность перемешивания должна быть достаточной для устранения локальных зон переохлаждения у стенок аппарата и исключения возможности возникновения новых центров

кристаллизации [5]. Охлаждение осуществляется до температуры 25 °С с дальнейшей выдержкой для наступления состояния насыщения (около 5 ч). Этому периоду соответствует рост образовавшихся кристаллов и формирование новых центров кристаллизации. Температурный режим следующего периода характеризуется медленным охлаждением раствора до температуры 12–15 °С при работающей мешалке, скорость охлаждения составляет 10 °С/ч. Этому периоду соответствует рост кристаллов до величины 1,5–2,0 мм. При достижении температуры 12 °С проводится быстрое охлаждение до 8 °С и выдержка для полного выделения ПФД из раствора.

После завершения процесса кристаллизации проводится анализ пасты и отработанного маточного раствора на содержание ПФД. Проведение кристаллизации по вышеописанной схеме позволяет получить продукт с концентрацией ПФД в пасте около 78–80 %, а потери основного вещества с маточным раствором снизить до 30 г/л.

Анализ полученных данных показывает, что использование ретурна и ступенчатого режима охлаждения раствора обеспечивает сокращение длительности процесса в 2 раза при уменьшении потерь продукта на 20–25 % и увеличение размеров кристаллов с 0,5 до 1,5–2 мм. Предлагаемый ступенчатый режим кристаллизации может быть рекомендован для аналогичных производств синтеза органических красителей.

В результате реализованного комплекса мероприятий, направленных на повышение эффективности стадий синтеза и выделения твердой фазы, на основе проведенных экспериментальных исследований и апробации в условиях действующего производства разработана модернизированная технологическая схема производства ПФД с новым подходом к реализации ключевых стадий: восстановление → очистная фильтрация → кристаллизация.

Стадию восстановления предложено осуществлять с использованием чугуновой стружки марки СЧ-32 с учетом ее составляющих и уточненных расходных норм сырья и полупродуктов при температуре 75–80 °С, что позволяет сократить потери ПФД в растворенном виде с 50–60 г/л до 30–35 г/л и снизить расход воды вдвое (до 4 м³).

Очистную фильтрацию предложено осуществлять водой при температуре не более 70–75 °С, что позволяет снизить потери целевого продукта на 10–15 %.

Для выделения ПФД в твердом виде наиболее эффективным является применение метода кристаллизации с использованием ступенчатого режима охлаждения и затравки, что обеспечивает сокращение длительности стадии в 2 раза, сокращение потерь ПФД в растворенном виде до 30 г/л, увеличение размеров кристаллов до 1,5–2,0 мм, стабилизацию гранулометрического состава.

Список литературы

1. Брянкин К.В., Орехов В.С., Нечаев В.М. Разработка стадии подготовки чугуновой стружки для процесса восстановления в производствах полупродуктов органических красителей производных бензола // Вестник ТГТУ. – 2016. – Т. 22, № 4. – С. 642–647.

2. Брянкин К.В., Дегтярев А.А. Исследование термодеструктивных превращений, протекающих при температурном воздействии на полупродукты органических красителей // Казанская наука. 2010. – № 1. – С. 14–18.

3. Брянкин К.В., Леонтьева А.И., Дегтярев А.А. Подходы к формированию классификации полупродуктов органических красителей по термостойкости // Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, № 11. – С. 90–94.

4. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники фракционной кристаллизации. – М.: Химия, 1986. – 303 с.

5. Лебеденко Ю.П. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – Л.: Химия, 1973. – 48 с.

Об авторах

Брянкин Константин Вячеславович – доктор технических наук, профессор кафедры «Химия и химические технологии», Тамбовский государственный технический университет, e-mail: bryakov@tambler.ru

Брянкина Александра Константиновна – студентка магистратуры кафедры «Технологии и оборудование пищевых и химических производств», Тамбовский государственный технический университет, e-mail: alex.tambov.ru@mail.ru

Н.Г. Власов, А.Б. Якимова, А.С. Ершова, А.В. Артемов

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ПЛАСТИКА БЕЗ СВЯЗУЮЩЕГО
НА ОСНОВЕ ОПИЛОК БУКА ЛЕСНОГО**

В данной работе отображены результаты первоначального этапа исследований по получению и испытаниям на физико-механические свойства пластиков без связующего (ПБС) на основе опилок бука лесного. По итогам выполненных исследований были получены данные испытаний на физико-механические свойства ПБС на основе опилок бука в зависимости от их исходной влажности.

Ключевые слова: пластик, бук, испытания, физико-механические свойства, влажность пресс-сырья.

N.G. Vlasov, A.B. Yakimova, A.S. Yershova, A.V. Artyomov

**OBTAINING AND STUDYING THE PROPERTIES
OF PLASTIC WITHOUT RESINS BASED ON BEECH WOOD**

This paper shows the results of the initial stage of work on obtaining and studying the physico-mechanical properties of plastics without resins (PWR) based on sawdust of forest beech. According to the results of the performed studies, the results of tests for the physico-mechanical properties of PWR based on beech sawdust, depending on their initial humidity, were obtained.

Keywords: plastic, beech, tests, physical and mechanical properties, humidity of press raw materials.

Сегодня леса бука лесного (*Fagus sylvatica L.*) распространены на склонах Кавказского хребта, на территории Белоруссии и новых регионов РФ бывшей территории юго-восточной части Украины. Хозяйство в этих лесах в настоящее время в основном направлено на увеличение содержания доли данной породы древесины [1].

Законодательством РФ в области охраны окружающей среды и рационального природопользования сегодня установлено необходимое количество требований, направленных на увеличение и распространение ценных пород древесины, а также использование

отходов лесного хозяйства в виде невостребованных остатков древесины в других отраслях промышленности нашей страны [2].

Древесина бука лесного по своим высоким физико-механическими свойствам аналогична древесине дуба, что позволяет широко ее использовать для производства мебели и ее комплектующих, а также при внешней и внутренней отделке помещений, например, для покрытия полов [3].

Известны работы [3] по термомодификации древесины бука лесного с целью увеличения формостабильности за счет снижения ее плотности и разбухания. Изменения данных свойств обуславливаются трансформацией химического состава термомодифицированной древесины благодаря разложению части гемицеллюлоз. Установлено, что термообработка древесины бука при температуре 160–200 °С приводит к снижению содержания в ней ксилозы и маннозы на 17 и 0,5 % соответственно и к увеличению содержания глюкозы на 15 %.

Авторы работы [4] приходят к выводу, что воздействие высоких температур на древесину бука лесного способствует изменения химического состава древесины за счет разупорядочения связей в системе лигнина и холоцеллюлозы и трансформации лигнина.

При термической обработке древесины или продуктов ее механической обработки (опилки, щепа, порубочные остатки и проч.) в условиях высокого давления возможно получения пластиков без добавления связующих веществ (ПБС). Получение данных материалов возможно условиях герметичной пьезотермической обработки при оптимальной влажности древесного пресс-сырья [5].

Цель данной работы – получение и исследование физико-механических свойств ПБС на основе древесины бука лесного в виде опилок с различной влажностью.

Актуальность данного исследования – получение лигноцеллюлозосодержащих материалов на основе невостребованного сырья в виде отходов лесной и деревообрабатывающей промышленности с приемлемыми эксплуатационными свойствами.

Для получения ПБС использовалось пресс-сырье в виде опилок бука лесного (*Fagus sylvatica L.*) фракцией 0,7 мм.

С целью оценки возможности образования материала на основе ПБС с высокими физико-механическими свойствами, был выполнен анализ на содержание основных компонентов в исходном пресс-сырье в виде опилок бука:

- лигнин (по ГОСТ 11960) – 20,8 %;
- целлюлоза (Кюршнера – Хоффера) – 44,2 %;
- экстрактивные вещества – 2,6 %;
- зольность – 1,5 %.

Получение образцов ПБС осуществлялось методом горячего компрессионного прессования в закрытой пресс-форме диаметром 90 мм. Влажность пресс-сырья была принята 8, 12 и 16 %. Толщина образцов ПБС составила 2 мм.

Условия получения образцов ПБС:

- давление – 40 МПа;
- температура – 180 °С;
- продолжительность прессования – 10 мин;
- время охлаждения под давлением – 10 мин.

После кондиционирования образцов ПБС в комнатных условиях (в течение 24 ч) у них были определены физико-механические свойства. Значения физико-механических показателей образцов ПБС приведены в таблице.

Физико-механические свойства ПБС на основе опилок бука

Свойство	Влажность пресс-сырья, %		
	8	12	16
Плотность материала, кг/м ³	1165	1042	1097
Модуль упругости при изгибе (по прогибу образца-диска под нагрузкой), МПа	1512,3	1428,2	886,6
Прочность при изгибе, МПа	2,6	3,4	2,9
Твердость (по вдавливанию шарика), МПа	411	474	489
Водопоглощение за 24 ч, %	91	80	110
Разбухание по толщине за 24 ч, %	18,6	4,3	27,5
Ударная вязкость, кДж/м ²	1,218	0,926	2,020

На основании таблицы можно делать следующие выводы:

1. Содержание лигнина и целлюлозы в древесине бука соответствует содержанию, необходимого для получения ПБС с высокими эксплуатационными свойствами [5]. Это дает

возможность для всестороннего исследования данного пресс-сырья с целью получения ПБС при оптимальных условиях пьезотермической обработки.

2. Установленные физико-механические свойства ПБС при различной влажности исходного пресс-сырья позволяют говорить о том, что наилучшие прочностные показатели и показатели по водостойкости достигаются при влажности исходного пресс-сырья в 12 %.

3. Полученные результаты испытаний на эксплуатационные свойства высоко коррелируются с ранее полученными результатами свойств ПБС на основе обычного древесного сырья (сосна, береза) [5], что говорит о возможности использования пресс-сырья на основе опилок бука для получения ПБС.

Таким образом, на основании выполненного исследования выявлена возможность получения ПБС на основе опилок бука лесного. Полученные образцы ПБС из данного пресс-сырья обладают относительно необходимыми физико-механическими свойствами. Продолжение данного исследования требует определение оптимальных условий для получения ПБС при различных факторах пьезотермической обработки и исходного пресс-сырья.

Список литературы

1. Буковые леса СССР и ведение хозяйства в них / К.К. Калущкий, М.П. Мальцев, П.И. Молотков [и др.]. – М.: Лесная промышленность, 1972. – 197 с. – EDN WHACRB.

2. Хакимова Ф.Х., Хакимов Р.Р., Носкова О.А. Утилизация древесных отходов с получением полуцеллюлозы // Химия. Экология. Урбанистика. – 2022. – Т. 4. – С. 59–63. – EDN SWUIYK.

3. Шуханьова И., Горбачева Г.А. Влияние термической обработки на плотность и разбухание древесины бука лесного (*Fagus sylvatica*.) // Вестник Московского государственного университета леса – Лесной вестник. – 2012. – № 2. – С. 154–158. – EDN OWEKBD.

4. Исследование изменений в структуре термически модифицированной древесины бука методом ИК-Фурье спектроскопии / Г.А. Горбачева, А.В. Баженов, И. Шуханьова,

В.Г. Санаев // Материаловедение. – 2019. – № 12. – С. 38–43. – DOI 10.31044/1684-579X-2019-0-12-38-43. – EDN JAODXR.

5. Получение и исследование физико-механических свойств пластика без связующего на основе растительных остатков сосны сибирской / А.А. Мамаева, А.В. Савиновских, А.В. Артемов, П.С. Кривоногов // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века: труды XVI Междунар. евразийского симпозиума, Екатеринбург, 21–24 сентября 2021 г / Мин-во науки и высшего образования Рос. Федерации; Урал. гос. лесотехн. ун-т. – Екатеринбург, 2021. – С. 85–88. – EDN HDVOPT.

Об авторах

Власов Николай Геннадьевич – студент кафедры «Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров», Уральский государственный лесотехнический университет, e-mail: sierra146888@gmail.com

Якимова Анастасия Борисовна – студентка кафедры «Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров», Уральский государственный лесотехнический университет, e-mail: anastasiya_yakimova02@mail.ru

Ершова Анна Сергеевна – аспирант кафедры «Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров», Уральский государственный лесотехнический университет; e-mail: ershovaas@m.usfeu.ru

Артемов Артем Вячеславович – доцент кафедры «Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров», Уральский государственный лесотехнический университет, e-mail: artemovav@m.usfeu.ru

Д.О. Голдобина, С.И. Иванова, В.А. Маркевич, О.А. Носкова

**ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ХВОЙНОЙ
И ЛИСТВЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
В ПРОЦЕССЕ ГИДРОЛИЗА СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ**

Изучены изменения основных показателей качества блененной хвойной и лиственной сульфатной целлюлозы в процессе гидролиза при получении порошковой целлюлозы, пригодной для пищевых целей.

Ключевые слова: древесная целлюлоза, гидролиз, порошковая целлюлоза, соляная кислота, показатели качества.

D.O. Goldobina, S.I. Ivanova, V.A. Markevich, O.A. Noskova

**CHANGES IN THE PROPERTIES OF CONIFEROUS
AND DECIDUOUS KRAFT PULP DURING
HYDROLYSIS WITH HYDROCHLORIC ACID**

Changes in the main indicators of the quality of bleached softwood and hardwood sulphate pulp in the process of hydrolysis during the production of powdered cellulose suitable for food purposes have been studied.

Keywords: wood pulp, hydrolysis, powdered cellulose, hydrochloric acid, quality indicators.

Порошковая микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) в силу исключительных качеств, не присущих природной целлюлозе, к настоящему времени нашла достаточно широкое распространение, однако в нашей стране этот продукт не вырабатывается и является импортным, поставляемым в основном из Германии, США, Индии и Китая. Потребности в порошковой целлюлозе (ПЦ) в мире значительные и разнообразные. Во многих зарубежных странах порошковая микрокристаллическая целлюлоза выпускается в большом ассортименте под названиями торговых марок, таких как Avicel, Microcel, Vivapur, Vivacel [1].

На кафедре ТЦБП ПНИПУ разработана технология получения пищевой МКЦ из высококачественного волокнистого сырья – хлопковой и древесной вискозной целлюлозы, которые, как

и порошковая целлюлоза, импортируются из-за рубежа (Таджикистана, Узбекистана, Германии и других стран).

В работе [2] была показана возможность получения целлюлозного порошка из беленой хвойной и лиственной сульфатной целлюлозы, которая вырабатывается на одном из российских целлюлозно-бумажных предприятий и предназначена для производства бумаги. Полученная порошковая целлюлоза по основным показателям качества не уступает порошковой целлюлозе, полученной из сульфитной вискозной целлюлозы, которая является одним из видов качественного традиционного сырья для химической переработки целлюлозы. К тому же все полученные образцы порошковой целлюлозы соответствуют нормам ТУ на пищевую порошковую целлюлозу. Свойства порошковой целлюлозы, полученной по оптимальным условиям из беленой хвойной и лиственной сульфатной целлюлозы, представлены на рисунке.

Наибольший выход имеет ПЦ, полученная из сульфитной вискозной целлюлозы. Это объясняется технологией получения использованных видов волокнистого сырья. т.е. способом варки, технологией отбелики и наличием или отсутствием стадии облагораживания, что в конечном итоге определяет химический состав целлюлозы – содержание альфа-целлюлозы и химическую чистоту [3]. Сульфитная целлюлоза получена варкой в кислой среде в жестких условиях с последующей отбеликой и облагораживанием, в результате чего она имеет высокую массовую долю альфа-целлюлозы (92,0 %) и характеризуется незначительным содержанием нецеллюлозных примесей. Сульфатная целлюлоза получена варкой в щелочной среде, используется для получения бумаги и характеризуется достаточным содержанием легкогидролизуемых нецеллюлозных полисахаридов (в частности, пентозанов), которые при гидролизе в кислой среде гидролизуются совместно с аморфной частью целлюлозы, что способствует снижению выхода ПЦ.

Порошок из сульфатной целлюлозы отличается меньшими значениями показателя белизны, но более высокими значениями показателей сорбционной способности и водоудержания, а также значительным содержанием отходов по сравнению с ПЦ из сульфитной целлюлозы.

Значения показателей СП и насыпной плотности у целлюлозных порошков, полученных из сульфатной и сульфитной целлюлозы, примерно одинаковы.

В данной работе приводятся результаты исследований по изучению изменений показателей качества целлюлозы (хвойной и лиственной сульфатной) при получении порошковой целлюлозы методом кислотного гетерогенного гидролиза с использованием в качестве деструктирующего агента соляной кислоты.

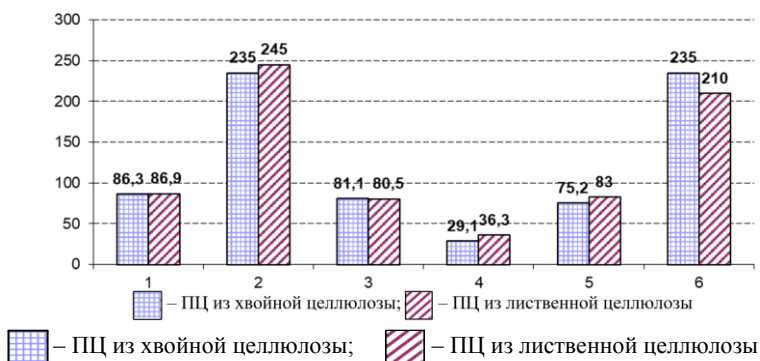


Рис. Показатели качества порошковой целлюлозы, полученной из белой сульфатной хвойной и лиственной целлюлозы: 1 – выход порошковой целлюлозы, %; 2 – степень полимеризации; 3 – белизна, %; 4 – сорбционная способность по йоду, мг I₂/г целлюлозы; 5 – водоудержание, %; 6 – насыпная плотность, кг/м³

Для изучения характера изменений свойств хвойной и лиственной сульфатной целлюлозы в процессе гидролитической деструкции соляной кислотой проведен гидролиз волокнистой целлюлозы по разработанному оптимальному режиму: температура 96 °С, продолжительность 110 мин, концентрация соляной кислоты 1,68 *N* [1]. Гидролиз проводили до предельного значения степени полимеризации с отбором проб образцов целлюлозы в процессе гидролиза. В образцах после отбора определяли показатели качества, характерные для пищевой ПЦ.

Установлено, что в процессе образования порошка из волокнистого сырья существенно изменяются свойства целлюлозы. Характер изменений показателей сульфатной белой хвойной и лиственной целлюлозы в процессе гидролиза при образовании

порошка одинаковый, отличия наблюдаются в абсолютных значениях показателей, на которые влияют вид и химический состав волокон хвойной и лиственной целлюлозы. В начальный период, когда скорость гидролиза велика, происходит резкое снижение СП (с 750 для хвойной и 900 для лиственной целлюлозы до 330–350) за счет разрушения и растворения аморфной части целлюлозных микрофибрилл. Далее скорость гидролиза снижается, СП изменяется незначительно и достигает предельного значения 220. К этому периоду происходит практически полное разрушение аморфных участков и целлюлозные микрофибриллы распадаются на отдельные кристаллиты. Об этом свидетельствуют значения степени кристалличности (0,82 для ПЦ из хвойной целлюлозы, 0,80 для ПЦ из лиственной целлюлозы).

Выход целлюлозы снижается на всем протяжении процесса, причем наибольшая потеря массы наблюдается в первый период процесса гидролиза одновременной с разрушением аморфной фракции целлюлозы. За первые 15 мин гидролиза разрушается примерно 8 % целлюлозы. К достижению предельной степени полимеризации выход порошковой целлюлозы составляет порядка 80–81 %.

В начальной стадии гидролиза сорбционная способность по йоду резко увеличивается с 80–85 до 140–145 мг I₂/г целлюлозы, так как при действии соляной кислоты на волокно происходит разрыхление плотной упаковки целлюлозы и увеличение доступной поверхности для йода. В ходе гидролиза по мере разрушения аморфной фракции и уменьшения объема пор сорбционная способность уменьшается до 29 мг I₂/г целлюлозы для хвойной ПЦ и 36 мг I₂/г целлюлозы для лиственной ПЦ.

Показатель водоудержания незначительно, но равномерно возрастает в процессе гидролиза с 45–50 до 75 и 83 %, соответственно для хвойной и лиственной порошковой целлюлозы. Гидролиз сульфатной волокнистой целлюлозы приводит к снижению белизны порошковой целлюлозы с 84–85 до 80–81 %.

Деструкция в процессе гидролиза аморфной фракции и ее удаление из волокнистого сырья приводит к образованию тонкодисперсного порошкообразного продукта с высокой насыпной плотностью.

Таким образом, динамика изменения целого ряда физико-химических свойств целлюлозы при гидролизе позволит более

направленно регулировать процесс в зависимости от назначения порошковой целлюлозы.

Список литературы

1. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. В 3 т. Т. 3. Автоматизация, стандартизация, экономика и охрана окружающей среды. Ч. 3. Наилучшие доступные технологии в целлюлозно-бумажной промышленности. – СПб.: Политехника, 2012. – 294 с.

2. Получение порошковой целлюлозы из беленой сульфатной целлюлозы / О.А. Носкова, Н.В. Сахно, Е.Ю. Некрасова, А.О. Бритвина // Перспективы развития техники и технологий в целлюлозно-бумажной и лесоперерабатывающей промышленности: матер. VII Всерос. отраслевой науч.-практ. конф. – г. Пермь, 22–23 апреля 2019 г. / Урал. гос. лесотехн. ун-т. – Екатеринбург, 2019. – 104 с.

3. Хакимова Ф.Х., Ковтун Т.Н. Отбелка целлюлозы: учеб. пособие. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2010. – 182 с.

Об авторах

Голдобина Дарья Олеговна – студентка магистратуры кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: goldi0904@yandex.ru

Иванова Светлана Ивановна – студентка бакалавриата кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sbetata.ivanova@yandex.ru

Маркевич Виктория Андреевна – студентка бакалавриата кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: victoriamarkevic@gmail.com

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

Ю.А. Горашук, Е.И. Грушова, Д.В. Куземкин

ВЛИЯНИЕ АРОМАТИЗИРОВАННОЙ ДОБАВКИ К ГУДРОНУ НА ГРУППОВОЙ СОСТАВ ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ

Приводятся результаты исследования процесса термоокисления нефтяного гудрона с добавлением ароматизированной добавки (экстракт селективной очистки деасфальтизата). Показано, что введение добавки в гудрон оказывает влияние на свойства и групповой состав получаемых окисленных битумов. Определено оптимальное количество вводимой добавки в гудрон.

Ключевые слова: гудрон, ароматизированная добавка, экстракт селективной очистки деасфальтизата, окисление, окисленный битум.

Yu.A. Gorashchuk, E.I. Grushova, D.V. Kuzemkin

INFLUENCE OF AROMATIC ADDITIVE TO TARS ON THE GROUP COMPOSITION OF OXIDIZED BITUMES

The results of a study of the process of thermal oxidation of tar with the addition of the aromatic additive (extract of selective purification of deasphalted oil) are presented. It is shown that the introduction of the additive to the tar affects the properties and group composition of oxidized bitumen. The optimal amount of the aromatic additive is established.

Keywords: tar, aromatic additive, extract of selective purification of deasphalted oil, oxidation, oxidized bitumen.

Основным методом получения дорожных и строительных битумов, который применяется в промышленности, является процесс окисления остаточных нефтяных фракций [1]. Как известно, свойства окисленного битума зависят от фракционного и структурно-группового состава используемого сырья. Варьированием этих параметров возможно регулировать свойства получаемых битумных вяжущих. Это обуславливает перспективность создания новых битумных вяжущих с улучшенными свойствами за счет оптимизации структурно-группового состава сырья.

В настоящее время развитие битумного производства связано с получением компаундированных битумов [2]. Процесс компаундирования представляет собой целенаправленное регулирование

соотношения объемов и природы дисперсной фазы и дисперсионной среды, что оказывает значительное влияние на структуру вяжущих. Повышение степени ароматизированности сырья для окисления возможно за счет его смешения с фракциями, содержащими большое количество ароматических углеводородов. К таким фракциям относят асфальт, тяжелую смолу пиролиза, то есть компоненты с высоким содержанием полициклических ароматических углеводородов [1]. Наличие таких компонентов в сырье приводит к повышению скорости процесса, т.к. ароматические углеводороды наиболее активно вступают в реакции окисления [3].

Целью данной работы являлось изучение влияния добавки ароматического масляного экстракта, выделенного в результате селективной очистки деасфальтизата N-метилпирролидоном, на процесс термоокисления гудрона, свойства и групповой состав получаемых окисленных продуктов.

Окисление проводили при температуре 220 °С в течение 6 ч, расход воздуха составлял $35 \pm 5 \text{ дм}^3/(\text{мин} \cdot \text{кг сырь\text{я}})$. Для обеспечения улучшенного комплекса свойств целевого продукта нефтяной гудрон предварительно компаундировали при температуре 70 °С с добавкой ароматического масляного экстракта в количестве до 20 мас. %.

Свойства окисленных нефтяных битумов определяли в соответствии с требованиями действующих стандартов. Результаты испытаний представлены в таблице.

Основные свойства нефтяных вяжущих, полученных в результате окисления

Показатель	Гудрон + экстракт		
	0 % экстракта	15 % экстракта	20 % экстракта
Пенетрация при 25°С, 0,1 мм	125	156	162
Температура размягчения, °С	43	38	36
Индекс пенетрации	-0,7	-1,9	-2,8
Групповой состав, мас. %:			
– асфальтены	14,85	15,77	15,28
– нейтральные масла	74,75	73,50	74,30
– смолы	10,40	10,73	10,42

Согласно полученным данным, в результате увеличения количества вводимого экстракта селективной очистки деасфальтизата

уменьшается температура размягчения и увеличивается пенетрация получаемых нефтяных вяжущих, то есть экстракт выступает в роли пластифицирующего агента. При введении экстракта селективной очистки деасфальтизата наблюдается уменьшение количества нейтральных масел, увеличивается содержание смол и асфальтенов. При этом при содержании в нефтяном гудроне 15 % экстракта значительно увеличивается содержание смолисто-асфальтеновых веществ. Известно [4], что чем больше содержание асфальтенов и смол, тем выше качество получаемого окисленного битума. Следовательно, можно считать 15 мас. % оптимальным количеством вводимой добавки.

Список литературы

1. Воздействие рецептуры сырья и технологического режима процесса окисления нефтяных остатков на параметры качества получаемого битума / О.С. Ведерников, А.С. Ширкунов, А.В. Кудинов, В.Г. Рябов, А.Н. Нечаев // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2009. – № 3. – С. 109–115.

2. Джумаева О., Солодова Н.Л., Емельянычева Е.А. Компаундирование в технологиях получения битумов // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 5. – С. 43–48.

3. Экстракция и применение аренов среднестиллятных нефтяных фракций: Сб. трудов ООО «КИНЕФ» / под ред. А.А. Гайле, В.Е. Сомова. – СПб.: ИК Синтез, 1998. – 139 с.

4. Влияние параметров окисления гудронов на свойства конечного битумного материала. Кинетические особенности окисления нефтяных остатков до битума / Р.И. Сибгатуллина, А.И. Абдуллин, Е.А. Елильянычева, Г.К. Бикмухамедова // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 2. – С. 41–47.

Об авторах

Горашук Юлия Александровна – магистрант, Белорусский государственный технологический университет, e-mail: gorashchuk.u.a@gmail.com

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор кафедры «Нефтегазопереработка и нефтехимия», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: grushova.e@mail.ru

Куземкин Дмитрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Нефтегазопереработка и нефтехимия», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: kuziomkin@mail.ru

**В.В. Гуровский, А.А. Перебейнос, А.К. Петренко,
Т.И. Мищенко, Н.В. Громов**

**ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ УТИЛИЗАЦИИ ФЕНОЛА
ПУТЕМ ЖИДКОФАЗНОГО ПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ
В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИЦИОННОГО
КАТАЛИЗАТОРА $MnFe_2O_4$ /ЦЕЛЛЮЛОЗА**

В данной работе показана возможность удаления фенола в процессе жидкофазного пероксидного окисления в присутствии композиционного катализатора $MnFe_2O_4$ /целлюлоза. Проведена оптимизация условий реакции с учетом основных влияющих на реакцию факторов. Показана возможность удаления фенола из реакционной смеси вплоть до 99 %.

Ключевые слова: фенол, пероксидное окисление, катализатор, целлюлоза.

**V.V. Gurovsky, A.A. Perebeinos, A.K. Petrenko,
T.I. Mischenko, N.V. Gromov**

**OPTIMIZATION OF PHENOL DISPOSAL
BY LIQUID PHASE OXIDATION BY HYDROGEN PEROXIDE
IN THE PRESENCE OF A COMPOSITE
 $MnFe_2O_4$ /CELLULOSE CATALYST**

In this work the possibility of phenol removal using liquid-phase peroxide oxidation in the presence of composite catalyst $MnFe_2O_4$ /cellulose was shown. The optimization of the reaction conditions was carried out taking into account the main factors influencing the reaction. The possibility of phenol removal up to 99 % from the reaction mixture has been shown.

Keywords: phenol, peroxide oxidation, catalyst, cellulose.

Предприятия нефтехимической, фармацевтической, пищевой, красильной и др. отраслей промышленности вносят существенный вклад в загрязнение окружающей среды отходами химического производства. Остро стоит проблема очистки сточных вод предприятий для предотвращения загрязнения гидросферы. Одними из наиболее опасных загрязнителей водных ресурсов являются фенол и его производные. Предельно допустимая концентрация (ПДК) фенола в воде водных объектов составляет

0,001 мг/л. Проблема очистки сточных вод является весьма актуальной и для Новосибирской области.

В настоящее время для очистки сточных вод разработано большое количество методов, которые делятся на механические, биологические, физико-химические, химические (ультразвуковая обработка, мембранная фильтрация, экстракция, обработка ферментами, адсорбция и т.д.). Однако некоторые из этих процессов требуют большого количества энергии, обладают эксплуатационными ограничениями и низкой эффективностью. Кроме того, предложенные методы не способны эффективно удалять загрязнители в низких концентрациях.

Попытки преодолеть ограничения традиционных методов привели к появлению перспективных способов очистки, получивших название Advanced Oxidation Processes (AOP) – «усовершенствованные» окислительные процессы [1]. К преимуществам данной группы методов можно отнести высокую экологичность, эффективность, простоту применения, относительно низкую стоимость. В настоящее время предложены способы проведения AOP, основанные на окислении органического загрязнителя пероксидом водорода в присутствии катализаторов. Исследованы процессы на основе гомогенных катализаторов на основе растворимых солей Fe и Cu [2]. Недостатком подобных систем является необходимость коррекции pH среды для проведения реакции, образование железного шлама, который может вызвать вторичное загрязнение, а также затруднения при регенерации катализаторов. Перспективным подходом к решению недостатков растворимых каталитических систем может стать создание твердых катализаторов. Так, в работе [3] предложены магнитоотделяемые катализаторы $MnFe_2O_4$, нанесенные на носитель на основе целлюлозы. Данные каталитические системы испытаны в процессе пероксидного окисления красителя метиленового голубого, показана возможность 98 % удаления загрязнителя при атмосферном давлении и загрузке катализатора 30 мг.

Целью данной работы стало исследование возможности удаления фенола в присутствии катализаторов типа $MnFe_2O_4$ /целлюлоза и проведение оптимизации условий пероксидного окисления фенольного субстрата с применением методом компьютерного моделирования.

Катализатор $MnFe_2O_4$ /целлюлоза готовили по методике, адаптированной из работы [3].

Для определения эффективности окисления фенольного субстрата в зависимости от нескольких влияющих на процесс параметров реакции, использовался метод матричной организации экспериментов. Выделены основные условия проведения процесса, влияющие на конверсию фенола: концентрация окислителя, температура реакции, загрузка катализатора, время эксперимента. Граничные заданные условия экспериментальной модели были следующие:

- 1) концентрация вирировалась от 0,2 моль/л до 2 моль/л;
- 2) температура проведения реакции от 30 °С до 70 °С;
- 3) загрузка катализатора от 15 до 60 мг;
- 4) время проведения реакции от 20 до 180 мин.

Исследования по пероксидному окислению фенола проводились в стеклянном реакторе при интенсивном перемешивании 700 об/мин. В термостатированный реактор загружался раствор фенола с начальной концентрацией 6,1 ммоль/л и катализатор. Затем добавляли расчетное количество окислителя и начинали отсчет времени процесса. Концентрацию фенола контролировали хроматографическим методом.

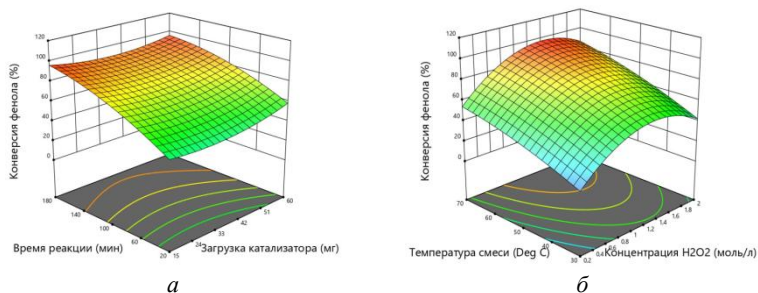


Рис. Зависимость конверсии фенола от времени реакции и загрузки катализатора (а) и температуры и начальной концентрации H_2O_2 (б)

В целом показана высокая эффективность катализаторов типа $MnFe_2O_4$ /целлюлоза в утилизации фенола путем его пероксидного окисления. Конверсия субстрата достигала 60–99 %. Исходя из факторов, влияющих на реакцию, построена матрица экспериментов, которая включала в себя 30 опытов с вариацией значений влияющих параметров (рисунок), из которых были определены следующие оптимальные параметры для проведения

реакции: температура реакции – 60 °С, начальная концентрация пероксида водорода – 1,35 моль/л, загрузка катализатора – 15 мг, время проведения реакции – 180 мин.

Список литературы

1. Усовершенствованные окислительные процессы очистки промышленных сточных вод / Л.Э. Шейнкман, Л.Н. Савинова, Д.В. Дергунов, В.Б. Тимофеева // Экология и промышленность России. – 2015. – Т. 19, № 6. – С. 32 – 36.
2. Zazo J.A., Casas J.A., Mohedano A.F. Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent // Environ. Sci. Technol. – 2005. – Vol. 39, № 23. – P. 9295–9302.
3. Magnetic recoverable MnFe₂O₄/cellulose nanocrystal composites as an efficient catalyst for decomposition of methylene blue / Y. Zhan, Y. Meng, W. Li, Z. Chen, N. Yan, Y. Li, M. Teng. // Industrial Crops & Products. – 2018. – Vol. 122. – P. 422–429.

Об авторах

Гуровский Виктор Владимирович – аспирант кафедры «Инженерные проблемы экологии», Новосибирский государственный технический университет, e-mail: gurovskij@corp.nstu.ru

Перебейнос Алина Александровна – магистрант кафедры «Инженерные проблемы экологии», Новосибирский государственный технический университет.

Петренко Александр Константинович – студент кафедры «Инженерные проблемы экологии», Новосибирский государственный технический университет.

Мищенко Татьяна Ивановна – ведущий инженер, Институт катализа СО РАН.

Громов Николай Владимирович – кандидат химических наук, заведующий кафедрой «Инженерные проблемы экологии», старший научный сотрудник Института катализа СО РАН, Новосибирский государственный технический университет, e-mail: n.v.gromov@corp.nstu.ru, gromov@catalysis.ru

Н.А. Гурьянов, Е.А. Бичевина

ПОЛУЧЕНИЕ КАТОДНОГО СЛОЯ ДЛЯ ТОТЭ ГЛИКОЛЬ-ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ

В работе представлен метод получения катодного слоя для твердооксидного топливного элемента. Проведен анализ, выбраны наиболее рациональные материалы и методики получения составляющих частей катодной пластины, наделяющие ее качествами, представляющими преимущество по отношению к другим материалам и методикам.

Ключевые слова: катодный слой, твердооксидный топливный элемент, гликоль-цитратный метод, нанопорошок, перовскит.

N.A. Guryanov, E.A. Bichevina

OBTAINING A CATHODE LAYER FOR SOFC BY GLYCOL-CITRATE METHOD

In this work presents a method for obtaining a cathode layer for a solid oxide fuel cell. The analysis is carried out, the most rational materials and methods of obtaining the components of the cathode plate are selected, giving it qualities that are advantageous in relation to other materials and methods.

Keywords: cathode layer, solid oxide fuel cell, glycol-citrate method, nanopowder, perovskite.

В наше время до сих пор существует проблема снабжения труднодоступных территорий, таких как северная часть Российской Федерации, электроэнергией. Источник электричества для таких регионов должен обладать такими качествами, как компактность, возможность работы в автономном режиме, а так же источник не должен требовать частых обслуживающих работ и большого количества топлива.

Наибольшее распространение в данной сфере имеют дизельные или газовые электрогенераторы, однако они имеют не самый высокий показатель КПД, следовательно, использование таких источников может требовать больших затрат топлива, доставка больших количеств которого является дорогостоящим процессом.

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – электрохимические устройства, в которых протекают химические

реакции окисления топлива, преобразуют энергию напрямую в электрическую и тепловую. Основными составляющими ТОГЭ являются электролит, анод, катод, межкомпонентное вещество. Такой источник электроэнергии может решить проблему электрофикации северных регионов страны, так как представляет собой компактное устройство, способное работать в автономном режиме, не требующее частого обслуживания и больших затрат топлива.

Работа посвящена получению катодного слоя, участвующего в электролитическом процессе окисления топлива и выработки электроэнергии.

Целью работы является получение образца катодного слоя твердооксидного топливного элемента.

В процессе достижения цели были выполнены следующие задачи:

- определить состав получаемого катодного слоя;
- определить методику получения катодного слоя;
- произвести получение катодного слоя на основе выбранных состава и методики.

Стандартными катодными материалами являются композиты на основе LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) и LSC ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_3-\delta$), однако, критическими недостатками [1] данного материала являются реакционная способность по отношению к диоксиду циркония и высокий КТР.

Особое внимание привлекают кобальт- и железосодержащие оксиды, в частности $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$, со структурой типа перовскита, обладающие наибольшей величиной (по сравнению с другими типами катодных материалов) электронно-ионной проводимости, электрокаталитической активностью, а также довольно низким ($0,51-0,60 \text{ Ом/см}^2$) поляризационным сопротивлением. Кроме того, катоды подобного состава могут использоваться в топливных ячейках как с кислород-ионным, так и с протонным твердым электролитом.

К способам получения порошка, состава $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ можно отнести методы твердофазного синтеза, золь-гель технологии, совместного осаждения. Однако, при использовании данных методов велик риск разделения фаз и отклонения состава полученного порошка от необходимого.

Гликоль-цитратный метод позволяет не только добиться необходимого состава порошка, но и дает возможность

контролировать дисперсность и микроструктуру продукта, посредством изменения соотношения между компонентами, участвующими в синтезе.

Для того чтобы получить оксид состава $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$, навески нитрата бария, кобальта, стронция и хлорида железа кипятили в присутствии азотной кислоты, далее добавляли моногидрат лимонной кислоты, нитрат аммония и этиленгликоль, полученную смесь упаривали до образования вязкой системы, которая в дальнейшем воспламенялась с образованием целевого [2] вспененного оксидного нанопорошка.

Методика формирования катодного слоя заключалась в смешании порошка оксида состава $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ со шликером в соотношении 65 к 35 % соответственно.

Методика получения шликера: в термостойком станконе смешивали гранулированный полистирол, ПАВ – средство для мытья посуды, диспергатор – вазелиновое масло, пластификатор – ДБФ и толуол, выступавший в качестве растворителя. Полученная смесь нагревалась до растворения компонентов. Оксид состава $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ и шликер смешивались в указанных пропорциях. Полученная смесь была помещена в трафаретную форму для высыхания, создания необходимых геометрических параметров заготовки [3].

В ходе данной работы был проведен синтез оксидного нанопорошка состава $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$, обладающего свойствами, необходимыми для составляющей части катодного слоя твердооксидного топливного элемента. Получен связующий компонент – шликер, выступающий в роли полимерной основы для катодной пластины. Полученный катодный слой благодаря использованию в его составе полученного перовскита обладает наибольшей величиной электронно-ионной проводимости, электрокаталитической активностью, а также довольно низким ($0,51-0,60 \text{ Ом/см}^2$) поляризационным сопротивлением. Использование полимерной основы позволяет катодному слою быть пластичным. Полученные эксплуатационные свойства катодного слоя являются преимуществами по отношению к катодным пластинам, изготавливаемым из композитных материалов на основе LSM, а гликоль-цитратный метод, используемый для получения нанопорошка, позволяет максимально приблизить состав получаемых продуктов к целевому.

Список литературы

1. Исследование спектров комбинационного рассеяния света на внутренней границе раздела «анод / электролит» на ТОТЭ ESC и ASC / Г.М. Елисеева [и др.] // Транзакции ECS. – Т. 91. – С. 457–469.

2. Синтез оксида $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ перспективного в качестве катодного материала современных твердооксидных топливных элементов / Т.Л. Симоненко [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66, № 5. – С. 610–615.

3. Способ получения высокоплотных водных шликеров на основе литийалюмосиликатного стекла: пат 2707832С1 Рос. Федерация. № 2018138171 / Харитонов Д.В [и др.]; заявл. 29.10.2018; опубл. 29.11.2019.

Об авторах

Гурьянов Никита Александрович – студент кафедры «Общая и физическая химия», Тюменский индустриальный университет, e-mail: nik.guryanov.10@mail.ru

Бичевина Екатерина Андреевна – ассистент кафедры «Общая и физическая химия», Тюменский индустриальный университет, e-mail: bichevinaea@tyuiu.ru

А.А. Досова, О.Ю. Белоусова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК К ДИЗЕЛЬНОМУ ТОПЛИВУ

В данной статье изучены вопросы химической стабильности, подтверждено, что химическая стабильность дизельного топлива снижается при добавлении в него смазывающей присадки, состоящей из кислородсодержащих соединений, которые запускают реакцию окисления. В работе рассмотрен механизм окисления. Актуальность работы обусловлена тем, что при образовании продуктов окисления топливо темнеет, теряет свой товарный вид, а самое главное – ухудшаются его эксплуатационные свойства. Потому возникает необходимость в разработке антиокислительной присадки, которая повысила бы его устойчивость к окислению.

В конце статьи сделан вывод о целесообразности применения антиокислительной присадки на основе лигносульфоната в дизельном топливе.

Ключевые слова: лигносульфонаты, дизельное топливо, антиокислительная присадка, смазывающая присадка, фенолзамещенные соединения, химическая стабильность, основание Манниха.

A.A. Dosova, O.Yu. Belousova

USE OF LIGNOSULFONATES IN THE PRODUCTION OF ANTIOXIDANT ADDITIVES TO DIESEL FUEL

In this article, the issues of chemical stability are studied, it is confirmed that the chemical stability of diesel fuel decreases when a lubricating additive is added to it, consisting of oxygen-containing compounds that trigger the oxidation reaction. The paper considers the mechanism of oxidation. The relevance of the work is due to the fact that during the formation of oxidation products, the fuel darkens, loses its presentation, and most importantly, its performance properties deteriorate. Therefore, there is a need to develop an antioxidant additive that would increase its resistance to oxidation.

Keywords: lignosulfonates, diesel fuel, antioxidant additive, lubricant additive, phenol substitution, chemical stability, mannich base.

Европейский стандарт качества ужесточил требования к дизельному топливу по содержанию в нем серы. Соединения серы удаляются в результате гидроочистки дизельной фракции

на нефтеперерабатывающих заводах, вместе с серой также удаляются полярные соединения, что в конечном итоге снижает содержание опасных веществ в выбросе (оксиды азота и серы). При этом снижается эксплуатационный ресурс дизельного двигателя, поскольку полярные соединения образуют слой на поверхности металла, защищающий двигатель от износа [1].

Для повышения противоизносных свойств дизельного топлива необходимо применение смазывающих присадок или противоизносных. Они, как правило, состоят из карбоновых кислот и их сложных эфиров.

Следовательно, добавляя смазывающую присадку в дизельное топливо мы вводим «кислород», из-за чего ухудшаются его антиокислительные свойства [2].

Таким образом, актуальным является разработка антиокислительных присадок.

Антиокислительные присадки используются для подавления цепных реакций. Ингибитор отдает свой атом водорода перексид-радикалу ROO' , или разрушают гидропероксид $ROOH$, уменьшая его активность, что приводит к обрыву цепи.

Химическая стабильность характеризует стабильность топлива по отношению к соединениям, превращение которых не связано с поглощением большого количества кислорода. Под действием кислорода деструктивным процессам подвергаются нестабильные компоненты, которые содержатся в дизельном топливе.

В России и странах бывшего СССР применяют антиокислительные присадки на основе фенолпроизводных и реже присадки производных этиленаминов.

В настоящее время синтез и применение присадок на основе производных этиленаминов невозможен из-за отсутствия его производства на территории России и стран бывшего СССР, а экспорт из стран Евросоюза невозможен по причине включения этиленаминов в пакет антироссийских санкций.

Одним из классов фенолпроизводных присадок является основание Маниха (2,6-ди-третбутил-4 диметиламино-метилфенол по ТУ 38.103368-94 с изм.1–5.) [3].

Использование фенола в рамках малотоннажного производства ограничено в связи с его высокой токсичностью.

Заменой чистому фенолу служат алкилированные формы фенола, например, оксиэтилированные алкилфенолы торговой марки «Неонол» В сравнении с чистым фенолом «Неонолы» менее токсичны, но при этом стоят гораздо дороже, примерно в 3–4 раза.

Одним из альтернативных реагентов для замены фенола может служить лигнин и его производные.

Лигносульфонат – это сульфопроизводное природного полимера лигнина, который является ароматической компонентой возобновляемого сырья – древесины. Исследования показали, что основными функциональными группами являются метоксильные, карбонильные, сульфо- и сульфоксильные группы, ОН-спиртовые, ОН-фенольные [4, 5].

Полученный образец с добавлением лигносульфоната и эталонный реагент были проанализированы с помощью метода ИК-спектроскопии. Полученный спектр был обработан и сравнен с эталонным реагентом. Спектры при расшифровке совпали. Фенольной группе соответствует волновое число 3340 см⁻¹, а аминогруппе 2870 см⁻¹.

Полученную антиокислительную присадку добавляем в гидрочищенное дизельное топливо (ГОДТ) со смазывающей присадкой, чтобы исследовать повышение его химической стабильности. Концентрации присадки 0,05 и 1 %. В качестве эталона берем товарное дизельное топливо.

Для оценки химической стабильности образцов, был применен метод искусственного «старения».

В результате окисления образовались нерастворимые продукты. С помощью спектрофотометра Specord SI00 определяли оптическую плотность отобранных проб.

На основе полученных данных была составлена графическая зависимость.

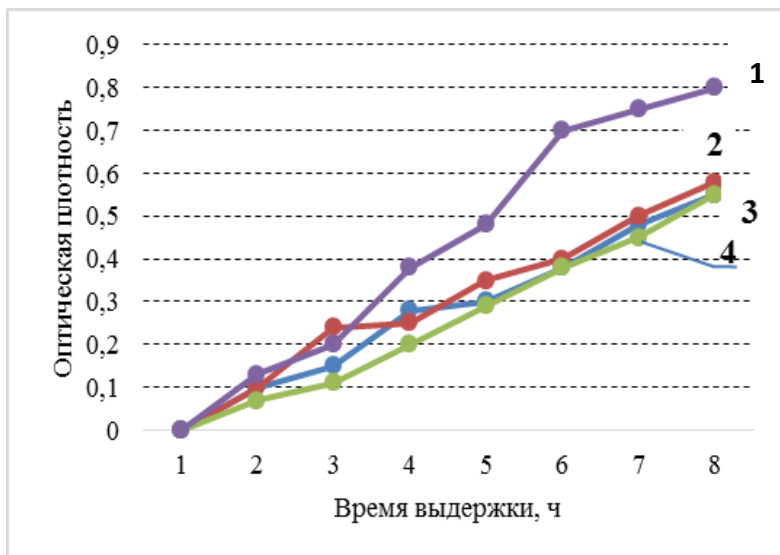
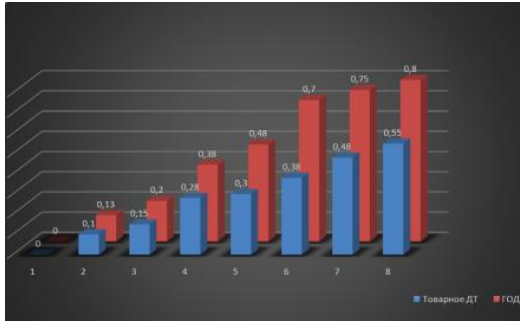
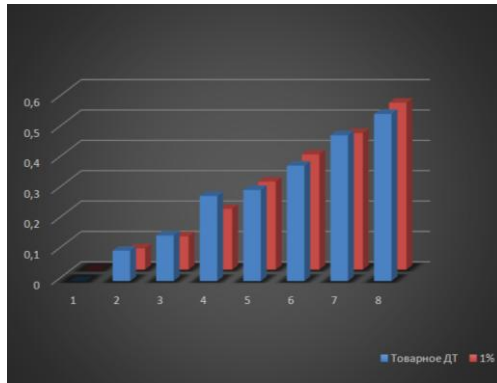


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от времени выдержки: 1 – ГОДТ со смазывающей присадкой; 2 – ГОДТ со смазывающей и 0,05 % антиокислительной присадкой; 3 – ГОДТ со смазывающей и 1 % антиокислительной присадкой; 4 – товарное дизельное топливо

Из рис. 1 видно, что при добавлении антиокислительной присадки на основе лигносульфоната топливо лучше «сопротивляется» окислению, чем топливо только со смазывающей присадкой. Товарное топливо с определенным пакетом присадок обладает хорошей устойчивостью к окислению. Более наглядно разница в химической стабильности представлена на диаграммах (рис. 2). Расхождение показателей товарного топлива и ГОДТ составила 49,28 % (см. рис. 2, а). Это значит, что почти 50 % топлива окислилось. В этот образец было добавлено 0,05 и 1 % антиокислителя. Расхождения показателей товарного топлива и образца с добавлением 1 % антиокислительной присадки составила 6,25 % (см. рис. 2, б), это значит, что присадка работает, и химическая стабильность топлива существенно возрастает.



a



б

Рис. 2. Сравнительная диаграмма химической стабильности:
a – товарного ДТ и ГОДТ со смазывающей присадкой;
б – товарного ДТ и ГОДТ со смазывающей присадкой
и 1 % антиокислительной присадки

Исследована возможность применения в качестве антиокислительной присадки продукта на основе отечественного возобновляемого сырья – лигносульфоната натрия и установлено, что:

- присадка с добавлением лигносульфоната обладает ингибирующим свойством;
- химическая стабильность дизельного топлива при концентрации 0,05 % повышается на 34,07 %, при концентрации 1 % – на 41,28 %.

Таким образом, лигносульфонат может выступать в качестве экологичной, экономически целесообразной отечественной замены фенолпроизводному компоненту в синтезах для производства антиокислительных присадок к дизельному топливу по реакции Манниха.

Список литературы

1. ТР ТС 013/2011. Технический регламент таможенного союза. «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». Дистрибьюторский центр «Кодекс»: офиц. сайт. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/902307833>.
2. Баулин О.А., Рахимов М.Н. Влияние различных классов углеводородов на смазывающую способность дизельных топлив с улучшенными экологическими показателями // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых (ХПГИ-2006): материалы конф. – СПб.: КИНЕФ, 2006. – С. 129–133.
3. Данилов А.М. Применение присадок в топливах // Мир нефтепродуктов. – 2009. – № 5. – С. 3–5.
4. Данилов, А.М. Современное состояние производства и применения присадок при выработке дизельных топлив Евро-3, 4 и 5: Доклад на совместном заседании ученого совета ВНИИ НП и Комитета по топливам и маслам АНН РФ. – М.: Спутник +, 2009. – 27 с.
5. Пат. 101 857 678 Европейский, СИС08Н 7/00. Лигнин-амидополиол и его способы получения [Текст] / Takahashi K., Nishimori Y.; заявитель и патентообладатель partgmbbfriedentanwaltebrucke 21 80639. – № 201010207482; заявл. 23.06.2010; опубли. 13.10.2011, Бюл. № 2010/23. – 1 с.

Об авторах

Белоусова Ольга Юрьевна – кандидат технологических наук, доцент кафедры «Технологии нефти и газа», Уфимский государственный нефтяной технический университет, e-mail: rustem_yaraev@mail.ru

Досова Айна Амангельдыевна – магистр кафедры «Технологии нефти и газа», Уфимский государственный нефтяной технический университет, e-mail: dosovaina4@gmail.com

В.И. Жолнеркевич, А.О. Шрубок, Е.И. Грушова

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ
ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ
ЛЕДЯНОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

Исследовано влияние температуры в реакциях окисления сульфидов масляных фракций пероксидом водорода в присутствии ледяной уксусной кислоты. Показано, что повышение температуры способствует реакции окисления сульфидов и приводит к снижению содержания общей серы в масляных фракциях. Установлено, что эффективность удаления сульфидов зависит от условий проведения процесса.

Ключевые слова: масляный дистиллят, окисление, пероксид водорода, ледяная уксусная кислота.

V.I. Zholnerkevich, A.O. Shrubok, E.I. Grushova

**OXIDATION OF SULFIDES OF OIL FRACTIONS
BY HYDROGEN PEROXIDE IN THE PRESENCE
OF GLACIAL ACETIC ACID**

The influence of temperature in the oxidation reactions of sulfides of oil fractions with hydrogen peroxide in the presence of glacial acetic acid is investigated. It is shown that an increase in temperature promotes the oxidation reaction of sulfides and leads to a decrease in the total sulfur content in oil fractions. It is established that the efficiency of sulfide removal depends on the conditions of the process.

Keywords: oil distillate, oxidation, hydrogen peroxide, glacial acetic acid.

Присутствие серы в масляных нефтепродуктах ухудшает их эксплуатационные характеристики и способствует быстрому выходу из строя оборудования, деталей машин и аппаратов, контактирующих с данными фракциями. Использование в процессах нефтепереработки различных видов сырья с высоким содержанием серы, с одной стороны, ужесточение норм, ограничивающих ее содержание в товарных продуктах, с другой, обуславливает необходимость совершенствования методов очистки углеводородных фракций от серы. Один из основных способов снижения содержания серы в нефтепродуктах является процесс гидроочистки [1], который требует использования дорогостоящих

катализаторов и водорода, а также строительства дополнительных установок по переработке образующегося сероводорода. В связи с этим, поиск и разработка иных способов очистки углеводородных фракций от соединений серы является актуальной задачей.

Одним из возможных вариантов удаления серы считается технология окислительного обессеривания вакуумного газойля и масляных фракций. Эта технология представляет интерес как более дешевый и менее затратный способ, чем гидроочистка [2–4]. Преимущество данного способа заключается в более мягких условиях, т.е. его можно осуществлять при комнатной температуре и атмосферном давлении. Непосредственное выделение сульфидов из масляных фракций является сложной задачей, т.к. они имеют близкую полярность с углеводородами, однако окисление сульфидов в сульфоксиды приводит к изменению полярности и растворимости последних в полярных растворителях, что облегчает их выделение обычной экстракцией [5]. Среди всех окислительных реагентов пероксид водорода показал себя как наиболее подходящий окислитель, поскольку он имеет самый высокий процент активного кислорода (47,1 %). Преимуществами его использования являются относительно невысокая стоимость, экологичность и доступность [6]. К недостатку использования пероксида водорода в качестве окислителя можно отнести низкую скорость окислительной реакции. Для нивелирования указанного недостатка можно использовать различные промоторы к пероксиду водорода, например, эффективными добавками являются карбонильные соединения, существенно ускоряющие процесс окисления. Кислоты способствуют поляризации О-О связи пероксида водорода и ускоряют реакции вследствие понижения энергии активации переходного состояния [7]. В связи с этим, целью работы было изучение влияния температуры окисления сульфидов масляных фракций пероксидом водорода в присутствии лежяной уксусной кислоты на эффективность очистки от серосодержащих соединений.

Объектами исследования являлись продукты окисления вакуумного дистиллята. В качестве сырья использовали вакуумный дистиллят ВД-4, полученный вакуумной перегонкой мазута на ОАО «Нафтан». Окисление вакуумного дистиллята осуществляли смесью 30-ого % водного пероксида водорода и лежяной уксусной кислоты в соотношении 3 : 2 соответственно. Окисление проводили при температурах 40, 60 и 80 °С в трехгорлой колбе, снабженной

мешалкой (скорость перемешивания – 2500 об/мин), обратным холодильником и термометром. Окислитель после достижения заданной температуры сырья вводили при перемешивании из капельной воронки в количестве 5 мас. % по сырью [8]. После введения всего количества окислителя реакционную массу при перемешивании выдерживали в течение 60 мин. Водную фазу, содержащую уксусную кислоту и остатки непрореагировавшего пероксида водорода, удаляли путем отстаивания, а затем промывали водой в соотношении окисленная система : вода равном 1 : 1.

Для оценки эффективности процесса удаления серосодержащих соединений из вакуумного дистиллята определяли общее содержание серы в исходном сырье и продуктах окисления. Анализ сернистых соединений проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре HORIBA SLFA-20. Изменение структурно-группового состава вакуумного дистиллята в процессе окисления оценивали методом ИК-спектроскопией, ИК-спектры полученных образцов регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра (ФСМ 1202 ООО «Инфраспек») в интервале волновых чисел 4000–400 см⁻¹. Определение показателя преломления объектов исследования осуществлялось по ГОСТ 18995.2-73, кинематической вязкости по ГОСТ 33-2000, плотности по ГОСТ 3900-85. Основные показатели исходного сырья и окисленных продуктов приведены в таблице.

Основные показатели масляных фракций

Показатель	ВД-4	Окисленный ВД-4		
		40 °С	60 °С	80 °С
Показатель преломления, n_D^{50}	1,4824	1,4831	1,4836	1,4836
Содержание общей серы, S, ppm	10105	10086	9950	9632
Молекулярная масса, г/моль	384,33	405,85	447,36	456,08
Кинематическая вязкость при 40 °С, $\nu_{40}, mm^2/c$	143,96	143,60	147,36	150,44
Кинематическая вязкость при 70 °С, $\nu_{70}, mm^2/c$	35,88	35,50	35,99	36,73
Вязкостно-температурная характеристика, ν_{40}/ν_{70}	4,01	4,04	4,09	4,10
Относительная плотность $\rho_4^{20}, g/cm^3$	1,0226	1,0228	1,0246	1,0463

Сопоставление полученных результатов окисления вакуумного дистиллята позволило установить следующее:

наблюдается снижение общего содержания серы в продуктах окисления. С повышением температуры окисления содержание серы снижается на 4,7 %. По-видимому, это связано с окислением серосодержащих соединений сначала до сульфоксидов, а затем до сульфонов, которые, как известно, эффективнее удаляются полярным растворителем, чем исходные соединения серы.

Увеличение вязкости связано с образованием в процессе окисления карбоновых кислот, они имеют сильную полярность и способность к взаимодействию со смолами и асфальтенами, что приводит к увеличению количества тяжелых компонентов и, следовательно, возрастанию вязкостно-температурной характеристики с 4,01 до 4,10. Как следствие, возрастает относительная плотность окисленных образцов.

На ИК-спектрах масляных фракций после окислительной обработки появляются характерные для $-\text{COOH}$ групп полосы в области 1750 см^{-1} . Кроме того, в спектрах можно обнаружить полосы, характерные для $-\text{SO}$ и $-\text{SO}_2$ групп (750 и 1220 см^{-1} соответственно), которые возникают при окислении сероорганических соединений.

Результаты проведенных исследований показали, что окисление пероксидом водорода в присутствии ледяной уксусной кислоты вакуумного дистиллята позволяет снизить содержание общей серы в масляной фракции, что в дальнейшем скажется на эффективности процесса селективной очистки и, как следствие, на качестве получаемых товарных масел.

Список литературы

1. Окислительное обессеривание углеводородного сырья / А.В. Акопян, Р.А. Федоров, Б.В. Андреев, А.В. Тараканова, А.В. Анисимов, Э.А. Караханов // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91, № 4. – С. 457–471.
2. Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Шарипов А.Х. Двухстадийная очистка масляных фракций от сульфидов // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47, № 2. – С. 143–146.
3. Окисление сульфидов масляных фракций пероксидом водорода в присутствии карбонильных соединений / А.Х. Шарипов, И.Р. Нигматуллин, В.Р. Нигматуллин, Р.Р. Мухамедова // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48, № 6. – С. 462–466.

4. Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LI, № 4. – С. 32–40.

5. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р. Каталитическое окисление сульфидов масляных фракций пероксидом водорода // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45, № 5. – С. 351–354.

6. Снижение содержания серы в сланцевой нефти методом окислительного обессеривания / А.В. Акопян, Ю.С. Кардашева, Е.А. Есева, Д.А. Плотников // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56, № 5. – С. 545–548.

7. Денисов Е.Т. Механизмы гомолитического распада молекул в жидкой фазе // Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ. М.:ВИНИТИ. – 1981. – Т. 9. – С. 157.

8. Патент 2243986. Способ очистки масляных фракций / Нигматуллин В.Р., Шарипов В.А. Нигматуллин И.Р.

Об авторах

Жолнеркевич Вероника Игоревна – аспирант кафедры «Нефтегазопереработка и нефтехимия», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: zholnerkevichv@mail.ru

Шрубок Александра Олеговна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Нефтегазопереработка и нефтехимия», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: shrubok@belstu.by

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор кафедры «Нефтегазопереработка и нефтехимия», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: grushova.e@mail.ru

А.М. Иванова, Ю.Б. Ельчищева, Л.Г. Чеканова, А.А. Юминова

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ER (III) И ТВ (III) С АРСЕНАЗО (III)

В статье представлены результаты определения оптимальных условий спектрофотометрической реакции тербия (III) и эрбия (III) с арсеназо (III). Методами насыщения и сдвига равновесий определены молярные соотношения $[Me(III)] : [Arsenazo(III)]$. В оптимальных условиях построены градуировочные графики для определения эрбия (III) и тербия (III). Рассчитаны правильность и сходимость результатов спектрофотометрического определения.

Ключевые слова: арсеназо (III), спектрофотометрия, редкоземельные элементы, тербий (III), эрбий (III).

A.M. Ivanova, Yu.B. Elchishcheva, L.G. Chekanova, A.A. Yuminova

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ER (III) AND TB (III) IONS WITH ARSENASO (III)

The article presents the results of determining the optimal conditions for the spectrophotometric reaction of terbium (III) and erbium (III) with arsenazo (III). The molar ratios of $[Me(III)] : [Arsenazo(III)]$ were determined by saturation and equilibrium shift methods. Under optimal conditions, calibration graphs were constructed for the determination of erbium(III) and terbium (III). The correctness and convergence of the results of the spectrophotometric determination were calculated.

Keywords: arsenazo (III), spectrophotometric determination, rare earth elements, terbium (III), erbium (III).

Одним из перспективных методов извлечения малых количеств редкоземельных элементов (РЗЭ) прежде всего для получения коллективных концентратов из технологических растворов является ионная флотация (ИФ). Поскольку для ИФ наиболее перспективны комплексообразующие собиратели [1], актуальным является поиск реагентов, при взаимодействии с которыми образуются прочные комплексы редкоземельных элементов. Среди множества органических веществ наибольший интерес представляют соединения, имеющие в своем составе два

гетероатома, которые при координации с ионами металлов образуют структуры, обладающие высокой устойчивостью.

К таким органическим лигандам можно отнести аминотилеифосфоновые кислоты. Известен промышленный реагент марки «ФМ-1», содержащий натриевые соли аминотилеифосфоновых кислот и применяемый в качестве флокулянта для нефтедобычи и очистки сточных и технологических вод от взвешенных частиц и нефтепродуктов. Функциональная группа «ФМ-1» содержит атомы азота, кислорода, способные к взаимодействию с ионами РЗЭ, и длинные алкильные радикалы, придающие соединению свойства ПАВ. Потому данный реагент может быть рассмотрен в качестве потенциального собирателя для процессов ионной флотации.

В связи с тем, что при взаимодействии реагента с редкоземельными металлами образуются труднорастворимые соединения, которые обуславливают возможность использования «ФМ-1» в различных процессах концентрирования и разделения РЗЭ [2], авторами работы показана возможность использования реагента ФМ-1 в качестве собирателя для ионной флотации лантана (III) [3].

Целью настоящей работы была разработка спектрофотометрической методики определения остаточных концентраций эрбия (III) и тербия (III) с арсеназо (III) в рафинате после концентрирования металлов ФМ-1.

При исследовании кислотно-основных равновесий в водных растворах арсеназо (III) и его комплексных соединений с ионами эрбия (III) и тербия (III) зарегистрированы спектры поглощения (рис. 1, 2). Максимум поглощения наблюдается при длине волны 653 нм и 654 нм для эрбия (III) и тербия (III) соответственно. Как следует из результатов эксперимента максимальная чувствительность данного определения наблюдается при pH 3,88 (см. рис. 1). Высокая контрастность спектрофотометрической реакции и минимальное влияние реагента отображено на рис. 2. Оптимальный объем аммиачно-ацетатного буферного раствора составляет 5,0 мл при максимальной оптической плотности.

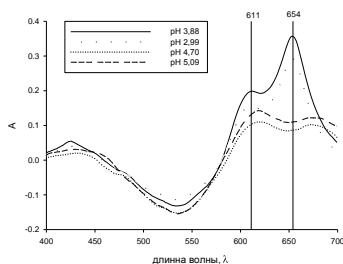


Рис. 1. Спектры поглощения комплекса на фоне арсеназо (III) в интервале рН от 2,59 до 5,09;
 $C_{\text{арсеназо (III)}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
 $C_{\text{Ть}^{3+}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $l = 1,0$ см, СФ-2000

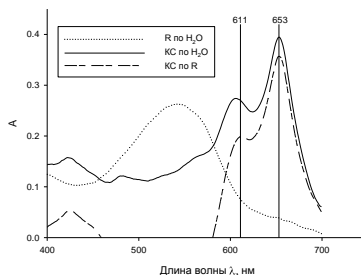


Рис. 2. Спектры поглощения арсеназо (III) на фоне воды (R/H_2O); комплекса на фоне воды (KC/H_2O) и на фоне арсеназо (III) (KC/R) при рН = 3,88; $C_{\text{арсеназо (III)}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Ть}^{3+}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 1,0$ см, СФ-2000

При изучении времени развития окраски комплексов ионов эрбия (III) и тербия (III) с арсеназо (III) было доказано, что комплексы образуются мгновенно и окраска устойчива в течение одного часа (табл. 1).

Таблица 1

Изучение комплекса во времени

($C_{\text{арсеназо (III)}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Ть}^{3+}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 1,0$ см)

τ, мин	5	10	20	30	40	60	90	120
A	0,639	0,635	0,631	0,629	0,626	0,625	0,623	0,623

Оптимальный объем реагента реакции комплексообразования арсеназо (III) с ионами эрбия (III) и тербия (III) составляет 1,0 мл и 1,5 мл соответственно. Анализ кривых насыщения (рис. 3, а, б) и зависимости $\lg A - f(\lg C_R)$ по методу сдвига равновесий (рис. 4) показывает, что молярные соотношения $[Me(III)] : [Arсеназо(III)] = 1 : 1$.

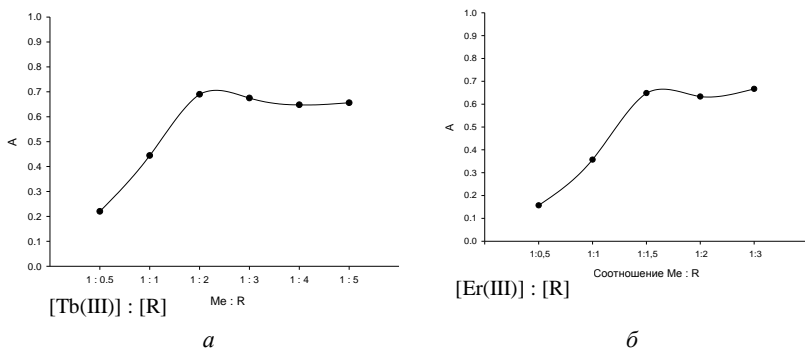


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от количества добавленного реагента: *а* – $C_{Tb^{3+}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{арсеназо (III)}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l = 1,0$ см; *б* – $C_{Er^{3+}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{арсеназо (III)}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l = 0,5$ см

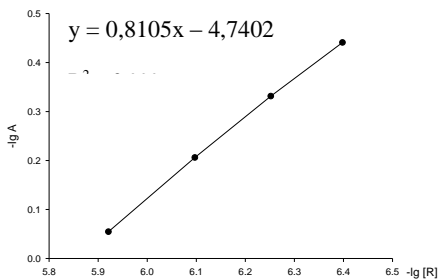


Рис. 4. Определение молярных соотношений $[Er(III)]:[R]$ методом сдвига равновесий; $C_{Er^{3+}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{арсеназо (III)}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l = 0,5$ см

В оптимальных условиях построены градуировочные графики для определения ионов тербия (III) и эрбия (III) с арсеназо (III) (рис. 5 *а, б*). Закон Бугера – Ламберта – Бера выполняется в интервале от 8,4 до 100,4 мкг эрбия (III) и от 8,0 до 48,0 мкг тербия (III) в 25 мл раствора. Молярный коэффициент светопоглощения составляет $6,36 \cdot 10^4$ и $5,40 \cdot 10^4$ см²/моль для комплексов тербия (III) и эрбия (III) соответственно.

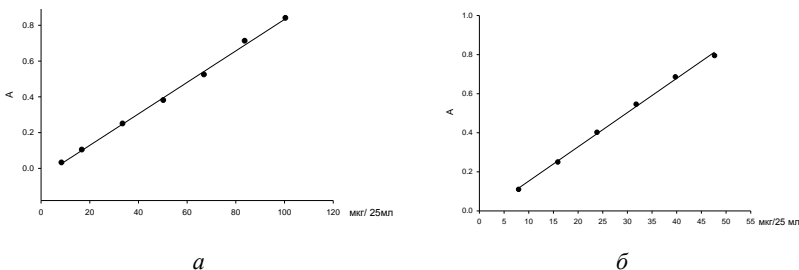


Рис. 5. Градуировочный график для определения: *а* – C_{Eg}^{3+}
 $C_{арсеназо(III)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $pH_{опт} = 3,88$, $\lambda_{max} = 653$ нм, $C_{Eg}^{3+} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
 $C_{арсеназо(III)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l = 0,5$ см; *б* – C_{Tb}^{3+} , $C_{арсеназо(III)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $pH_{опт} = 3,88$, λ_{max}
 $= 654$ нм, $C_{Tb}^{3+} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{арсеназо(III)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l = 1,0$ см

Правильность и сходимость результатов спектрофотометрических определений обработаны методом математической статистики и представлены в табл. 2. Удовлетворительная относительная ошибка доказывает возможность использования спектрофотометрической методики для определения остаточных концентраций эрбия (III) и тербия (III) в процессах концентрирования с реагентом ФМ-1.

Таблица 2

Оценка правильности и сходимости результатов измерений ($n = 5, P = 0,95$)

Введено, $Eg(III)$, мкг/25 мл	Найдено $Eg(III)$ мкг/25 мл	S	Относительная ошибка, %
50,17	$49,98 \pm 2,84$	5,213	0,38

Список литературы

1. Радусhev А.В., Чеканова Л.Г., Чернова Г.В. Реагенты для ионной флотации цветных металлов // Цветные металлы. – 2005. – № 7. – С. 34–39.
2. Кариева Л.М., Юминова А.А., Чеканова Л.Г. Исследование процессов комплексообразования реагента «ФМ-1» на примере ионов $Y(III)$ // Современные аспекты химии: материалы VIII

молодежной школы-конференции. – Пермь, 13–15 мая 2021 г. / Перм. гос. нац. исслед. ун-т, – Пермь, 2021. – С. 39–42.

3. Physical-chemical properties of FM-1 reagent as a potential collector for ion flotation of lanthanoids / A.A. Yuminova, E.A. Giniyatullina, L.M. Karieva, L.G. Chekanova // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series. – 2022. – № 1 (105). – P. 113–121. – DOI 10.31489/2022Ch1/113-121

Об авторах

Иванова Анна Михайловна – магистрант, Пермский государственный национальный исследовательский университет, e-mail: ivanova.ivanova99@yandex.ru

Ельчищева Юлия Борисовна – кандидат химических наук, доцент кафедры «Аналитической химии и экспертизы», Пермский государственный национальный исследовательский университет, e-mail: analitik1973@mail.ru

Чеканова Лариса Геннадьевна – кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией органических комплексообразующих реагентов, ФГБУН «Институт технической химии УрО РАН», e-mail: larchek.07@mail.ru

Юминова Александра Александровна – кандидат химических наук, доцент кафедры «Аналитической химии и экспертизы», Пермский государственный национальный исследовательский университет, e-mail: aleks3004@list.ru

Д.А. Калугина

ПОВЫШЕНИЕ ЕМКОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТАНТАЛОВЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ С ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Проанализированы способы формирования катодного покрытия на основе проводящего полимера PEDOT на пористом аноде конденсатора. Представлен способ, позволяющий улучшить емкостные характеристики твердотельного танталового конденсатора.

Ключевые слова: проводящие полимеры, поли(3,4-этилендиокситиофен), танталовый твердотельный конденсатор с полимерным электролитом, парофазная полимеризация, суспензии PEDOT:PSS.

D.A. Kalugina

IMPROVING CAPACITIVE CHARACTERISTICS OF SOLID TANTALUM CAPACITORS WITH POLYMER COUNTER ELECTRODE

This article analyzed methods for forming a cathode coating based on a conductive polymer PEDOT on a porous capacitor anode. The article presents a solution to improve capacitive characteristics of solid tantalum capacitors.

Keywords: conductive polymers, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), solid tantalum capacitors with polymer electrolyte, vapor phase polymerization, suspensions.

Объемно-пористые танталовые конденсаторы с твердым электролитом на основе проводящего полимера представляют интерес благодаря низкому эквивалентному последовательному сопротивлению (ЭПС) и отсутствию отказа по типу «возгорание».

Типовое изготовление танталового конденсатора с полимерным электролитом включает следующие основные этапы: прессование танталового порошка и спекание полученного пористого тела в вакууме; формирование анодной оксидной пленки Ta_2O_5 , выступающей в качестве диэлектрика; нанесение катодного покрытия (проводящий полимер) и переходных слоев (графит, серебросодержащая паста); сборка полученного конденсаторного элемента в корпус [1].

В качестве катодного покрытия в полимерных конденсаторах применяют поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT). Этот материал используют из-за его более высокой проводимости и надежности [2]. В настоящее время существуют два основных промышленных метода формирования проводящей пленки PEDOT на пористом танталовом аноде.

1. Химическая полимеризация мономера 3,4-этилендиокситиофена (EDOT), представляющая собой пропитку анодов в растворе, содержащем мономер, окислитель и добавки для улучшения адгезии и проводимости пленки (метод *in situ*). Преимущества метода: максимальная реализация емкости анода, недостатки: низкие пробивные напряжения и высокие токи утечки (низкая надежность конденсатора), технологическая сложность процесса.

2. Метод нанесения предварительно полимеризованных суспензий PEDOT:PSS, подразумевающий пропитку анодов в водной суспензии PEDOT:PSS с последующей сушкой. Применение суспензий позволяет свести к минимуму отрицательные стороны первого метода и получить полимерные пленки с заранее заданными свойствами. Но стоит отметить, что механические свойства пленок зависят от условий среды (температура и влажность), что влияет на электропараметры конденсатора, а именно на емкость [3].

Наиболее перспективным методом формирования полимерной пленки является применение суспензий PEDOT:PSS. Однако их основной недостаток не позволяет изготовить конденсатор со стабильным уровнем емкости в условиях воздействия широкого диапазона температур, в том числе и отрицательных (от -60 до $+125$ °C).

Последовательное применение метода химического окисления и метода PEDOT:PSS (гибридный способ) позволяет увеличить реализацию емкости анода и минимизировать ее изменения в ходе испытаний и эксплуатации, но не лишает полученный конденсатор ряда недостатков метода химического окисления.

Среди различных методов синтеза тонких пленок PEDOT наибольший интерес представляет метод парофазной полимеризации (*varog phase polymerization* – VPP) [4]. Суть метода VPP, как и для метода *in situ*, заключается в проведении реакции взаимодействия мономера и окислителя, однако мономер подводят к слою

окислителя на подложке в виде пара. Проведение реакции химического окисления по методу VPP вместо метода *in situ* в гибридном способе формирования полимерного покрытия представляет собой решение, сохраняющее преимущества метода *in situ* и нивелирующее его недостатки.

В данной работе нанесение катодного покрытия было проведено для изготовленных по типовой технологии танталовых анодов следующих номиналов (в скобках указаны фактические значения анодной емкости): $20B \times 22\text{мкФ}$ (23,4 мкФ), $16B \times 47\text{мкФ}$ (52,8 мкФ) и $4B \times 680\text{мкФ}$ (665 мкФ).

Формирование полимерного покрытия было проведено по двум способам:

1. Способ нанесения предварительно полимеризованных суспензий PEDOT:PSS.

Аноды были пропитаны в суспензии и высушены при 120 °С с целью удаления растворителя. Многостадийное проведение операций пропитки и сушки проводилось при последовательном применении суспензий с различным значением вязкости (от 15 до 250 мПа·с).

2. Гибридный способ, включающий последовательное применение методов VPP и PEDOT:PSS.

Аноды были пропитаны в растворе окислителя (толуолсульфоната железа (III) в бутаноле), растворитель удален с помощью вакуумной сушки. Затем аноды со слоем окислителя были помещены в герметичный контейнер, наполненный парами мономера EDOT на 4 ч. Далее аноды со слоем полимера были последовательно промыты этиловым спиртом и деионизованной водой. После пяти стадий нанесения полимерной пленки методом VPP было проведено дальнейшее формирование катодного покрытия в соответствии со способом PEDOT:PSS.

Затем на образцы по двум вариантам было проведено нанесение графита и серебросодержащей пасты. Полученные конденсаторные элементы были заключены в негерметичный корпус.

С целью оценки влияния внешних факторов на стабильность электрических параметров для конденсаторов с наибольшим значением емкости ($4B \times 680\text{мкФ}$) было проведено увлажнение (120 ч, $T = 50\text{ °С}$, $W = 50\%$) с целью расширения пленки и, как следствие, максимальной реализации емкости, а также проведены испытания на воздействие температуры 85 °С при подаче напряжения 4В.

Было произведено измерение основных электрических параметров конденсаторов (емкость C , тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$, токи утечки через диэлектрик $I_{\text{ут}}$, эквивалентное последовательное сопротивление R), которые представлены в табл. 1. В качестве дополнительного параметра указана степень реализации анодной емкости ΔC , равная отношению емкости готового изделия к анодной. Результаты испытаний, а именно значения емкостных характеристик, представлены в табл. 2.

Таблица 1

Результаты изготовления конденсаторов

Номинал	Способ	C , мкФ	$\operatorname{tg}\delta$, %	$I_{\text{ут}}$, мкА	R , мОм	ΔC , %
20В × 22мкФ	PEDOT:PSS	18,8 ± 0,9	5,1 ± 0,6	2–13	38 ± 5	80,3
	VPP + PEDOT:PSS	21,0 ± 0,2	3,4 ± 0,4	2–20	76 ± 6	89,7
	Норма	17,9–26,1	9,7	42	97	–
16В × 47мкФ	PEDOT:PSS	43,5 ± 1,1	5,6 ± 0,5	8–26	52 ± 5	82,4
	VPP + PEDOT:PSS	46,6 ± 0,1	4,8 ± 0,7	5–40	61 ± 5	88,2
	Норма	38,2–55,8	9,7	73	97	–
4В × 680мкФ	PEDOT:PSS	509 ± 23	6,4 ± 0,8	16–115	28 ± 2	76,5
	VPP + PEDOT:PSS	563 ± 4	4,8 ± 0,6	23–248	31 ± 3	84,7
	Норма	544–816	9,7	269	34	–

Таблица 2

Результаты испытаний на воздействие температуры и напряжения

t , ч	PEDOT:PSS					VPP + PEDOT:PSS				
	C , мкФ	$\operatorname{tg}\delta$, %	$I_{\text{ут}}$, мкА	R , мОм	ΔC , %	C , мкФ	$\operatorname{tg}\delta$, %	$I_{\text{ут}}$, мкА	R , мОм	ΔC , %
После увлажнения	664	6,5	56	26	99,9	662	5,2	62	30	99,6
250	467	6,1	41	32	70,3	560	5,1	56	33	84,3
750	461	6,0	33	32	69,4	557	4,8	58	34	83,9
1000	451	5,4	22	34	67,9	546	4,7	64	34	82,1

Расширение и сжатие пленки проводящего полимера, происходящие при различных условиях испытаний, оказывают значительное влияние на изменение емкости [3]. Применение метода парофазной полимеризации позволило снизить это отрицательное влияние без ухудшения других основных электропараметров конденсаторов, а также в целом повысить реализацию емкости готовых изделий.

Список литературы

1. Freeman Y. Tantalum and Niobium-Based Capacitors. – Springer International Publishing AG, 2018. – 120 p.
2. PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer / A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, K. Reuter. – Taylor and Francis Group, LLC, 2011. – 343 p.
3. Capacitance Stability in Polymer Tantalum Capacitors with PEDOT Counter Electrodes / Y. Freeman, I. Luzinov, R. Burtovyy, P. Lessner, W. R. Harrell, S. Chinnam, J. Qazi. – ECS J. Solid State Sci. Technol., 2017. – P. 104–110.
4. Winther-Jensen B., West K. Vapor-phase polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene: a route to highly conducting polymer surface layers // *Macromolecules*. – 2004. – № 37. – P. 4538–4543.

Об авторе

Калугина Дарья Альбертовна – магистрант кафедры «Химия и химическая технология», Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова, инженер-технолог предприятия АО «Элеконд», e-mail: d_beketova_d@mail.ru

А.А. Кардашина, Д.В. Саулин

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

В работе представлены результаты экспериментов по насыщению водородом образцов хромоникелевых сплавов при комнатной температуре и атмосферном давлении. Показано, что твердость сплава на железной основе увеличивается, а твердость сплава на никелевой основе – уменьшается, причем в течение 100 ч от начала процесса насыщения водородом твердость обоих образцов сплава не изменяется.

Ключевые слова: водородная коррозия, хромоникелевый сплав, твердость.

A.A. Kardashina, D.V. Saulin

INVESTIGATION OF HYDROGEN CORROSION OF NI-CR ALLOYS

The paper presents the results of experiments for hydrogen saturation of Ni-Cr alloys samples at room temperature and atmospheric pressure. It is determined that the iron-based alloy hardness increases, but the nickel-based alloy hardness decreases, and the hardness of both alloy samples does not changing within 100 hrs from the beginning of the saturation process.

Keywords: hydrogen corrosion, Ni-Cr alloys, hardness.

Коррозией называется самопроизвольное разрушение металлов и сплавов в результате химического, электрохимического или физико-химического взаимодействия с окружающей средой. Под водородной коррозией подразумевается взаимодействие сплавов с водородом, при котором происходит их разрушение за счет охрупчивания сплава с последующим образованием микротрещин [1]. Согласно одной из теорий водородного охрупчивания, на первом этапе атомы водорода адсорбируются сплавом и, с течением времени, диффундируют к границам металлических зерен или к местам максимального напряжения внутри структуры сплава, образуя микropузырьки, которые дополнительно нагружают структуру сплава изнутри вплоть до ее разрушения. Факторами, способствующими водородному охруп-

чиванию сплава, является его восприимчивость к охрупчиванию и наличие механической растягивающей нагрузки детали [2]. Чем тверже сплав и чем выше нагрузка на деталь, тем выше будет вероятность его водородного охрупчивания. По мнению авторов статьи, [3] водородное охрупчивание определяет не общее содержание водорода в металле, а только его диффузионно-подвижную часть, обладающую малой энергией связи с дефектами кристаллической решетки. Эта часть водорода (в виде атомов или протонов) постепенно перемещается в зону максимальных напряжений, где создаются высокие концентрации водорода, которые способствуют значительному снижению пластичности стали.

В литературе имеется информация, что охрупчивание сталей и сплавов на никелевой и железоникелевой основе внешним водородом проявляется в интервале температур от -150 до $+300$ °С с максимумом при комнатной температуре. Есть информация о влиянии давления на степень охрупчивания материалов, которое повышается с повышением давления водорода [4]. На процесс наводороживания стали также влияет ее структура. К незначительно и слабо охрупчиваемым материалам относятся хромоникельмарганцовистые стали со стабильной аустенитной структурой; сплавы на Fe-Ni основе, с содержанием никеля 25–45 %. Мартенситостареющие, мартенситные, аустенитно-мартенситные попадают в категорию сильно охрупчиваемых сталей.

Таким образом, водород неизменно оказывает воздействие на любой сплав, и вопрос заключается только в последствиях этого воздействия. Однако наводороживание сплавов может вызывать не только упрочнение сплавов, но и их размягчение [5], которое специфично для сплавов на основе никеля. При этом размягчение не является общим эффектом и может возникать только в конкретных системах сплавов.

Основной целью настоящей работы явилось изучение процессов наводороживания образцов хромоникелевого сплава на железной основе 20X23H18 и хромоникелевого сплава на никелевой основе X20H80, содержащих примерно одинаковое количество хрома. В ходе выполнения работы образцы сплавов помещались в стеклянный бокс с притертой крышкой, который заполнялся водородом из генератора водорода и выдерживался заданное время при комнатной температуре. С течением времени проводилось периодическое измерение микротвердости образцов

по Виккерсу, и затем образцы снова помещались в водородсодержащую среду.

Результаты изменения микротвердости образцов сталей 20X23H18 и X20H80 представлены на рисунке. При этом, как принято в литературе, по оси ординат указывается не величина микротвердости, а отношение величины текущей микротвердости образца по Виккерсу к начальной (Φ), т.е. ее относительное изменение.

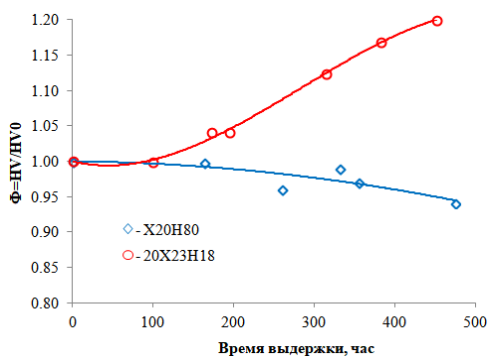


Рис. Зависимость изменения микротвердости сплавов в ходе наводороживания при комнатной температуре

Как видно на графике, с течением времени микротвердость хромоникелевого сплава 20X23H18, основу которого составляет железо, увеличивается, что может свидетельствовать о его наводороживании. При этом твердость сплава увеличилась на 20 % в течение 450 ч выдержки при комнатной температуре в среде водорода, однако следует отметить тот факт, что в течение первых 100 ч эксперимента его микротвердость практически не изменялась, что, вероятно, может быть связано с накоплением диффузного водорода в металле. Напротив, с течением времени микротвердость хромоникелевого сплава X20H80, основу которого составляет никель, не увеличивается, а уменьшается, и почти за 475 ч она снизилась более чем на 5 %. При этом первые 160 ч микротвердость образцов также практически не изменялась.

Как видно из представленных результатов исследований разнородных сплавов, в ходе наводороживания изменяется их микротвердость, что может свидетельствовать о взаимодействии водорода со сплавом, однако микротвердость сплавов изменяется различным образом, что, вероятно, может быть связано с различной основой сплавов. Единственное, что объединяет процесс наводороживания для обоих сплавов, заключается в задержке изменения их свойств в первоначальный момент времени, что, вероятно, связано с накоплением водорода внутри образцов сплава на первоначальном этапе. Обнаруженные особенности изменения твердости указанных сплавов в процессе наводороживания необходимо будет учитывать при их применении в средах, содержащих водород.

Список литературы

1. Hydrogen Embrittlement of Steel [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.imetllc.com/hydrogen-embrittlement-steel/> (дата обращения: 25.02.2023).
2. NORSOK M-001-2014 Materials selection. Edition 5, Sept. 2014 [Электронный ресурс]. – URL: http://aboutcorrosion.s3.amazonaws.com/Standards/NORSOK/m00001_2014%7B5%7Den.0115940830.pdf (дата обращения: 25.02.2023).
3. Влияние водорода на свойства высокопрочной коррозионностойкой стали ВНС65-Ш (18Х13Н4К4С2АМ3-Ш) и пути устранения водородной хрупкости [Электронный ресурс]. – URL: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=1314 (дата обращения: 25.02.2023).
4. Методы механических испытаний конструкционных материалов в среде водорода [Электронный ресурс]. – URL: <http://book.sarov.ru/wp-content/uploads/2020/11/ИИСМ-12-2013-9.pdf> (дата обращения: 25.02.2023).
5. Softening and Hardening of Yield Stress by Hydrogen-Solute Interactions [Электронный ресурс]. – URL: https://infoscience.epfl.ch/record/224453/files/Softening_and_Hardening_pre-print.pdf (дата обращения: 25.02.2023).

Об авторах

Кардашина Анастасия Александровна – 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

Н.Д. Кифель, А.Н. Чудинов

СЕЛЕКТИВНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЫРЬЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ИЗ ГУДРОНА

Дана характеристика гудрона АВТ-5 ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» – сырья процесса деасфальтизации. Приведены результаты деасфальтизации с использованием полярных и неполярных растворителей. Проведена оценка дальнейшего использования данных растворителей для получения сырья установки FCC.

Ключевые слова: каталитический крекинг деасфальтизация, полярные и неполярные растворители.

N.D. Kifel, A.N. Chudinov

SELECTIVE SOLVENTS FOR OBTAINING FCC RAW MATERIALS

A characteristic of tar АВТ-5 of LLC «LUKOIL-Permnefteorgsintez» – feedstock of deasphalting process is given. The problems of oil weighting and, as a consequence, the search for new solvents for deasphalting process are considered. The results of deasphalting using polar and non-polar solvents are given. The further use of these solvents for FCC feedstock is evaluated.

Keywords: FCC, deasphalting, polar and non-polar solvents.

Многие годы в качестве сырья каталитического крекинга использовался вакуумный газойль, в ряде случаев газойль активно вовлекался установки гидрокрекинга и рафинаты масляных дистиллятов.

За последние несколько лет в мировой практике переработке нефти фиксируется непрерывное утяжеление нефтяного сырья. Это обуславливается многими факторами, среди которых увеличение содержания сернистых соединений, тяжелых углеводородов вследствие снижения светлых. В этой связи на современных зарубежных установках уже произведен переход на тяжелое сырье, которое имеет конец кипения 540–620 °С [1].

Ввиду сложившейся мировой ситуации и отсутствия доступа к зарубежным технологиям становится весьма актуальным получение нового сырья установки FCC. В качестве альтернативы может выступать гудрон вакуумного блока установки атмосферно-вакуумной трубчатки после процесса деасфальтизации.

В классическом варианте на установке деасфальтизации гудрона применяется пропан. В данном случае деасфальтизат является сырьем для получения базовых масел. При использовании легких бензиновых фракций и полярных растворителей деасфальтизат будет уже непригоден в качестве сырья установок селективной очистки масел ввиду высокой вязкости и содержания ароматических углеводородов, однако будет пригоден для использования в качестве сырья установки FCC.

Практическая часть опирается на литературные данные об использовании легких бензиновых фракций в процессе деасфальтизации. Описано использование изобутилового спирта в соотношении сырье: растворитель 1 : 6 для облагораживания тяжелых нефтяных фракций [2].

- В качестве потенциальных растворителей были выбраны:
- нк-80 – сырье установки изомеризации;
 - изомеризат – продукт установки изомеризации;
 - изобутиловый спирт.

Процесс деасфальтизации в лабораторных условиях с каждым растворителем проходил в соотношении 1 : 6...16 по классической схеме [3]. Результаты экспериментов представлены в табл. 1–3.

Таблица 1

Результаты использования фракции
нк-80 в процессе деасфальтизации

Соотношение сырье : растворитель	1 : 6	1 : 8	1 : 10	1 : 12	1 : 14	1 : 16
Деасфальтизат, % масс.	91,66	90,88	90,47	89,28	88,68	87,80
Асфальт, % масс.	8,34	9,12	9,53	10,72	11,32	12,20
Коксуемость деасфальтизата, %	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Таблица 2

Результаты использования изомеризата
в процессе деасфальтизации

Соотношение сырье : растворитель	1 : 8	1 : 10	1 : 12	1 : 14	1 : 16
Деасфальтизат, % масс.	91,82	90,47	86,85	86,04	85,49
Асфальт, % масс.	8,18	9,53	13,15	13,96	14,51
Коксуемость деасфальтизата, %	0,11	0,01	0,01	0,01	0,01

Таблица 3

Результаты использования изобутилового спирта в процессе деасфальтизации

Соотношение сырье : растворитель	1 : 6	1 : 8	1 : 10	1 : 12
Деасфальтизат, % масс.	94,11	94,00	93,12	89,96
Асфальт, % масс.	5,89	6,00	6,88	10,04

Для оценки процесса деасфальтизации в приближенных к реальным условиям были проведены эксперименты в пустотелом реакторе периодического действия при температуре 50 °С и давлении 1,4 атм в течение одного часа при постоянном перемешивании. Результаты представлены в табл. 4, 5.

Таблица 4

Результаты деасфальтизации гудрона в реакторе с использованием фракции НК-80

Соотношение сырье: растворитель	1 : 8	1 : 10	1 : 12	1 : 16	1 : 20
Деасфальтизат, % масс.	0,40	0,95	0,80	0,58	0,94
Асфальт, % масс.	4,48	4,73	9,49	4,20	3,71

Таблица 5

Результаты деасфальтизации гудрона в реакторе с использованием изомеризата

Соотношение сырье : растворитель	1 : 8	1 : 12	1 : 16
Деасфальтизат, % масс.	1,42	0,74	3,14
Асфальт, % масс.	2,19	3,65	3,39

По результатам проведения деасфальтизации в лабораторных условиях с использованием выбранных растворителей коксумость полученного деасфальтизата не превышала 0,02 % (норма 0,39–0,43 %). Отличием использования растворителей является разность в отборах, которая определяется соотношением сырья к выбранному растворителю.

Для определения дальнейших возможностей использования каждого растворителя в качестве потенциального растворителя деасфальтизации гудрона с целью получения сырья установки FCC планируется провести дополнительный анализ полученных

деасфальтизаторов на содержание азота, ванадия и никеля, после чего сам процесс крекинга.

Список литературы

1. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа / С.А. Ахметов, Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов. – 2006.

2. Облагораживание дистиллятных фракций и остатков нефтяного и газоконденсатного сырья / Г.В. Тараканов, А.Р. Рамазанова, Н.Г. Ионов, В.П. Руднев. – 2014.

3. ГОСТ 11858-66. Нефть и нефтепродукты метод определения содержания асфальто-смолистых веществ и материалов.

Об авторах

Кифель Никита Денисович – студент магистратуры кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: nikita.kifel2016@yandex.ru

Чудинов Александр Николаевич – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: chudinovan@pstu.ru

Д.А. Корешкова, И.Л. Симакова

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДШЕСТВЕННИКА МЕТАЛЛА
НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ СИНТЕЗА АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СПИРТОВ
ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ**

Каскадный синтез вторичных алициклических спиртов из цитраля проводили в присутствии бифункциональных гетерогенных никелевых катализаторов. В качестве носителя был выбран цеолит H-Beta-38, допированный минеральной глиной бентонит. В ходе исследования было изучено влияние природы прекурсора на активность катализатора в каскадном гидрировании цитраля. Установлено, что нитрат никеля в качестве предшественника металла обеспечивает формирование активного компонента катализатора, обеспечивающего наиболее селективное получение изопулегола и ментола.

Ключевые слова: бифункциональные катализаторы, «one-pot» синтез, цитраль, селективное гидрирование, ментол, алициклические спирты.

D.A. Koreshkova, I.L. Simakova

**STUDY OF THE INFLUENCE OF METAL PRECURSOR
ON SELECTIVITY OF ALICYCLIC ALCOHOLS SYNTHESIS
FROM RENEWABLE RAW MATERIALS**

The cascade reaction of alicyclic alcohols from citral was carried out in the presence of bifunctional heterogeneous nickel catalysts. Zeolite H-Beta-38 doped with a bentonite clay binder was chosen as a support. As a result of the investigation, the influence of Ni precursor on the catalyst activity in the cascade hydrogenation of citral was studied. It has been established that nickel nitrate as a metal precursor provides the most selective production of isopulegol and menthol during the reaction.

Keywords: bifunctional catalysts, one-pot synthesis, citral, selective hydrogenation, menthol, alicyclic alcohols.

Алициклические спирты, такие как ментол и изопулегол, очень востребованы в промышленности. Они нашли широкое применение в медицине, фармацевтике, пищевой, косметической и других промышленности. Эти органические вещества обладают ценными фармакологическими свойствами, такими как противовоспалительный и анальгезирующий эффекты, успокаивают центральную нервную систему и др. Известно

немалое количество методов получения изопулегола, а также ментола, однако они характеризуются невысокой стереоселективностью синтеза. Так, например, изопулегол синтезируют традиционно применяемым способом с использованием катализатора с Льюисовской кислотностью, что приводит к образованию значительного количества побочных продуктов и отходов [1]. Анализ литературных данных показал, что наиболее оптимальным решением для получения ценных спиртов является каскадный синтез из возобновляемого растительного сырья – цитраля, в присутствии бифункционального никелевого катализатора [2–5].

Целью данной работы является изучение возможности повышения селективности каталитического синтеза вторичных алициклических спиртов из цитраля. Для этого будет изучено влияние природы прекурсора никеля на скорость превращения цитраля и селективность образования алициклических спиртов.

Реакция превращения цитраля в ментол весьма сложная. Так, для циклизации цитронеллала в изопулегол необходимо применение катализатора с кислотной функцией, то есть обладающего кислотными центрами Льюиса, тогда как для его дальнейшего гидрирования в изопулеголы и рацементол требуются нанодисперсные частицы металлического никеля. Поэтому в ходе синтеза применяется бифункциональный катализатор, имеющий как кислотные, так и металлические центры. Этим требованиям отвечает катализатор на основе никеля, нанесенный на цеолит, обладающий необходимой бифункциональностью.

Были определены текстурные свойства предполагаемых носителей, в ходе чего выявлено, что наиболее оптимальным носителем является цеолит H-Beta-38 (мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 38$). Помимо этого, применяемый цеолит был модифицирован бентонитом – природным глинистым материалом, необходимым для дальнейшего его использования в качестве связующего в процессе приготовления никелевого катализатора в форме экструдатов. Текстурные свойства цеолита и бентонита были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота, объем микропор пор (V_{DR}) был определен методом Дубинина-Радушкевича, применяемый для микропористых материалов, общий объем пор ($V_{\text{пор}}$) – методом функционала электронной плотности (DFT), а удельная поверхность композитов (S_{BET}) –

методом Брунауэра – Эммета – Теллера (*BET*) для мезопористых веществ (табл. 1).

Таблица 1

Текстуальные свойства носителя

Образец	Текстуальные свойства					
	S_{BET} , м ² /г	V_{DR} , см ³ /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$V_{микро}$, см ³ /г	$V_{мезо}$, см ³ /г	$V_{мезо} /$ $V_{микро}$
Н-Beta-38	589	0,31	–	0,23	0,08	2,9
Бентонит	172	–	0,25	0,05	0,2	4,0

Следующим этапом нашей работы являлся выбор оптимального предшественника, который обеспечил бы формирование мелкодисперсных металлических частиц на поверхности цеолита-носителя. В качестве прекурсоров металлического никеля были выбраны четыре образца: хлорид, сульфат, ацетат и нитрат никеля. Каждый из образцов приготовленных катализаторов был исследован методом ПЭМ высокого разрешения для определения кристаллической структуры каждого отдельного зерна (табл. 2).

Таблица 2

Средний размер частиц никеля в катализаторах на основе нитрата никеля (NiN), сульфата никеля (NiS), ацетата никеля (NiA) и хлорида никеля (NiCl)

Образец	Средний размер частиц, нм	
	Свежий	Отработанный
11 вес % NiN	11	12
11 вес % NiS	2	3
11 вес % NiA	6	–
11 вес % NiCl	–	–

Установлено, что образец на основе хлорида никеля характеризуется не только мелкими, но также и довольно крупными кристаллитами металлического никеля, что в дальнейшем может сказаться на активности протекания реакции. Было замечено, что катализатор из сульфата никеля содержит большое количество серы,

которая, по-видимому, блокирует активные центры, что ведет к быстрой дезактивации катализатора (рис. 1).

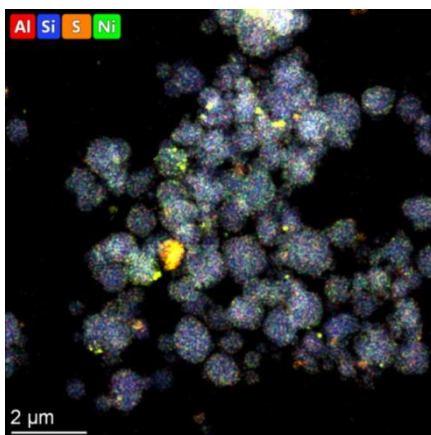


Рис. 1. Исследование структуры катализатора из сульфата никеля методом ПЭМ ВР

Количественный анализ продуктов проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ анализ). Распознавание продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии-масс-спектрологии (ГХ-МС).

Наиболее эффективный катализатор был синтезирован из нитрата никеля в качестве предшественника, который дал в итоге селективность по спиртам около 70 % в достаточно мягких условиях (70 °C и общем давлении 1 атм). Также он обеспечил высокую активность катализатора, так выход ментола наблюдался уже после 30 мин реакции. Стоит отметить еще один наиболее активный образец из хлорида никеля, его селективность по ментолу примерно равна 58–60 %, выход изопулегол был замечен уже в первом часу реакции, однако ментол был зафиксирован только после 300 мин синтеза. Низкая активность катализатора обуславливается спеканием частиц никеля в ходе восстановления при достаточно высокой температуре. Менее активными образцами являлись катализаторы на основе ацетат и сульфата никеля, в присутствии последнего выход ментола не наблюдался, а

изопулегол был обнаружен в малых количествах на 700 мин синтеза, конверсия цис- и транс-цитраля очень слабая.

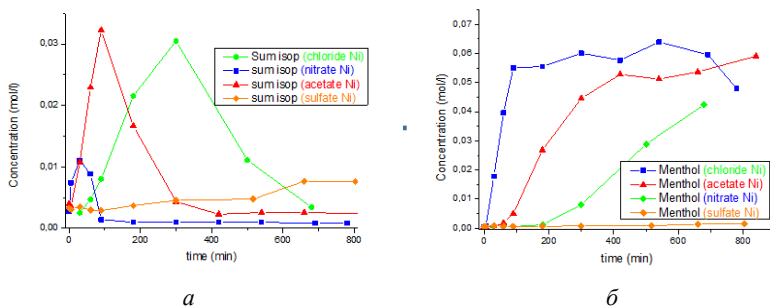


Рис. 2. Кинетические кривые гидрирования цитраля в присутствии Ni катализаторов, приготовленных из различных прекурсоров: *a* – изомеров изопулегола; *б* – изомеров ментола. Условия реакции: 150 мг катализатора, $P_{H_2} = 10$ атм, $T = 70$ °С, C_0 цитраля = 0,086 М в циклогексане, 15 мл

Таким образом, нитрат никеля в качестве предшественника металла в катализаторе Ni/Beta-38-sepiolite проявляет наибольшую активность и селективность образования рацемических смесей изомеров ментола и изопулегола, что наряду с низкой стоимостью никеля и относительно мягкими условиями протекания синтеза делает их получение каскадным методом синтеза весьма перспективными.

Список литературы

1. Török B, Schäfer C, Kokel A. Ring transformations by heterogeneous catalysis // *Advances in Green and Sustainable Chemistry*. – 2022. – P. 491–542.
2. Trasarti A.F., Marchi A.J., Apesteguía C.R. Design of catalyst systems for the one-pot synthesis of menthols from citral // *J. Catal.* – 2007. – Vol. 247. – P. 155–165.
3. Tuning Selectivity through the Support in the Hydrogenation of Citral over Copper Catalysts / I.V. Deliy, I.G. Danilova, I.L. Simakova, F. Zaccheria, N. Ravasio, R. Psaro // *Catalysis of*

Organic Reactions: 22nd Conference, Chem. Ind. – Boca Raton, Florida, 2009. – Vol. 123. – P. 87–92.

4. Continuous Synthesis of Menthol from Citronellal and Citral over Ni-Beta-Zeolite-Sepiolite Composite Catalyst / I. Simakova, P. Mäki-Arvela, M. Martinez-Klimov, J. Muller, Z. Vajglova, M. Peurla, K. Eränen, D.Y. Murzin // Applied Catalysis A: General. – 2022. – Vol. 636. – P. 118586.

5. Citral-to-Menthol Transformations in a Continuous Reactor over Ni/Mesoporous Aluminosilicate Extrudates Containing a Sepiolite Clay Binder / I.L. Simakova, Z. Vajglová, P. Mäki-Arvela, K. Eränen, L. Hupa, M. Peurla, E.M. Mäkilä, J. Wärnå, D.Y. Murzin // Organic Process Research & Development. – 2022. – Vol. 26, № 2. – P. 387–403.

Об авторах

Корешкова Диана Андреевна – студентка кафедры «Инженерные проблемы экологии», Новосибирский государственный технический университет, лаборантка отдела тонкого синтеза, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, e-mail: 24.koreshkova.diana.02@mail.ru

Симакова Ирина Леонидовна – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, e-mail: simakova@catalysis.ru

С.М. Косолапова, М.С. Смаль

ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ В УСЛОВИЯХ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОТКЛОНЕНИЯ

При синтезе эфиров жирных кислот из триглицеридов отклонение от стехиометрии реализует принцип Ле Шателье в реакции переэтерификации. Увеличение данного отклонения в сторону объемного избытка спирта позволит повлиять не только на химическое равновесие, но и повысить скорость реакции, гомогенизовав реакционную смесь. В связи с этим, предложена технология производства этиловых эфиров жирных кислот в реакторе идеального вытеснения.

Ключевые слова: эфиры жирных кислот, триглицериды, переэтерификация, этанол, рапсовое масло.

S.M. Kosolapova, M.S. Smal

PROVIDING FATTY ACID ESTERS FROM VEGETABLE OILS UNDER CONDITIONS OF STOICHIOMETRIC DEVIATION

In the synthesis of fatty acid esters, the deviation from stoichiometry implements the Le Chatelier principle in the transesterification reaction. The increase in this deviation towards a volumetric alcohol excess will make it possible to influence the chemical equilibrium and improve the transesterification rate by homogenizing of the reaction mixture. In this regard, a technology for production of fatty acid ethyl esters in a plug-flow reactor has been proposed.

Keywords: fatty acid esters, triglycerides, transesterification, ethanol, rapeseed oil.

Поиск альтернативных источников энергии, способствующих снижению антропогенного фактора, активно развивается в мире. По подсчетам World Resources Institute транспорт генерирует около 15,9 % мировых выбросов парниковых газов, из которых большая часть приходится на автотранспорт (11,9 %). В целях уменьшения данных показателей ведущие страны мира наращивают объемы производства и потребление биотоплива.

Среди альтернативных топлив из биомассы на территории России наибольшее развитие получили твердые брикеты из древесины и ее отходов, однако производство жидкого биотоплива,

не смотря на широкую ресурсную базу страны, не имеет реализации.

Производство ЭЖК из растительных масел основывается на реакции щелочной переэтерификации триглицеридов жирных кислот одноатомным спиртом. В основу проектируемой технологии в первую очередь закладываются оптимальные условия проведения процесса. В данном случае это температура реакционной смеси, катализатор и его количество, соотношение и качество исходных компонентов, время реакции.

Основываясь на данных о доле потребления и производства масла на российском рынке, предоставленных исследовательской компанией NeoAnalytics, можно рассматривать рапсовое масло качестве перспективного для России сырья для производства биотоплива [1].

Известно, что в качестве реакционного спирта в данном процессе используют метанол или этанол. Авторами данной работы выбран этиловый спирт ввиду его меньшей токсичности по сравнению с метанолом. Среди гомогенных катализаторов наибольшее экономическое обоснование получили гидроксиды щелочных металлов – NaOH и KOH. Был проведен сравнительный анализ данных катализаторов [2]. По результатам построения кинетических кривых наиболее эффективным оказался гидроксид калия.

Зарубежный опыт демонстрирует синтез эфиров жирных кислот в оптимальном диапазоне молярных соотношений исходных компонентов – от 6 до 14 моль спирта на одну моль масла. Данное решение следует правилу Ле Шателье и нацелено на создание избытка этилового спирта для смещения равновесия реакции в сторону образования продуктов.

Однако использование такого соотношения не позволяет достичь гомогенизации реакционной смеси. В начале процесса будет существовать масляная и спиртовая фазы, а в конце — эфирная и глицериновая. Поскольку в течение всего процесса реакционная смесь будет пребывать в гетерогенном состоянии, реакция будет проходить только на площади раздела фаз, что ухудшит ее кинетику. Так, время синтеза эфиров жирных кислот в разных работах в диапазоне молярных соотношений этанол : масло, равном $6 \div 14 : 1$ составляет от 1 до 6 ч [3].

Сокращения времени реакции можно достичь уменьшением объема реакционной смеси. Так, в лабораторных условиях практикуют синтез ЭЖК в микрореакторах идеального вытеснения (РИВ) [4]. Однако применение реакторов с малым сечением уменьшает производительность установки.

Как известно, эфиры жирных кислот могут способствовать гомогенизации трехкомпонентных систем масло – эфир – спирт [5]. Авторами данной работы предлагается увеличение соотношения компонентов в сторону объемного избытка этанола с целью гомогенизации реакционной смеси и как следствие повышения кинетики реакции переэтерификации. Такое решение позволит увеличить сечение реактора и повысить производительность установки. Тогда технологическая схема получения ЭЖК примет следующий вид (рис. 1). В данной схеме избыточный этанол удаляется из гомогенной фазы, получаемой на выходе из реактора, и возвращается в цикл.

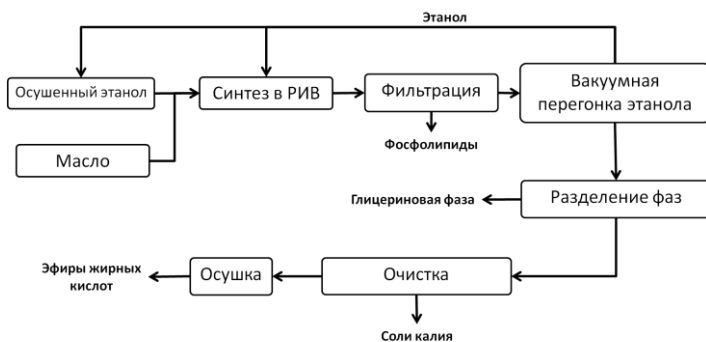


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема

Для подтверждения эффективности предложенной схемы был проведен экспериментальный синтез эфиров жирных кислот из рапсового масла и этанола в диапазоне объемных соотношений масло : этанол 1 : 1 – 1 : 5. В качестве катализатора использовали гидроксид калия. Катализатор добавляли в реакционный спирт в количестве 0,5 % масс. Синтез проводили в системе параллельных реакторов HEL при температуре 70 °С в стальных реакторах объемом 250 мл.

Для быстрого достижения требуемого температурного режима, растительное масло нагревали до 80°C, затем в реактор приливали требуемое количество этанола с растворенным катализатором при постоянном перемешивании со скоростью 250 об/мин. Для построения кинетической в определенный момент времени реактор с реакционной смесью погружали в холодную водяную баню, чтобы остановить реакцию температурным перепадом.

Выход эфиров жирных кислот рассчитывали с помощью газовой хроматографии, используя метод внутреннего стандарта. Концентрации целевых продуктов рассчитывались по следующей формуле:

$$C_{\text{эф}} = \frac{S_{\text{эф}}}{S_{\text{вн}}} \cdot C_{\text{вн}}$$

где $C_{\text{эф}}$ и $C_{\text{вн}}$ – концентрации эфира и внутреннего стандарта, соответственно; $\frac{S_{\text{эф}}}{S_{\text{вн}}}$ – отношение площади пика эфира к площади пика внутреннего стандарта.

По результатам экспериментов было установлено формирование гомогенной фазы в диапазоне соотношений 1 : 2 – 1 : 5. При этом наибольший выход ЭЖК достигается при соотношении масло : этанол, равном 1 : 3. Была построена кинетическая кривая процесса (рис. 2). При используемых условиях синтеза удалось достичь реакционного равновесия менее чем за 5 мин. Полученные результаты доказывают эффективность применения объемного стехиометрического отклонения для оптимизации кинетики переэтерификации.

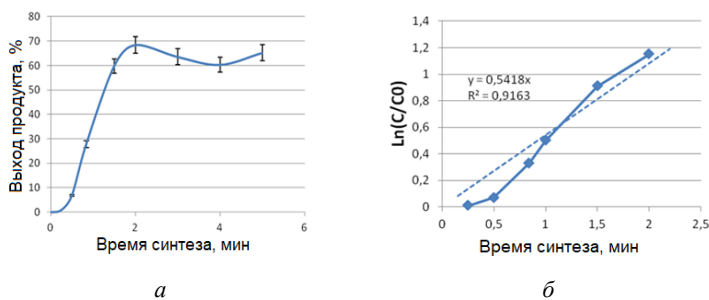


Рис. 2. Кинетическая кривая синтеза ЭЖК рапсового масла:
 а – общий вид; б – кинетическая кривая первого порядка

Список литературы

1. Анализ российского рынка рапсового масла: итоги 2021 г., прогноз до 2025 г, 2022 [Электронный ресурс]. – URL: <https://marketing.rbc.ru/articles/13592/> (дата обращения: 13.02.2023).
2. Кислотный и щелочной катализ в реакции переэтерификации растительного сырья / С.М. Косолапова, А.А. Кудинова, В.А. Рудко [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2021. – № 10. – С. 16–22.
3. Biodiesel production from corn oil: A review / V.B. Veljković [et al.] // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2018. – Vol. 91. – P. 531–548.
4. Transesterification reaction of sunflower oil and ethanol for biodiesel synthesis in microchannel reactor: Experimental and simulation studies / H.S. Santana, D.S. Tortola, É.M. Reis, J.L. Silva, O.P. Taranto // Chem. Eng. J. – 2016. – Vol. 302. – P. 752–762.
5. Phase Equilibria in Triacylglycerols – Ethanol – Oleic Acid – Athyl Oleate Quasi-Quaternary System / I.A. Permyakova, V.V. Vol'khin, D.A. Kazakov, K. Kaczmarek, O.S. Kudryashova, E.A. Sukhoplecheva // Eurasian Chem. J. – 2014. – Vol. 16, № 4.

Об авторах

Косолапова Софья Михайловна – младший научный сотрудник НЦ «Переработка ресурсов», Санкт-Петербургский горный университет, e-mail: sofy.k.97@mail.ru

Смаль Макар Сергеевич – студент бакалавриата кафедры «Химическая технология природных энергоносителей», Санкт-Петербургский горный университет, e-mail: s200134@stud.spmi.ru

Д.М. Кузьменков, В.С. Францевич, Е.А. Яценко

**ФОСФОГИПС – ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМИНЕРАЛЬНОЙ СВЯЗКИ
ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

В статье приведены результаты по влиянию основных технологических параметров на формирование вещественного состава полиминерального гипсового вяжущего из фосфогипса. Основными технологическими параметрами, влияющими на физико-механические свойства целевого продукта, являются концентрационные параметры фосфогипса, серной кислоты и карбоната кальция. Отмечено, что наряду с разработкой нового композиционного материала решается важная экологическая проблема утилизации техногенного отхода.

Ключевые слова: фосфогипс, мел, апатитовый концентрат, полиминеральное гипсовое вяжущее, серная кислота, эксергия, химическая дегидратация.

D.M. Kuzmenkov, V.S. Frantskevich, E.A. Yatsenko

**PHOSPHOGYPSUM IS A PROMISING RAW MATERIAL
FOR THE PRODUCTION OF POLYMINERAL LIGAMENTS
FOR COMPOSITE MATERIALS**

The article presents the results on the influence of the main technological parameters on the formation of the material composition of a polymineral gypsum binder from phosphogypsum. The main technological parameters affecting the physical and mechanical properties of the target product are the concentration parameters of phosphogypsum, sulfuric acid and calcium carbonate. It is noted that along with the development of a new composite material, an important environmental problem of man-made waste disposal is being solved.

Keywords: phosphogypsum, chalk, apatite concentrate, polymineral gypsum binder, sulfuric acid, exergy, chemical dehydration.

Одной из важнейших проблем, стоящих в области материаловедения является изыскание новых видов связующих, являющихся основным компонентом в составе композиционных материалов. Значительную долю среди связующих составляют минеральные вяжущие, которые входят в состав композиционных материалов не только строительного, но и технического назначения.

Важнейшим видом минеральных вяжущих, используемых для вышеуказанных целей, являются гипсовые вяжущие, использование которых в технике и строительстве известно более 5000 лет. Столь высокое долгожительство обусловлено комплексом уникальных свойств, присущих гипсовым вяжущим: малая энергоёмкость их производства, быстрый темп набора прочности, и в ряде случаев, высокие прочностные свойства.

Традиционно сырьём для их производства использовался и продолжает применяться природный гипсовый камень, который помимо основного вещества – двуводного сульфата кальция, содержит, как правило, различный набор минеральных примесей – карбоната кальция, глинистых минералов, сульфидов, а также соединений редкоземельных элементов. Благодаря достаточно широкому распространению в природе гипсового камня, гипсовые вяжущие по-прежнему в общем балансе минеральных вяжущих занимают несколько десятков процентов.

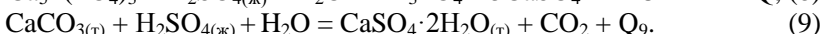
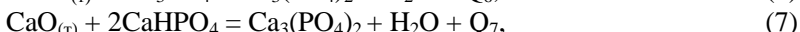
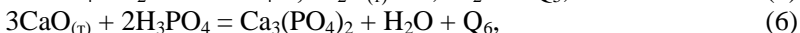
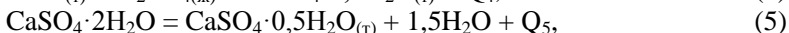
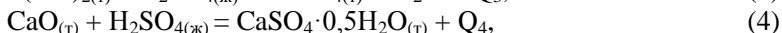
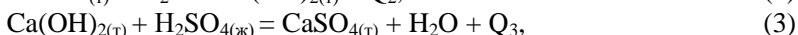
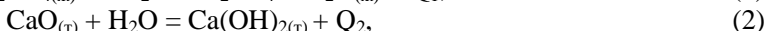
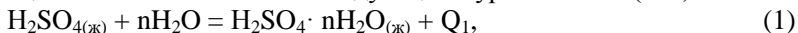
Отсутствие в Республике Беларусь разведанных запасов природного гипса не позволяет гипсовым вяжущим занять достойное место в спектре строительных материалов. Исходя из этого, перспективным и целесообразным является вовлечение в качестве сырья больших запасов фосфогипса, являющегося отходом при производстве экстракционной фосфорной кислоты из апатитового концентрата [1, 2]. Накопившийся в отвалах ОАО «Гомельский химический завод» фосфогипс в количестве около 30 млн т продолжает пополняться новыми порциями.

Многотоннажных технологий переработки отвального фосфогипса по-прежнему нет, и это становится серьёзной проблемой экологического характера. Она не решена не только в Гомельском регионе, но и во всех аналогичных местах бывшего СССР. Тем не менее во всем мире не прекращаются исследовательские работы, направленные на решение данной проблемы. Сложность ее обусловлена влиянием вышеуказанных примесей, присутствующих в фосфогипсе хотя и в небольшом количестве, но оказывающих очень большое влияние на эксплуатационные свойства гипсового вяжущего, получаемого из него.

Выполненные на базе Белорусского государственного технологического университета поисково-исследовательские работы по переработке фосфогипса на гипсовые вяжущие откры-

вают возможность не только расширить спектр гипсовых вяжущих, но и решить важную экологическую задачу.

Были проведены системные исследования по получению полиминеральной связки на основе фосфогипса. Метод основан на использовании эксергии, заключенной в концентрированной серной кислоте, являющейся сильным водоотнимающим агентом. Химизм процесса может быть описан следующими уравнениями (1–8):



Установлено, что основными технологическими параметрами, влияющими на физико-механические свойства целевого продукта, являются концентрационные параметры фосфогипса, серной кислоты и карбоната кальция, входящих в состав сырьевой смеси (таблица). Определены их оптимальные соотношения в составе смеси в соотношении фосфогипс : серная кислота : мел равным 1 : 0,5 : 0,7.

Зависимость прочности полиминеральной связки от количества серной кислоты и нейтрализующего агента

Вид нейтрализующего агента	Соотношение фосфогипс – H_2SO_4^- нейтрализующий агент	Прочность на сжатие полиминеральной связки (МПа), в возрасте				
		2 ч	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут
Мел	1 : 1 : 1,2	1,3	4,5	9,1	11,2	13,5
	1 : 0,7 : 0,9	1,4	4,6	10,1	12,4	14,2
	1 : 0,6 : 0,8	1,6	5,1	10,3	12,2	14,7
	1 : 0,5 : 0,7	1,8	5,6	11,4	13,1	15,5
	1 : 0,4 : 0,6	1,4	6,1	8,7	9,2	11,6

Окончание таблицы

Вид нейтрализующего агента	Соотношение фосфогипс – H_2SO_4^- нейтрализующий агент	Прочность на сжатие полиминеральной связки (МПа), в возрасте				
		2 ч	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут
Известь	1 : 1 : 0,8	0,3	0,5	2,5	2,6	2,7
	1 : 0,7 : 0,5	0,4	0,6	2,5	3,0	3,8
	1 : 0,6 : 0,4	0,5	0,7	3,4	3,5	4,5
	1 : 0,5 : 0,3	0,7	0,9	4,6	4,9	5,2
	1 : 0,4 : 0,2	0,5	0,8	3,2	3,4	3,9

Исследована кинетика взаимодействия компонентов в сырьевой смеси, обеспечивающая формирование следующего вещественного состава целевого продукта: 29–40 % $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 19–26 % $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, 30–32 % CaSO_4 , 7–17 % CaCO_3 . Показано, что набор прочности и твердения вяжущей композиции протекает по реакциям, приводящим к образованию дигидрата сульфата кальция.

Наличие в полиминеральной связке дигидрата сульфата кальция связано с переходом в целевой продукт реликтового гипса и вторичного гипса, образующегося на стадии нейтрализации остаточной серной кислоты мелом.

Получение новых экспериментальных данных по синтезу полиминеральной гипсовой связки, пригодной для создания на ее основе композиционных материалов содержит научную новизну. Сочетание термогравиметрического и рентгенофазового методов анализа позволяет количественно оценивать вещественный состав полиминеральной связки [3].

Практическая значимость: высокие физико-механические свойства (до 15 МПа) полиминеральной гипсовой связки дают основание рекомендовать ее для использования в составе композиционных материалов как технического, так и строительного назначения.

Список литературы

1. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. О комплексной переработке фосфогипса // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 4. – С. 497–502.

2. Голова Т.А., Давтян А.Р. Исследование фосфогипса как эффективного вяжущего для строительных композитов // WORLD SCIENCE: PROBLEMS AND INNOVATIONS: сб. статей победителей VIII Междунар. науч.-практ. конф.: в 2 ч., Пенза, 30 марта 2017 г. Ч. 1. – Пенза: Наука и Просвещение 2017. – С. 63–65.

3. Некрасова Г.Н., Кузьменков Д.М. Исследование термохимических превращений доломита месторождения «Руба» // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – Минск: БГТУ, 2018. – № 2 (211). – С. 10–15.

Об авторах

Кузьменков Дмитрий Михайлович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Безопасность жизнедеятельности», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: 310_chtvm@mail.ru

Францкевич Виталий Станиславович – кандидат технических наук, заведующий кафедрой «Машины и аппараты химических и силикатных производств», доцент, Белорусский государственный технологический университет, e-mail: fvs2@tut.by

Яценко Елена Альфредовна – доктор технических наук, заведующий кафедрой «Общая химия и технология силикатов», профессор, Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова, e-mail: e_yatsenko@mail.ru

К.А. Кузьмин, К.И. Смышляева

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГРУППОВОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО
СОСТАВА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ
ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК**

Улучшение низкотемпературных свойств топлива является одной из главных задач в развитии инфраструктуры в регионах с холодным климатом. Применение депрессорных присадок позволяет получать зимние топлива без существенных изменений в его составе и качестве. Одним из факторов, ограничивающих использование депрессорных присадок, является существенная зависимость их эффективности от состава топлива. В ходе исследования были определены низкотемпературные характеристики дизельных топлив различного состава и установлены зависимости между эффективностью действия депрессорных и параметрами, характеризующими состав топлива. В результате удалось определить наиболее эффективные депрессорные присадки для каждого вида топлива.

Ключевые слова: зимние дизельные топлива, молекулярно-массовое распределение n-парафинов, фракционный состав топлива.

K.A. Kuzmin, K.I. Smyshlyaeva

**STUDY OF THE INFLUENCE OF THE GROUP HYDROCARBON
COMPOSITION OF DIESEL FUELS ON THE EFFECTIVENESS
OF DEPRESSANT ADDITIVES**

Improving the low-temperature properties of fuel is one of the main tasks in infrastructure development in regions with cold climates. Application of depressor additives makes it possible to produce winter fuels without significant changes in their composition and quality. One of the factors limiting the use of depressor additives is the significant dependence of their effectiveness on fuel composition. In the course of the study low-temperature characteristics of diesel fuels of different compositions have been determined and the dependence between the depressant efficiency and the parameters characterizing the fuel composition has been established. As a result, it was possible to determine the most effective depressor additives for each type of fuel.

Keywords: winter diesel fuels, molecular weight distribution of n-paraffins, fuel fractional composition.

Улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива является актуальной проблемой для нефтяной промышленности, особенно в регионах с низкими температурами. Низкотемпературные свойства дизельного топлива включают его способность свободно прокачиваться в топливной системе, проходить через топливные фильтры и не образовывать отложений при низких температурах, что очень важно для обеспечения надежной работы двигателя [1].

Дизельное топливо является многокомпонентной системой с широким диапазоном содержания веществ различных классов. Низкотемпературные свойства дизельного топлива в основном определяются *n*-алканами или парафинами, так как именно они имеют наибольшую температуру плавления и первыми кристаллизуются из топлива при понижении температуры. Депрессорные присадки адсорбируются на поверхности образующихся кристаллов парафинов за счет наличия в их составе длинноцепочечных алкильных групп, тем самым модифицируя поверхность кристаллов, предотвращая их рост. Некоторые присадки в своем составе также имеют и полярные группы, например, винилацетат, бензилметакрилат, малеиновый ангидрид. Эти полярные группы, оказавшись на поверхности кристаллов парафинов, предотвращают их коагуляцию за счет сил межмолекулярного отталкивания, возникающего между кристаллами. Из-за сложного механизма действия эффективность депрессорных присадок существенно зависит от группового состава топлива, распределения *n*-парафинов по длинам, фракционного состава и других параметров [2].

Целью данного исследования является установление влияния группового углеводородного состава топлива на эффективность действия депрессорных присадок.

В качестве материалов исследования были использованы дизельное топливо (ДТ 2) и гидроочищенные дизельные фракции (г/о ДФ 1 и г/о ДФ 2) с двух российских нефтеперерабатывающих заводов. На их основе с помощью компаундирования были получены модельные топлива (МТ 1–3), а также путем атмосферной перегонки – дизельные фракции (ДФ 330-355). В ходе работы были исследованы характеристики дизельных фракций, в том числе групповой углеводородный состав, распределение *n*-парафинов по длинам, фракционный состав и низко-

температурные свойства, а именно предельная температура фильтруемости (ПТФ). В качестве депрессорных присадок были использованы сополимеры пентадецилметакрилата с бензилметакрилатом (СПМБМ), сополимеры альфа-олефинов с малеиновым ангидридом (САОМ), полученные в лабораторных условиях, и сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВ), полученные на одном из российских химических предприятий. Присадки вводились в предварительно подогретое до 60 °С топливо при постоянном перемешивании. Из-за особенностей действия присадок они добавлялись в топливо в различных концентрациях, для СПМБМ оптимальное содержание составляет 2500 ppm, для СЭВ – 500 ppm, а САОМ добавляли в топлива в смеси с СЭВ. После добавления присадок в топливо также проводилось исследование ПТФ по ГОСТ 22254-92, эффективность действия присадки определяли по разнице ПТФ чистого топлива и ПТФ топлива с добавлением присадки.

После проведения экспериментальных исследований были получены зависимости эффективности действия присадок от нескольких параметров, характеризующих топливо. К ним относятся среднемассовая длина *n*-парафинов, содержащихся в топливе, среднеобъемная температура кипения топлива и соотношение между *n*-парафинами различной длины, выражаемое коэффициентом k_1 [3].

Среднемассовая длина *n*-парафинов определяется по данным хроматографии с помощью (1):

$$C_m = \frac{\sum_{i=8}^{27} (i \cdot w_i)}{\sum_{i=8}^{27} w_i}, \quad (1)$$

где C_m – среднемассовая длина *n*-парафинов в топливе, *i* – количество атомов в *n*-парафине, w_i – массовое содержание *n*-парафина с длиной цепи *i* в топливе, мас. %.

Среднемассовая длина *n*-парафинов исследуемых фракций находилась в пределах от 13,5 до 16,5. Наибольшую эффективность все депрессорные присадки проявляли в топливах с C_m от 14,5 до 15, при добавлении СПМБМ ПТФ снижалась на 17 °С, СЭВ – на 18 °С, САОМ/СЭВ – на 27 °С. В легких топливах с C_m от 13,5 до 14 эффективность присадок значительно снижалась, но самой эффективной оставалась САОМ/СЭВ. Снижение ПТФ в данном

случае для СПМБМ составило 9 °С, для СЭВ – 10 °С, для САОМ/СЭВ – 15 °С. В тяжелых топливах с C_m от 16 до 16,5 наблюдается обратная ситуация, наиболее эффективной оказывается депрессорная присадка СПМБМ, она снижает ПТФ на 8 °С, в то время как СЭВ и САОМ/СЭВ – только на 4 °С.

Среднеобъемная температура кипения определяется (2):

$$СОТК = \sum \varphi_i \cdot t_i, \quad (2)$$

где СОТК – среднеобъемная температура кипения, °С, φ_i – объемная доля фракции, об. %, t_i – средняя температура кипения фракции, °С.

Среднеобъемная температура кипения дизельных фракций находилась в пределах от 250 до 280 °С. Зависимость эффективности действия депрессорных присадок от СОТК дизельных фракций имеет характер схожий с зависимостью эффективности от среднemasсовой длины. Наибольшую эффективность присадки проявляют в топливах с СОТК от 260 до 265 °С, для легких топлив с СОТК от 250 до 260 °С наиболее эффективной оказывается присадка САОМ/СЭВ, а для тяжелых с СОТК от 275 до 280 °С – присадка СПМБМ.

Коэффициент k_1 получают так же по результатам хроматографии, он определяется (3):

$$k_1 = \frac{\sum_{i=17}^{27} w_i}{\sum_{i=8}^{16} w_i}, \quad (3)$$

где w_i – массовое содержание n-парафина с длиной цепи i в топливе, мас. %.

Для исследуемых топлив коэффициент k_1 находится в пределах от 0,25 до 1, зависимость эффективности действия депрессорных присадок от коэффициента k_1 имеет аналогичный характер с предыдущими зависимостями. Наибольшую эффективность присадки проявляют при значениях k_1 от 0,45 до 0,5, для топлив с большим содержанием коротких парафинов и значением k_1 от 0,25 до 0,35 наиболее эффективной также оказывается присадка САОМ/СЭВ, а для топлив с преимущественным содержанием длинных парафинов и значением k_1 от 0,9 до 1 наиболее эффективна присадка СПМБМ.

По результатам исследования можно сделать несколько основных выводов. Во-первых, депрессорные присадки специфически взаимодействуют с парафинами различной длины и оказываются наиболее эффективными для топлив конкретного состава. Различия между депрессорными присадками проявляются в их влиянии на топливо, состав которого отличается от оптимального. Выяснено, что присадки на основе СЭВ и композиции САОМ и СЭВ проявляют высокую эффективность для топлив широкого группового состава, однако для тяжелых топлив они оказываются менее эффективны, чем СПМБМ. Таким образом, для каждого конкретного топлива необходимо подбирать свой вид депрессорной присадки в зависимости от его группового состава и необходимых низкотемпературных характеристик. Для топлив с СOTК от 245 до 265 °С лучше подходят присадки СЭВ и САОМ/СЭВ, при этом для получения зимних топлив 0 и 1 классов рациональнее использовать СЭВ из-за большей его доступности, для получения зимнего дизельного топлива 2 и 3 классов уже требуется использовать САОМ/СЭВ. В свою очередь, для топлив с СOTК от 270 до 280 °С следует использовать СПМБМ, так как другие виды присадок оказываются малоэффективны. Во-вторых, было установлено, что групповой состав топлив можно охарактеризовать с помощью нескольких параметров и зависимость эффективности депрессорных присадок будет иметь схожий вид. Данный факт имеет большую практическую значимость, так как определение такого параметра, как молекулярно-массовое распределение *n*-парафинов, необходимого для расчета C_m и k_1 , требует применения дорогостоящего оборудования и сложной методики, а исследование фракционного состава, с помощью которого определяется СOTК, является рядовым испытанием, проводимым с дизельными фракциями на нефтеперерабатывающих заводах. Таким образом, с помощью простого и быстрого эксперимента можно эффективно подобрать необходимую депрессорную присадку для конкретного топлива.

Список литературы

1. Preparation of a kind of reactive pour point depressant and its action mechanism / T. Liu [et al.] // Fuel. – 2015. – Vol. 143.

2. DFT and MM calculation: the performance mechanism of pour point depressants study / J. Zhang [et al.] // Fuel. – 2004. – Vol. 83, № 3.

3. Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Буров Е.А. Влияние группового углеводородного состава дизельных топлив на их эксплуатационные свойства // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54, № 6. – С. 478–484.

Об авторах

Кузьмин Кирилл Александрович – студент-исследователь Научного центра переработки ресурсов, Санкт-Петербургский горный университет, e-mail: kuzmin.ka01@gmail.com

Смышляева Ксения Игоревна – научный сотрудник Научного центра переработки ресурсов, Санкт-Петербургский горный университет, e-mail: ks.smyshlyaeva@mail.ru

Н.А. Курьято, Л.Г. Князева, А.В. Дорохов

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА КРАЕВОЙ УГОЛ СМАЧИВАНИЯ

Оценено влияние режима электроосаждения меди из раствора 0,25 М CuSO_4 + 0,5 М H_2SO_4 на величину краевого угла смачивания образующегося покрытия. Выбран оптимальный режим для получения супергидрофобного покрытия с $\theta = 163^\circ$, $i = 0,25 \text{ А/см}^2$, $\tau = 42 \dots 50 \text{ с}$, выдержка в течение одного часа в этанольном 0,01 М растворе стеариновой кислоты.

Ключевые слова: медь, супергидрофобное покрытие, плотность тока.

N.A. Kur'yato, L.G. Knyazeva, A.V. Dorokhov

EFFECT OF SOME ELECTRODEPOSITION PARAMETERS ON THE CONTACT ANGLE

The influence of the mode of copper electrodeposition from a solution of 0.25 M CuSO_4 + 0.5 M H_2SO_4 on the value of the contact angle of wetting of the formed coating is estimated. The optimal mode for obtaining a superhydrophobic coating with $\theta = 163^\circ$, $i = 0.25 \text{ A/cm}^2$, $\tau = 42 \dots 50 \text{ s}$, exposure for 1 hour in ethanolic 0,01 M stearic acid solution.

Keywords: copper, superhydrophobic coatings, current density.

В последние годы исследователи во всем мире предприняли множество попыток для получения супергидрофобных покрытий на поверхности металлов и их сплавов, таких как железо, медь, алюминий, магний, цинк и т.д. [1–3]. Интерес к супергидрофобным покрытиям связан с тем, что они затрудняют попадание коррозионной среды к поверхности подложки, что обеспечивает превосходные антикоррозионные характеристики, поэтому получение таких покрытий простыми методами является актуальной задачей.

Традиционно под гидрофобными понимают материалы и покрытия, угол смачивания которых превышает 90°C (рис. 1). Особенностью таких материалов является неустойчивость тонких смачивающих водных слоев на их поверхностях. Гидрофобность – свойство, которое определяется не столько характеристиками

материала в целом, сколько свойствами и структурой приповерхностного слоя толщиной в несколько нанометров [3].



Рис. 1. Классификация покрытий по характеристикам смачиваемости

Самым высоким углом смачивания характеризуются супергидрофобные поверхности, для которых также характерен малый угол скатывания в случае ее наклона. Согласно работе [4], разность углов натекания Q_n и оттекания Q_o (рис. 2) обусловлена тем, что на каплю действуют силы: адгезии, поверхностного натяжения и сила, подобная силе трения, вызываемая шероховатостью и гетерогенностью поверхности.

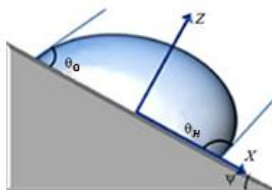


Рис. 2. Схема скатывания капли с наклонной плоскости

Считается, что для придания супергидрофобных свойств поверхности металла, необходимо получить на ней микро- и нанощероховатости и обработать составами, снижающими поверхностное натяжение [3]. Добиться этого можно, используя метод электроосаждения.

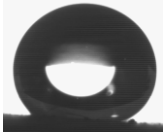
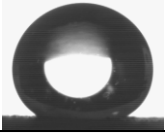
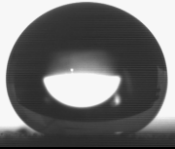
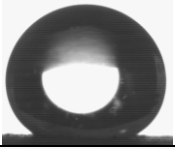
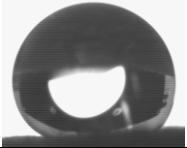
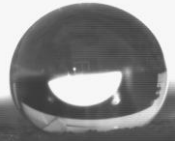
В данной работе исследовали влияние режима электроосаждения меди на краевые углы смачивания с целью получения супергидрофобного медного покрытия.

Осаждение меди проводили на медном катоде, расположенном между двумя медными анодами, при плотности тока $0,15\text{--}0,35\text{ А/см}^2$ с временем экспозиции $20\text{--}50$ с при комнатной температуре. Используемые режимы электроосаждения показаны в табл. 1. Размер

медных электродов из меди М2 – 20 × 30 × 0,5 мм. В качестве электролита использовали раствор 0,25 М CuSO₄ + 0,5 МН₂SO₄. Далее электрод выдерживали в 0,01 М этанольном растворе стеариновой кислоты в течение одного часа.

Таблица 1

Влияние параметров электроосаждения
на краевой угол смачивания покрытия

Режим электроосаждения	Угол смачивания, °	Изображение капля воды на поверхности
I плотность тока 0,35, А/см ² , 30 с	156	
II плотность тока 0,30, А/см ² , 35 с	157	
III плотность тока 0,25, А/см ² , 42 с	163	
IV плотность тока 0,20, А/см ² , 52,5 с	157	
V плотность тока 0,15, А/см ² , 70 с	150	
VI плотность тока 0,10, А/см ² , 105 с	150	

Изучали влияние плотности тока и времени экспозиции на краевой угол смачивания при электроосаждении одинакового количества металла на поверхности, которое, согласно закону Фарадея, пропорционально току и времени его прохождения $m = kIt$. Для приведенных в табл. 1 результатов $it = 10,5 \text{ А} \cdot \text{с}/\text{см}^2$. Как показали наши исследования, наибольший угол смачивания наблюдается для III режима электроосаждения ($0,25 \text{ А}/\text{см}^2$ и 42 с). Незначительное увеличение времени воздействия тока в III режиме до 50 с не привело к изменению краевого угла смачивания $Q = 63^\circ \text{C}$. По визуальной оценке, покрытия IV–VI более рыхлые, нежели поверхности типа I–III.

Попробовали проводить электроосаждение в течение 50 с при ступенчатом изменении тока через 25 с, успехов не достигли, как следует из результатов, показанных в табл. 2.

Таблица 2

Влияние параметров ступенчатого электроосаждения на краевые углы смачивания

Ступенчатый режим электроосаждения		Угол смачивания, град
25 с	25 с	
плотность тока, $\text{А}/\text{см}^2$	плотность тока, $\text{А}/\text{см}^2$	
0,35	0,15	< 110
0,20	0,25	< 110
0,15	0,35	< 110

Таким образом, оптимальным режимом для получения супергидрофобного покрытия на меди из электролита $0,25 \text{ М CuSO}_4 + 0,5 \text{ МН}_2\text{SO}_4$ является плотность тока $0,25 \text{ А}/\text{см}^2$ при экспозиции 42–50 с. с последующим выдерживанием в $0,01 \text{ М}$ этанольном растворе стеариновой кислоты в течение одного часа.

Список литературы

1. Droplet and bubble wetting behaviors: The roles of surface wettability and roughness / Y. Xiao, J. Zheng, Y. He, L. Wang // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2022. – Vol. 653. – P. 130008.
2. Formation and anticorrosion properties of superhydrophobic zinc coatings on steel / N.A. Polyakov, I.G. Botryakova, V.G. Glukhov,

G.V. Red'kina, Yu.I. Kuznetsov // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 421. – P. 127775.

3. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 7. – С. 619–638.

4. Сумм Б.Д. Физико-химические основы смачивания. – М.: Химия, 1976. – 232 с.

Об авторах

Курьято Николай Алексеевич – младший научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, e-mail: cska-sparta@yandex.ru

Князева Лариса Геннадьевна – доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, e-mail: knyazeva27@mail.ru

Дорохов Андрей Валерьевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, e-mail: dorokhov.andryusha@mail.ru

Т.А. Лакизо, Я.П. Морозова

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК НА ОБРАЗЦЕ ПРЯМОГОННОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

В работе представлено сравнение эффективности депрессорных присадок для дизельного топлива. Была определена предельная температура фильтруемости исходного образца дизельного топлива и смесей дизельного топлива с различным содержанием присадок, а также определена оптимальная концентрация добавления каждой из присадок.

Ключевые слова: дизельное топливо, депрессорная присадка, низкотемпературные характеристики, предельная температура фильтруемости.

T.A. Lakizo, Y.P. Morozova

COMPARISON OF THE EFFECTIVENESS OF DEPRESSANT ADDITIVES ON A SAMPLE OF STRAIGHT-RUN DIESEL FUEL

This paper presents a comparison of the effectiveness of depressant additives for diesel fuel. The cold filter plugging point of the initial sample of diesel fuel and diesel fuel mixtures with different depressant additive contents was determined, and the optimal concentration of addition of each additive was determined.

Keywords: diesel fuel, depressant additive, low-temperature properties, cold filter plugging point.

В настоящее время использование дизельного топлива (DF) в регионах с суровым климатом как никогда актуально ввиду активного освоения северных регионов ведущими нефтедобывающими компаниями. Для эффективного использования DF должно обладать хорошими низкотемпературными характеристиками.

Одной из низкотемпературных характеристик DF является предельная температура фильтруемости (CFPP). Согласно [1], CFPP является одной из обязательных характеристик при квалификационной оценке качества DF. CFPP – это температура, при которой стандартный объем топлива не протекает через стандартизованную фильтрующую установку в течение определенного времени, во время охлаждения в стандартизованных условиях.

В соответствии со стандартом [1] DF подразделяется на марки. Классификация марок DF представлена в табл. 1.

Таблица 1

Классификация марок DF

Обозначение	Название	Рекомендации по эксплуатации
Л	Летнее	Температура окружающего воздуха – 5 °С и ниже
Е	Межсезонное	Температура окружающего воздуха – 15 °С и ниже
З	Зимнее	Температура окружающего воздуха от – 25 до – 35 °С
Ф	Арктическое	Температура окружающего воздуха от – 45 °С и ниже

Целью данной работы является сравнение эффективности трех депрессорных присадок (Add) для DF.

В ходе работы были приготовлены смеси прямогонного DF и трех Add в концентрации 0,5 у.е, 0,7 у.е., 1,0 у.е. 1,5 у.е. и 2,0 у.е. (за 1 у.е. была принята концентрация, рекомендованная производителем). Далее, согласно методике, представленной в [2], была определена CFPP прямогонного DF и приготовленных смесей. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения CFPP

Концентрация, у.е.	CFPP, °С		
	DF + Add № 1	DF + Add № 2	DF + Add № 3
0,0	–2		
0,5	–3	–2	–3
0,7	–3	–3	–3
1,0	–5	–3	–5
1,5	–14	–13	–6
2,0	–8	–6	–23

По данным табл. 1 видно, что использование всех Add не позволяет существенно снизить CFPP при добавлении Add в концентрации 0,5 и 0,7 у.е.

При добавлении Add № 1 в концентрации 1,0 у.е. CFPP удалось снизить на 3 °С. При увеличении концентрации данной присадки до 1,5 у.е. CFPP снизилась до –14 °С. Использование Add № 1 в концентрации 2 у.е. негативно сказалось на CFPP, это объясняется

образованием агломератов высокомолекулярных соединений, входящих в состав Add. Стоит отметить, что во всех случаях было получено летнее ДТ.

При добавлении Add № 2 в концентрации 1,0 у.е. CFPP снизилась незначительно, температурная депрессия составила 1 °С относительно CFPP исходного образца DF. При использовании данной присадки в концентрации 1,5 у.е. CFPP снизилась до – 13 °С,. Как в случае с Add № 1, дальнейшее увеличение концентрации Add до 2,0 у.е. не является целесообразным, наблюдается значительное повышение CFPP. В обоих случаях также было получено летнее DF.

При добавлении Add № 3 в концентрации 1,0 и 1,5 у.е. температурная депрессия составила 3 и 4 °С соответственно, относительно CFPP исходного образца DF, что повысило марку DF до летней. Использование Add № 3 в концентрации 2,0 у.е., позволило существенно улучшить CFPP DF, температурная депрессия составила 21 °С, также стоит отметить, что в данном случае было получено межсезонное DF.

Таким образом, установлено, что для Add № 1 и Add № 2 оптимальной является концентрация 1,5 у.е., для Add № 3 – 2 у.е. Наиболее эффективной для данного образца DF является Add № 3.

Список литературы

1. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия: межгосударственный стандарт. – М.: Стандартинформ, 2014. – 11 с.
2. ГОСТ Р 54269-2010. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре. – М.: Стандартинформ, 2012. – 20 с.

Об авторах

Лакизо Татьяна Александровна – студентка отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, e-mail: tal6@tpu.ru

Морозова Яна Павловна – аспирант отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, e-mail: yana_morozova@tpu.ru

Д.В. Локтеев, А.С. Ширкунов

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПАРОВОЙ ГАЗИФИКАЦИИ НЕФТЯНОГО КОКСА

В работе рассматривается способ газификации нефтяного кокса, возможное применение технологии. Исследовано влияние температуры и типа углеродного материала на процесс газификации. Приведены результаты экспериментальных исследований, выбраны параметры проведения процесса.

Ключевые слова: нефтяной кокс, уголь, газификация.

D.V. Lokteev, A.S. Shirkunov

RESEARCH OF PROCESS STEAM GASIFICATION OF PETROLEUM COKE

Method of gasification of petroleum coke was studied, possible application of this technology has been shown. Research of the temperature influence and coal grades on process of gasification of petroleum coke was conducted. Paper contains the results of experimental studies of process parameters.

Keywords: petroleum coke, coal, gasification.

Установки замедленного коксования (УЗК) на нефтеперерабатывающих заводах являются высокомаржинальными процессами, которые позволяют перерабатывать различные тяжелые нефтяные остатки, при этом увеличивая выход светлых нефтепродуктов до 60–70 % (в расчете на исходную нефть) и глубину переработки нефти до 95–98 %. Основными продуктами установок замедленного коксования являются: жирный газ, бензин и газойли коксования, нефтяной кокс. При работе УЗК на максимальный выход светлых топливных нефтепродуктов применяют сырье самого разного качества, в том числе и высокосернистое, из-за чего качество нефтяного кокса, как товарного продукта, ухудшается.

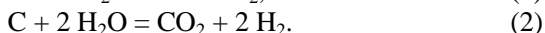
В настоящее время на многих нефтеперерабатывающих предприятиях стоит проблема по реализации и применению такого низкокачественного нефтяного кокса. При этом в виду общемировой тенденции к декарбонизации повышается спрос на

применение и получение чистых топлив, в том числе и водорода. Для решения обеих проблем в данной работе предлагается использование технологии газификации угля, где в качестве сырья используется нефтяной кокс, а в качестве продукта образуется смесь газов с высоким содержанием водорода [1–4].

В данном исследовании в лабораторных условиях изучен процесс газификации различного углеродсодержащего сырья в среде водяного пара в интервале температур от 800 до 900 °С. Объектом исследований в работе выступал нефтяной кокс марки КЭЛ, применяемый в качестве сырья для производства анодных электродов в металлургической промышленности, данный компонент представлял собой фракцию дробления с размером частиц 1–2 мм. Помимо этого, в качестве образца сравнения использовался гранулированный активированный уголь марки АГ-3 (на основе каменноугольного сырья) ввиду отсутствия в нем содержания летучих компонентов и низкой доли сернистых соединений, которые присутствуют в значительном количестве в нефтяном коксе.

Одним из основных регистрируемых параметров был объем получаемой газовой смеси на единицу массы угля (удельный объем газов газификации), а также его зависимость от продолжительности газификации. Для определения данного параметра применялась газовая ловушка на выходе из реакционной трубки. Катализаторы и добавки в процессе не применялись.

В реакционной зоне могут протекать следующие целевые реакции [3]:



Согласно полученным в работе экспериментальным данным при повышении температуры с 800 до 900 °С наблюдается повышение удельного объема газов газификации, который определяется как отношение объема выделившихся газов к прореагировавшей массе кокса по формуле:

$$u = V / m, \quad (3)$$

где u – удельный объем газов, л/г; V – объем газов; m – масса газифицированного кокса.

Основными продуктами газификации будут являться: H_2 , CO_2 , CO , H_2S , SO_2 . Теоретически, согласно уравнениям реакции (1)

и (2), применяя формулу (3), удельный объем должен составлять порядка 3,74 и 5,60 л/г соответственно.

Экспериментальные зависимости удельного объема от температуры газификации для углей марок КЭЛ и АГ-3 представлены в таблице. Согласно экспериментальным данным, при температурах до 850 °С удельный объем газов газификации изменялся в малой степени, однако при дальнейшем повышении температуры до 900 °С данный показатель демонстрировал рост с 3 до 4 л/г. Это позволяет подтвердить повышение вклада протекания реакции (2) в образование продуктов при росте температуры. Газификация угля АГ-3 позволяет упростить состав данной смеси до H_2 , CO_2 , CO . Сравнение динамики газификации нефтяного кокса и активного угля АГ-3 показало отсутствие существенного различия в итоговом удельном объеме газов газификации, однако для угля АГ-3 завершение реакций наступало несколько быстрее, что можно связать с его высокой пористостью.

Значения относительного объема газов газификации
для различных видов сырья при различных
температурах ведения процесса

Тип сырья	Температура газификации, °С	Удельный объем газов газификации v , л/г
Нефтяной кокс КЭЛ-1,2	800	2,85
	850	3,18
	875	3,55
	900	3,94
Активный уголь АГ-3	800	3,08
	850	3,10
	900	3,90

Таким образом, по результатам проведенной работы можно сделать вывод о том, что при температурах 800–850 °С технологию паровой газификации нефтяной кокса возможно использовать для получения промежуточного продукта – синтез-газа – как сырья для химических производств (например, для получения метанола и др.). При температурах выше 900 °С технологию паровой газификации возможно применять для получения водорода как альтернативу технологии паровой конверсии природного газа.

Список литературы

1. Головин Г.С., Малолетнев А.С. Комплексная переработка углей и повышение эффективности их использования. Каталог справочник. – М.: НТК «Трек», 2007. – 292 с.

2. Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М. Технология пиролиза органических материалов: монография/ ТГТУ. – Тверь, 2010. – 124 с.

3. Химические вещества из угля / под ред. И.В. Калечица. – М.: Химия, 1980. – 616 с.

4.. Simulation of coal char gasification using O_2/CO_2 . / H. Li, Y. Yu, M. Han [et al.] / Int J Coal Sci Technol 1. – 2014. – P. 81–87. <https://doi.org/10.1007/s40789-014-0010-9>

Об авторах

Локтеев Денис Валерьевич – магистрант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: lokteevdenis@mail.ru

Ширкунов Антон Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sas@pstu.ru

А.О. Михайлов, В.В. Пряничникова

ТЕХНОЛОГИИ СБОРА И ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗОВ ДЛЯ УСТАНОВОК ОБРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ

Эта статья касается важной проблемы переработки газов, образующихся после обработки нефтяных отходов. С увеличением объемов добычи и использования сырья растет и количество отходов, нуждающихся в утилизации. Нередко в результате обработки нефтяных отходов происходит образование и испарение газообразных углеводородов и других веществ, сбор и дальнейшая переработка которых становится актуальной задачей. Описаны методы, предназначенные для решения этой задачи.

Ключевые слова: нефтяные отходы, газы, утилизация, методы, отходы.

A.O. Mihaylov, V.V. Pryanichnikova

GAS COLLECTION AND PROCESSING TECHNOLOGIES FOR OIL WASTE TREATMENT PLANTS

This article deals with the important problem of processing gases formed after the treatment of oil waste. The amount of waste in need of disposal increases with the increase in the volume of extraction and use of raw materials. Often, as a result of the treatment of oil waste, the formation and evaporation of gaseous hydrocarbons and other substances occurs, the collection and further processing of which becomes an urgent task. Methods for solve this problem are described.

Keywords: oil waste, gases, utilization, methods, waste.

Россия на сегодняшний день является одной из стран лидеров по добыче и переработки нефти в мире. Запасы нефти и месторождений не безграничны, следовательно, необходимо проводить модернизацию уже действующих нефтеперерабатывающих заводов. На данный момент уже на многих заводах нефтяные шламы используются как вторичное сырье [1]. Однако часто переработка нефтяных отходов, в т.ч. шламов сопровождается образованием и испарением различных газообразных веществ. Далек не все газы являются экономически выгодными для дальнейшей переработки, поиск дальнейшего пути использования этих газов является довольно перспективным направлением для дальнейшего развития.

Использование всего потенциала такого сырья позволит уменьшить выбросы в атмосферу, что позволит улучшить экологическую ситуацию планеты.

Сами нефтеотходы имеют очень разнообразный состав, что осложняет задачу полной переработки. В частности такие различия зависят от нефти-сырья, из которого были они получены, технологии их образования, дальнейшего загрязнения примесями и др. В связи с этим применение некоторых технологий затрудняется.

Нефтешламы перерабатывают многими методами, один из них – электрохимическая очистка. Сам метод основан на проведении электрического тока через отход. В результате создания разности потенциалов загрязняющие вещества подвергаются электрокинетическому переносу к электродам. Параллельно протекают частичное испарение веществ в результате нагрева, электроокисление, электрокоагуляция, электрообочистка и другие процессы. При такой разнообразии реакций почти невозможно точно предсказать состав продуктов [2].

Простейшим вариантом является сбор и сжигание таких газов, однако более рациональным представляется их разделение и последующая переработка с получением полезных компонентов, подходящих для использования.

Существует пиролизный способ переработки, который путем термического разложения на установке утилизирует отходы, в том числе и газообразные углеводороды (этан, пропан) [3].

Примером технологий, применимых в данном случае как альтернатива, может послужить патент RU 2184135 C1, в котором описывается переработка газовой смеси, содержащей компоненты C_{3+} и жидкой нестабильной углеводородной фракции, включающая сжатие до получения жидкой фазы, содержащей компоненты смеси и последующую ректификацию полученных жидких углеводородов с получением компонентов C_1 - C_4 , C_5^+ и их фракций [4].

Также возможно использование мембран с высокой проницаемостью для отделения некоторых углеводородных фракций (например, на базе аддитивных полиинорборненов).

В связи со всем вышеизложенным, изучение газообразных выбросов при использовании нефтеотходов как вторичного сырья и подбор новых технологий для их утилизации или переработки может быть перспективным направлением на данный момент в плане ресурсосбережения и защиты экологии страны.

Список литературы

1. Ахметов А.Ф., Гайсина А.Р., Мустафин И.А. Методы утилизации нефтешламов различного происхождения // Нефтегазовое дело. – 2011. – Т. 9, № 3. – С. 108–111.
2. Анализ газовых выбросов при электрохимической очистке нефтезагрязненных грунтов / Н.С. Шулаев, В.В. Пряничникова, Р.Р. Кадыров, И.В. Овсянникова // Повышение энергоресурсоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности (ISTS «EESTE-2021»): сб. научных трудов Междунар. науч.-техн. симпозиума / РГУ им. А.Н. Косыгина. – М., 2021. – С. 379–381.
3. Спиридонова А.В., Друзьянова В.П. Пиролизный способ получения альтернативного моторного топлива // Вестник ИРГСХА. – 2018. – № 84. – С. 150–156.
4. Патент РФ № 2184135. Способ переработки газообразной смеси легких углеводородов, содержащей компоненты C_{3+} , и жидкой нестабильной углеводородной фракции / Г.С. Фалькевич, Л.М. Виленский, Н.Н. Ростанин, Г.В. Иняева, Е.Д. Ростанина. Заявл. 21.02.2001. Оpubл. 27.06.2002.

Об авторах

Михайлов Артем Олегович – магистрант кафедры «Общая химическая технология», ИХТИ ФГБОУ ВО УГНТУ, e-mail: tema.mihaylof2000@gmail.com

Пряничникова Валерия Валерьевна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Общая химическая технология», ИХТИ ФГБОУ ВО УГНТУ, e-mail: prvaleria@mail.ru

Е.Ю. Образцова, Д.В. Образцов, М.С. Гончарова

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ НИКЕЛЯ

Исследовано влияние ультразвукового излучения на электрохимические диспергирование никелевого электрода. Установлено, что наложение ультразвука позволяет интенсифицировать процесс анодного растворения в 2,5 раза, устранить пассивацию электрода и увеличить предельно-допустимую плотность тока при которой возможно протекание процесса с 2,5 до 3,5 А/см², при этом снизить напряжение на электродах с 4 до 2,8 В.

Ключевые слова: электрохимическое диспергирование, ультразвуковое излучение, интенсификация процесса.

E.Yu. Obratsova, D.V. Obratsov, M.S. Goncharova

STUDY OF THE EFFECT OF ULTRASONIC RADIATION ON ELECTROCHEMICAL DISPERSION

The influence of ultrasonic radiation on electrochemical dispersion of a nickel electrode has been investigated. It was found that the imposition of ultrasound makes it possible to intensify the process of anodic dissolution by a factor of two, eliminate electrode passivation and increase the maximum permissible current density at which the process can proceed from 2.5 to 3.5 A/cm², while reducing the voltage on the electrodes from 4 to 2.8 V.

Keywords: electrochemical dispersion, ultrasonic radiation, process intensification.

Получение порошков оксидов металлов является одним из важнейших направлений химической технологии. Одним из перспективных, но достаточно малоизученных способов является электрохимический синтез на переменном синусоидальном токе [1, 2], который отличается простотой аппаратного оформления, не требует использования дорогостоящих реактивов, а также отличается высокой экологичностью, за счет возможности организации замкнутого цикла производства.

Объектом исследования был металлический никель, который подвергался электрохимическому диспергированию с образованием нанодисперсного порошка оксида никеля в растворе 17 М

гидроксида натрия при наложении переменного синусоидального тока плотностью $2,5 \text{ А/см}^2$ и температуре 343 К . Было установлено, что скорость получения порошка оксида никеля в этих условиях составляла $24 \text{ мг/(см}^2\text{ч)}$ [1].

Для интенсификации процесса получения порошка оксида никеля электролизом на переменном токе нами было предложено использование ультразвукового облучения электродов. Из литературных источников известно, что ультразвук (УЗ) ускоряет многие электрохимические процессы.

Однако в настоящее время отсутствуют данные по изучению влияния ультразвукового поля на скорость электрохимических процессов, происходящих при использовании переменного синусоидального тока при электросинтезе нанодисперсных порошков оксидов никеля.

Эксперименты проводились на установке, описанной в [1], при мощности УЗ облучения 100 Вт/см^2 , при этом частоту ультразвукового излучения варьировали в пределах $20\text{--}100 \text{ кГц}$

Результаты исследования показали, что скорость образования нанодисперсного порошка оксида никеля при воздействии ультразвукового излучения при всех прочих равных условиях увеличивается в два раза при снижении напряжения на клеммах электродов с 4 до $2,8 \text{ В}$ и не зависит от частоты ультразвукового воздействия в пределах от 20 до 100 кГц .

Таблица 1

Технологические характеристики процесса
получения порошка оксида никеля

$f, \text{ Гц}$	$f_{\text{уз}}, \text{ кГц}$	$U, \text{ В}$	$K, \text{ мг/(см}^2\text{ч)}$	$W, \text{ кВт ч/кг}^*$
50	–	4	24	38
50	35	2,8	60	12,7

*Расход электроэнергии рассчитывался в пересчете на оксид никеля

Рентгенофазовый анализ, порошков оксида никеля, высушенных при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$ показал, что порошок оксида никеля является рентгеноаморфным и не имеет четкой кристаллической структуры (рисунок). При температуре $300 \text{ }^\circ\text{C}$

наблюдается начало кристаллизации образцов, так, на рентгенограммах обнаружены рефлексы соответствующие межплоскостным расстояниям 0,242; 0,207; 0,1474; 0,1259 нм по совокупности которых прокаленные образцы можно идентифицировать как оксид никеля (II). При повышении температуры обработки до 600 °С частицы приобретают более правильные формы, происходит кристаллизация порошков.

Средний размера частиц определялся по формуле Селякова – Шеррера

$$D = K\lambda / \beta \cos \Theta_{HKL},$$

где K – коэффициент, равный 0,94 для рентгенографического анализа; λ – длина рентгеновской волны (1,54052 Å); β – полуширина пика в радианах; Θ_{HKL} – дифракционный угол пика.

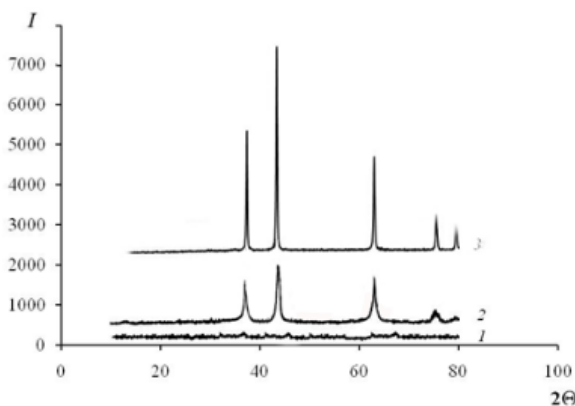


Рис. Рентгенограммы порошка оксида никеля, полученного при частоте переменного синусоидального тока 50 Гц, $f_{\text{вз}} = 35$ кГц; $T = 70$ °С, $i = 2,5$ А/см² и прокаленного при температуре, °С:
1 – 100; 2 – 300; 3 – 600

Результаты расчета среднего размера частиц оксида никеля, синтезированного при частоте тока 50 Гц с наложением ультразвукового излучения и без него и прокаленного при температурах 300 и 600 °С, отображены в табл. 2.

Таблица 2

Средний размер частиц

$f, \text{Гц}$	$T, \text{°C}$	
50	300	600
20 ($f_{\text{вз}} = 35 \text{ кГц}$)	6 нм	37 нм
	3 нм	27 нм

Значения удельной поверхности и кажущийся объем микро- и мезопор порошков, оксида никеля, синтезированных без наложения ультразвукового излучения и частоте тока 50 Гц, измеренные многоточечным методом БЭТ, равны соответственно $90 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,053 \text{ см}^3/\text{г}$. При воздействии ультразвукового излучения на электроды величина удельной поверхности, кажущийся объем микро- и мезопор полученных порошков возрастает до $120 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,073 \text{ см}^3/\text{г}$, что превышает удельную поверхность порошков оксида никеля, синтезированных например методом мокрого сжигания, электрическим взрывом проволоки или микроволнового синтеза [2] в 1,3 и 2,7 раза соответственно. Связано это с проведением процесса электрохимического синтеза порошка оксида никеля на переменном синусоидальном токе при наложении ультразвукового излучения в неравновесных условиях, что способствует получению активных нанодисперсных энергонасыщенных материалов с развитой пористой структурой.

Таким образом, воздействие ультразвукового излучения на никелевые электроды позволяет повысить производительность процесса в 2,5 раза, снизить размеры получаемых частиц на 40–50 %, а также добиться получения порошков оксида никеля с меньшим разбросом агломератов по размерам.

Список литературы

1. Килимник А.Б., Никифорова Е.Ю. Влияние частоты переменного синусоидального тока и концентрации гидроксида натрия на скорость разрушения никеля // Изв. высших учеб. заведений. Сер.: Химия и хим. технология. – 2011. – Т. 54, № 5. – С. 109–113.
2. Никифорова Е.Ю., Килимник А.Б. Закономерности электрохимического поведения металлов при наложении

переменного тока // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2009. – Т. 15, № 3. – С. 604–614.

Об авторах

Образцова Елена Юрьевна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химия и химические технологии», Тамбовский государственный технический университет, e-mail: nikif83@mail.ru

Образцов Денис Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Уголовное право и прикладная информатика в юриспруденции», Тамбовский государственный технический университет, e-mail: nikif83@mail.ru

Гончарова Мария Сергеевна – студентка кафедры «Химия и химические технологии», Тамбовский государственный технический университет, e-mail: nikif83@mail.ru

Е.А. Перевозчикова, М.М. Сажина, Н.Ф. Данилов

**ПОЛУЧЕНИЕ ВАНАДАТОВ АММОНИЯ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА
ПРИ ПЕРЕВОДЕ ВАНАДИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ НАТРИЕВОЙ
ФОРМЫ В АММОНИЙНУЮ ХЛОРИДОМ АММОНИЯ
В ЩЕЛОЧНЫХ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ**

В работе описан процесс осаждения ванадия в виде ванадатов аммония в щелочных ванадийсодержащих растворах с использованием хлорида аммония. На процесс оказывают влияние следующие параметры: температура проведения процесса, рН среды раствора перед добавлением хлорида аммония.

Ключевые слова: ванадийсодержащие растворы, ванадаты натрия, ванадаты аммония, хлорид аммония.

E.A. Perevozchikova, M.M. Sazhina, N.F. Danilov

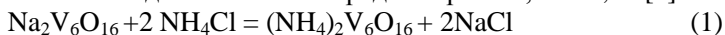
**DIFFERENT COMPOSITION AMMONIUM VANADATES
OBTAINING BY VANADIUM CONVERSION FROM SODIUM
FORM TO AMMONIUM FORM USING AMMONIUM CHLORIDE
IN ALKALINE VANADIUM-CONTAINING SOLUTIONS**

The paper describes the process of vanadium precipitation in the form of ammonium vanadates from alkaline vanadium-containing solutions using ammonium chloride. The parameters influencing the process such as the temperature of the process, the pH of the solution before adding the ammonium chloride are considered.

Keywords: vanadium-containing solutions, sodium vanadates, ammonium vanadates, ammonium chloride.

В процессе извлечения ванадия из щелочных ванадийсодержащих растворов с использованием хлорида аммония осаждается ванадат аммония – чистый продукт, не загрязненный примесями. Проведение процесса при различных значениях рН среды раствора позволяет получить ванадаты аммония различного состава:

– Поливанадат аммония: в пределах рН = 2,82 – 5,90 [1].



– Метаванадат аммония: при рН среды раствора более 5,90.



Для получения чистого пентаоксида диванадия ванадат аммония подвергают процессу прокаливания, при этом происходит разрушение ванадата аммония. Цель данной работы – осаждение ванадия в виде ванадата аммония из щелочных растворов с использованием хлорида аммония, установление оптимальных параметров процесса.

Чтобы получить ванадиевые продукты, проводят экспериментальное исследование процесса взаимодействия ванадатов натрия в щелочных ванадийсодержащих растворах с аммонийной солью – хлоридом аммония [2, 3]. Проведение процесса включает в себя анализ исходного раствора на содержание соединений ванадия; очистку раствора от соединений марганца и кремния сульфатом алюминия; корректировку pH среды раствора; добавление в очищенный раствор заданного количества хлорида аммония; проведение процесса при комнатной температуре (25 °C) – в случае получения метаванадата аммония при значении pH среды выше 5,90, – или при кипячении – в случае получения поливанадата аммония при значении pH среды от 2,82 до 5,90, – и непрерывном перемешивании в течение заданного времени. По окончании процесса твердую фазу отфильтровывают и проводят анализ твердой и жидкой фазы [4].

В работе было проведено 11 экспериментов с корректировкой значения pH среды перед добавлением хлорида аммония соляной кислотой в диапазоне от 2,2 до 7,0. Для очистки растворов от примесей использовали сульфат алюминия, для проведения процесса получения ванадата аммония избыток $\text{NH}_4\text{Cl} : \text{V}_2\text{O}_5 = 6 : 1$ (мас.) Процесс проводился при комнатной температуре (25 °C) и кипячении при непрерывном перемешивании в течение 30 мин. Процесс прокаливании проводился при температуре 650 °C в течение 30 мин. Результаты представлены в таблице.

Результаты процесса получения ванадата аммония из щелочных ванадийсодержащих растворов с хлоридом аммония с корректировкой значения pH среды

№ п/п	Исходный раствор		После добавления сульфата алюминия		После корректировки pH среды соляной кислотой		После добавления хлорида аммония		T, °C	Конечный раствор после фильтрации		Содержание соединений ванадия в твердой фазе, V ₂ O ₅ , мас. %	
	pH	V ₂ O ₅ , г/л	pH	V ₂ O ₅ , г/л	pH	V ₂ O ₅ , г/л	pH	V ₂ O ₅ , г/л		pH	V ₂ O ₅ , г/л	После фильтрации	После прокалки
1	7,67	25,82	6,92	24,70	6,93	24,70	6,93	2,06	25	6,85	0,20	75,25	97,22
2	7,67	25,82	6,93	24,70	6,56	24,70	6,55	1,35	25	5,67	1,16	75,08	97,16
3	7,75	25,95	7,03	25,10	5,55	24,36	4,74	0,45	100	6,69	2,06	85,22	97,56
4	7,75	25,95	7,01	25,10	5,10	24,25	2,45	3,06	100	6,55	3,51	88,32	97,51
5	7,82	25,42	6,88	24,75	4,88	24,20	2,36	4,79	100	6,56	2,01	87,98	97,68
6	7,84	25,30	7,15	24,74	4,48	23,74	2,53	8,21	100	5,78	2,00	88,71	97,77
7	8,33	25,25	7,07	24,80	3,82	24,35	2,43	13,13	100	6,31	2,45	90,10	99,01
8	8,61	19,63	7,31	18,87	3,60	18,87	2,71	11,32	100	6,07	2,09	91,11	98,10
9	8,60	19,74	7,22	19,10	3,21	19,10	2,70	13,84	100	6,21	1,56	90,24	99,55
10	8,60	19,74	7,24	19,31	2,86	19,10	2,50	16,42	100	5,77	0,47	90,07	99,83
11	8,59	19,88	7,16	19,40	2,48	18,84	2,18	16,20	100	2,34	< 0,01	89,65	99,80

В таблице представлены значения, полученные в результате анализа жидкой фазы на содержание соединений ванадия в растворах после каждой стадии. Также представлены значения pH среды растворов и результаты анализа твердой фазы на V_2O_5 после процесса фильтрации, промывки и сушки и после прокалки. Исходя из полученных результатов видно, можно сделать вывод при очистке щелочных растворов от соединений марганца и кремния и дальнейшей корректировке pH среды перед добавлением аммонийной соли содержание соединений ванадия в растворах снижается незначительно, а по окончании процесса содержание соединений ванадия в растворе мало: от $< 0,01$ до $3,51$ г/л.

На основании данных, представленных в таблице, построена гистограмма (рисунок), отражающая зависимость содержания соединений ванадия в твердой фазе после процесса прокалки от значений pH среды растворов после корректировки.

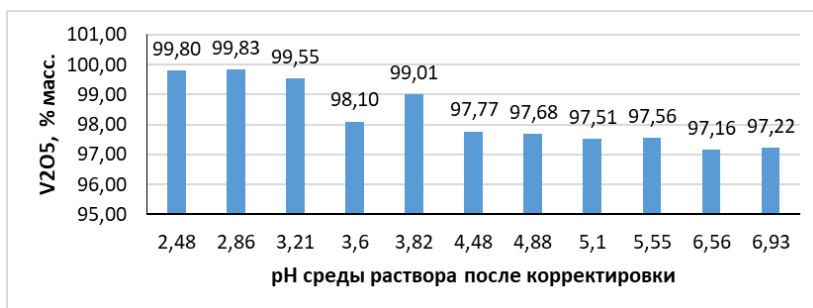


Рис. Содержание соединений ванадия в твердой фазе после процесса прокалки от значений pH среды растворов после корректировки

Исходя из данных, представленных в табл. и рис., можно сделать вывод о том, что при корректировке pH среды раствора перед добавлением аммонийной соли от 2,48 до 3,60 можно получить ванадат аммония с содержанием от 89,65 до 91,11 мас. % в пересчете на V_2O_5 . Прокалка полученного ванадата аммония позволяет получить пентаоксид диванадия с содержанием от 99,55 до 99,83 мас. % в пересчете на V_2O_5 .

Рекомендуемыми параметрами для проведения процесса получения ванадата аммония из щелочных ванадийсодержащих растворов с использованием хлорида аммония являются

следующие: рН среды раствора перед добавлением аммонийной соли от 2,2 до 3,0; проведение процесса при кипячении. Проведение процесса при низких значениях рН среды раствора и при кипячении позволяет получить поливанадат аммония, при прокаливании которого образуется чистый пентаоксид ванадия с содержанием 98,85 мас. % в пересчете на V_2O_5 .

Список литературы

1. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология / В.Г. Мизин, Е.М. Рабинович, Т.П. Сирина, В.Г. Добош, В.Г. Рабинович, Т.И. Красненко. – Екатеринбург, 2005. – 415 с.
2. Осаждение пятиокси ванадия из производственных серноокислых растворов. / Н.П. Слотвинский-Сидак, В.И. Потапов [и др.] // Цветные металлы. – 1966. – № 10. – С. 64–67.
3. Слотвинский-Сидак Н.П., Потапов В.И., Аверин П.И. Осаждение химически чистой пятиокси ванадия из щелочных растворов // Цветные металлы. – 1965. – № 5. – С. 67–70.
4. Методика количественного анализа НДП МХ-115-48–2006 / АО «ЧМЗ». – Чусовой, 2006.

Об авторах

Перевозчикова Елена Александровна – магистр кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: perevozchikovalena2016@yandex.ru

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

**В.А. Стрелков, Е.А. Першин, А.С. Ширкунов,
Е.А. Фарберова, А.Д. Чучалина**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ГРАНУЛИРОВАННЫХ
АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ
ПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ**

В статье представлен анализ параметров пористой структуры гранулированных активированных углей (ГАУ) на основе нефтяного кокса в качестве углеродной основы и жидких продуктов нефтепереработки в качестве связующего.

Ключевые слова: нефтяной кокс, нефтяное связующее, гранулированный активированный уголь, карбонизация, активация.

**V.A. Strelkov, E.A. Pershin, A.S. Shirkunov,
E.A. Farberova, A.D. Chuchalina**

**RESEARCH OF THE CHARACTERISTICS
OF GRANULAR ACTIVATED CARBONS OBTAINED ON THE BASIS
OF PETROCHEMICAL PROCESSING PRODUCTS**

The article presents an analysis of the parameters of the granular activated carbon (GAC) porous structure based on petroleum coke as a carbon base and liquid petroleum products as a binder.

Keywords: petroleum coke, petroleum binder, granular activated carbon, carbonization, activation.

Гранулированные активированные угли представляют собой высокопористые углеродные сорбенты в виде черных цилиндрических гранул, которые получают путем смешения мелкодисперсного углеродсодержащего материала (каменный уголь, растительное сырье, торф и т.д.) и связующего с последующим формованием полученной композиции и высокотемпературной обработкой полученных гранул в инертной (карбонизация) и окислительной (активация) атмосферах. Гранулированные активированные угли находят свое применение в очистке жидких и газовых сред, а также в качестве основы при получении катализаторов и химических поглотителей [1, 2].

В настоящее время одной из проблем производства активированных углей является сырьевая проблема, которая касается как углеродной основы, в качестве которой в основном используется дорогое сырье – каменный уголь, так и связующего, в качестве основного компонента которого используются каменноугольные смолы. Использование продуктов нефтепереработки позволит существенно расширить имеющуюся сырьевую базу [3].

В данной работе приведено исследование возможности использования нефтяного кокса в качестве углеродной основы и тяжелых нефтяных остатков в качестве связующего при получении гранулированных активированных углей. Для исследований были выбраны образцы нефтяного кокса, полученного путем замедленного коксования, и композиция жидких нефтепродуктов (гудрон, тяжелый газойль коксования). Характеристики используемого сырья приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики используемого сырья

Характеристики нефтяного кокса			
Массовая доля зольных компонентов, мас. %		0,17	
Выход летучих веществ, мас. %		8,17	
Массовая доля серы, мас. %		3,67	
Площадь удельной поверхности по БЭТ, м ² /г		1,64	
Характеристики связующих материалов			
Параметр	Гудрон	Тяжелый газойль коксования	Смесь гудрона и газойля в соотношении 22 : 78
Динам. вязкость при температуре 100 °С, Па·с	0,175	0,003	0,052
Массовая доля кокса, %	12,68	0,37	9,85

Формование композиции нефтяной кокс – связующее проводилось методом экструзии через фильеры с диаметром 3 мм. Карбонизация полученных гранул проводилась в атмосфере собственных газов при температуре 700 ± 20 °С в течение 3 ч, активация – в атмосфере перегретого водяного пара при температуре 800 ± 25 °С в течение 25 мин. Характеристики пористой структуры

полученного гранулированного активированного угля исследовались методом низкотемпературной адсорбции азота на быстродействующем анализаторе сорбции газов Quantachrome Nova 1200e. В качестве образца сравнения использовался образец гранулированного активированного угля марки АГ-3, полученный на основе традиционного сырья – пыли каменного угля марки ССОМ и каменноугольной смолы в качестве связующего. Сравнение характеристик пористой структуры образцов приведено в табл. 2.

Таблица 2

Параметры пористой структуры
образцов гранулированных активированных углей

Параметр	ГАУ на основе продуктов нефтепереработки	АГ-3
Площадь удельной поверхности по БЭТ, м ² /г	158	685
Предельный объем сорбционного пространства, см ³ /г	0,099	0,403
Объем микропор, см ³ /г	0,075	0,313

Гранулированный активированный уголь на основе продуктов нефтепереработки обладает более низкими характеристиками в сравнении с промышленным образцом гранулированного активированного угля. Исследование полученных образцов в процессе очистки воды, загрязненной фенолсодержащими соединениями, показало возможность их применения в данных процессах с высокой эффективностью.

Работа выполнена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Центр наукоемких химических технологий и физико-химических исследований» и научно-образовательного центра технологии сорбентов и катализаторов ПНИПУ.

Список литературы

1. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. пособие / Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева. – М., 2011. – 305 с.

2. Фарберова Е.А. Тиньгаева Е.А., Кобелева А.Р. Технология получения активных углей и их применение: учеб. пособие. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2018. – 240 с.

3. Влияние характеристик связующих на параметры пористой структуры гранулированных активных углей на базе нефтяных коксов / В.А. Стрелков, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов [и др.] // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2021. – № 1. – С. 66–81.

Об авторах

Стрелков Василий Александрович – аспирант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: vasia.str@yandex.ru

Першин Егор Александрович – аспирант кафедры «Химия и биотехнология», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: egorpershin96@gmail.com

Ширкунов Антон Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sas@pstu.ru

Фарберова Елена Абрамовна – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и биотехнология», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: elenafarb@gmail.com

Чучалина Анна Дмитриевна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: annixtt@mail.ru

К.А. Поносова, А.Н. Чудинов, Д.В. Першин

**ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА FCC
К ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ**

В работе исследовано влияние продолжительности процесса гидротермальной дезактивации на катализаторы, используемые в каталитическом крекинге (FCC). Представлены результаты исследования параметров анализируемых катализаторов (удельная поверхность матрицы и цеолита, размер элементарной ячейки). Показано влияние продолжительности дезактивации на конверсию и выходы продуктов каталитического крекинга.

Ключевые слова: катализатор, каталитический крекинг в псевдооживленном слое (FCC), гидротермальная дезактивация, конверсия, выход продуктов каталитического крекинга.

K.A. Ponosova, A.N. Chudinov, D.V. Pershin

**STUDY OF THE RESISTANCE OF THE FCC CATALYTIC CRACKING
CATALYST TO HYDROTHERMAL DEACTIVATION**

The article studies influence of hydrothermal deactivation process duration on catalytic cracking catalysts (FCC). The catalyst parameters – unit cell size, specific surface area – have been determined. The effect of deactivation duration on the conversion and products yield of catalytic cracking (FCC) is shown.

Keywords: catalyst, fluid catalytic cracking (FCC), hydrothermal deactivation, conversion, FCC products yield.

Каталитический крекинг – процесс, позволяющий увеличить глубину переработки нефти. В ходе процесса из малоценного сырья получают дополнительное количество компонента бензина, а также сжиженные газы – ценное сырье для нефтехимической промышленности [1–3].

В данной работе для исследуемых катализаторов были определены следующие параметры: удельная поверхность и размер элементарной ячейки цеолита (РЭЯ). Результаты представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Изменение удельной поверхности матрицы и цеолита, м²/г образцов катализаторов в зависимости от продолжительности дезактивации

Образец		Продолжительность дезактивации, ч			
		свежий	4	5	6
К1	цеолит	297	172	163	152
	матрица	80	56	53	52
	Σ	377	228	216	204
К2	цеолит	223	157	142	142
	матрица	120	68	68	62
	Σ	343	225	210	210
К3	цеолит	266	174	167	164
	матрица	82	61	60	58
	Σ	348	235	227	222

Из представленных данных можно заметить, что удельная поверхность цеолита и матрицы снижается для всех трех образцов катализаторов при увеличении продолжительности процесса дезактивации. Это происходит из-за того, что в условиях гидротермальной дезактивации под действием высокой температуры и водяного пара происходит разрушение решетчатой структуры цеолита.

Таблица 2

Размер элементарной ячейки, Å катализатора от продолжительности дезактивации

Образец катализатора	Продолжительность дезактивации, ч			
	свежий	4	5	6
К1	24,55	24,30	24,30	24,29
К2	24,55	24,30	24,27	24,27
К3	24,55	24,27	24,27	24,27

Продолжительность процесса дезактивации не имеет значительного влияния на размер ячейки цеолита. По изменению РЭЯ можно сделать вывод, что образец К1 более устойчив к гидротермальному влиянию в ходе эксперимента, чем образцы К2 и К3. Образец К3 является наиболее стабильным, так как РЭЯ

снизилась, а после, при продлении продолжительности дезактивации, осталась на том же уровне.

Провели испытание активности образцов катализаторов. Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3

Степень конверсии сырья и выходы продуктов
в процессе каталитического крекинга

Образец	К1			К2			К3		
Соотношение К/С	6								
Продолжительность дезактивации, ч	4	5	6	4	5	6	4	5	6
Конверсия, %	83,2	82,6	81,9	78,1	76,9	76,2	77,9	76,7	76,4
Выход, мас. %									
Кокс	6,9	6,8	5,8	6,6	6,4	6,3	6,7	6,6	6,3
Сухой газ	2,2	2,0	2,1	2,0	1,9	1,8	1,9	2,0	1,9
Пропан	1,6	1,4	1,4	1,4	1,2	1,1	1,4	1,3	1,3
Пропилен	5,4	5,6	5,6	4,8	4,7	4,7	5,7	5,8	6,1
н-Буган	1,2	1,1	1,0	1,2	1,1	1,0	1,1	1,0	0,9
Изобуган	5,2	5,0	5,0	5,0	4,6	4,3	5,1	4,8	4,7
Олефины C4	5,4	5,6	5,7	5,6	5,7	5,9	6,2	6,5	6,5
Бензин (н.к. – 210 °С)	55,3	55,1	55,3	51,5	51,3	51,1	49,6	48,9	48,7
Фракция (210 – 340 °С)	11,4	11,5	12,1	14,7	15,1	15,3	14,5	15,2	15,4
Фракция (340 °С – к.к.)	5,4	5,9	6,0	7,6	8,0	8,5	7,6	8,1	8,2

Из полученных данных видно, что степень конверсии снижается для всех трех образцов при увеличении продолжительности процесса дезактивации. Это связано с разрушением структуры катализатора и, соответственно, со снижением удельной поверхности цеолита под воздействием гидротермальных условий процесса.

Выход кокса для образцов K1, K2 и K3 уменьшается, это связано со снижением каталитической активности катализатора и глубины превращения сырья.

Стоит обратить внимание на незначительное влияние продолжительности процесса дезактивации на выход бензина.

Продление времени дезактивации увеличивает выход пропилена для образцов K1 и K3, а для K2 выход уменьшается. Это связано с тем, что образец K2 изначально имеет более низкую удельную поверхность цеолита, чем остальные исследуемые образцы.

Выход олефинов C_4 возрастает для всех трех образцов катализаторов с увеличением продолжительности процесса.

При увеличении длительности дезактивации конверсия для образцов K1, K2 и K3 снижается с уменьшением выхода по коксу и бензину, что связано с изменением удельной поверхности цеолита.

Выбор катализатора для процесса каталитического крекинга играет значительную роль в эффективной работе установки, напрямую влияет на количество и состав образующихся продуктов. По качественным характеристикам катализатора можно оценить влияние продолжительности дезактивации на его устойчивость к воздействию высокой температуры и водяного пара.

Работа была выполнена на базе НОЦ FCC и Центра наукоемких химических технологий и физико-химических исследований, рег. номер: 354089, ПНИПУ

Список литературы

1. Прогноз долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации на период до 2030 года [Электронный ресурс] // Мин-во эконом. развития Рос. Федерации. – URL: http://economy.gov.ru/minec/activity/sections/macro/prognoz/doc20130325_06 (дата обращения: 26.10.2021).

2. Современное состояние и тенденции развития процесса каталитического крекинга / Д.С. Ершов, А.Р. Хафизов, И.А. Мустафин, К.Е. Станкевич // Fundamental research. – 2017. – № 12. – С. 282–286.

3. Effect of hydrothermal conditions on the catalytic deactivation of a fluid cracking catalyst / Т.Н. Nguyen, P.T. Ngo, T.V. Tran, S. Nguyen, T.T. Dang // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2013. – Vol. 109, № 2. – P. 563–574.

Об авторах

Поносова Ксения Алексеевна – студентка магистратуры кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский университет, e-mail: karonosova@gmail.com

Чудинов Александр Николаевич – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: chudinovan@pstu.ru

Першин Даниэль Владимирович – старший преподаватель кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: daniel-pershin@mail.ru

Д.П. Ростова, А.В. Здерева, М.Е. Швец, Е.И. Кровякова

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ КАРБАМИДА ОЛЕУМОМ

В работе было проведено исследование механизма сульфирования карбамида олеумом, состоящего из взаимодействия карбамида с триоксидом серы с образованием сульфаминовой и изоциановой кислот, образования карбамидпиросульфоновой кислоты взаимодействием изоциановой и пиросерной кислот и реакции автокатализа карбамидпиросульфоновой кислоты триоксидом серы с образованием сульфаминовой кислоты и углекислого газа.

Лимитирующей стадией является автокатализ карбамидпиросульфоновой кислоты, константа скорости при $T = 298 \text{ K}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) равна $1 \cdot 10^{-3} \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$. При последующем изучении механизма сульфирования карбамида необходимо увеличить температуру реакционной массы.

Ключевые слова: карбамид, олеум, DFT, термодинамика.

D.P. Rostova, A.V. Zdereva, M.E. Shvets, E.I. Krovyakova

MODELLING OF PROCESS SULFONATING OF UREA BY OLEUM

In this work, a study was made of the mechanism of sulfonation of urea with oleum, consisting of the interaction of urea with sulfur trioxide to form sulfamic and isocyanic acids, the formation of urea pyrosulfonic acid by the interaction of isocyanic and pyrosulfuric acids, and the autocatalysis of carbamide pyrosulfonic acid with sulfur trioxide to form sulfamic acid and carbon dioxide.

The rate-limiting step is the autocatalysis of carbamidepyrosulfonic acid, the rate constant at is $T = 298 \text{ K}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) equal to $1 \cdot 10^{-3} \text{ l/(mol}\cdot\text{s)}$. In the subsequent study of the mechanism of carbamide sulfonation, it is necessary to increase the temperature of the reaction mass.

Keywords: urea, oleum, DFT, thermodynamics.

Производство сульфаминовой кислоты является важной отраслью химической промышленности. Продукт применяется в качестве ПАВ для устранения загрязнений, катализатора реакций конденсации и полимеризации, при производстве пигментов и синтетических красителей. Одним из самых распространенных

методов получения сульфаминовой кислоты является процесс сульфирования карбамида 25 % олеумом.

В качестве расчетного метода для оптимизации геометрии будет использоваться теория функционала плотности (DFT) с гибридным, пространственно-разделенным функционалом ω B97x, хорошо зарекомендовавшим себя в реакциях превращения сульфосодержащих ионов [2] и с базисным набором aug-cc-pVTZ. Для компенсации недооценки дисперсионного взаимодействия, характерного для методов DFT, будем применять поправку Гримме D4 [3].

Электронную энергию будем оценивать на уровне теории связанных кластеров (DLPNO-CCSD(T)) с экстраполяцией на полный базисный набор (CBS) с использованием базисов Даннинга aug-cc-pVnZ ($n = 2, 3$).

Для оценки свободной энергии Гиббса и энтальпии будем использовать гибридный метод: электронная энергия оценивалась на уровне DLPNO-CCSD(T)/CBS, а колебательно-вращательные поправки на уровне DFT/ ω B97x/aug-cc-pVTZ. Все расчеты проводятся для температуры 298 К (25 °С).

Для оценки влияния растворителя – континуальная модель COSMO [4], с параметрами для серной кислоты.

Рассмотрим взаимодействие карбамида с одной молекулой триоксида серы, реакция проходит с образованием предреакционного комплекса, и через переходное состояние переноса протона (рис. 1).

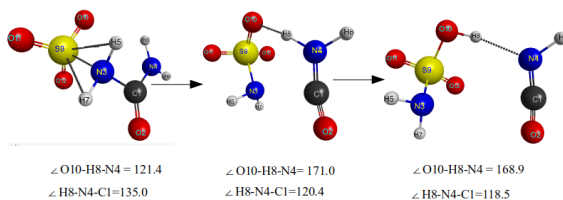


Рис. 1. Механизм реакции образования сульфаминовой и изоциановой кислот

Значение величины энергии Гиббса для переходного состояния – 45,19 кДж/моль. Учитываем поправку на концентрацию (X), которая составляет 7,92 кДж/моль [5].

Константа скорости реакции равна, л/(моль·с):

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G_{TS}^\ddagger - X}{RT}} = 1,8 \cdot 10^5. \quad (1)$$

В ходе протекания реакции взаимодействием пиросерной и изоциановой кислот образуется карбамидпиросульфоновая кислота (рис. 2).

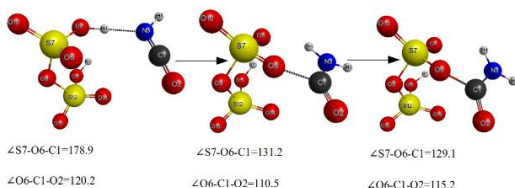


Рис. 2. Механизм реакции образования карбамидпиросульфоновой кислоты

Значение величины энергии Гиббса для переходного состояния – 40,25 кДж/моль.

Константа скорости реакции равна, л/(моль·с):

$$k_2 = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G_{TS}^\ddagger - X}{RT}} = 5,4 \cdot 10^6. \quad (2)$$

Автокатализ реакции разложения карбамидпиросульфоновой кислоты протекает по механизму, представленному на рис. 3. В данном случае в качестве катализатора выступает триоксид серы.

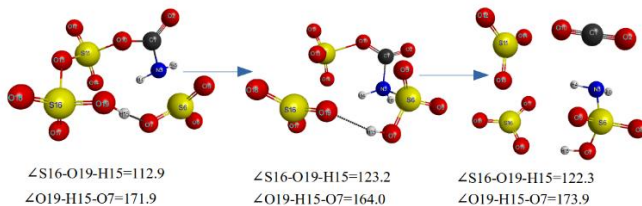


Рис. 3. Механизм автокатализа карбамидпиросульфоновой кислоты

Значение величины энергии Гиббса для переходного состояния – 90,06 кДж/моль.

Константа скорости реакции равна, л/(моль·с):

$$k_3 = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta G_3^\ddagger - X}{RT}} = 1 \cdot 10^{-3}. \quad (3)$$

На основании вышеперечисленного можно сделать следующие выводы:

- реакция сульфирования карбамида олеумом протекает в три стадии, каждая из которых имеет второй порядок;
- лимитирующей стадией данного процесса будет реакция разложения карбамидпиросульфоновой кислоты, катализируемая продуктом реакции – триоксидом серы.

Список литературы

1. Дегтярев А.А., Тришина А.В. Исследование механизма сульфирования карбамида олеумом методом теории функционала плотности // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т. 59, № 8. – С. 32–39.
2. Механизм и термодинамические характеристики дегидратации катиона H_3SO_4^+ / А.А. Дегтярев, Т.П. Дьячкова, Д.П. Ростова, А.В. Рухов // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 8. – С. 1225–1231. – DOI 10.31857/S0044453721080082
3. Caldeweyher E.A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction // J. Chem. Phys. – 2019. – Vol. 150, № 15. – DOI: 10.1063/1.5090222
4. Klam A., Schüürmann G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1993. – Vol. 2. – P. 799. DOI: 10.1039/P29930000799
5. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк, 1974.

Об авторах

Ростова Дария Павловна – магистрант кафедры «Химия и химическая технология», Тамбовский государственный технический университет, e-mail: rostova.dariya@yandex.ru

Здерева Алена Владимировна – магистрант кафедры «Химия и химическая технология», Тамбовский государственный технический университет, e-mail: azderevaa@gmail.com

Швец Мария Евгеньевна – студентка кафедры «Химия и химическая технология», Тамбовский государственный технический университет, e-mail: shvetsmary03@gmail.com

Кривякова Елизавета Ивановна – студентка кафедры «Химия и химическая технология», Тамбовский государственный технический университет, e-mail: krovakovaelizaveta@gmail.com

Н.Т. Севостьянова

**КАРБЕНИЛИРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СО В ПЕРСПЕКТИВЕ РАЗРАБОТКИ «ЗЕЛЕННЫХ» ТЕХНОЛОГИЙ
ПОЛУЧЕНИЯ АКТУАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ**

Рассмотрены наиболее перспективные для промышленной реализации процессы карбонилирования ненасыщенных соединений и спиртов с использованием СО, позволяющие получать карбоновые кислоты, сложные эфиры, альдегиды, спирты и третичные амины. В результате анализа литературных данных установлено, что наибольшую активность в карбонилировании спиртов проявляют родиевые и иридиевые катализаторы, в алкоксикарбонилировании алкенов – палладий-фосфиновые каталитические системы, в гидроформилировании и аминометилировании – родиевые катализаторы. При использовании этих катализаторов процессы карбонилирования осуществлялись с высокими выходами целевых продуктов в мягких условиях.

Ключевые слова: карбонилирование, катализатор, оксид углерода (II), алкен, спирт, карбоновая кислота, сложный эфир, третичный амин, альдегид.

N.T. Sevostyanova

**CARBONYLATION USING CO IN THE OUTLOOK
OF DEVELOPING “GREEN” TECHNOLOGIES
FOR OBTAINING ACTUAL ORGANIC PRODUCTS**

The most promising processes for industrial implementation of carbonylation of unsaturated compounds and alcohols using CO, allowing to obtain carboxylic acids, esters, aldehydes, alcohols and amines, are considered. As a result of the analysis of the literature data, it was found that rhodium and iridium catalysts exhibit the greatest activity in carbonylation of alcohols, palladium–phosphine catalytic systems in alkoxy carbonylation of alkenes, and rhodium catalysts in hydroformylation and aminomethylation. When using these catalysts, carbonylation processes were carried out with high yields of the target products under mild conditions.

Keywords: carbonylation, catalyst, carbon monooxide, alkene, alcohol, carboxylic acid, ester, tertiary amine, aldehyde.

Карбонилирование с использованием СО позволяет получать разнообразные органические продукты из доступного сырья –

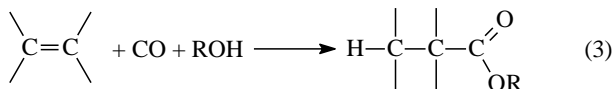
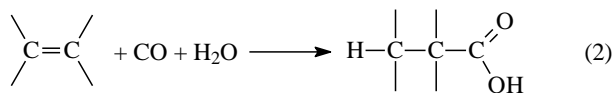
ненасыщенных соединений и спиртов. СО выделяют из синтез-газа, который, в свою очередь, может быть получен не только традиционными способами из нефти и природного газа, но и из альтернативных сырьевых источников – каменного угля и отходов биомассы. Использование в процессах карбонилирования высокоэффективных гетерогенных или гомогенных катализаторов позволяет синтезировать ценные химические продукты с высокими выходами в мягких условиях с минимальным образованием побочных продуктов, что открывает возможности разработки малоотходных ресурсосберегающих экономичных технологий с высоким уровнем экологической безопасности. Рассмотрим процессы карбонилирования с использованием СО, получившие наибольшее развитие в последние десятилетия.

На сегодняшний день в мире более 80 % уксусной кислоты и метилацетата получают карбонилированием метанола при использовании гомогенных родиевых (Monsanto-процесс) или иридиевых (Cativa-процесс) катализаторов в присутствии добавок иодидов [1]:

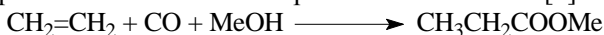


Указанные процессы осуществляют в более мягких условиях по сравнению с первоначально внедренными процессами с использованием гомогенных кобальтовых катализаторов, промотированных соединениями иода. Однако в современных промышленных процессах все еще используются добавки коррозионно-активных иодидов. В последние десятилетия исследования карбонилирования спиртов, в том числе метанола, привели к разработке эффективных гомогенных катализаторов не только на основе соединений Rh, Ru, Ir, Pd, но и более доступного Ni, а также гетерогенных катализаторов, содержащих в качестве активных металлов Ir, Rh, Re, Pd, Cu, Ni, на различных носителях или представляющих собой цеолиты без каких-либо нанесенных металлов [1]. В ряде случаев процессы протекали с высокими выходами целевых карбоновых кислот и сложных эфиров без применения добавок иодидов. Получаемые в процессах карбонилирования спиртов карбоновые кислоты и сложные эфиры находят применение как полупродукты в различных химических и фармацевтических синтезах, растворители и компоненты косметических средств [1].

Другой путь к карбоновым кислотам и сложным эфирам открывают реакции гидрокси- (2) и алкоксикарбонилирования (3) ненасыщенных соединений:

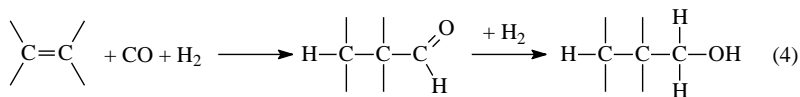


Реакция метоксикарбонилирования этилена реализуется как одна из стадий действующего с 2008 г. производства метилметакрилата по технологии Alpha компании Lucite [2]:



Процесс осуществляется в присутствии гомогенной каталитической системы $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ – 1,2-ди(трет-бутилфосфинометил)бензол – MSA (где dba – дибензилиденацетон; MSA – метансульфокислота) в мягких условиях – при температуре 80 °С и давлении смеси CO – этилен 1,0 МПа [2]. В последние десятилетия ряд используемых в алкоксикарбонилировании ненасыщенных субстратов существенно расширился и включал линейные и разветвленные соединения с терминальной и интернальной связью C = C. Существенных успехов в достижении селективности процесса по наиболее ценным продуктам линейного строения удалось достичь с использованием трет-бутилзамещенных дифосфинов и дифосфина XantPhos, а также его производных, в сочетании с палладиевыми каталитическими предшественниками [2].

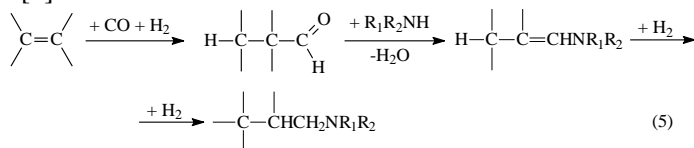
Практический интерес также представляет реакция гидроформилирования ненасыщенных соединений, позволяющая получать альдегиды и спирты и имеющая примеры внедрения в промышленности [2, 3]:



На сегодняшний день наиболее активными катализаторами гидроформилирования являются комплексы Co или Rh с

фосфорсодержащими лигандами, но также есть данные о применении катализаторов на основе Pt, Pd, Ru и Fe. При использовании в качестве катализатора $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ гидроформилирование осуществляется при достаточно высоком общем давлении CO и H_2 (1 : 1) 20 МПа и температуре 120 °С [3]. В то же время гомогенные родиевые катализаторы в сочетании с дифосфиновыми промоторами позволяют осуществлять гидроформилирование при 75–125 °С и общем давлении CO и H_2 4 МПа [3, 4]. Альдегиды находят применение как полупродукты при получении спиртов, карбоновых кислот и их производных, полимеров и других продуктов. Спирты имеют широкие области применения, в частности в качестве растворителей, полупродуктов в химических синтезах и добавок к топливам.

Реакция гидроформилирования ненасыщенных соединений также представляет интерес как одна из стадий процесса получения аминов – гидроаминаметилирования, получившего развитие в последние десятилетия. Реагентами в этом процессе выступают ненасыщенные соединения, CO, H_2 и вторичные амины. Первой стадией является гидроформилирование, приводящее к образованию альдегида, который затем вступает в реакцию с вторичным амином. Образующийся при этом енамин подвергается гидрированию с образованием третичного амина. Суммарно процесс можно представить следующей последовательностью стадий [5]:



Наибольшую активность в этих процессах проявляют гомогенные каталитические системы на основе соединений Rh, промотированных P-содержащими соединениями [5]. Все стадии протекают в одном реакторе при температуре 105–120 °С и давлении смеси CO и H_2 1–6 МПа, что избавляет от необходимости выделения и очистки промежуточных продуктов, создавая предпосылки для создания экономичных технологий получения третичных аминов.

Таким образом, в последние десятилетия были продемонстрированы актуальность разработки и возможности

внедрения процессов карбонилирования с использованием CO с целью получения различных органических продуктов из доступных реагентов в мягких условиях, отвечающих требованиям зеленой химии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта правительства Тульской области в сфере науки и техники, договор ДС/140 от 22.07.2022.

Список литературы

1. Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. Катализаторы карбонилирования спиртов для получения карбоновых кислот и сложных эфиров // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95, № 8. – С. 947–970.
2. Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. Алкоксикарбонилирование ненасыщенных субстратов растительного происхождения с использованием палладиевых катализаторов как путь к получению сложноэфирных продуктов // Катализ в промышленности. – 2023. – Т. 3, № 1. – С. 37–55.
3. Goldbach V., Roesle P., Mecking S. Catalytic isomerizing ω -functionalization of fatty acids // ACS Catalysis. – 2015. – Vol. 5. – P. 5951–5972.
4. Effector responsive hydroformylation catalysis / S.-T. Bai, V. Sinha, A.M. Kluwer, P.R. Linnebank, Z. Abiri, P. Dydio, M. Lutz, B. de Bruin, J.N.H. Reek // Chemical Science. – 2019. – Vol. 10. – P. 7389–7398.
5. Kalck P., Urrutigoity M. Tandem hydroaminomethylation reaction to synthesize amines from alkenes // Chemical Reviews. – 2018. – Vol. 118. – P. 3833–3861.

Об авторе

Севостьянова Надежда Тенгизовна – кандидат химических наук, доцент, руководитель научно-производственного центра «Химреактивдиагностика», Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, e-mail: sevostyanova.nt@gmail.com

Д.Г. Слободинюк, Г.Г. Абашев, Е.В. Шкляева, А.И. Слободинюк

СИНТЕЗ 2,4,6-ТРИЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИМИДИНОВ КАК ФЛУОРОФОРОВ СИНЕГО СВЕЧЕНИЯ

Синтезирован ряд новых флуорофоров, содержащих электрооакцепторное пиримидиновое ядро и электронодонорные 4-*N,N*-диметиламинофенильный, пиррол-1-ильный 4-(9*H*-карбазол-9-ил)фенильный или 4-(10*H*-фенотиазин-10-ил)фенильный фрагменты в положениях 2, 4 и 6 пиримидинового кольца. Изучены оптические и электрохимические свойства этих соединений. Установлены зависимости структура-свойство замещенных пиримидинов.

Ключевые слова: пиримидин, карбазол, фенотиазин, донорно-акцепторные системы, флуоресценция, циклическая вольтамперометрия.

D.G. Slobodinyuk, G.G. Abashev, E.V. Shklyeva, A.I. Slobodinyuk

SYNTHESIS OF 2,4,6-TRI-SUBSTITUTED PYRIMIDINES AS BLUE-LIGHT FLUOROPHERS

A number of new fluorophores containing an electron-withdrawing pyrimidine core and electron-donating 4-*N,N*-dimethylaminophenyl, pyrrol-1-yl 4-(9*H*-carbazol-9-yl)phenyl or 4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)phenyl fragments have been synthesized. in positions 2, 4 and 6 of the pyrimidine ring. The optical and electrochemical properties of these compounds have been studied. Structure-property relationships of substituted pyrimidines have been established.

Keywords: pyrimidine, carbazole, phenothiazine, donor-acceptor systems, fluorescence, cyclic voltammetry.

На сегодняшний день наиболее качественные устройства электроники базируются на технологии органических светоизлучающих диодов (OLED). Принципиальная схема таких устройств представлена на рис. 1.

Ca (50nm)/Al (100nm)
Флуорофор /NPB (40nm)
PEDOT:PSS (60 nm)
ITO

Рис. 1. Схема органического светоизлучающего диода

На электропроводящую подложку ИТО, представляющую собой оксид индия, легированный оловом, наносят комплекс поли-3,4-этилендиокситиофена и поли-4-стирол-сульфоната (PEDOT:PSS), выступающий в роли дырочно-проводящего слоя. Далее идет излучающий слой, содержащий *N,N'*-бис(нафталин-1-ил)-*N,N'*-бис(фенил)бензидин (NPB), допированный флуорофором с требуемым свечением. Заключительный слой представляет собой катод – металлы, такие, как алюминий и кальций.

На сегодняшний день одной из проблем, стоящих в области конструирования высокоэффективных органических светоизлучающих диодов, является разработка флуорофоров синего свечения, время жизни которых окажется сопоставимо с красными и зелеными эмиттерами. Настоящая работа посвящена синтезу нового флуорофора 2,4,6-тризамещенного пиримидина, содержащего различные по природе электронодонорные заместители (пиррол-1-ильный, 4-*N,N*-диметиламинофенильный, 4-(9*H*-карбазол-9-ил)фенильный или 4-(10*H*-фенотиазин-10-ил)фенильный фрагменты). Введение пиримидинового фрагмента в сопряженную систему флуорофора приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, а также к увеличению квантового выхода люминесценции [1]. Наряду с этим соединения, содержащие пиримидиновое кольцо, обладают высоким значением сродства к электрону и, следовательно, узкой шириной запрещенной зоны, а также глубокой синей флуоресценцией как в растворах, так и в твердом состоянии [2]. Целесообразность введения в структуру хромофора электрононасыщенного пиррольного фрагмента объясняется усилением внутримолекулярного переноса заряда в сопряженной системе [3]. При этом наличие *N,N*-диметиламинофенильного фрагмента приводит к увеличению квантового выхода люминесценции [4]. Рациональность использования карбазольного или фенотиазинового фрагмента в структуре соединений связана с их интенсивной синей люминесценцией и электролюминесценцией [5], а также с высокой термической и морфологической стабильностью [6].

Синтез 2,4,6-тризамещенного пиримидина включал в себя первоначальное получение исходных 1,3-диарилзамещенных проп-2-ен-1-онов **1**, **2** конденсацией Кляйзена – Шмидта в спиртовощелочной среде при комнатной температуре (рис. 2). Далее

халконы **1, 2**, содержащие в своей структуре два электрофильных центра, использованы для получения 4,6-дизамещенного 2-аминопиридинонов **3, 4** (рис. 2). Реакцией Клауссона – Кааса синтезированы флуорофоры 4,6-дизамещенные 2-(1*H*-пиррол-1-ил)пириидины **5, 6** (рис. 2).

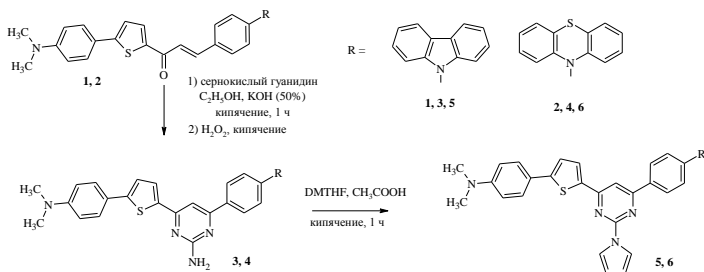


Рис. 2. Синтез 2,4,6-тризамещенных пиридинонов **5, 6**

Исследование оптических свойств синтезированных флуорофоров **5, 6** показало, что их растворы испускают либо в синей (**6** : $\lambda_{max}^{em} = 440$ нм), либо в сине-зеленой (**5** : $\lambda_{max}^{em} = 528$ нм) областях спектра. При замене карбазольного фрагмента на фенотиазиновый наблюдается гипсохромный сдвиг максимумов поглощения и испускания (**5** : $\lambda_{max}^{abs} = 388$ нм, $\lambda_{max}^{em} = 528$ нм, **6** : $\lambda_{max}^{abs} = 380$ нм, $\lambda_{max}^{em} = 440$ нм). Как результат, наименьшим значением ширины запрещенной зоны характеризуется 2,4,6-тризамещенный пиридин **5** (**5** : $E_{gopt} = 2,13$ эВ, **6** : $E_{gopt} = 2,55$ эВ).

Стоит отметить, что флуорофор **5**, содержащий карбазольный фрагмент, характеризуется бóльшим значением квантового выхода люминесценции, чем пиридин **6** (**5** : $\Phi_F = 55,5$ %, **6** : $\Phi_F = 19,3$ %).

Исследование электрохимических свойств синтезированных соединений **5, 6** показало, что варьирование природы электронодонорного фрагмента существенно влияет на значение энергии высшей занятой молекулярной орбитали (**5** : $E_{HOMO} = -5,18$ эВ, **6** : $E_{HOMO} = -5,31$ эВ), при этом значение уровня LUMO практически не меняется (**5** : $E_{LUMO} = -3,43$ эВ, **6** : $E_{LUMO} = -3,47$ эВ). Стоит подчеркнуть, что энергетические уровни флуорофоров **5** и **6** соответствуют уровням N,N'-бис(нафталин-1-ил)-N,N'-бис(фенил)бензидина (NPB) ($E_{HOMO} = -5,40$ эВ, $E_{LUMO} = -2,40$ эВ),

за счет чего при создании органического светодиода будет эффективный перенос энергии в излучающем слое.

Все реагенты использовались в том виде, в каком они были получены из коммерческих источников, без дополнительной очистки. УФ спектры сняты на приборе «UV2600 UV-VIS спектрофотометр Shimadzu». Спектры флуоресценции записаны на спектрофлуорофотометре «Shimadzu RF-5301рс». Электрохимические исследования выполнены на потенциостате «Potentiostat / Galvanostat / ZRAInterface 1000» в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием стеклоуглеродного электрода в качестве рабочего электрода, вспомогательный электрод – платиновая проволока (ЭПЛ-02), электрод сравнения – хлорсеребряный электрод (ЭВЛ-1М4), температура измерений – комнатная, растворитель – смесь $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (9 : 1, v/v); фоновый элек тролит – $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ ($C_{\text{фон}} = 0,1$ моль/л, $C_{\text{в-ва}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л), скорость изменения потенциала ($V_{\text{scan}} = 50$ мВ/с

Таким образом, синтезированы и охарактеризованы новые 2,4,6-тризамещенные пиримидины, содержащие различные электронодонорные заместители. Изучены фотофизические и электрохимические свойства этих соединений. Варьирование электронодонорного фрагмента позволило установить взаимосвязь структура – свойства. Синтезированные производные пиримидина проявляют голубую флуоресценцию при достаточно высоких квантовых выходах флуоресценции. Флуорофоры характеризуются высоким значением коэффициента молярного поглощения глубоким уровнем высшей занятой молекулярной орбитали, а также узкой шириной запрещенной зоны.

Настоящее исследование представляет значительный интерес с точки зрения прикладной науки, так как синтезированные производные пиримидина представляют собой новый тип флуорофоров синего свечения.

Исследование поддержано Советом при Президенте Российской Федерации по государственной поддержке молодых ученых и ведущих научных школ (МК-4033.2022.1.3). Работа выполнена в рамках проекта «Химические продукты в недропользовании» Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование» с использованием оборудования ЦКП «Исследование материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Список литературы

1. Wong K.T., Hsu C.C. Control of the arrangement of dipolar orientation of pyrimidine inside the conjugated backbone // *Org. Lett.* – 2001. – Vol. 3. – P. 173–175.
2. Gompper R., Mair H.J., Polborn K. Synthesis of oligo (diazaphenyls). Tailor-made fluorescent heteroaromatics and pathways to nanostructures // *Synthesis.* – 1997. – Vol. 1997. – P. 696–718.
3. Pyrrole-containing semiconducting materials: synthesis and applications in organic photovoltaics and organic field-effect transistors / C. Bulumulla, R. Gunawardhana, P.L. Gamage, J.T. Miller, R.N. Kularatne, M.C. Biewer, M.C. Stefan // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – Vol. 12. – P. 32209–32232.
4. Itami K., Yamazaki D., Yoshida J. Pyrimidine-core extended π -systems: general synthesis and interesting fluorescent properties // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – P. 15396–15397.
5. Synthesis and characterization of blue-light-emitting alternating copolymers of 9, 9-dihexylfluorene and 9-arylcarbazole / W.Y. Wong, L. Liu, D. Cui, L.M. Leung, C.F. Kwong, T.H. Lee, // *Macromolecules.* – 2005 – Vol. 38. – P. 4970–4976.
6. Phenothiazine and carbazole substituted pyrene based electroluminescent organic semiconductors for OLED devices / J.K. Salunke, F.L. Wong, K. Feron, S. Manzhos, M.F. Lo, D. Shinde [et al.] // *J. Mater. Chem. C.* – 2016. – Vol. 4. – P. 1009–1018.

Об авторах

Слободинюк Дарья Геннадьевна – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, e-mail: selivanovadg@gmail.com

Абашев Георгий Георгиевич – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, e-mail: g.g.abashev@mail.ru

Шкляева Елена Викторовна – кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, e-mail: shkelvik@gmail.com

Слободинюк Алексей Игоревич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, доцент кафедры Химической технологии, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: slobodinyuk.aleksey.ktn@mail.ru

М.В. Теплоухова, В.А. Куклин, А.В. Беляева

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ И ДЕФОРМАЦИОННЫХ
СВОЙСТВ БУМАГИ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ЕЕ ПРИГОДНОСТИ
ДЛЯ ПЕЧАТИ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ**

Исследовано влияние композиции на прочностные и деформационные свойства газетной бумаги с учетом предполагаемого способа печатания газет и вида послепечатных работ.

Ключевые слова: газетная бумага, способы печати, высокая печать, офсетная печать, показатели прочности и деформации бумаги.

M.V. Teploukhova, V.A. Kuklin, A.V. Belyaeva

**STUDY OF STRENGTH AND DEFORMATION PROPERTIES
OF PAPER IN TERMS OF ITS SUITABILITY FOR PRINTING
IN DIFFERENT WAYS**

The influence of the composition on the strength and deformation properties of newsprint was studied, taking into account the intended method of printing newspapers and the type of post-printing work.

Keywords: newsprint, printing methods, letterpress printing, offset printing, paper strength and deformation indicators.

В соответствии с ГОСТ 6445 газетная бумага предназначена для печатания газет высоким и офсетным способами печати. Доминирующей технологией в газетном производстве остается офсетная печать. Технология высокой печати во всем мире признана либо отмирающей, либо уже ставшей историей. Однако в России она все еще применяется даже на федеральном уровне [1].

Основные технологические операции нанесения печати (заправка бумаги в печатную машину, проводка по машине, процесс печати), а также послепечатные работы сопровождаются существенным деформированием бумаги: растяжением, сжатием, сгибом. От того, как ведет себя бумага при этих воздействиях, зависит безобрывное течение технологических процессов печатания и последующей обработки печатной продукции.

Каждый способ печати требует специфических свойств запечатываемой бумаги. Высокая печать характеризуется тем, что печатающие элементы формы значительно возвышаются над пробельными. При этом тонкий слой печатной краски с помощью красочного валика наносится на печатающие элементы. В процессе печатания бумага при давлении 2942–4903 кПа приводится в контакт с печатной формой и часть краски переходит с печатающих элементов на поверхность. При данном способе печати бумага должна легко деформироваться (сжиматься), выравниваться под давлением, обеспечивая наиболее полный контакт с печатной формой. Для высокой печати важно, чтобы эти деформации были полностью обратимыми, то есть после снятия нагрузки бумага должна полностью восстанавливать первоначальную форму, иначе на второй стороне листа получится рельеф [2, 3].

Офсетная печать характеризуется тем, что на печатной форме как печатающие, так и пробельные элементы практически расположены в одной плоскости. Для офсетной печати на высокоскоростных машинах очень важными являются прочностные характеристики бумаги, в первую очередь – прочность на разрыв.

В зависимости от силы механического воздействия в бумаге появляются деформации различного характера: упругие, эластические и пластические.

Свойство материала моментально изменять свою форму и размеры под действием нагрузки и, после прекращения ее действия, также моментально восстанавливать их называется упругостью, т.е. упругие – это мгновенно зарождающиеся и полностью обратимые деформации. Эластичность – это свойство материала изменять форму и размеры под действием нагрузки в течение некоторого времени и относительно медленно всецело воссоздавать начальную форму и размеры после прекращения действия. Свойство же материала сохранять приобретенную деформацию после снятия механического воздействия, вызывающего его, называется пластичностью [3, 4].

Упруго-эластические свойства в значительной степени влияют на процесс печатания. Пластические деформации бумаги технологически важны при послепечатных работах: фальцовке, биговке, тиснении. Эти разноречивые требования к свойствам бумаги обеспечиваются выбором композиции бумаги.

Цель данной работы заключалась в исследовании прочностных и деформационных свойств газетной бумаги с точки зрения печатно-технологических свойств.

В работе для исследования свойств газетной бумаги в качестве компонентов бумажной композиции использовали бисульфитную целлюлозу, беленую термомеханическую и дефибрерную массу промышленного производства, а также комплекс химикатов, включающий катионный крахмальный клей «Neotac 40T» и катионный фиксатор анионных загрязнений «Полиамин ПК-2».

Механическая прочность газетной бумаги наиболее достоверно оценивается двумя показателями – разрывной длиной и сопротивлением раздиранию [2]. Показатели прочности и деформации при растяжении исследуемых образцов определяли на вертикальной разрывной машине модели F81838. Данная модель позволяет определить прочностные и деформационные свойства бумаги при растяжении. Машина оснащена устройством для регистрации изменения нагрузки и деформации образца в процессе испытания, обеспечивает математическую обработку результатов испытаний и выдачу информации на дисплей и печать. Сопротивление бумаги раздиранию определяли по методу Эльмендорфа.

В ходе исследования влияния композиционного состава на качество бумаги установлено, что наилучшими прочностными свойствами, как и следовало ожидать, обладают чистоцеллюлозные отливки, наименьшими – отливки, изготовленные только из дефибрерной древесной массы, термомеханическая масса занимает промежуточное положение. Добавка целлюлозы в композицию бумаги (при разном соотношении волокнистых компонентов) во всех случаях обеспечивает улучшение ее показателей прочности и деформируемости.

Изучение влияния исследуемых в работе химикатов показало, что добавки не обеспечивают повышение прочности бумаги, однако, влияют на ее деформационные свойства, а именно, обеспечивают повышение модуля эластичности бумаги примерно на 50–100 %.

В работе для каждого образца получены деформационные кривые при растяжении образцов, определены нагрузка и удлинение в характерных точках деформационных кривых и величины зон общей деформации.

На основании полученных данных построена гистограмма, на которой для каждого образца графически показан размер зон упругой

(важна для высокой печати) и пластической (важна для послепечатных работ) деформации в общей деформации образца, выраженной в процентах.

Из рисунка видно, что увеличению зоны упругости бумаги до 20 % и выше способствует использование в ее композиции бисульфитной целлюлозы с повышенной степенью помола (в нашем случае – 30 и 35 °ШР), волокон дефибрерной массы и крахмального клея. Пластичности бумаги способствует присутствие в композиции волокон бисульфитной целлюлозы, термомеханической массы и Полиамина ПК-2.

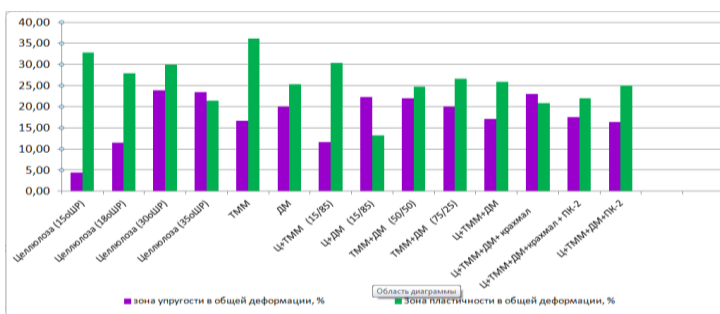


Рис. Зоны упругой и пластической деформации в общей деформации, %

На основании полученных результатов были сформулированы следующие рекомендации:

- 1) при изготовлении газетной бумаги следует учитывать предполагаемый способ печатания газет и вид послепечатных работ;
- 2) введение в композицию бумаги бисульфитной целлюлозы (степень помола 30 °ШР и выше) и дефибрерной массы в исследуемых условиях способствует упругости бумаги, что является важным для способа высокой печати;
- 3) для способа офсетной печати наиболее важны прочностные показатели, поэтому бумага должна включать повышенный расход целлюлозы и/или термомеханической массы;
- 4) для послепечатных работ (фальцовки, биговки) важны пластические свойства бумаги, которые в принятых условиях обеспечиваются волокнами целлюлозы, термомеханической массы и Полиамином ПК-2.

Список литературы

1. Марголин Е. Полиграфические технологии газетного производства, [Электронный ресурс]. – URL: <https://compuart.ru/article/19734> (дата обращения: 25.02.2023).

2. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. Т. II. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. – СПб.: Политехника, 2006. – 499 с.

3. Фляте Д.М. Технология бумаги: учебник для вузов. – М.: Лесн. пром-сть, 1988 – 440 с.

4. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. – Архангельск: Изд-во Архангельск. гос. техн. ун-та, 2002. – 440 с.

Об авторах

Теплохова Марина Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: mvt-6@mail.ru

Куклин Вячеслав Андреевич – студент магистратуры кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: mvt-6@mail.ru

Беляева Анастасия Владимировна – студентка бакалавриата кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: mvt-6@mail.ru

К.В. Трегубова, Т.И. Мищенко, Н.В. Громов

**ЖИДКОФАЗНОЕ ПЕРОКСИДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО
КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО В ПРИСУТСТВИИ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Изучен процесс деструкции красителя метиленового голубого (МГ) из водных растворов методом жидкофазного окисления в присутствии приготовленных катализаторов MnFe_2O_4 , нанесенных на целлюлозу, с замещением Mn^{2+} на переходные металлы, такие как магний, кобальт и медь. Среди испытанных катализаторов наибольшей эффективностью обладали $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CCH1}$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$ и $\text{MgFe}_2\text{O}_4^{-1}/\text{CCH1}$, где конверсия МГ достигала 92 % к 3 часам реакционного времени.

Ключевые слова: жидкофазное каталитическое окисление, пероксид водорода, органический краситель, метиленовый голубой.

K.V. Tregubova, T.I. Mishchenko, N.V. Gromov.

**LIQUID-PHASE PEROXIDE OXIDATION OF THE ORGANIC DYE
METHYLENE BLUE IN THE PRESENCE OF TRANSITION
METAL OXIDE AND CELLULOSE BASED CATALYSTS**

The degradation of methylene blue dye (MB) from aqueous solutions was studied by liquid-phase oxidation in the presence of prepared catalysts MnFe_2O_4 deposited on cellulose with the replacement of Mn^{2+} by transition metals such as magnesium, cobalt, and copper. Among the tested catalysts, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CCH1}$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$ and $\text{MgFe}_2\text{O}_4^{-1}/\text{CCH1}$ had the highest efficiency, where MB conversion reached 92 % by 3 hours of reaction time.

Keywords: liquid-phase catalytic oxidation, hydrogen peroxide, organic dye, methylene blue.

Загрязнение сточных вод является важной проблемой человечества, для урегулирования которой требуются безопасные и эффективные пути решения. Сточные воды промышленного производства содержат в себе загрязнители, которые негативно влияют на здоровье человека и окружающую среду [1]. Наибольшую опасность представляют устойчивые экотоксиканты, способные долгое время сохраняться в окружающей среде [2].

Примером такого вещества является органический краситель метиленовый голубой (МГ), ежегодное производство которого оценивается примерно в 700 тыс т [3]. При сбросе сточных вод, в составе которых присутствует МГ, водоемы приобретают характерный цвет, что влечет за собой изменение светопроницаемости водоема и нарушение процесса фотосинтеза.

На сегодняшний день известно большое количество методов утилизации МГ из сточных вод. Наиболее эффективным и перспективным методом считается жидкофазное пероксидное окисление в присутствии катализаторов. Преимуществами данного метода является невысокая температура реакционного процесса (20 °С), а также применение экологически чистого окислителя – пероксида водорода (H₂O₂) [4].

Целью работы являлось исследование процесса утилизации МГ методом жидкофазного пероксидного окисления в присутствии катализаторов с активным компонентом MeFe₂O₄, нанесенным на целлюлозные носители различного происхождения. В качестве Me изучались Mn, Co, Mg и Cu.

В ходе работы было синтезировано 9 катализаторов, отличающихся активным компонентом и природой носителя (таблица).

Подробная информация о синтезированных катализаторах

Катализатор	Активный компонент	Носитель	Дополнительная информация
MnFe ₂ O ₄ /CCH1	Mn	CCH1	Cellulose Cotton Hydrolyzed
MnFe ₂ O ₄ /CCH2	Mn	CCH2	Cellulose Cotton Pharmaceutical Hydrolyzed
MnFe ₂ O ₄ /CMCH	Mn	CMCH	Cellulose Microcrystalline Hydrolyzed
MnFe ₂ O ₄ /CMC	Mn	CMC	Cellulose Microcrystalline

Окончание таблицы

Катализатор	Активный компонент	Носитель	Дополнительная информация
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CCH1}$	Co	CCH1	Cellulose Cotton Hydrolyzed
$\text{MgFe}_2\text{O}_4^{-1}/\text{CCH1}$	Mg^{-1*}	CCH1	Cellulose Cotton Hydrolyzed
$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CCH1}$	Cu	CCH1	Cellulose Cotton Hydrolyzed
$\text{MgFe}_2\text{O}_4^{-2}/\text{CCH1}$	Mg^{-2**}	CCH1	Cellulose Cotton Hydrolyzed
$\text{MgFe}_2\text{O}_4^{-1}/\text{CMC}$	Mg^{-1*}	CMC	Cellulose Microcrystalline

Химический состав предшественников: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MnCO_3 , CoCO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, * – MgCO_3 , ** – $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Процесс утилизации МГ проповодился в стеклянном реакторе (рис. 1), который был подключен к циркуляционному термостату для поддержания постоянной температуры (20 °С). Загрузка катализатора составляла 30 мг, начальная концентрация МГ составляла $6,25 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$, начальная концентрация пероксида водорода – 9 моль \cdot л $^{-1}$. Реакция шла при постоянном перемешивании (700 об/мин) и воздействии солнечного света. Степень превращения МГ отслеживали спектрофотометрическим анализом (UVIKON 923), для этого во время эксперимента отбирались пробы в 0, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 и 180 мин. По снижению цветности раствора оценивалась каталитическая активность приготовленных катализаторов.

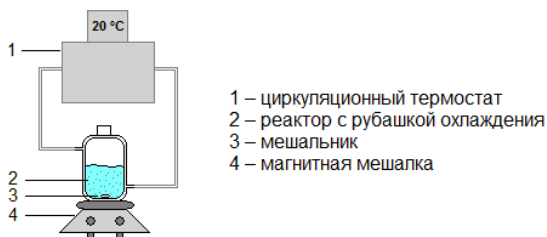


Рис. 1. Принципиальная схема каталитической установки

Влияние типа целлюлозного носителя на процесс утилизации МГ исследовалось на марганцевых катализаторах (рис. 2, а). Конверсия МГ при холостом эксперименте (без использования катализатора) составляла 17 % за три часа реакционного времени. В ходе экспериментов было выявлено, что наибольшая степень превращения красителя (93 %) наблюдалась у катализаторов, носителями которых являлись СМС и ССН1. Наименьшей каталитической активностью обладал катализатор с носителем ССН2.

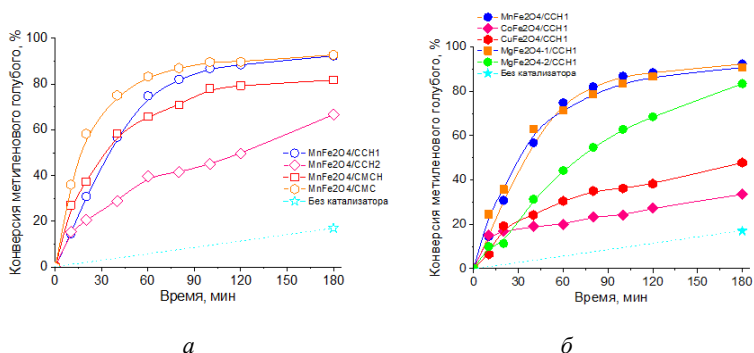


Рис. 2. Зависимость конверсии МГ от времени реакции в процессе пероксидного окисления в присутствии катализаторов: а – $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CCN1}$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CCN2}$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMCH}$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$; б – $\text{MgFe}_2\text{O}_4^{-1}/\text{CCN1}$, $\text{MgFe}_2\text{O}_4^{-2}/\text{CCN1}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CCN1}$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CCN1}$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CCN1}$

Влияние замены активного компонента Mn (в MnFe_2O_4) на Cu, Co и Mg с носителем ССН1 на процесс окисления красителя продемонстрировано на рис. 2, а. Наибольшая каталитическая активность наблюдается у марганцевого и магниевого образцов, в присутствии которых степень превращения красителя к трем часам реакционного времени составляла 91–93 %.

Конверсия МГ в присутствии катализатора $\text{MgFe}_2\text{O}_4^{-1}/\text{CMC}$ на 3 час эксперимента была равна 92 %.

В заключении хочется отметить, что в присутствии всех катализаторов наблюдается снижение концентрации красителя. Наибольшей эффективностью обладали катализаторы с носителями СМС и ССН1, а также активными компонентами – Mn и Mg⁻¹. В ходе исследования была достигнута высокая степень превращения красителя (93 %).

Список литературы

1. Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma / H. Fangmin, C. Li, W. Honglin, Y. Zongcheng // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – Vol. 162. – P. 250–256.
2. Экотоксиканты: учеб.-метод. пособие для лекционного курса «Химия в экологии». / Н.А. Улахович, М.П. Кутырева, Э.П. Медянцева, С.С. Бабкина. – 2010. – С. 56.
3. Katheresan V., Kansedo J., Lau S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2018. – Vol. 6, № 4. – P. 4676–4697.
4. Жидкофазное каталитическое окисление щавелевой кислоты / А.Ш. Намвунде, О.П. Перешивко, Т.В. Конькова, Е.Ю. Либерман // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2009. – Т. 23, № 10. – С. 28–32.

Об авторах

Трегубова Карина Витальевна – студентка кафедры «Инженерные проблемы экологии», Новосибирский государственный технологический университет, e-mail: karitreguova@yandex.ru

Мищенко Татьяна Ивановна – ведущий инженер, Институт катализа СО РАН, e-mail: mti@catalysis.ru

Громов Николай Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт катализа СО РАН, e-mail: gromov@catalysis.ru

В.А. Усцова, Д.В. Саулин, В.З. Пойлов

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ НИХРОМОВОГО СПЛАВА

В работе представлены результаты разрушения никромового сплава в процессах высокотемпературной газовой коррозии при различных температурах и количествах циклов нагрев/охлаждение, полученных в лабораторных условиях и в условиях работы стендовой установки. Показано различие процессов коррозии сплава, проводимой в лабораторных условиях и на стендовой установке, и высказана гипотеза о причинах этих различий.

Ключевые слова: газовая коррозия, никромовый сплав, стендовая установка.

V.A. Ustsova, D.V. Saulin, V.Z. Poilov

INVESTIGATION OF GAS CORROSION PROCESSES OF NI-CR ALLOY

The paper presents the results of the Ni-Cr alloy destruction in the processes of high-temperature gas corrosion at various temperatures and number of heating / cooling cycles, which has been obtaining for laboratory conditions and for the burner rig test conditions. The difference between the corrosion processes of the alloy carried out in laboratory conditions and at burner rig test was presented, and a hypothesis about reasons of these differences was expressed too.

Keywords: gas corrosion, Ni-Cr alloy, burner-rig test.

При работе газотурбинных двигателей и установок одним из факторов, воздействующих на детали их «горячей» части, является высокотемпературная газовая коррозия, протекающая под действием кислорода, хлоридов и соединений серы, поэтому иногда называется сульфидно-оксидной газовой коррозией [1]. Процесс коррозии начинается с образования на поверхности деталей двигателя отложений солей, которые могут содержаться в воздухе или топливе. При низких температурах соли находятся в твердом состоянии, поэтому практически не взаимодействуют с материалом, однако при повышении температуры они переходят в жидкое состояние, и начинают способствовать коррозионному разрушению деталей двигателя [2]. При одновременном отложении нескольких солей,

например, NaCl и Na₂SO₄ возможно образование эвтектики, температура плавления которой менее 650 °С [3], что значительно снижает температуру начала коррозионных процессов. В связи с тем, что отложение смесей солей на деталях газотурбинных двигателей и установок в процессе работы является практически неизбежным, особенно в авиационных двигателях самолетов, летающих вблизи морей, поэтому детали «горячей» части двигателя должны быть стойкими в процессах газовой коррозии.

В связи с тем, что процессы газовой коррозии являются стохастическими [4], которые весьма сложно описать математическими моделями, определение стойкости сплавов обычно проводят с использованием экспериментальных методов. Существует два основных метода определения стойкости сплавов в процессах высокотемпературной газовой коррозии: испытания в муфельных печах в лабораторных условиях и испытания на специализированных стендах, режимы работы которых наиболее приближены к реальным условиям эксплуатации [1].

Целью настоящей работы являлось исследование процессов разрушения образцов нихромового сплава цилиндрической формы в процессах высокотемпературной газовой коррозии на стендовой установке и в печи при различных температурах и времени выдержки образцов в ходе циклов нагрев/охлаждение (нагрев и выдержка при заданной температуре в течение 45 мин с последующим охлаждением в течение 15 мин). При проведении экспериментов на стендовой установке, образцы в ходе нагрева дополнительно обдувались дымовыми газами при скорости потока 100...130 м/с, содержащего 18...20 мг/м³ смеси сульфата и хлорида натрия. При проведении экспериментов в печи раствор солей наносился на поверхность окалины перед началом нагрева образца. Величина газовой коррозии количественно оценивалась по уменьшению диаметра сечения образцов, который определяли на шлифах с помощью оптического микроскопа Axio Imager 2.

На рис. 1 представлены зависимости уменьшения диаметра образцов нихромового сплава в процессе сульфидно-оксидной газовой коррозии на стендовой установке в зависимости от температуры и количества циклов нагрев/охлаждение. На рис. 2 представлены зависимости уменьшения диаметра образцов нихромового сплава в процессах оксидной и сульфидно-оксидной

газовой коррозии в муфельной печи при 900 °С от количества циклов нагрев/охлаждение.

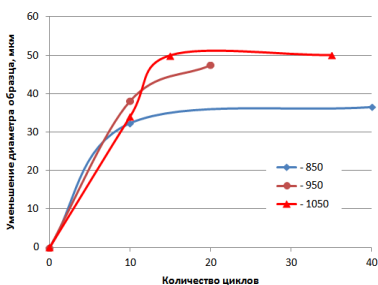


Рис. 1. Уменьшение диаметра образца от количества циклов нагрев/охлаждение при разных температурах на стендовой установке

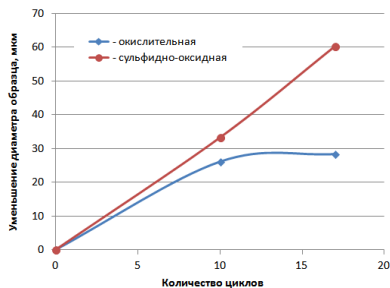


Рис. 2. Уменьшение диаметра образца от количества циклов нагрев/охлаждение при 900 °С в муфельной печи

Как видно на рис. 1, снижение диаметра нихромовых образцов наблюдается в течение 10–15 циклов нагрев/охлаждение, а затем практически не изменяется. При этом скорость уменьшения диаметра образцов, т.е. скорость коррозии практически не зависит от температуры и составляет 3,2–3,8 мкм/цикл. Однако следует обратить внимание на то, что чем выше температура образцов, тем при большем снижении диаметра образцов наблюдается уменьшение скорости коррозии. Анализ окисленной поверхности образцов показал, что она преимущественно состоит из оксидов хрома и никеля с преобладающим содержанием оксида хрома и не содержит соединений серы, натрия и хлора. Таким образом, состав окалины на поверхности образцов более свойствен окислительной коррозии [5]. Если учесть, что указанные загрязнители наносятся на поверхность образцов потоком дымовых газов, то можно предположить, что они не могут проникнуть вглубь слоя окалины и повлиять на скорость коррозии, а сдуваются потоком с поверхности образца вместе с разрушенной окалиной.

На рис. 2 показано развитие оксидной и сульфидно-окисидной коррозии образцов в муфельной печи. Как видно по представленным зависимостям, скорость как оксидной, так и сульфидно-окисидной коррозии первые 10 циклов составляет 2,6–3,2 мкм/цикл, но далее

скорость оксидной коррозии снижается, а сульфидно-оксидная коррозия продолжается практически с постоянной средней скоростью около 3,5 мкм/цикл. При этом на поверхности образца, подверженного оксидной коррозии, образуется плотная оксидная пленка, выполняющая защитные функции. На поверхности образца, подверженного сульфидно-оксидной коррозии, образуется толстый слой рыхлой хлопьевидной окалины, которая не может выполнять защитные функции, что, вероятно, связано с тем, что загрязнители наносились на образец перед циклом термической обработки и успевали проникнуть внутрь слоя окалины.

Проанализировав результаты экспериментальных данных, можно сделать вывод о том, что процессы газовой коррозии в лабораторных условиях, в печах значительно отличаются от процессов газовой коррозии на стендовой установке в потоке дымовых газов. Вероятно, основной причиной отличия является способ нанесения загрязняющих компонентов на образец и наличие на стендовой установке высокоскоростного потока дымовых газов, выполняющего «очищающую» функцию поверхности образца, что не позволяет происходить накоплению загрязнителей на его поверхности.

Список литературы

1. Методы испытаний жаропрочных сплавов на стойкость к сульфидно-оксидной коррозии [Электронный ресурс]. – URL: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=1337 (дата обращения: 28.02.2023).

2. Part II: Corrosion Topics [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323858496020035> (дата обращения: 28.02.2023).

3. Effects of Temperature Gradient on Ash Deposit Aging and Heat Exchanger Corrosion [Электронный ресурс]. – URL: https://www.researchgate.net/figure/Phase-diagram-of-the-NaCl-Na2SO4-system_fig3_337328718 (дата обращения: 28.02.2023).

4. Стохастическая модель окисления металлов в газовой среде. [Электронный ресурс]. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/stohasticheskaya-model-okisleniya-metallov-v-gazovoy-srede> (дата обращения: 28.02.2023).

5. Высокотемпературная газовая коррозия оснастки стендовой установки / Д.В. Саулин, В.А. Усцова, В.З. Пойлов,

П.В. Сквородников, А.Л. Казанцев, С.А. Смирнов // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2022. – № 4. – С. 63–75.

Об авторах

Ускова Виктория Алексеевна – 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

Н.А. Филиппова, Н.Г. Григорьева, Б.И. Кутепов

ИЕРАРХИЧЕСКИЙ ЦЕОЛИТ Y – ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ 2,4,6-КОЛЛИДИНА

Исследованы каталитические свойства цеолита $H-Y_h$ с иерархической пористой структурой в синтезе 2,4,6-коллидина взаимодействием ацетона с аммиаком. При 250 °С, объемной скорости подачи сырья 2 ч^{-1} , мольном соотношении $(\text{CH}_3)_2\text{CO} : \text{NH}_3 = 1 : 1,5$. Селективность образования 2,4,6-коллидина составляет 54 % в присутствии цеолита $H-Y_h$.

Ключевые слова: 2,4,6-коллидин, цеолит Y, иерархический цеолит Y_h , конденсация ацетона с аммиаком, гетерогенный катализ.

N.A. Filippova, N.G. Grigor'eva, B.I. Kutepov

HIERARCHICAL ZEOLITE Y IS A PROMISING CATALYST FOR THE SYNTHESIS OF 2,4,6-KOLLIDINE

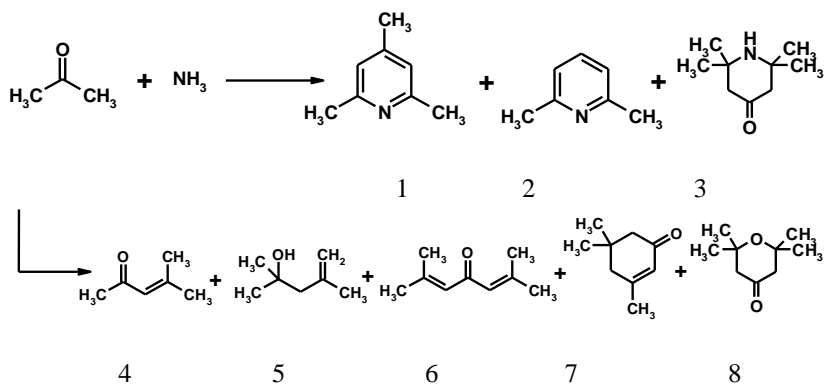
The catalytic properties of zeolite $H-Y_h$ with a hierarchical porous structure in the synthesis of 2,4,6-collidine, by the reaction of acetone with ammonia have been studied. At 250 °C, weight hourly space velocity 2 h^{-1} , molar ratio $(\text{CH}_3)_2\text{CO} : \text{NH}_3 = 1 : 1,5$, the selectivity of 2,4,6-collidine formation is 54 % under the action of $H-Y_h$ zeolite.

Keywords: 2,4,6-collidine, zeolite Y, hierarchical zeolite Y_h , condensation of acetone with ammonia, heterogeneous catalysis.

Основными направлениями использования 2,4,6-коллидина являются производство фармацевтических препаратов, красителей, инсектицидов, окислителей спиртов до карбоновых кислот, ингибиторов коррозии металлов, полимеров [1].

Синтез 2,4,6-коллидина взаимодействием ацетона с аммиаком осуществлен в присутствии аморфных алюмосиликатов (с выходом до 31 %) [2] и Ni/Mo, нанесенного на Al_2O_3 (до 50 %) [3], микропористого цеолита H-ZSM-5 (выход = 2,8 %) [4].

В данной работе приведены результаты исследования каталитических свойств гранулированного цеолита $H-Y_h$ с иерархической (микро-мезо-макропористой) структурой в синтезе 2,4,6-коллидина реакцией ацетона с аммиаком:



В реакционной массе, помимо азотсодержащих соединений – алкилпиридинов (1 и 2) и алкилпиперидона (3), идентифицированы продукты превращения ацетона – оксид мезитила (4), диацетоновый спирт (5), форон (6), изофорон (7), алкилтetraгидрофуранон (8), три- и тетраметилбензолы и «другие» соединения с молекулярной массой выше 156 г/моль («тяжелые»).

Установлено, что конденсации ацетона с аммиаком в отсутствие катализатора и на микропористом цеолите Y протекает с низкой конверсией ацетона с образованием, в основном, продуктов 4–7. Под действием цеолита H-Y_h основным продуктом указанной реакции является 2,4,6-коллидин с селективностью 54 % при конверсии ацетона 86 %.

В результате изучения влияния реакционных параметров (температура, объемная скорость подачи сырья (w), мольное соотношение реагентов) на конверсию ацетона и селективность образования продуктов реакции (рисунок) определены условия, позволяющие получать 2,4,6-коллидин с селективностью 54 % (250 °C, 2 ч⁻¹, мольное соотношение $(\text{CH}_3)_2\text{CO} : \text{NH}_3 = 1 : 1.5$).

В результате изучения стабильности работы цеолита H-Y_h в реакции ацетона и аммиака установлено, что катализаторы работают без существенной потери активности в течение 20 ч, при этом селективность образования 2,4,6-коллидина снижается с 54 до 22 %.

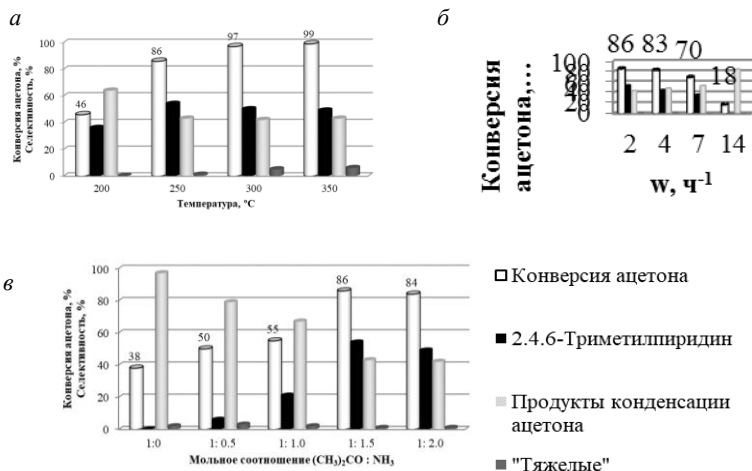


Рис. Влияние на конверсию ацетона и состав продуктов реакции ацетона с аммиаком: *а* – температуры ($H-Y_h$, мольное соотношение $(CH_3)_2CO : NH_3 = 1.0 : 1.5, 2 \text{ ч}^{-1}$); *б* – w ($H-Y_h$, мольное соотношение $(CH_3)_2CO : NH_3 = 1.0 : 1.5, 250^\circ C$); *в* – мольного соотношения реагентов ($H-Y_h, 250^\circ C, 2 \text{ ч}^{-1}$)

Список литературы

1. Cotrimizations of Acetylenic Compounds / N. Agenet, O. Buisine, F. Slowinski, V. Gandon, C. Aubert, M. Malacria // Organic Reactions (Hoboken, NJ, United States). – 2007. – № 68. – P. 1–302.
2. Patent US 4220783 Synthesis of pyridine and alkyipyridines. – 1980.
3. Guomin X., Jin Z. Study on synthesis of 2,4,6-trimethylpyridine // Huaxue Shijie. – 2002. – Vol. 43. № 5. – P. 255–256.
4. Synthesis of 2-picoline from acetone over modified ZSM-5 catalysts / A.V. Rama Rao, S.J. Kulkarni, R. Ramachandra Rao, M. Subrahmanyam // Appl. Catal., A. – 1994. – Vol. 111. – P. 101–108.

Об авторах

Филиппова Надежда Александровна – младший научный сотрудник Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, e-mail: FNA1690@gmail.com

Григорьева Нелля Геннадьевна – доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, e-mail: ngg-ink@mail.ru

Кутепов Борис Иванович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, e-mail: kutepoff@inbox.ru

Ф.Х. Хакимова, И.И. Фонарев, М.П. Никифорова

БЕЛЕНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА ИЗ ТОНКОМЕРНОЙ ДРЕВЕСИНЫ – ОТХОДЫ ОТ РУБОК УХОДА ЗА ЛЕСОМ

Показана возможность получения беленой сульфитной целлюлозы из тонкомерной (молодой) древесины. Получена беленая целлюлоза, по всем показателям качества соответствующая нормам для марки АК-II, применяемой при получении «культурных» сортов бумаги (писчих и печатных). Показано, что молодая древесина ели является значительным резервом древесного сырья для целлюлозного производства.

Ключевые слова: тонкомерная древесина, рубки ухода, утилизация, сульфитная варка, отбелка, целлюлоза, качество.

F.Kh. Khakimova, I.I. Fonarev, M.P. Nikiforova

BLEACHED PULP FROM THIN-DIMENSIONAL WOOD – WASTE FROM FOREST FELLING

The possibility of obtaining bleached sulfite pulp from thin-dimensional (young) wood is shown. Bleached pulp was obtained, according to all quality indicators, it meets the standards for grade AK-II, used in the production of “cultural” grades of paper (writing and printing). It is shown that young spruce wood is a significant reserve of wood raw materials for pulp production.

Keywords: thin-dimensional wood, care felling, recycling, sulfite cooking, bleaching, pulp, quality.

Работа посвящена рекуперации древесных отходов от рубок ухода за лесом и повышению эффективности использования лесных ресурсов. В настоящее время по России продуктивно используется только около половины дерева [1].

Во всем мире уделяется серьезное внимание проблемам повышения рационального использования древесного сырья путем переработки древесных отходов.

При этом особенно отмечается недостаточное внимание к использованию отходов от рубок ухода за лесом, т.е. прореживанию, прочистке леса с получением большого количества отходов из молодой древесины возрастом 10–30 лет. Потребности целлюлозно-бумажной отрасли в сырье за

последние годы сильно возрастают в связи с ростом выпуска целлюлозно-бумажной продукции, в первую очередь волокнистых полуфабрикатов [2].

Для удовлетворения возросших потребностей в лесном сырье в стране стало уделяться больше внимания обязательной переработке твердых древесных отходов с целью более полного и комплексного использования биомассы дерева [3].

Тонкомерная древесина ели (с диаметром на пне 6–12 см и возрастом 20–30 лет) для исследований получена от рубок прореживания в лесничестве Пермского края. Параллельно заготовили спелую древесину возрастом 70–85 лет.

Цель работы – исследования по получению белой сульфитной целлюлозы из тонкомерной (молодой) древесины ели от рубок ухода за лесом в сравнении со спелой древесиной.

Физические свойства и химический состав использованных образцов древесины приведены в табл. 1.

Древесина молодая тонкомерная отличается от спелой по размерам (диаметру), плотности, а по химическому составу – меньшим содержанием целлюлозы, смол и жиров, но повышенным содержанием лигнина, пентозанов и веществ, экстрагируемых горячей водой.

Варки целлюлозы проводили по классической схеме, а режим отдельных стадий варки был оптимизирован ранее на кафедре.

Сравнение результатов получения сульфитной целлюлозы из молодой и спелой древесины ели показало (табл. 1), что полученные образцы целлюлозы различаются по степени провара (делигнификации), выходу массы, сучков и непровара. Целлюлоза из тонкомерной древесины ели содержит сучков и непровара по сравнению с целлюлозой из спелой древесины; по содержанию кондиционной целлюлозы, а также экстрактивных веществ (смол и жиров) сравниваемые образцы целлюлозы различаются незначительно.

Различия по степени провара показывают, что тонкомерная древесина делигнифицируется несколько труднее, чем спелая. Показатели массовой доли в целлюлозе лигнина и пентозанов – в соответствии со степенью провара.

Таблица 1

Различия свойств и химического состава
молодой и спелой древесины ели и результаты
их варок с получением целлюлозы

Показатели	Древесина ели		Показатели целлюлозы	Результаты варок	
	тонкомерная (молодая)	спелая		тонкомерной древесины	спелой древесины
Диаметр на пне, см: с корой	5,9	24,8	Степень провара, п.е. Выход, % от исходной древесины:	110	100
без коры	5,6	22,5	– общий	53,5	52,2
Средневзвешенная плотность, кг/м ³	377	397	– сортированной массы	52,3	52,0
			– сучков, непровара	1,2	0,2
Массовая доля в древесине, %: – целлюлозы – лигнина – пентозанов – смол и жиров	52,3 29,4 10,2 1,9	54,7 28,2 8,3 2,3	Массовая доля в целлюлозе, %:		
			– лигнина	4,0	3,4
			– пентозанов	5,8	5,2
			– смол и жиров	1,5	1,3

Далее выполнено сравнительное изучение процесса отбелки сульфитной целлюлозы из тонкомерной и балансовой древесины ели. Для исследований получены по 2 образца сульфитной еловой целлюлозы различной степени провара. Целлюлоза из молодой ели имеет меньший выход из-за отсортировки сучков и непровара, но имеет довольно высокие прочностные показатели по сравнению с целлюлозами из спелой древесины. Массовая доля смол и жиров в полученных целлюлозах из еловой древесины не превышает допустимого значения этого показателя по ГОСТ–3914.

Для отбелки сульфитной целлюлозы из тонкомерной и спелой древесины была принята следующая схема: Д / X – ШГ – Г – Д – К.

Результаты сравнительных отбелок сульфитных целлюлоз из еловой древесины представлены в табл. 2. Общий расход реагентов

на отбелку принимали в зависимости от содержания остаточного лигнина в исходной небеленой целлюлозе.

Таблица 2

Результаты сравнительных отбелок (схема Д / X – ЩГ – Г – Д – К)
сульфитной целлюлозы из древесины спелой и молодой ели

Показатели качества целлюлозы	Образцы целлюлозы				Нормы для целлюлозы марки АК-II ГОСТ 3914
	из спелой ели		из молодой ели		
	ЕС-1	ЕС-2	ЕМ-1	ЕМ-2	
Сравнительные показатели небеленой целлюлозы					
Степень провара, п.е.	112	78	100	74	
Массовая доля лигнина, %	5,1	2,4	4,6	2,3	
Белизна, %	61	63	61	63	
Характеристика беленой целлюлозы					
Выход беленой целлюлозы, % от небеленой	92,3	95,4	92,8	96,2	
Белизна, %	87	88	89	89	не менее 89
Массовая доля в целлюлозе ЭВ, %	0,65	0,63	0,48	0,44	не более 0,6
Показатели механической прочности:					
– разрывная длина, м	7810	7610	8370	8090	не менее 7500
– сопротивление продавливанию, кПа	370	380	420	410	не менее 700
– излому, ч.д.п.	1890	1960	1620	171	

Анализ процессов отбелки и полученные результаты показали, что при одинаковом содержании лигнина техническая целлюлоза из молодой ели (образец ЕМ-2) отбеливается значительно легче, чем из спелой (ЕС-2): при одинаковых условиях отбелки целлюлоза из тонкомерной древесины получена с более высокой белизной; в процессе отбелки обессмоливание целлюлозы из молодой ели значительно выше, чем из спелой (массовая доля

экстрактивных веществ (ЭВ) у целлюлозы из спелой ели 0,65 и 0,63 %, а из молодой ели 0,48–0,44 % при близких значениях их у образцов небеленой целлюлозы) – низкие величины этого показателя весьма важны для процесса получения бумаги; показатели механической прочности беленой целлюлозы из молодой древесины заметно выше соответствующих показателей целлюлозы из спелой древесины.

Величины выхода беленой целлюлозы из молодой тонкомерной древесины также выше, чем из спелой древесины, и разламывается она легче, чем целлюлоза из спелой древесины.

Молодая древесина ели, образующаяся при рубках ухода за лесом, может быть успешно утилизирована при производстве сульфитной целлюлозы для получения бумаги и картона, т.е. является значительным резервом древесного сырья для ЦБП.

Молодая древесина ели делигнифицируется при сульфитной варке без затруднений, но несколько медленнее, чем спелая древесина.

Сульфитная еловая целлюлоза, полученная из рубок ухода за лесом, легче размалывается и отбеливается, имеет более высокие показатели механической прочности, чем из спелой древесины.

Отбелкой по схеме Д/Х–Щ–Г–Д–К получена беленая целлюлоза, по всем показателям качества соответствующая нормам для марки АК-II (по ГОСТ–3914), применяемой при получении «культурных» сортов бумаги (писчих и печатных).

Список литературы

1. Беловежец Л.А., Волчатова И.В. Перспективные способы переработки вторичного лигноцеллюлозного сырья // Химия растительного сырья. – 2010. – № 2. – С. 5–16.
2. Гелес И.С. Древесное сырье – стратегическая основа и резерв цивилизации. – Петрозаводск, 2007. – 500 с.
3. Пен Р.З., Рязанова Т.В. Комплексная химическая переработка древесины / СибГТУ. – Красноярск, 2012. – 158 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

Фонарев Илья Игоревич – аспирант кафедры «Технология полимерных материалов и порохов», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: fonarev22@yandex.ru

Никифорова Мария Петровна – студентка кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: tcbp@pstu.ru

М.С. Хохряков, Е.В. Баньковская, Д.В. Першин, С.С. Дубровина

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ УЗКИХ ФРАКЦИЙ,
ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ПРЯМОГОННОГО КЕРОСИНА**

В данной работе объектом исследования является прямогонная керосиновая фракция, полученная на заводской установке по первичной переработке нефти. Прямогонная фракция с помощью установки для разгонки нефти Automaxx 9400 разделена на 12 узких фракций с интервалом кипения 10 °С. Химический состав исходной керосиновой фракции, а также легких фракций определены методом газо-адсорбционной хроматографии согласно методу ASTM D6729 на приборе Agilent 7890В. Обработка результатов хроматографического анализа проведена с помощью программного обеспечения DHA+. Содержание общей серы в керосиновых фракциях определено с помощью рентгено-флуоресцентного анализатора ElvaX. Исследование противомикробной активности керосиновых фракций было проведено в отношении штамма *Candida albicans* 885-653 NCTC. Использован метод лунок при посеве изучаемой культуры методом газона.

Ключевые слова: прямогонный керосин, газо-адсорбционная хроматография, ректификация, противомикробная активность.

M.S. Khokhryakov, E.V. Bankovskaya, D.V. Pershin, S.S. Dubrovina

**INVESTIGATION OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES, BIOLOGICAL
ACTIVITY OF FRACTIONS ISOLATED FROM
STRAIGHT-RUN KEROSENE**

In this paper, the object of research is a straight-run kerosene fraction obtained at a factory plant for primary oil refining. The straight-run fraction using the Automaxx 9400 oil dispersal unit is divided into 12 narrow fractions with a boiling interval of 10 °C. The chemical composition of the initial kerosene fraction, as well as light fractions, were determined by gas adsorption chromatography according to the ASTM D6729 method on the Agilent 7890B device. The chromatographic analysis results were processed using DHA+ software. The total sulfur content in kerosene fractions was determined using an ElvaX X-ray fluorescence analyzer. A study of the antimicrobial activity of kerosene fractions was conducted against the *Candida albicans* strain 885-653 NCTC. The method of wells was used when sowing the studied crop by the lawn method.

Keywords: straight-run kerosene, gas-adsorption chromatography, rectification, antimicrobial activity.

Известно, что нефть и нефтепродукты обладают высоким токсическим действием. В загрязненных нефтью почве, воде и других природных ресурсах наблюдается снижение общего количества микроорганизмов [1]. Имеется исследование, в ходе которого изучалось действие нефтепродуктов на некоторые штаммы микроорганизмов. Определено, что наибольшей противомикробной активностью обладают легкие нефтепродукты (бензин, керосин) [2].

В то же время нефть и нефтепродукты с давних времен используются в качестве лекарственного средства. Так, нефть, добываемая в Азербайджане около города Нафталан, в течение нескольких столетий использовалась населением в качестве лечебного средства, она была признана официальной медициной и стала эффективным природным источником биологически активных веществ, используемых в бальнеологии и медицине [3].

Ранее нами были проведены исследования, которые подтверждают наличие противомикробной активности прямогонных бензиновых фракций в отношении штаммов *S. aureus*, *E. coli* [4], поэтому поиск биологически активного сырья на основе других нефтепродуктов является перспективным.

Объект исследования – прямогонная керосиновая фракция (К-5), полученная на заводской установке АВТ-5. Сырьем этой установки является западносибирская нефть. Данная нефть относится к легким, маловязким, сернистым, высокопарафиновым, характеризуется высоким выходом легких фракций. Прямогонная керосиновая фракция была разделена фракционной перегонкой на 12 узких фракций с интервалами кипения 10 °С на установке Automaxx 9400. Содержание общей серы в керосиновых фракциях определяли с помощью рентгено-флуоресцентного анализатора ElvaX.

Химический состав исследуемых керосиновых фракций определяли методом газо-адсорбционной хроматографии согласно методу ASTM D6729 на приборе Agilent 7890В. Обработку результатов хроматографического анализа проводили с помощью программного обеспечения ДНА+. В качестве газа-носителя использовали гелий.

Исследование противомикробной активности керосиновых фракций было проведено в отношении типового штамма *S. albicans* 885-653 *NCTC*. Использован метод лунок при посеве методом газона изучаемой культуры, содержащей $2-5 \cdot 10^5$ КОЕ/мл. Условия

инкубирования: 24 ч при температуре $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$. Диаметр лунки – 10 мм. Объем образца, вносимого в лунку – 0,1 мл. Учет результатов противомикробной активности проводили через 22–24 ч инкубации в термостате при температуре $15 \pm 2^\circ\text{C}$ [5]. В качестве эталона сравнения использовали 70 % этанол.

В результате перегонки получены фракции, выкипающие в интервалах температур ($t_{\text{нк}}-t_{\text{кк}}$): 76–140, 140–150, 150–160, 160–170, 170–180, 180–190, 190–200, 200–210, 210–220, 220–230, 230–240, 240–250 $^\circ\text{C}$. Суммарное количественное содержание *n*-парафинов, изопарафинов, нафтенов, аренов в узких керосиновых фракциях, определенное методом газовой хроматографии, представлено в табл. 1.

Таблица 1

Результаты определения группового состава легких керосиновых фракций

Образцы	Групповой углеводородный состав, мас. %				
	<i>n</i> -парафины	Изопарафины	Нафтены	Арены	Неидентифицированные вещества
К-5	23,0	25,8	7,9	19,2	24,1
К-5-76-140	21,2	36,6	29,9	4,9	7,4
К-5-140-150	22,9	36,6	17,9	5,0	17,6
К-5-150-160	17,2	37,6	14,4	10,8	20,0
К-5-160-170	23,0	31,4	10,5	10,3	24,8
К-5-170-180	25,5	26,9	8,5	12,4	26,7
К-5-180-190	16,3	32,4	3,4	30,0	17,9

Как видно из табл. 1, в исследуемых фракциях преобладают парафины нормального и изостроения. Суммарное содержание парафинов во фракциях составляет от 48 до 60 %. С увеличением температуры кипения фракций содержание нафтенов уменьшается с 30 до 3 %, содержание ароматических углеводородов возрастает с 5 до 30 %. Результаты исследования противомикробной активности прямых керосиновых фракций приведены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание серы и противомикробная активность
прямогонных керосиновых фракций в отношении *C. albicans*

Образец	Диаметр зоны задержки роста, мм	Содержание серы, мас. %	Образец	Диаметр зоны задержки роста, мм	Содержание серы, мас. %
К-5	10,5 ± 0,5	–	К-5-180-190	10,0 ± 0,0	0,046
К-5-76-140	10,0 ± 0,0	0,013	К-5-190-200	10,0 ± 0,0	0,049
К-5-140-150	10,0 ± 0,0	0,015	К-5-200-210	10,0 ± 0,0	0,081
К-5-150-160	10,0 ± 0,0	0,017	К-5-210-220	10,0 ± 0,0	0,088
К-5-160-170	10,0 ± 0,0	0,022	К-5-220-230	10,0 ± 0,0	0,177
К-5-170-180	10,0 ± 0,0	0,032	К-5-230-240	10,0 ± 0,0	0,202
Этанол 70 %	11,0 ± 0,0	–	К-5-240-250	10,0 ± 0,0	0,326

Как видно из табл. 2, с увеличением средней температуры кипения фракции возрастает количество серы. Наибольшее количество серы содержится во фракциях с температурой кипения выше 220 °С. У большинства образцов противомикробная активность отсутствует. Исследуемые образцы по отношению к штамму *C. albicans* проявили низкую активность.

В ходе данной работы определен групповой углеводородный состав прямогонных керосиновых фракций методом газовой хроматографии, проведено скрининговое исследование на наличие противогрибковой активности. В результате исследования установлено, что исследуемые образцы обладают низкой противомикробной активностью; наибольшую противомикробную активность в отношении к *C. albicans* показал образец К-5.

Список литературы

1. Ким С.Л., Самигуллина Г.З. Негативное воздействие нефтяных углеводородов на почву // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2015. – № 9. – С. 8–11.
2. Жданова Г.О., Стародубцева А.А., Вятчина О.Ф. Микробиологические методы оценки токсичности нефтепродуктов // Вестник Иркутского университета. – 2007. – № 1. – С. 14–16.

3. Адигозалова В.А. История изучения механизма лечебного действия нафталанской нефти как мощного бальнеологического фактора // Материалы XXIII съезда Физиологического общества им. И.П. Павлова с междунар. участием, Воронеж, 18–22 сентября 2017 г. – Воронеж: Истоки, 2017. – С. 2563–2565.

4. Противомикробная активность прямогонных бензиновых фракций западносибирской нефти / Г.Е. Ваньков, Е.В. Баньковская, А.В. Кудинов [и др.] // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2020. – № 1. – С. 5–17.

5. 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.

Об авторах

Хохряков Максим Сергеевич – студент II курса магистратуры факультета химической технологии, промышленной экологии и биотехнологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: debosy_net@mail.ru

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

Першин Даниэль Владимирович – старший преподаватель кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: daniel-pershin@mail.ru

Дубровина Светлана Сергеевна – кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры «Микробиология», Пермская государственная фармацевтическая академия, e-mail: dubrovin31@mail.ru

Е.А. Чижова, М.В. Морозов, С.В. Шевченко

КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОТЭ НА БАЗЕ КАТИОНДЕФИЦИТНЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОВ

Исследовано влияние дефицита катионов на термические и электротранспортные свойства слоистого феррокобальтита неодима-бария как перспективного материала для создания катодов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

Ключевые слова: ТОТЭ, электродные материалы, слоистые перовскиты, электропроводность, термо-ЭДС, термическое расширение.

E.A. Chizhova, M.V. Marozov, S.V. Shevchenko

CATHODE MATERIALS FOR INTERMEDIATE-TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELLS BASED ON LAYERED PEROVSKITES WITH CATION DEFICIENCY

The effect of the deficiency of cations on thermal and electrical transport properties of layered ferrocobaltite of neodymium-barium as promising material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells has been studied.

Keywords: SOFC, electrodic materials, layered perovskites, electroconductivity, thermo-EMF, thermal expansion.

В настоящее время в связи с истощением доступных ресурсов углеводородного топлива, ухудшением экологической ситуации за счет использования низкоэффективных способов получения электроэнергии, возрастающими запросами промышленности все большее значение приобретает поиск новых альтернативных источников энергии [1]. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются эффективными и экологичными устройствами, генерирующими электрическую энергию непосредственно из химической энергии топлива, что обуславливает высокий коэффициент их полезного действия. ТОТЭ состоит из кислородионпроводящего (либо протонпроводящего) твердого электролита и двух электродов, которые изготавливаются из сложных оксидов металлов, имеющих высокую электропроводность, сопоставимый с твердым электролитом коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР),

термически стабильных и не взаимодействующих с твердым электролитом. В качестве одних из наиболее перспективных катодных материалов среднетемпературных ТОТЭ, обеспечивающих их улучшенную работу, в настоящее время рассматриваются слоистые перовскитоподобные оксиды [2]. Безусловными достоинствами слоистых кобальтитов редкоземельных элементов (РЗЭ)-бария как катодных материалов ТОТЭ является их высокая каталитическая активность в реакции восстановления кислорода [3]. Однако использование этих соединений на практике ограничено высокими значениями коэффициента линейного термического расширения (КЛТР, α) ($\approx(15 - 29) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [3]), которые значительно превышают величины КЛТР обычно используемых в ТОТЭ твердых электролитов (ТЭ) ($\approx(10-13) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [4]), что приводит к низкой термомеханической совместимости электродов и электролита. Варьировать свойства двойных перовскитов, в том числе теплофизические, к которым относят КЛТР, можно путем изменения их катионного состава как за счет замещения катионов в А- и В- подрешетке их структуры [5], так и за счет создания в них дефицита катионов. В настоящей работе исследовано влияние дефицита катионов в А- подрешетке комплекснозамещенного по В-подрешетке кобальтита неодима-бария состава $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$.

Образцы состава $\text{Nd}_{0.90}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Nd}_{0.95}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ получали по стандартной керамической технологии из оксидов неодима, железа (III), меди (II), кобальта (II, III) и карбоната бария квалификации не ниже (ч), которые в стехиометрических соотношениях смешивали в мельнице Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (300 об/мин, 1 ч) в среде этанола, прессовали и отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К. Затем образцы подвергали повторному помолу, прессовали в бруски размером $5 \times 5 \times 30$ мм и спекали на воздухе при 1273 К в течение 10 ч.

Полученные образцы, согласно результатам рентгенофазового анализа, были однофазны и имели структуру, характерную для слоистого перовскита, параметры которой составляли $a = 0,3914 \dots 0,3927$ нм, $c = 0,7697 \dots 0,7727$ нм и при создании дефицита катионов мало изменялись. Кажущаяся плотность, рассчитанная по геометрическим размерам и массе

образцов, изменялась в пределах 6.06–6.39 г/см³, увеличиваясь при создании до 5 мол. % дефицита катионов бария или неодима, что свидетельствует о том, что такое варьирование катионного состава феррокобальтита неодима-бария приводит к улучшению спекаемости образцов. Относительная плотность образцов составила 90–95 % от рентгенографической. Открытая пористость, определенная по водопоглощению, составила 2–6 %, при этом наибольшей открытой пористостью характеризовался базовый образец.

Согласно данным термического анализа, проведенного при помощи термоаналитической системы TGA/DSC–1/1600 HF на воздухе в интервале температур 300–1100 К, порошки изученных катиондефицитных перовскитов были стабильны на воздухе вплоть до температур 685–735 К, выше которых наблюдалась незначительная потеря массы ($\approx 0,3$ – $0,5$ %), обусловленная выделением из образцов слабосвязанного кислорода (δ). Наибольшая потеря массы и наименьшая температура начала выделения кислорода наблюдалась для стехиометрического состава NdBaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+ δ} . Таким образом, создание дефицита катионов в А-подрешетке структуры феррокобальтита неодима-бария приводит к росту термической стабильности изученных слоистых перовскитов.

На температурной зависимости относительного удлинения образца NdBa_{0,95}FeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+ δ} в изученном интервале температур 300–1000 К не наблюдалось аномалий, а среднее значение коэффициента линейного термического расширения составило $15,9 \cdot 10^{-6}$ К, что ниже, чем значение КЛТР базового образца более низкой плотности, изученного в [5].

Электрическая проводимость катиондефицитных перовскитов на базе NdBaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+ δ} , измеренная на воздухе четырех-контактным методом, с ростом температуры увеличивалась от 0,206–0,461 См/см при комнатной температуре до 39,1–62,6 См/см при температурах 990–1050 К, при которых температурная зависимость электропроводности меняет свой характер с полупроводникового на металлический, что, вероятно, связано с выделением из образцов слабосвязанного кислорода. Наибольшее значение электропроводности наблюдалось для состава Nd_{0,95}BaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+ δ} . Коэффициент термо-ЭДС образцов, измеренный относительно серебра, во всем изученном интервале температур был положительным, что свидетельствует о том, что основными носите-

лями заряда в них являются «дырки», т.е. изученные слоистые перовскиты являются проводниками *p*-типа. На температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС вблизи 935–1050 К наблюдается минимум, связанный с теми же причинами, что и аномалия электропроводности. Следует отметить, что подобные аномалии наблюдали и для твердых растворов на основе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ с замещением бария магнием [5], однако в нашем случае аномалии смещены в сторону более высоких температур как относительно полученных в [5], так и относительно температур начала потери массы порошков изученных катиондефицитных перовскитов, что, вероятно объясняется низкой пористостью керамических образцов, что приводит к затруднению кислородного обмена. В пользу данного объяснения говорит тот факт, что для образца с более высокой пористостью состава $\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (пористость 16 %) аномалия на температурной зависимости удельной электропроводности наблюдается при более низкой температуре ($T = 790$ К), чем для более плотного образца (пористость 4 %) того же состава ($T = 1030$ К) и гораздо ближе к температуре начала потери массы порошком ($T = 710$ К). Коэффициент термо-ЭДС с ростом температуры уменьшался от 91,5–204 мкВ/К при температуре 350 К до 43,5–60,3 мкВ/К при температуре минимума.

Известно, что электротранспортные свойства слоистых перовскитов могут быть описаны в рамках модели поляронов малого радиуса, при этом температурные зависимости электропроводности и коэффициента термо-ЭДС можно описать уравнениями $\sigma = (A/T) \cdot \exp(-E_{\sigma}/kT)$, $S = (k/e) \cdot (-E_S/kT + B)$, где $E_{\sigma} = E_S + E_m$ и E_S – энергии активации электропроводности и термо-ЭДС соответственно, причем E_S является энергией возбуждения носителей заряда – поляронов, а E_m – энергией активации их переноса. Энергия активации проводимости E_{σ} , рассчитанная из прямолинейных участков зависимости $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ для изученных перовскитов составила 0,267–0,308 эВ, при этом наименьшим значением характеризовался образец состава $\text{Nd}_{0.95}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$. Наибольшая энергия возбуждения носителей заряда в 0,087 эВ наблюдалась для образца, имеющего 10 мол. % дефицита катионов бария, при этом образец данного состава характеризовался также минимальной энергией активации миграции носителей заряда в 0,194 эВ. В целом, дефицит

катионов в А-подрешетке фазы $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ снижал энергозатраты при переносе заряда в его структуре, что в большей степени проявлялось в уменьшении энергии переноса носителей заряда («дырок»).

На основании экспериментально полученных значений удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС были рассчитаны значения взвешенной подвижности носителей заряда (μ_v) в катиондефицитной керамике на основе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, которая в интервале температур 400–700 К составила 0,1–0,8 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{C})$, при этом подвижность носителей заряда в образцах с дефицитом катионов неодима была выше, чем в базовом и барий-дефицитных образцах, и с увеличением температуры росла. При помощи уравнения $\sigma = e \cdot n \cdot \mu_v$, где e – заряд электрона, были рассчитаны значения концентрации носителей заряда («дырок») в изученных слоистых перовскитах (n). Установлено, что концентрация носителей заряда в интервале температур 400–700 К изменялась в пределах $(2\text{--}26) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, экспоненциально возрастая с ростом температуры. Так, например, при температуре 500 К концентрация носителей заряда в образцах с 5 %-ным дефицитом бария и неодима составила $\approx 9,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, что на 20 % выше, чем в базовом образце.

Таким образом, создание дефицита катионов в А-подрешетке кислороддефицитного слоистого перовскита $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ не приводит к изменению его структуры, однако повышает термическую стабильность, снижая энергозатраты при электропереносе. Создание до 5 мол. % дефицита катионов бария или неодима приводит к росту значений удельной электрической проводимости и концентрации носителей заряда.

Полученные в работе катиондефицитные феррокобальтиты неодима-бария обладают улучшенными по сравнению с базовой фазой функциональными характеристиками и могут рассматриваться как перспективные катодные материалы среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

Список литературы

1. Role of sustainable heat sources in transition towards fourth generation district heating – A review / A.M. Jodeiri, M.J. Goldsworthy, S. Buffa, M. Cozzini // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2022. – Vol. 158. – P. 112156.

2. Layered oxygen-deficient double perovskites as promising cathode materials for solid oxide fuel cells / A.I. Klyndyuk, E.A. Chizhova, D.S. Kharytonau, D.A. Medvedev // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, № 1.– P. 141.

3. Kim J.–H., Manthiram A. Layered $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ perovskite cathodes for solid oxide fuel cells: an overview and perspective // *J. Mater. Chem.* – 2015. – Vol. 3. – P. 24195–24210.

4. Kharton V., Marques F., Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review // *Solid State Ionics*. – 2004. – Vol. 174, № 1–4. – P. 135.

5. Electrical transport and thermal properties of $NdBa_{1-x}Mg_xFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.40$) solid solutions / E.A. Chizhova, A.I. Klyndyuk, Ya.Yu. Zhuravleva, S.V. Shevchenko // *Glass Physics and Chemistry*. – 2023. – Vol. 49, № 1. – P. 57–62.

Об авторах

Чижова Екатерина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры «Физическая, коллоидная и аналитическая химия», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: chizhova@belstu.by

Морозов Максим Валерьевич – студент III курса факультета химической технологии и техники, Белорусский государственный технологический университет, e-mail: wozmog@mail.ru

Шевченко Светлана Валерьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры «Физическая, коллоидная и аналитическая химия», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: shevchenko@belstu.by

П.В. Шаникова, М.М. Сажина, Н.Ф. Данилов

ОСАЖДЕНИЕ ВАНАДАТА АММОНИЯ ИЗ КИСЛЫХ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ НИТРАТОМ АММОНИЯ

Рассмотрен процесс извлечения ванадия из кислых ванадийсодержащих растворов нитратом аммония. Представлены результаты исследований, целью которых является определение оптимальных параметров проведения процесса продолжительности и температурного режима.

Ключевые слова: ванадийсодержащие растворы, ванадат аммония, ванадат натрия, нитрат аммония.

P.V. Shanikova, M.M. Sazhina, N.F. Danilov

AMMONIUM VANADATE PRECIPITATION BY AMMONIUM NITRATE FROM ACIDIC VANADIUM CONTAINING SOLUTIONS

The process of vanadium extraction from acidic vanadium-containing solutions by ammonium nitrate is considered. The results of the research are presented. The optimal conditions of the process, such as time length and the temperature are determined.

Keywords: vanadium-containing solutions, sodium vanadates, ammonium vanadate, ammonium nitrate.

Осаждение ванадия из ванадийсодержащих растворов возможно проводить с использованием солей аммония, в частности, нитрата аммония [1]. Данная аммонийная соль при добавлении в ванадийсодержащие растворы не образует нерастворимых солей, загрязняющих конечный продукт. Извлечение ванадия из кислых растворов, полученных в результате сернокислотного выщелачивания обожженной ванадийсодержащей шихты нитратом аммония, протекает с образованием ванадата аммония. При этом получение чистой пятиокиси ванадия происходит при прокаливании ванадата аммония при высоких температурах [2].

Методика проведения процесса извлечения ванадия в виде ванадата аммония из кислых ванадийсодержащих растворов включает в себя следующие стадии: очистка исходного раствора от соединений марганца и кремния; корректировка значения pH среды; добавление в раствор заданного количества нитрата

аммония; проведение процесса получения ванадата аммония при кипячении или нагревании в термостате при непрерывном перемешивании с отбором проб через заданные промежутки времени. Полученный в результате процесса осадок отфильтровывают, твердую фазу сушат при комнатной температуре до постоянной массы и анализируют на содержание соединений ванадия. На каждой стадии проводили анализ растворов на содержание соединений ванадия [3].

Были проведены экспериментальные исследования по подбору температурного режима и продолжительности процесса получения ванадата аммония с предварительной очисткой от примесных соединений марганца и кремния и предварительной корректировкой pH среды до значения 2,15. Необходимое количество нитрата аммония для проведения процесса извлечения ванадия из исходного раствора – $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 1$ (мас.).

Процесс получения ванадата аммония проводился при кипячении на электрической плитке и в термостате при температурах 80, 85, 90, 95 °C с отбором проб через промежутки времени с начала достижения заданной температуры: 10–20–30–40–60–70–80–90–100–120–130 мин. Результаты представлены на рис. 1.

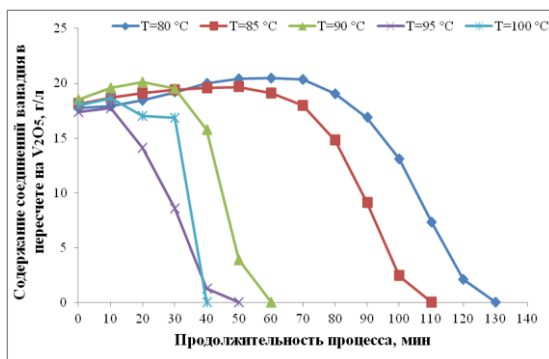


Рис. 1. Влияние продолжительности процесса извлечения ванадия из раствора нитратом аммония на содержание соединений ванадия в жидкой фазе

В начале проведения процесса наблюдается увеличение содержания соединений ванадия в растворе, что объясняется испарением раствора во время индукционного периода реакции,

когда химическое взаимодействие еще не происходит. На основании данных, представленных на рис. 1, установлено, что процесс образования ванадата аммония протекает тем дольше, чем ниже температура проведения процесса. Самая высокая скорость процесса осаждения ванадата аммония наблюдается при кипячении реакционной смеси, так как за счет образования пузырьков процесс зародышеобразования интенсифицируется.

Таким образом, оптимальная продолжительность процесса извлечения ванадия из кислых ванадийсодержащих растворов нитратом аммония при кипячении составляет 40 мин, при 95 °С – 50 мин, при 90 °С – 60 мин. При температурах ниже 90 °С проводить процесс нецелесообразно, поскольку продолжительность процесса образования ванадата аммония увеличивается в 2 раза.

На рис. 2 представлена диаграмма, отражающая зависимость содержания соединений ванадия в твердой фазе после конверсии и после прокаливания ванадата аммония от температуры процесса извлечения ванадия из ванадийсодержащего раствора нитратом аммония.

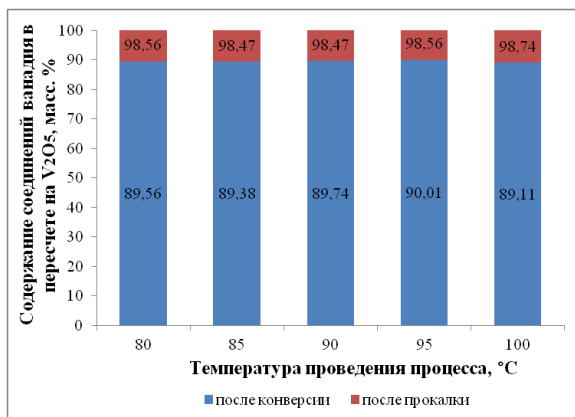


Рис. 2. Влияние температурного режима процесса осаждения ванадия нитратом аммония на содержание соединений ванадия в твердой фазе

Исходя из данных, представленных на рис. 2, следует, что содержание соединений ванадия в твердой фазе, полученной после конверсии, составляет от 89,11 до 90,01 масс. % в пересчете на V_2O_5 ,

при этом после прокаливания ванадата аммония получен продукт с содержанием соединений ванадия от 98,47 до 98,74 мас. % в пересчете на V_2O_5 . Следовательно, температура значительно не влияет на содержание соединений ванадия в продукте после конверсии и прокаливания ванадата аммония.

Таким образом, оптимальные параметры процесса получения ванадата аммония из кислых ванадийсодержащих растворов с предварительной очисткой от примесных соединений марганца и кремния и корректировкой pH среды раствора после очистки до значения 2,15 и добавлением нитрата аммония в соотношении $NH_4NO_3 : V_2O_5 = 1 : 1$ (мас.) следующие:

- 1) проведение процесса осаждения ванадия при кипячении и непрерывном перемешивании в течение 40 мин;
- 2) проведение процесса осаждения ванадия при температуре 95 °С и непрерывном перемешивании в течение 50 мин;
- 3) проведение процесса осаждения ванадия при температуре 90 °С и непрерывном перемешивании в течение 60 мин.

Продукт, полученный после прокаливания при температуре 650 °С в течение 30 мин, был проанализирован на содержание соединений ванадия, которое составляет 98,74 мас. % в пересчете на V_2O_5 , что отвечает требованиям марок пятиокиси ванадия ВНО-1 и ВНО-2 по содержанию основного вещества.

Список литературы

1. Амирова С.А. Технология извлечения ванадия из конверторных ванадиевых шлаков: учеб. пособие / Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 1997. – 90 с.
2. Осаждение пятиокиси ванадия из производственных сернокислых растворов / Н.П. Слотвинский-Сидак, В.И. Потапов [и др.] // Цветные металлы. – 1966. – № 10. – С. 64–67.
3. Методика количественного анализа НДП МХ-115-48-2006. / АО «ЧМЗ». – Чусовой, 2006.

Об авторах

Шаникова Полина Викторовна – магистрант кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: polina_shanikova@mail.ru

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, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: super.dan51@yandex.ru

А.Р. Шекаева, М.И. Гимадеева, Р.Р. Спиридонова

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИГЛИКОЛИДА

Представлены результаты полимеризации гликолида в присутствии пропиленгликоля и наночастиц серебра. Показано, что при использовании добавок отсутствует индукционный период и скорость процесса становится выше. Однако при этом свойства полигликолида, полученного в присутствии добавок, становятся хуже.

Ключевые слова: полигликолид, наночастицы серебра, пропиленгликоль, скорость полимеризации, ПТР, температура плавления, температура начала деструкции.

A.R. Shekaeva, M.I. Gimadeeva, R.R. Spiridonova

EFFECT OF SILVER NANOPARTICLES ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYGLYCOLIDE

The results of glycolide polymerization in the presence of propylene glycol and silver nanoparticles are presented. It is shown that when using additives, there is no induction period and the speed of the process becomes higher. However, the properties of polyglycolide obtained in the presence of additives become worse.

Keywords: polyglycolide, silver nanoparticles, propylene glycol, polymerization rate, PTR, melting point, temperature of the beginning of destruction.

Полимеры на основе гликолевой кислоты являются одними из самых востребованных представителей биоразлагаемых полиэфиров, интерес к которым растет с каждым годом. Широкий интерес к данному классу полимеров как к биополимерам обусловлен его уникальными свойствами, такими как высокая биосовместимость и биорезорбируемость, а также хорошие механические свойства. Основным ограничением этих биоразлагаемых полимеров для их более широкого промышленного применения является их низкая термическая стойкость [1].

Для полигликолида термическая деградация протекает по очень сложному механизму, который включает в себя множество факторов. Влага, гидролизованные мономеры и олигомеры, молекулярная масса и остаточные металлы могут влиять на термическую стабильность

полигликолида. Основной причиной нежелательной деградации является остаточный катализатор в полимере, который катализирует деполимеризацию полимера. Температура начала термического разложения полигликолида значительно снижается с увеличением концентрации катализатора [2].

Низкую термическую стойкость полигликолида можно преодолеть, улучшив термомеханические свойства с помощью методов сополимеризации, смешивания и наполнения. Например, добавление наноразмерных наполнителей потенциально придало бы этим полимерам многофункциональность, приводя к появлению дополнительных свойств [2].

Цель данной работы – оценка влияния наночастиц серебра на синтез и свойства полигликолида.

В работе были использованы наночастицы серебра в виде суспензии в пропиленгликоле. Поскольку пропиленгликоль также может оказывать влияние на полимеризацию гликолида, представляло интерес изучить его влияние на этот процесс.

Была проведена серия опытов для получения кинетических кривых полимеризации гликолида, результаты представлены в табл. 1. Как видно из табл. 1, концентрация катализатора оказывает влияние на время полимеризации. С увеличением концентрации катализатора наблюдается ускорение и снижение времени полимеризации гликолида.

При использовании в качестве катализатора препарата, содержащего наночастицы серебра, реакционная масса не загустела, что свидетельствует о том, что наночастицы серебра не инициируют зарождение полимерной цепи.

При полимеризации гликолида в присутствии как дигидрата дихлорида олова, так и препарата, содержащего наночастицы серебра, отсутствует начальный индукционный период. Полимеризация начинается с высокой скоростью, и за короткий промежуток времени достигается высокая степень конверсии. Наблюдается прямая зависимость скорости процесса от концентрации препарата, содержащего наночастицы серебра. С увеличением содержания наночастиц серебра увеличивается скорость полимеризации гликолида. Однако при этом снижается выход полимера.

Таблица 1

Скорости реакции полимеризации гликолида в присутствии добавок

Концентрация катализатора, мас. %	Добавка	Концентрация, мас. %	Скорость, моль/мин		
			индукционный период		рост цепи
			Скорость, моль/мин	Продолжительность, мин	
0,01	–	–	0,31	15	1,35
0,02			0,45	10	1,62
0,05			0,74	7	4,26
0,05	Препарат, содержащий наночастицы серебра	0,05	Индукционный период не проявляется		1,37
		0,1			1,4
		0,2			1,53
		1			3,37
	Пропилен-гликоль	0,05			0,72
		0,1			1,1
		0,2			1,41
		1			2,28

Таблица 2

Свойства полигликолида, содержащего добавки

Концентрация катализатора, мас. %	Добавка	Концентрация добавки, мас. %	ПТР, г/10 мин	$T_{пл.}$, °C	$T_{1\%}$, °C
0,01	–	–	20,9	222	183
0,02			7,8	221	210
0,05			12,2	224	217
0,05	Препарат, содержащий наночастицы серебра	0,05	2,9	221	158
		0,1	2,8	222	137
		0,2	64	223	202
		1	–	–	159
	Пропиленгликоль	0,05	16	221	152
		0,1	7,3	220	149
		0,2	33,6	222	149
		1	–	–	148

Аналогичная ситуация наблюдается и при полимеризации гликолида в присутствии катализатора и пропиленгликоля.

Свойства образцов полигликолида, синтезированных в присутствии добавок, представлены в табл. 2. Концентрация катализатора оказывает влияние на свойства полигликолида. Наименьшее значение ПТР наблюдается для образца, синтезированного в присутствии дигидрата дихлорида олова в концентрации 0,02 мас. %. Увеличение концентрации катализатора до 0,05 мас. % способствует повышению значения ПТР, увеличению температуры плавления и термостабильности полигликолида. Введение в образцы полигликолида, полученного при использовании 0,05 мас. % дигидрата дихлорида олова, препарата, содержащего наночастицы серебра, в концентрации до 0,1 мас. % и чистого пропиленгликоля в концентрации 0,1 мас. %, способствует снижению значения ПТР по сравнению с контрольным образцом. При этом наблюдается ухудшение термических свойств образцов – снижается температура начала деструкции и незначительно снижается температура плавления. Увеличение концентрации добавок до 1 мас. %, вероятно, способствует образованию олигомерного продукта, с низкой молекулярной массой, что объясняет очень высокие значения ПТР.

Таким образом, введение препарата, содержащего наночастицы серебра, и чистого пропиленгликоля оказывает влияние на процесс полимеризации гликолида и на свойства полученных образцов. Наночастицы серебра не проявляют каталитическую активность, однако способствуют ускорению процесса при совместном использовании с катализатором. Решающую роль в эффекте ускорения процесса при использовании препарата, содержащего наночастицы серебра, оказывает пропиленгликоль. Кроме того, введение добавок оказывает негативный эффект и на свойства полученного полигликолида, снижая термические характеристики.

Список литературы

1. Thermal stability of copolymer derived from L-lactic acid and poly(tetramethylene) glycol through direct polycondensation / Ch. Zeng, N.-W. Zhang, Sh.-Q. Feng, J. Ren // J. Therm. Anal. Calorim. – 2013. – № 111. – P. 633–646.

2. Bikiaris D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: An overview on thermal decomposition of polycondensation polymers // *Thermochimica Acta.* – 2011. – № 523. – P. 25–45.

3. Thermal stabilization of high molecular weight L-poly lactide / J. Burelet, M.-Cl. Heuzey, Ch. Dubois, P. Wood-Adams, Jo. Brisson // *ANTEC.* – 2005. – P. 1133–1137.

4. Knaussb. Phosphite stabilization effects on two-step melt-spun fibers of poly lactide / J.A. Ciceroa, J.R. Dorgana, S.F. Decb, M. Daniel // *Polymer Degradation and Stability.* – 2002. – № 78. – P. 95–105.

5. Effects of synthetic phenolic antioxidants on physical, structural, mechanical and barrier properties of poly lactic acid film / M. Jamshidiana, E.A. Tehranya, F. Cleymandb, St. Lecontec, Th. Falher, St. Desobrya // *Carbohydrate Polymers.* – 2012. – № 87. – P. 1763–1773.

Об авторах

Шекаева Алия Ринатовна – аспирант кафедры «ТСК», Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: alishek98@mail.ru

Гимадеева Марьям Ильшатовна – студентка кафедры «ТСК», Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: m.gimadeeva@mail.ru

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

А.В. Вураско, А.Л. Шерстобитов, П.С. Кривоногов

**ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ОРГАНОСОЛЬВЕНТНЫМ СПОСОБОМ
ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ КОНОПЛИ ТЕХНИЧЕСКОЙ**

Окислительно-органосольвентной варкой с предварительной щелочной обработкой получена целлюлоза из лубяных волокон конопли / костры / отходов переработки конопли (30 % костры и 70 % волокна) с белизной 82,6 / 69,3 / 70,1 %, выходом 64,0 / 56,2 / 75,1 % и массовой долей лигнина 0,4 / 2,8 / 9,8 %. Для получения целлюлозы с удовлетворительными свойствами из отходов переработки конопли требуется подбор условий делигнификации.

Ключевые слова: целлюлоза, волокна, костра, конопля техническая, альфа-целлюлоза, органосольвентная делигнификация, лигнин.

A.V. Vurasko, A.L. Sherstobitov, P.S. Krivonogov

**OBTAINING CELLULOSE BY THE OXIDATIVE-ORGANOSOLVENT
METHOD FROM THE TECHNICAL HEMP PROCESSING WASTE**

By oxidative-organosolvent cooking with preliminary alkaline treatment, cellulose was obtained from hemp bast fibers/shive/waste from processing hemp (30 % bonfires and 70 % fibers) with whiteness 81,2 / 69,3 / 70,1 %, output 64,0 / 56,2 / 75,1 % and mass fraction of lignin 0,4 / 2,8 / 9,8 %. In order to obtain cellulose with satisfactory properties from hemp processing waste, the selection of delignification conditions is required.

Keywords: cellulose, fiber, shive, technical hemp, alpha-cellulose, organosolvent delignification, lignin.

Получение целлюлозы из быстро возобновляемого сырья является актуальным в связи с отсутствием сырьевой базы при получении целлюлозы для химической переработки. Наиболее перспективным является переработка лубяных волокон конопли с низким содержанием лигнина и высоким содержанием целлюлозы, в том числе и альфа-целлюлозы.

Стебель конопли высотой 0,75–5 м, имеет 6–7 междоузлий, толщина его колеблется от 3 до 10–30 мм [1]. Зрелый стебель конопли состоит из кожицы, покрывающей стебель снаружи, коровой паренхимы с кольцом волокнистых пучков, камбия, древесины и сердцевины. Волокнистые пучки стебля включают в себя лубяные волокна длиной 15–35 мм, склеенных между собой лигнопектином

[1]. Выход волокна из стволовой части растения составляет 16–25 %. Волокно конопли длинное, прочное, хорошо противостоит гниению при длительном пребывании в воде. Основными продуктами переработки волокон конопли являются парусина, канаты, пожарные шланги, брезент, приводные ремни, рыболовные снасти, мешки, веревки, шпагат и др. Около 65 % массы тресты конопли приходится на костру. Костру, как отход производства, применяют в качестве наполнителя для бетона, биотоплива, изоляционных материалов и древесноволокнистых плит.

При некоторых способах переработки стеблей конопли костра содержит достаточно большое количество мелкого лубяного волокна, отделив которое, можно получить качественное сырье для получения целлюлозы. Для выделения целлюлозы из волокон и костры конопли использовали ступенчатый натронно-сульфатный, ступенчатый натронно-каталитический [2], окислительно-органосольвентный [3], натронно-антрахиноновый [4], перуксусный и пероксидный [5] способы.

Цель работы – сравнительный анализ результатов окислительно-органосольвентной варки лубяных волокон, костры и отходов переработки конопли технической.

Объекты исследования – лубяное волокно и костра (вегетационный период 2019 г, Ивановская обл.) и отходы переработки конопли технической (вегетационный период 2022 г., Ивановская обл.). Сравнительный компонентный состав растительного сырья представлен в табл. 1.

Таблица 1

Компонентный состав растительного сырья

Показатели, % от массы абсолютно сухого сырья (а.с.с.)	Отходы переработки конопли технической	Конопля техническая	
		Волокно	Костра
Массовая доля экстрактивных веществ растворимых:			
– в ацетоне, (ГОСТ 6841);	1,9 ± 0,2	0,4 ± 0,5	1,2 ± 0,5
– в горячей воде [6];	3,4 ± 0,2	5,6 ± 0,5	3,3 ± 0,5
Массовая доля лигнина (ГОСТ 11960)	21,7 ± 0,2	6,6 ± 0,2	25,5 ± 0,2
Массовая доля золы (ГОСТ 18461)	1,1 ± 0,1	2,3 ± 0,1	1,6 ± 0,1
Массовая доля целлюлозы Кюршнера [6]	56,7 ± 1,0	68,3 ± 1,0	40,3 ± 1,0

Из табл. 1 видно, что компонентный состав волокон конопли существенно отличается от состава костры. Лубяные волокна содержат лигнина в 3,9 раз меньше, а целлюлозы в 1,7 раз больше, чем костра. Остальные компоненты находятся в сопоставимых диапазонах. Отходы переработки конопли содержат лигнина, золы и экстрактивных веществ в количествах, сопоставимых с кострой и древесиной, а по содержанию целлюлозы значительно превосходят их.

Условия щелочной обработки и окислительно-органосольвентных варок изложены в работе [6]. Щелочная обработка проведена при условиях: жидкостный модуль 10 : 1; температура 90 °С, продолжительность обработки 60 мин, концентрация раствора NaOH 24 г/л. Окислительно-органосольвентная варка проведена без промежуточной промывки при условиях: жидкостный модуль 10 : 1; температура 90 °С, расход равновесной перуксусной кислоты 0,4 г/г к абсолютно сухому сырью (а.с.с), продолжительность варки 60 мин.

Анализу и варке подвергали частицы костры конопли, задержанные на сите с отверстиями 0,15 мм и прошедшие через сито с отверстиями 0,7 мм. Волокна конопли предварительно разрезали на волокна длиной 15–20 мм.

Отходы переработки конопли отделяли от костры просеиванием на вибросортировке. Содержание волокон 70 %, костры конопли – 30 %.

Свойства полученной технической целлюлозы в зависимости от условий варки представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние условий щелочной обработки и варки на выход и свойства технической целлюлозы из костры, волокон и отходов переработки конопли технической

Показатель	Техническая целлюлоза		
	Костра	Волокно	Отходы переработки
Выход технической целлюлозы, % от а.с.с.	56,2 ± 0,5	64,05 ± 0,5	75,1 ± 0,5
Массовая доля лигнина, % от а.с. целлюлозы (ГОСТ 11960)	2,8 ± 0,2	0,4 ± 0,2	9,8 ± 0,2
Белизна, %, ГОСТ 7690	69,3 ± 0,5	82,6 ± 0,5	70,1 ± 0,5

Из табл. 2 видно, что в заданных условиях варки белизна и выход технической целлюлозы из волокна конопли выше при меньшем содержании массовой доли лигнина, чем у целлюлозы из костры. Очевидно, такие результаты варки обусловлены различным расположением лигнина в клеточной стенке и межклеточном веществе, особенностями его химического строения. Результаты варки отходов переработки конопли свидетельствуют о недостаточной делигнифицированности волокнистых компонентов смеси – выход 75,1 % и содержание лигнина 9,8 %. Вероятно, при совместной варке лубяных волокон и костры пропитка при щелочной обработке протекает с разной эффективностью и, как следствие, наблюдаются худшие условия делигнификации. Необходимо подбирать режимы ступеней обработки (концентрация щелочи, продолжительность щелочной обработки, расход перуксусной кислоты, продолжительность варки) для достижения удовлетворительных результатов.

Список литературы

1. Романенко А.А., Скрипников С.Г., Сухорада Т.И. Конопля. Прошлое. Настоящее. Будущее? // Достижения науки и техники АПК. – 2016. – Т. 30, № 3. – С. 39–41.
2. Сравнительный анализ способов получения целлюлозы из конопляного волокна и оценка ее качества / А.А. Александров, З.Т. Валишина, К.С. Момзякова, Т.Р. Дебердеев, Т.А. Ямашев, А.В. Канарский, Р.Я. Дебердеев // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 24, № 8. – С. 42–45.
3. Окислительно-органосольвентная делигнификация лубяных волокон конопли технической / А.В. Вураско, М.А. Агеев, А.Ю. Дудорова, А.Р. Минакова // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб. материалов IX Всерос. конф., посвященной 55-летию Чуваш. госуд. ун-та им. И.Н. Ульянова. – Чебоксары: Изд-во Чуваш. гос. ун-та им. И.Н. Ульянова, 2022. – С. 142–143.
4. Способ получения целлюлозы из технической конопли. Патент на изобретение RU 2360055 С2, 27.06.2009. / А.П. Александрин, Е.А. Комягин, В.Н. Мынин, В.В. Петров, Г.В. Терпугов, Д.Г. Терпугов. Заявка № 2007103225/12 от 29.01.2007.

5. Н.В. Каретникова, Л.В. Чендылова, Р.З. Пен Делигнификация льняной костры // Химия растительного сырья. – 2018. – № 1. – С. 155–162.

6. Материалы из нетрадиционных видов волокон: технологии получения, свойства, перспективы применения: монография / Смирнова Е.Г., Лоцманова Е.М., Журавлева Н.М. [и др.]; / Урал. гос. лесотехн. ун-т. – Екатеринбург, 2020. – 252 с.

Об авторах

Вураско Алеся Валерьевна – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологии целлюлозно-бумажных производств и переработка полимеров», Уральский государственный лесотехнический университет, e-mail: vurasko2010@yandex.ru

Шерстобитов Алексей Леонидович – студент магистратуры кафедры «Технологии целлюлозно-бумажных производств и переработка полимеров», Уральский государственный лесотехнический университет, e-mail: theonesunday@gmail.com

Кривоногов Павел Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии целлюлозно-бумажных производств и переработка полимеров», Уральский государственный лесотехнический университет, e-mail: krivonogovps@m.usfeu.ru

М.Р. Юсупов, Н.Ю. Фрязинов

**КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ
БЕНЗОЛ-ТОЛУОЛЬНЫХ РАФИНАТОВ
НА УСТАНОВКАХ ПИРОЛИЗА И ИЗОМЕРИЗАЦИИ**

В докладе рассматриваются вопросы комплексной переработки рафината каталитического риформинга методом ректификации с выделением ценных компонентов высокооктановых бензинов. Предложена схема переработки рафината, позволяющая увеличить выход товарного изомеризата, попутно улучшив качество сырья пиролиза. Проведены оценка полученного рафината как сырья пиролиза и сравнение переработанного рафината с изначальным.

Ключевые слова: бензол-толуольный рафинат, пиролиз, изомеризация, каталитический риформинг.

M.R. Yusupov, N.Yu. Friazinov

**COMBINED TECHNOLOGY FOR PROCESSING
BENZENE-TOLUENE RAFFINATES AT PYROLYSIS
AND ISOMERIZATION UNITS**

The report discusses the issues of complex processing of catalytic reforming raffinate by the method of rectification with the release of valuable components of high-octane gasoline. A scheme for the processing of raffinate is proposed, which makes it possible to increase the yield of commercial isomerizate, simultaneously improving the quality of pyrolysis raw materials. The obtained raffinate was evaluated as a raw material for pyrolysis and the processed raffinate was compared with the original one.

Keywords: benzene-toluene raffinate, pyrolysis, isomerization, catalytic reforming.

При производстве индивидуальных ароматических углеводородов, помимо целевых бензола, толуола и ксилолов получается побочная продукция, в частности, рафинат, выводимый с установки экстрактивной ректификации бензол-толуольной фракции катализата риформинга [1, 2]. Групповой углеводородный состав рафината представлен в табл. 1.

Таблица 1

Групповой углеводородный состав (мас. %) бензол-толуольного рафината

Число атомов углерода в молекуле	<i>n</i> -Парафины	Изопарафины	Олефины	Нафтены	Арены	Всего
C ₄	2,8	0,9	0,0	0,6	0,0	3,8
C ₅	5,5	8,0	0,1	0,3	0,0	14,0
C ₆	6,4	14,6	1,2	0,6	0,0	22,9
C ₇	9,4	33,9	1,1	1,4	0,5	46,3
C ₈	2,0	9,2	0,5	0,3	0,6	12,5
C ₉	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,6
Всего	26,1	67,2	3,0	2,6	1,1	100,0

Как видно из табличных данных, данный продукт содержит 67,2 мас. % изопарафиновых углеводородов, которые являются нежелательным компонентом сырья пиролиза [3] и одновременно ценными компонентами товарных бензинов.

В работе [4] предложено разделение рафината на три фракции.

Таблица 2

Групповой углеводородный состав (мас. %) фракций рафината

Углеводороды	Фракция		
	НК-70 °С	70–100 °С	100 °С-КК
Парафиновые	32,8	24,8	17,6
Изопарафиновые	64,5	67,9	70,0
Нафтеновые	0,8	3,8	4,3
Олефины + арены	2,0	3,6	8,0
Массовая доля от рафината	28,2	59,3	12,5

Фракция НК-70 °С направляется на установку изомеризации для выделения изопентана, тем самым изменяя работу ректификационных колонн. Таким образом, выход товарного изомеризата увеличивается на 4,4 мас. %, а также увеличивается количество рецикловых потоков на 3,1 мас. %. Выход кубового продукта изомеризации при этом увеличился на 1,4 мас. %. Данные потоки содержат большое количество нормальных парафинов, поэтому они будут смешиваться с фракцией 70–100 °С и отправляться на установку пиролиза. Сравнение углеводородных составов рафината и полученного сырья представлено в табл. 3.

Таблица 3

Сравнение углеводородных составов рафината
и полученной фракции

Углеводороды	Исходный рафинат	Полученное сырье пиролиза
Парафиновые	26,1	42,6
Нафтеновые	2,6	9,6
Изопарафиновые	67,2	45,7
Олефиновые	3,0	1,8
Ароматические	1,1	0,3
Сырье пиролиза	100	108

В результате применения данного решения, увеличены выход сырья пиролиза на 8 мас. % и содержание нормальных парафинов на 16,5 мас. %.

Результат расчета процесса пиролиза полученного сырья представлен в табл. 4.

Таблица 4

Сравнение состава (мас. %)
продуктов пиролиза рассмотренных потоков

Состав пирогаза без учета непрореагировавшего водяного пара	Исходный рафинат	Полученное сырье пиролиза
H_2	0,97	0,98
CH_4	20,15	19,71
Сумма непредельных C_2	29,59	32,07
C_2H_6	4,28	4,54
Сумма непредельных C_3	15,39	15,20
C_3H_8	0,50	0,50
Сумма C_4	8,75	8,13
Сумма C_5	2,76	2,85
Сумма C_6 – C_{10} без нафталинов (пироконденсат)	14,16	12,89
Сумма нафталинов и $C_{11}+$ (смола пиролиза)	3,23	2,90
Оксиды углерода	0,24	0,24

Сравнение продуктовых корзин показало, что при применении компаундированного рафината, выход этилена увеличивается на 2,48 мас. %, а выход пироконденсата и смол пиролиза уменьшается на 1,27 и 0,33 мас. % соответственно.

Список литературы

1. Экстракция ароматических углеводородов из риформатов смесями триэтиленгликоль-сульфолан / А.А. Гайле, Г.Д. Залищевский, А.С. Ерженков, Е.А. Кайфаджян, Л.Л. Колдобская // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 4. – С. 605–607.

2. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. Химия и технология. – М.: Химия, 1985. – С. 169–170, 106–109.

3. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. Пиролиз углеводородного сырья. – М.: Химия, 1987. – 240 с.

4. Комбинированная переработка рафинатов производства ароматических углеводородов / М.Р. Юсупов, А.В. Ганцев, А.Ф. Ахметов, Н.Ю. Фрязинов, Г.М. Хамадалиева // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2022. – № 6. – С. 23–27.

Об авторах

Юсупов Марсель Разифович – аспирант кафедры «Технология нефти и газа», Уфимский государственный нефтяной технический университет, e-mail: marsel.yusupov.2014@mail.ru

Фрязинов Николай Юрьевич – магистрант кафедры «Технология нефти и газа», Уфимский государственный нефтяной технический университет, e-mail: friazinovny@mail.ru

УДК 65.011.56

И.В. Адищев, И.А. Вялых

РАЗРАБОТКА КОНЦЕПЦИИ И ИНСТРУМЕНТОВ СОЗДАНИЯ КОМПЬЮТЕРНЫХ ТРЕНАЖЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОБЪЕКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Осуществлена разработка компьютерного тренажерного комплекса, предназначенного для обучения персонала АСУТП методикам и приемам наладки, а также использованию автоматических и автоматизированных систем управления. Проанализирован технологический процесс установки ЭЛОУ-4, предназначенной для удаления из сырой нефти воды и хлористых солей и имеющей два технологических потока, объединенных общей технологической частью. Объектами исследования являются математическая модель и система управления технологическим процессом установки ЭЛОУ-4. Предметом исследования являются модели, конфигурации, мнемосхемы и алгоритмы тренажерного комплекса для обучения персонала АСУТП. Модернизирована математическая модель, конфигурация и мнемосхема установки ЭЛОУ-4. Созданы кнопки управления математической моделью.

Ключевые слова: ЭЛОУ-4, компьютерный тренажерный комплекс, электрообессоливание, мнемосхема, математическая модель.

I.V. Adishchev, I.A. Vialykh

DEVELOPMENT OF A CONCEPT AND TOOLS FOR CREATING COMPUTER SIMULATION COMPLEXES OF CHEMICAL TECHNOLOGY OBJECTS

A computer simulator has been developed to train personnel in the methods and techniques of setting up and using automated control systems in the field of automated process control. The technological process of the ELOU-4 installation, which is designed to remove water and chlorides from crude oil and has two technological flows combined in a common technological part, has been analyzed. The research objects are a mathematical model and a control system for the technological process of the ELOU-4 installation. The subject of the research includes models, configurations, mnemonics, and algorithms of the training simulator for the automated process control system personnel. The mathematical model, configuration, and mnemonics of the ELOU-4 installation have been modernized. Buttons for controlling the mathematical model have been created.

Keywords: ELOU-4, computer training complex, electric desalination, mnemonic diagram, mathematical model.

Установка ЭЛОУ-4 предназначена для удаления из сырой нефти воды и хлористых солей и имеет два технологических потока, объединенных общей технологической частью. Сырьем установки является нефть, из которой путем дальнейшего электрообессоливания получают нефть обезвоженную и обессоленную.

За объекты исследования выбраны математическая модель и система управления технологическим процессом установки ЭЛОУ-4. Цель работы – разработать компьютерный тренажерный комплекс для обучения персонала АСУТП методам и приемам наладки автоматических и автоматизированных систем управления.

Структура тренажера, представлена на рис. 1.

Кнопки управления математической моделью установки ЭЛОУ-4 написаны на языке C# и представлены на рис. 2.

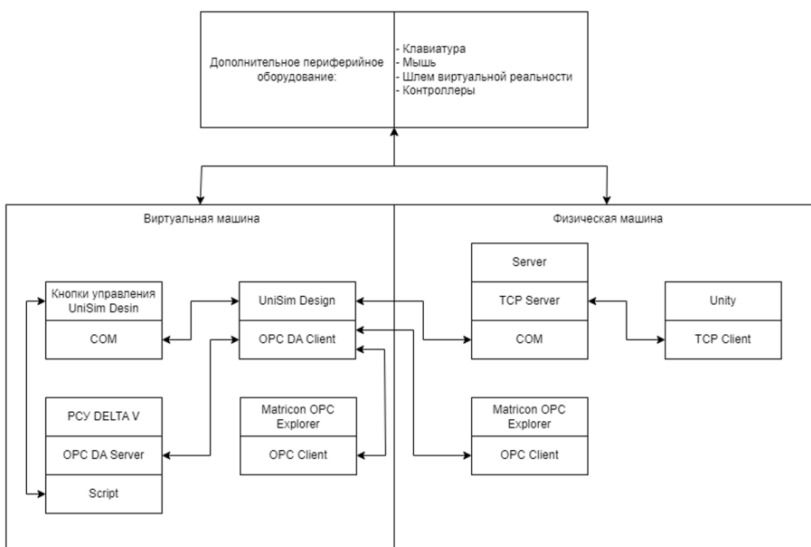


Рис. 1. Структура тренажера



Рис. 2. Кнопки управления математической моделью установки ЭЛОУ-4

Путем решения ряда задач, достигнут значительный прогресс в достижении общей цели – разработке компьютерного тренажера технологического процесса установки ЭЛОУ-4. В частности, решены следующие задачи:

- 1) изучен технологический регламент установки ЭЛОУ4;
- 2) доработана математическая модель в UniSim Design;
- 3) доработана часть проекта в PCS DeltaV;
- 4) установлена связь через OPC;
- 5) созданы кнопки управления моделью.

Список литературы

1. Белоусов А.И., Киричек А.В. Автоматизация технологических процессов: методические указания к выполнению лабораторных работ для студентов специальности «Автоматизация технологических процессов и производств». / БГТУ. – Минск, 2018.
2. Смирнов А.В., Кузнецов А.В. Современные системы автоматизации и управления технологическими процессами. – СПб.: Лань, 2019.
3. Кузьминых Н.Ю., Перфильев Н.А.. Автоматизация производства на основе промышленных интернет-технологий. – М.: Горячая линия-Телеком, 2020.
4. Гусев В.И. Автоматизированные системы управления технологическими процессами. – СПб.: Питер, 2019.

5. Тарасов А.В., Радченко С.Г. Автоматизация технологических процессов на основе программно-технических комплексов. – М.: Техносфера, 2018.

Об авторах

Адищев Илья Владимирович – магистрант II курса кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств» факультета химических технологий, промышленной экологии и биотехнологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: 123-ilya-123@bk.ru

Вялых Илья Анатольевич – доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств» факультета химических технологий, промышленной экологии и биотехнологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: ilya.vyalyh@pstu.ru

Н.Н. Анашкин, Е.Р. Мошев

ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА ЛЕНТОЧНЫХ ТРАНСПОРТЕРОВ

В статье рассмотрены этапы жизненного цикла ленточных транспортеров, начиная с этапа проектирования и заканчивая утилизацией. Представлена функциональная модель, отражающая взаимосвязь между различными этапами жизненного цикла указанных технических устройств.

Ключевые слова: ленточные конвейеры, жизненный цикл, машины непрерывного транспорта, системный анализ, организационно-технологический процесс.

N.N. Anashkin, E.R. Moshev

FUNCTIONAL MODEL OF THE LIFE CYCLE STAGES OF BELT CONVEYORS

The article discusses the stages of the life cycle of belt conveyors, starting from the design stage and ending with disposal. A functional model is presented that reflects the relationship between the various stages of the life cycle of these technical devices.

Keywords: conveyor belts, life cycle, continuous transport machines, system analysis, organizational and technological process.

В течение всего жизненного цикла (ЖЦ), независимо от компании-изготовителя, ленточные транспортеры или конвейеры, называемые также машинами непрерывного транспорта, проходят определенные этапы, которые являются базовыми. При этом высокое качество выполнения какого-либо этапа не компенсирует низкого качества выполнения других этапов [1]. Как правило, большинство этапов ЖЦ многих технических устройств содержит инженерно-технические задачи, квалифицированное и оперативное решение которых требует интеллектуальной поддержки и автоматизации [2]. Осуществить такую поддержку и автоматизацию можно с помощью специального программного обеспечения (ПО). Для разработки указанного ПО необходима предварительная формализация предметной области, включающая в себя создание соответствующих моделей и алгоритмов. Создание одной из таких моделей, а именно функциональной модели [3] ЖЦ ленточных конвейеров как

организационно-технологического процесса и составляло цель настоящей работы.

В процессе системного анализа ЖЦ вышеуказанного оборудования установлено следующее:

1) ЖЦ ленточных конвейеров содержит шесть основных этапов;

2) между всеми этапами ЖЦ существуют взаимные системные связи;

3) половина этапов содержит инженерно-технические задачи, требующие интеллектуальной поддержки и автоматизации.

Результат формализации ЖЦ ленточных транспортеров с помощью функциональной модели (ФМ) приведен на рис. 1, 2.

На контекстной диаграмме верхнего уровня (блок А0) показаны цель создания модели и точка зрения, с учетом которой она создавалась (рис. 1).

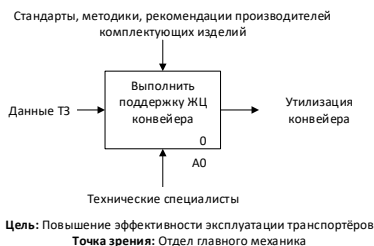


Рис. 1. Контекстная диаграмма верхнего уровня функциональной модели

Диаграмма с декомпозицией блока А0 (рис. 2) содержит шесть блоков (функций). Начальным блоком ФМ является блок «Разработать проектную документацию», выполняемый инженером-технологом согласно техническому заданию. Конечным блоком – блок «Осуществить эксплуатацию и техническое обслуживание», выполняемый персоналом Заказчика (организации, эксплуатирующие ленточные транспортеры).

При этом между блоком А3 с одной стороны, и блоками А1 и А2 – с другой предусмотрен рецикл, поскольку по результатам изготовления конвейеров почти всегда необходима корректировка проектной и рабочей документации. А отсутствие такой корректировки неизбежно снизит качество выполнения последующих этапов ЖЦ.

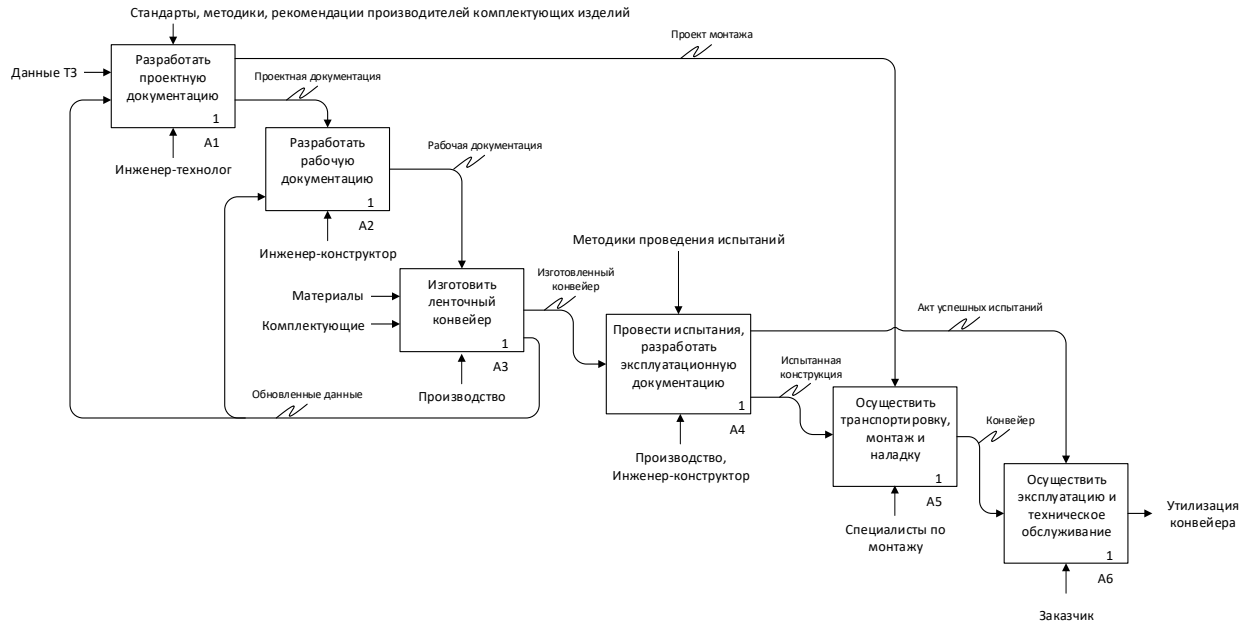


Рис. 2. Декомпозиция блока А0 функциональной модели – выполнить поддержку ЖЦ конвейера

При выделении основных этапов жизненного цикла авторами учитывался личный опыт разработки многоуровневых ленточных конвейерных систем для пищевой промышленности.

Благодаря важнейшей роли конвейерного транспорта в различных отраслях промышленности [4], высокая эффективность его эксплуатации является неотъемлемым условием экономической рентабельности производственных предприятий.

Созданная ФМ (рис. 1, 2) позволит разработать ПО, которое обеспечит квалифицированное и оперативное управление ЖЦ ленточных конвейерных систем, что повысит качество проектирования и монтажа, а следовательно, и рентабельность их применения.

Список литературы

1. Мошев Е.Р. Информационно-эвристическо-вычислительные модели и алгоритмы принятия решений по интегрированной логистической поддержке жизненного цикла трубопроводных систем нефтехимических предприятий: дис. ... д-ра техн. наук. – М., 2015. – 468 с.

2. Мошев Е.Р., Ромашкин М.А., Мешалкин В.П. Модели и эвристическо-вычислительные алгоритмы принятия инженерных решений по интегрированной логистической поддержке промышленных трубопроводных систем // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2016. – № 3. – С. 129–157.

3. Р 50.1.028–2001. Информационные технологии поддержки жизненного цикла продукции. Методология функционального моделирования. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 49 с.

4. Анашкин Н.Н., Мошев Е.Р. Устройство и технология гуммирования приводных валов машин непрерывного транспорта в химическом машиностроении // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2021. – № 2. – С. 229–242.

Об авторах

Анашкин Николай Николаевич – ассистент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: tocross@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

Р.Д. Арасланов

АСУТП ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ

Разработана общая концепция для систем управления экспериментальными химическими установками.

Ключевые слова: автоматизированная система научных исследований, химические установки.

R.D. Araslanov

PROCESS CONTROL SYSTEM FOR EXPERIMENTAL CHEMICAL PLANT

A general concept has been developed for control systems of experimental chemical installations.

Keywords: automated system of scientific research, chemical installations.

При проведении исследований на экспериментальных и опытных химических установках важным аспектом является контроль динамических параметров эксперимента и их регистрация для дальнейшей обработки. Для решения задачи автоматизации научных исследований необходимо разработать автоматизированную систему контроля и управления экспериментом.

В системе управления экспериментом выделено 3 уровня (рисунк).

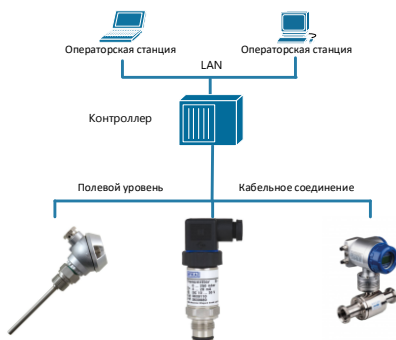


Рис. Структурная схема

Полевой уровень, включающий в себя все датчики, исполнительные устройства и отсекающую защитную арматуру. Устройства располагаются в технологическом блоке экспериментальной установки. Полевой уровень подключается к контроллерному уровню кабельными линиями.

Контроллерный уровень включает в себя контроллер и платы ввода вывода, расположенные в шкафу АСУТП, размещенном в специализированном помещении (контроллерной), в здании экспериментальной установки либо в помещении установки.

Операторный уровень реализован на персональных компьютерах (ноутбуках)? подключенных к контроллеру, станции подключаются к контроллеру по локальной сети (LAN), на операторских станциях устанавливается специализированное программное обеспечение (СКАДА) для визуализации и регистрации данных с датчиков экспериментальной установки и ручного управления исполнительными устройствами или переключения их в автоматический режим работы.

Разработаны функциональные схемы автоматизации для установок производства водорода методом паровой конверсии метана и методом парциального окисления метана кислородом воздуха, спецификация оборудования для автоматизации и компоновка аппаратов на стенде.

Данная система, управляющая реакторной экспериментальной установкой, позволяет обрабатывать различные режимы работы установок с различными вариативными параметрами, например температура внутри реактора, различный процент загрузки катализатора в реактор, давление в реакторе, так же система позволит с большой точностью отслеживать и хранить различные параметры эксперимента, такие как температура, давление, расход и т.д.

Об авторе

Арасланов Рустам Дамирович – студент магистратуры кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: ard@pstu.ru

О.Н. Байц, С.А. Чудинов

**К ВОПРОСУ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ТРАНСПОРТНОЙ СЕТИ ГОРОДСКИХ
АГЛОМЕРАЦИЙ**

Эффективность функционирования транспортной сети представляет собой комплекс мероприятий, направленных на повышение пропускной способности, повышенной безопасности движения и решения других проблем с помощью организационных, технических и административных мер. По результатам проведенных исследований представлены мероприятия по повышению эффективности функционирования транспортной системы Екатеринбургской агломерации.

Ключевые слова: транспортная система, интенсивность движения, проблемы функционирования.

O.N. Bayts, S.A. Chudinov

**ON THE QUESTION OF IMPROVING THE EFFICIENCY
OF THE FUNCTIONING OF THE TRANSPORT NETWORK
OF URBAN AGGLOMERATIONS**

The efficiency of the transport network is a set of measures aimed at increasing capacity, improving traffic safety and solving other problems through organizational, technical and administrative measures. Based on the results of the conducted research, measures are presented to improve the efficiency of the transport system of the Yekaterinburg agglomeration.

Keywords: transport system, traffic intensity, functioning problems.

Екатеринбургская агломерация формирует вокруг себя 100 км зону всплеска интенсивности движения. В 2022 г. были получены данные об объемах транспортного движения по дорожной сети в границах Екатеринбургской агломерации. На основании этих данных была построена картограмма интенсивности движения транспортных потоков. Фрагмент картограммы представлен на рисунке.

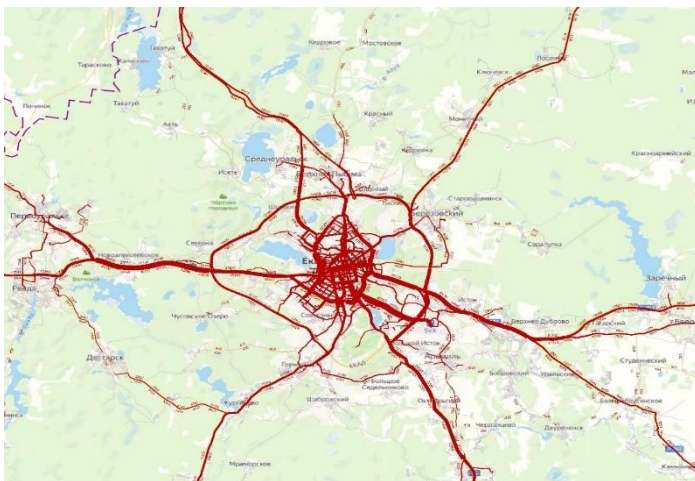


Рис. Фрагмент картограммы распределения интенсивности движения по дорожной сети Екатеринбургской агломерации

Согласно полученным результатам, плотность дорожной сети Екатеринбургской агломерации имеет значительные различия по зонам. Если вблизи города Екатеринбурга плотность сети составляет $105,59 \text{ км}/1000 \text{ км}^2$, что значительно больше, чем в периферийных районах агломерации, показатели которых составляют в среднем $48,65 \text{ км}/1000 \text{ км}^2$. Причины столь значительного различия плотности сети по зонам удаления от центра Екатеринбургской агломерации объясняется различными точками притяжения транспортных потоков: аэропорт «Кольцово», крупные предприятия, склады, транспортно-логистические центры и прочие предприятия, предоставляющие избыточное количество рабочих мест и более высокий уровень оплаты труда.

Столько высокий показатель плотности дорожной сети напрямую связан с пропускной способностью автомобильных дорог вблизи города Екатеринбурга. Основные мероприятия, которые бы способствовали снижению загрузки транспортной сети, можно разделить на две группы. Первая группа мероприятий подразумевает снижение интенсивности движения, вторая повышает пропускную способность.

Мероприятия по снижению интенсивности движения подразумевают под собой комплекс мер, способствующих снижению использования индивидуального транспорта:

1. Развитие общественного транспорта. Переход пассажиров с индивидуального транспорта на общественный приводит к увеличению скорости сообщений того и другого. Развитие общественного транспорта предусматривает создание приоритетных условий для движения: развитие сети скоростного транспорта и экспресс-автобусов, оптимизация маршрутной сети, организация транспортно-пересадочных узлов и т.д.

2. Платная парковка. Для увеличения финансовой привлекательности альтернативных видов транспорта необходимо введение платной парковки в границах города Екатеринбурга. Платная парковка – это система оплаты за пользование инфраструктурой. То есть при использовании личного автомобиля для поездок, например, на работу, водитель большую часть времени оставляет автомобиль на парковке, что влечет за собой увеличение затрат. При этом автомобили, выполняющие полезную работу, больше находящиеся в движении и больше перевозящие пассажиров и грузы, фактически освобождены от этой платы.

Мероприятия по развитию дорожной сети подразумевают комплекс мер, направленных на увеличение пропускной способности. Сюда необходимо отнести 4 основных мероприятия:

1. Формирование опорной скоростной сети. Это позволяет создать условия для повышения скорости сообщения между городами агломерации, а также между периферийными и срединными районами города Екатеринбурга. Кроме того, по опорной сети рекомендуется организовать движения транзитных потоков в обход города, а также движения большегрузных грузовых автомобилей.

2. Строительство новых автомобильных дорог для обеспечения транспортной доступности к точкам притяжения.

3. Реконструкция существующих автомобильных дорог. В Екатеринбургской агломерации существует ряд автомобильных дорог, которые не соответствуют нормам для организации движения по ним общественного транспорта. В первую очередь это улицы, проходящие через частный сектор. По мере застройки этих районов новым высотным жильем, необходимо проводить реконструкцию улиц под движение общественного транспорта. Также предлагается

реконструировать улицы, которые позволят значительно улучшить условия движения общественного транспорта.

4. Для решения локальных вопросов, необходимо использовать мероприятия по совершенствованию организации дорожного движения и реконструкции перекрестков. Эти мероприятия направлены в большей мере на повышение безопасности дорожного движения, снижение аварийности пешеходов и улучшения работы общественного транспорта.

Список литературы

1. Цариков А.А., Обухова Н.А. Оценка пространственного развития и загруженности улично-дорожной сети города Нижний Тагил: материалы научно-технического информационно-аналитического журнала «Современные проблемы транспортного комплекса России». – 2014. – С. 4–7.

2. Ваксман С.А. Распределение транспортных потоков в плане города: материалы III науч.-техн. конф. Уральского политехнического института. Строительный факультет. Секция Градостроительство и архитектура / УПИ – Свердловск: 1970. – С. 55–56.

3. Руководство по проектированию улиц и дорог. – М.: Стройиздат, 1980. – 324 с.

Об авторах

Байц Ольга Николаевна – аспирант кафедры «Транспорт и дорожное строительство», Уральский государственный лесотехнический университет, e-mail: savchenkovaolga16@mail.ru

Чудинов Сергей Александрович – кандидат технических наук, заведующий кафедрой «Транспорт и дорожное строительство», Уральский государственный лесотехнический университет, e-mail: chudinovsa@m.usfeu.ru

Е.А. Гангнус, М.А. Ромашкин

ИНФОРМАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ НАСОСА ГИДРОРЕЗКИ

Представлены результаты разработки информационной модели насоса гидравлической резки, используемого на установках замедленного коксования для выбуривания кокса из реакторов. Предлагаемая информационная модель может быть применена для разработки программного обеспечения для интегрированной логистической поддержки.

Ключевые слова: насос, гидрорезка, информационная модель, замедленное коксование, динамическое оборудование.

E.A. Gangnus, M.A. Romashkin

INFORMATION MODEL OF THE WATER CUTTER PUMP

The results of the development of an information model of a hydraulic cutting pump used in delayed coker units for drilling coke out of reactors are presented. The proposed information model can be applied to develop software for integrated logistics support.

Keywords: pump, hydrocutting, information model, delayed coking, dynamic equipment.

На современных нефтеперерабатывающих заводах все чаще используются агрегаты большой мощности. Агрегат гидрорезки предназначен для гидравлической резки кокса в камерах коксования (реакторах). Данный агрегат состоит из насоса, электродвигателя, мультипликатора, маслостанции, системы мониторинга рабочих параметров, системы управления гидрорезкой. Насос создает и поддерживает постоянное высокое давление среды (воды) в напорном трубопроводе, и в резаке.

Надежная работа агрегата гидрорезки и его составных частей во многом определяет надежность и эффективность работы всей установки коксования на нефтеперерабатывающем предприятии. Повысить надежность функционирования данного сложного агрегата предлагается путем применения методов интегрированной логистической поддержки (ИЛП) [1], реализуемых на этапе его эксплуатации. Фактическая реализация ИЛП возможна путем обра-

ботки паспортно-технических и эксплуатационных данных агрегата гидрорезки с помощью специализированного программного средства.

Для эффективной работы предлагаемого к разработке программного средства необходимо создание информационной модели насоса гидравлической резки. Она позволит с необходимым уровнем детализации отражать устройство этого насоса с учетом взаимосвязей конструктивных элементов между собой, описывать его рабочие параметры, хранить и обрабатывать данные по результатам ремонта и технического обслуживания, а также найти способы их влияния на ведение процесса гидравлической резки.

Сама разработка специализированного программного средства с применением языков программирования в рамки настоящей работы не входит.

Информационная модель – модель объекта, представленная в виде информации, описывающей существенные для данного рассмотрения параметры и переменные величины объекта, связи между ними, входы и выходы объекта, и позволяющая путем подачи на модель информации об изменениях входных величин моделировать возможные состояния объекта [2].

Система управления гидравлической резкой кокса состоит из панели программно-логистического контроллера (ПЛК) с мониторингом вибрации и температуры насоса гидрорезки, местной панели управления насосом. Процесс гидравлического декокования – это сложный технологический процесс, требующий использования высококачественного оборудования и интеллектуальных систем управления. Для того, чтобы избежать частых пусков и остановов насоса, применяется специальный гидравлический байпасный регулирующий клапан. После удаления кокса обеспечивается повторная установка крышки на неработающую камеру, продувка паром для удаления воздуха и опрессовка [3].

Таким образом, разрабатываемая информационная модель должна содержать в себе данные о вышеуказанных составных частях агрегата гидрорезки, о рабочих параметрах и отражать их связь между собой.

Некоторые начальные результаты разработки информационной модели агрегата гидрорезки представлены на рис. 1. Модель представляет собой взаимосвязанную совокупность блоков. Каждый из представленных блоков содержит набор параметров, которые

учитывают паспортные характеристики и необходимые для обработки эксплуатационные параметры.

Центральным элементом модели является насос гидрорезки. Отражена его связь с другими узлами (электродвигатель, редуктор, мультипликатор и др.). В течение периода работы насоса происходит непрерывный контроль основных параметров в узлах. Для обеспечения их регулировки служит модуль управления, позволяющий считывать информацию о контроле, и в случае выхода параметров за допустимые пределы производить их регулирование. В информационной модели контроль параметров работы агрегата гидрорезки учтен в блоках «Контроль вибрации», «Контроль давления масла», «Контроль температуры».

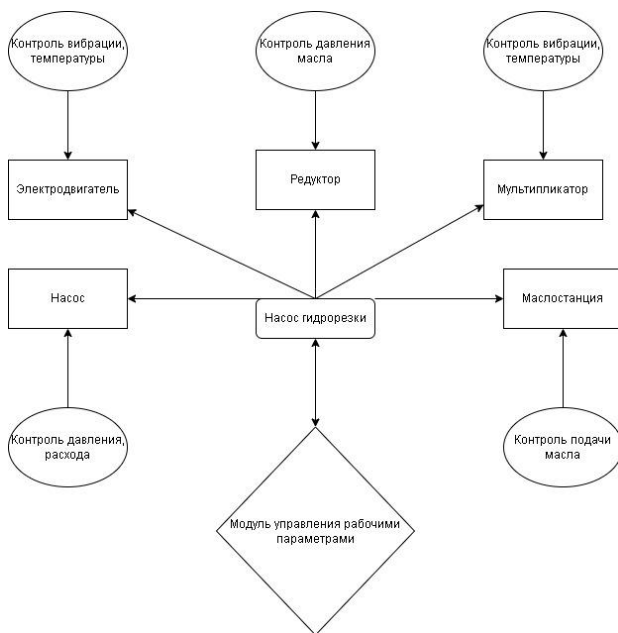


Рис. 1. Информационная модель насоса гидрорезки

Предлагаемая информационная модель может быть программно реализована в составе специализированного программного обеспечения для ИЛП агрегата гидрорезки. Дополненная алгоритмами обработки эксплуатационных данных

она позволит применить методы ИЛП для этого вида технологического оборудования.

Кроме того, модель можно расширить путем представления более подробной структуры отдельных блоков. Пример представлен на рис. 2.

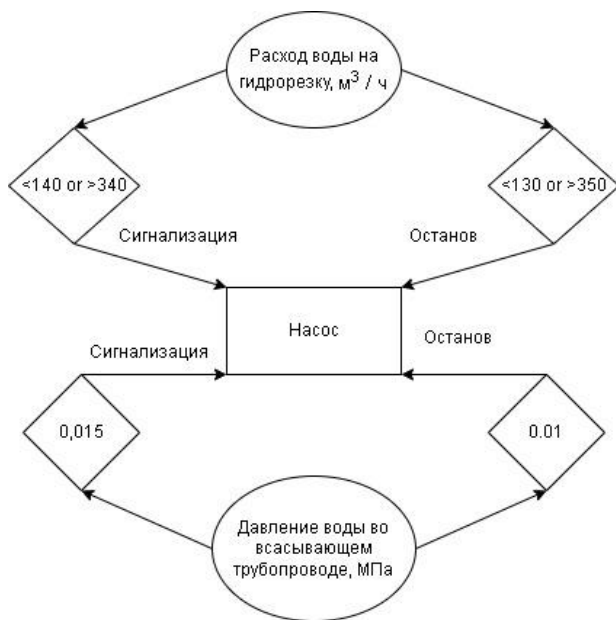


Рис. 2. Подробная структура блока управления насосом

Авторы полагают, что применение подобного специализированного программного обеспечения для ИЛП агрегата гидрозрезки в конечном итоге будет способствовать повышению надежности работы установки коксования и обеспечению более высокого уровня безопасности эксплуатирующего ее персонала.

Список литературы

1. ГОСТ Р 53393-2017. Интегрированная логистическая поддержка. Основные положения. – М.: Стандартинформ, 2018. – 12 с.
2. ГОСТ 34.003-90. Информационная технология (ИТ). Комплекс стандартов на автоматизированные системы.

Автоматизированные системы. Термины и определения. – М.: Стандартиформ, 2009. – 16 с.

3. ПИ-070.2120-005-2021. Инструкция по эксплуатации и техническому обслуживанию высоконапорного насоса типа ADC 6” × 10. Введ. 23.11.2021 – 30 с.

Об авторах

Гангнус Евгений Александрович – студент I курса магистратуры кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: gangnus@list.ru

Ромашкин Макар Андреевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: t_romash_63@mail.ru

А.П. Горбунов

КОНЦЕПЦИЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ФОРМИРОВАНИЯ ДОКУМЕНТОВ ПРИ РЕМОНТЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

В статье представлена концепция автоматизированного формирования документов: акт сдачи оборудования в ремонт, акт приема оборудования из ремонта, заказ на ремонт оборудования, акт дефектовки деталей/узлов, показано решение задач по созданию алгоритмов и моделей ремонта оборудования. Приведен пример иерархической структуры оборудования, рассмотрены требования к функциональной модели.

Ключевые слова: формирование документов, иерархическая система, функциональная модель, ремонт оборудования.

A.P. Gorbunov

THE CONCEPT OF AUTOMATED GENERATION OF DOCUMENTS DURING THE REPAIR OF DYNAMIC EQUIPMENT

The article presents the concept of automated generation of documents: an act of handing over equipment for repair, an act of receiving equipment from repair, an order for equipment repair, an act of troubleshooting parts/assemblies, and shows the solution of problems for creating algorithms and models of equipment repair. An example of a hierarchical structure of equipment is given, the requirements for a functional model are considered.

Keywords: formation of documents, hierarchical system, functional model.

В современное время, отличающееся быстрым ростом цифровых технологий, таких как дополненная и виртуальная реальности, машинное обучение и искусственный интеллект сложно отрицать важность цифровизации производственных процессов, включая процессы технического обслуживания оборудования [1].

В ходе проведения ремонта динамического оборудования приходится работать со многими разрозненными программами, документами, чертежами, что приводит к трате драгоценного рабочего времени. Процессы ремонта динамического оборудования создают большое количество документов: акт сдачи оборудования в ремонт, акт приема оборудования из ремонта, заказ на ремонт оборудования, акт дефектовки деталей/узлов, которые необходимо

где-то хранить. При проведении работ сложно контролировать этапы и законченность выполнения процессов ремонта. Все это приводит к увеличению срока простоя оборудования, а значит, и к финансовым потерям.

Для устранения указанных выше проблем необходимо разработать концепцию автоматизированного формирования документов. Главной задачей в разработке концепции является создание моделей, структурирующих информацию об оборудовании и алгоритмов, формализующих процедуры формирования его ремонтной документации.

Для создания модели формализующих процедуру формирования ремонтной документации динамического оборудования необходимо создать описание иерархической структуры конструкции оборудования (рис. 1).

Эта иерархическая система разделена на уровни и элементы по функциональному назначению (признаку) [2]. Первый уровень занимают наиболее крупные конструктивные узлы: муфты, мультипликаторы, цилиндры. Далее каждый элемент делится на меньшие сборочные единицы. Так, «Мультипликатор 5200» делится на следующие сборочные единицы: крышку, корпус, редукторную пару, подшипники и маслонасос. Опорно-упорный подшипник мультипликатора включает в себя детали: бугель подшипника, корпус подшипника, упорно-опорный вкладыш. Элементы иерархической системы взаимосвязаны между собой непосредственно по вертикали, т.к. элементы более низкого уровня входят составной частью в элементы более высокого уровня.

Иерархическая структура организывает информацию об оборудовании. Она позволяет узнать составные части оборудования и как они связаны друг с другом.

В дополнение к иерархической структуре, для наиболее полного описания системы, создается функциональная модель процесса ТО [3]. Функциональная модель должна быть основана на методологии IDEF0. IDEF0 позволяет отобразить систему в виде взаимодействующих блоков и дуг, связывающих блоки друг с другом. Она точно отображает все связи и структуру элементов системы. Функциональная модель позволит структурировать информацию об алгоритмах ТО и формализовать процедуру формирования документации.

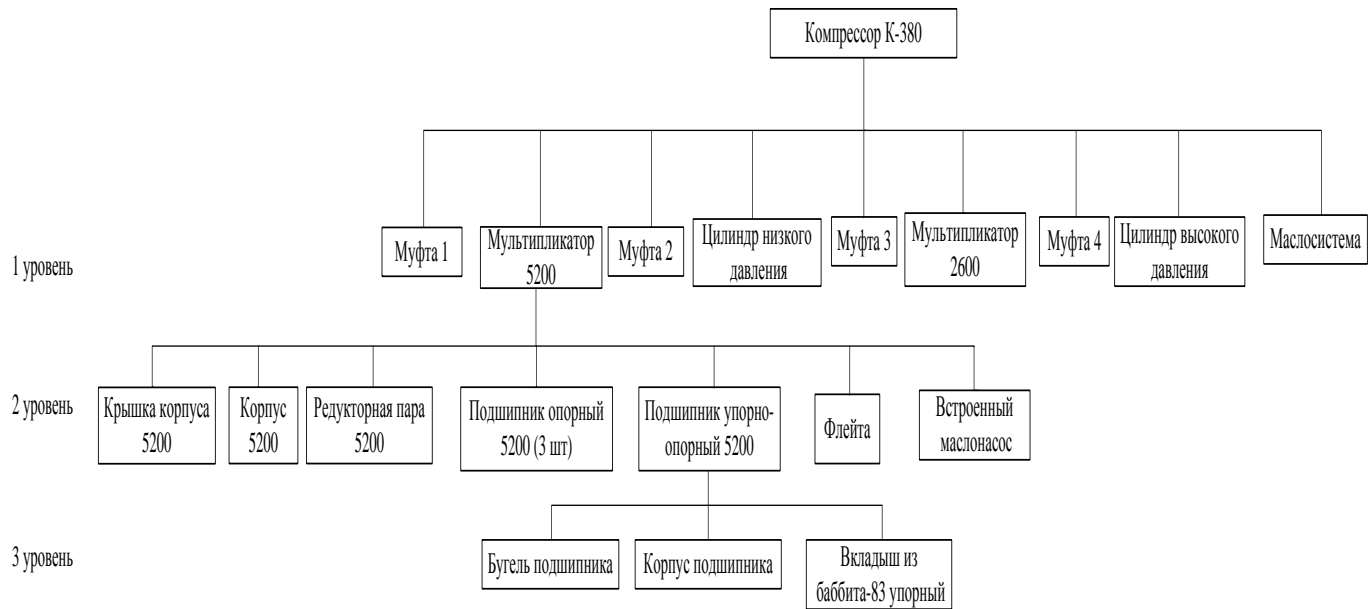


Рис.1. Иерархическая структура компрессора

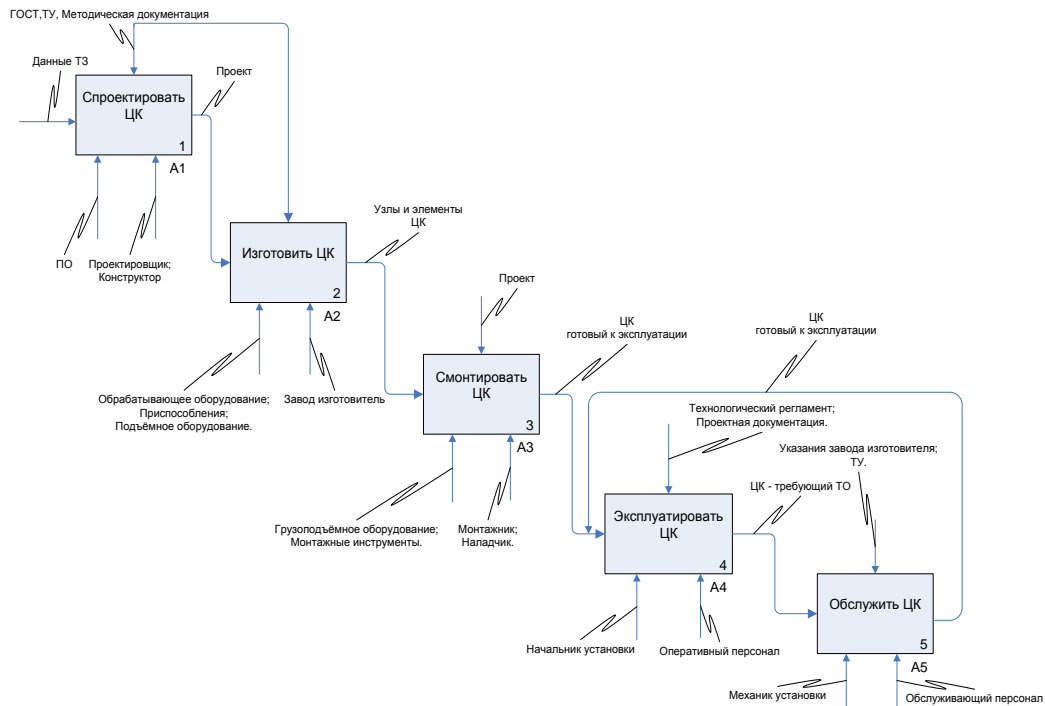


Рис. 2. Диаграмма верхнего уровня А1-5

Функциональная модель должна отображать следующую информацию:

1) порядок взаимодействия служб персонала предприятия и подрядных организаций;

2) трудовые функции всех рабочих и ИТР;

3) количество ЗИП и инструментов для проведения ремонта;

4) основные процессы ремонта оборудования;

Акты, сообщения, документы, используемые в процессе ремонта;

Связь и последовательность всех рабочих функций и операций.

Часть функциональной модели можно увидеть на рис. 2.

Данная диаграмма выполнена по методологии IDEF0. Диаграмма показывает жизненный цикл центробежного компрессора (ЦК). В диаграмме организовано отображаются процессы, инструменты и документы.

Подводя итог, можно сказать, что создание иерархической структуры оборудования и функциональной модели процесса ремонта позволит создать модель, структурирующую информацию об оборудовании и алгоритмах, формализующих процедуры формирования ремонтной документации, а это приведет к уменьшению временных затрат на заполнение документации.

Список литературы

1. Садыкова А.В., Миронова Н.Г. Цифровизация и документационное обеспечение управления в России // Форум молодежной науки. – 2020. – № 1(6). – С. 66–73.

2. Антонов А.В. Системный анализ: учеб. для вузов. – М.: Высш. шк., 2004. – 453 с.

3. Цуканова О.А. Методология и инструментарий моделирования бизнеспроцессов: учеб. пособие / Ун-т ИТМО. – СПб., 2015. – 100 с.

Об авторе

Горбунов Андрей Петрович – магистрант кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: dr1gerc@gmail.com

Д.Г. Калишук

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ ТАРЕЛОК СО СТАЦИОНАРНЫМИ КЛАПАНАМИ

Описаны конструкции современных массообменных тарелок со стационарными клапанами. Указана актуальность экспериментального исследования их гидродинамических характеристик. Представлены конструктивные параметры исследованных тарелок со стационарными клапанами. Изложены результаты эксперимента по определению гидравлического сопротивления и уноса жидкости.

Ключевые слова: массообменная тарелка, стационарный клапан, сухая тарелка, орошаемая тарелка, гидравлическое сопротивление, унос жидкости.

D.G. Kalishuk

STUDY OF HYDRODYNAMICS FROM PLATES WITH STATIONARY VALVES

The designs of modern mass transfer trays with stationary valves are described. The relevance of the experimental study of their hydrodynamic characteristics is indicated. The design parameters of the investigated trays with stationary valves are presented. The results of an experiment to determine the hydraulic resistance and liquid entrainment are presented.

Keywords: mass transfer tray, stationary valve, dry tray, irrigated tray, hydraulic resistance, liquid entrainment.

В современной колонной аппаратуре для процессов взаимодействия жидкости с газом (паром) используют клапанные тарелки с подвижными и со стационарными (неподвижными) клапанами. Последние из них начали массово производиться и использоваться в конце XX в. В известной автору учебной, фундаментальной, научной и справочной литературе, изданной на постсоветском пространстве, информация о тарелках со стационарными клапанами отсутствует. Промышленные каталоги и рекламные материалы производителей этих тарелок декларируют, что они проще и дешевле тарелок с подвижными клапанами, менее материалоемки и более надежны в работе. В РФ производителями

тарелок со стационарными клапанами являются ООО ИВЦ «Инжехим» [1] и АО ПО «Стронг» [2]. Из рис. 1 видно, что стационарный клапан – неподвижная пластинка, своей формой в плане повторяющая отверстие в основании тарелки и расположенная над этим отверстием.



Рис.1. Фрагменты тарелок со стационарными клапанами АО ПО «Стронг»: *а* – с трапециевидными клапанами; *б* – с овальными клапанами

В открытых источниках информации сведения о гидродинамических характеристиках тарелок со стационарными клапанами представлены фрагментарно, в основном в рекламном ключе. Этих сведений явно недостаточно для расчетов и проектирования колонной аппаратуры с указанными тарелками. Таким образом, нами проведены экспериментальные исследования гидравлического сопротивления сухих и орошаемых тарелок со стационарными клапанами, а также уноса жидкости с них. В модельных тарелках приняты клапаны простейшей арочной конструкции, размещенные над прямоугольными отверстиями в основании тарелки (рис. 2). Они подобны клапанам, которые выполняются на тарелках фирмы SULZER Chemtech. Размер отверстий в основании тарелки 3 составлял 10×20 мм, эквивалентный диаметр боковых трапециевидных отверстий для выхода газа $4 - d_3 = 7$ мм. Испытывались три модификации тарелок с относительным свободным сечением $f_{св}$ равным 0,053, 0,106 и 0,209 м²/м². При исследованиях орошаемых тарелок также варьировалась высота сливного порога от 20 до 65 мм.

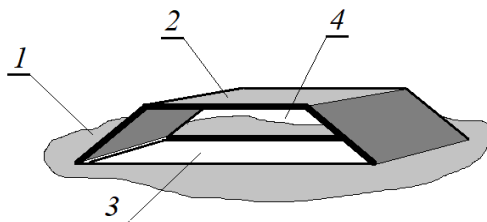


Рис. 2. Стационарный клапан экспериментальной тарелки:
 1 – основание тарелки; 2 – клапан; 3 – отверстие в основании тарелки;
 4 – боковое отверстие клапана

Модельными средами при проведении опытов являлись воздух и вода. Нагрузка по газу определялась с использованием фактора газовой нагрузки F_s , $\text{Па}^{0,5}$, а по жидкости – с использованием линейной плотности орошения перелива q_L , $\text{м}^3/(\text{м}\cdot\text{с})$:

$$F_s = w_y \sqrt{\rho_y}; \quad (1)$$

$$q_L = \frac{Q_x}{L}, \quad (2)$$

где w_y – фиктивная скорость газа через тарелку, $\text{м}/\text{с}$; ρ_y – плотность газа, $\text{кг}/\text{м}^3$; Q_x – объемный расход жидкости, $\text{м}^3/\text{с}$; L – длина сливного порога, м .

В результате исследований сухих тарелок было установлено, что их коэффициент сопротивления ξ в диапазоне изменения чисел Рейнольдса Re_y от 2000 до 22000 составлял: при $f_{\text{св}} = 0,209 \text{ м}^2/\text{м}^2$ – 2,1 до 2,5; при $f_{\text{св}} = 0,106 \text{ м}^2/\text{м}^2$ – от 1,8 до 2,3; при $f_{\text{св}} = 0,053 \text{ м}^2/\text{м}^2$ – от 1,6 до 1,8. Значение Re_y вычислялось:

$$\text{Re}_y = \frac{w_y d_3 \rho_y}{\mu_y f_{\text{св}}}, \quad (3)$$

где μ_y – динамическая вязкость газа, $\text{Па}\cdot\text{с}$.

Возрастание ξ при увеличении $f_{\text{св}}$ объясняется ростом потерь энергии встречных струй газа при более плотном размещении клапанов на тарелке. При этом величина ξ исследованных тарелок ненамного отличалась от ξ ситчатых тарелок [3].

При исследованиях орошаемых тарелок F_s изменялся от 0,8 до $3 \text{ Па}^{0,5}$, а q_L – от 0,0003 до $0,0027 \text{ м}^3/(\text{м}\cdot\text{с})$. Наиболее устойчиво работала тарелка с $f_{\text{св}} = 0,106 \text{ м}^2/\text{м}^2$. Для нее на рис. 4 представлена зависимость гидравлического сопротивления ΔP , Па, от F_s , а на рис. 5 – зависимость относительного массового уноса жидкости e , кг/кг.

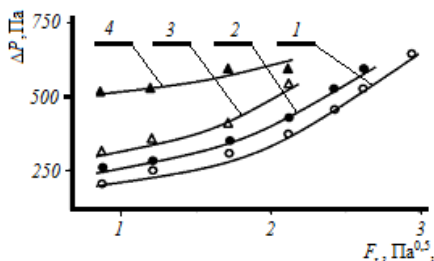


Рис. 3. Зависимость ΔP орошаемой тарелки с $f_{\text{св}} = 0,106 \text{ м}^2/\text{м}^2$ от F_s при: 1 – $q_L = 0,0003 \text{ м}^3/(\text{м}\cdot\text{с})$; 2 – $q_L = 0,0006 \text{ м}^3/(\text{м}\cdot\text{с})$; $q_L = 0,0012 \text{ м}^3/(\text{м}\cdot\text{с})$; $q_L = 0,0027 \text{ м}^3/(\text{м}\cdot\text{с})$

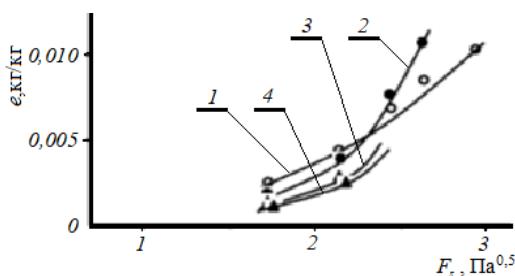


Рис. 4. Зависимость e для тарелки с $f_{\text{св}} = 0,106 \text{ м}^2/\text{м}^2$ от F_s при: 1 – $q_L = 0,0003 \text{ м}^3/(\text{м}\cdot\text{с})$; 2 – $q_L = 0,0006 \text{ м}^3/(\text{м}\cdot\text{с})$; $q_L = 0,0012 \text{ м}^3/(\text{м}\cdot\text{с})$; $q_L = 0,0027 \text{ м}^3/(\text{м}\cdot\text{с})$

Значение e рассчитывалось по формуле:

$$e = \frac{V_x \rho_x}{Q_y \rho_y}, \quad (4)$$

где V_x – объемный расход жидкости, унесенной газом, $\text{м}^3/\text{с}$; ρ_x – плотность жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$; Q_y – объемный расход газа, $\text{м}^3/\text{с}$.

Из рис. 4 следует, что при $F_s < 1,5 \text{ Па}^{0,5}$ значение e ничтожно мало.

Список литературы

1. Колонное оборудование [Электронный ресурс]. – URL: [http://www.ingehim.ru/files/colonnoe --oborudovanie.pdf](http://www.ingehim.ru/files/colonnoe--oborudovanie.pdf) (дата обращения: 14.02.2020).
2. Внутренние устройства колонн. Каталог / АО ПО «Стронг». – СПб., 2015. – 24 с.
3. Рамм В.М. Абсорбция газов. – М.: Химия, 1976. – 656 с.

Об авторе

Калищук Дмитрий Григорьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Процессы и аппараты химических производств», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: dkadima15@gmail.com

Д.Н. Кучев, А.М. Щелудяков

**К ВОПРОСУ О ВЫБОРЕ ОПТИМАЛЬНОГО
МЕТОДА НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ
ТРУБОПРОВОДНОГО ТРАНСПОРТА**

Представлена статистика отказов трубопроводного транспорта, указаны основные причины возникновения аварий трубопроводов. Рассмотрены основные виды дефектов трубопроводов, приводящие к авариям. Указаны основные методы неразрушающего контроля и определен наиболее оптимальный метод контроля для трубопроводного транспорта.

Ключевые слова: трубопроводный транспорт, неразрушающий контроль, диагностика

D.N. Kuchev, A.M. Sheludyakov

**ON THE ISSUE OF CHOOSING THE OPTIMAL METHOD OF NON-
DESTRUCTIVE TESTING OF PIPELINE TRANSPORT**

The statistics of pipeline transport failures are presented, the main causes of pipeline accidents are indicated. The main types of pipeline defects leading to accidents are considered. The main methods of non-destructive testing are indicated and the most optimal control method for pipeline transport is determined.

Keywords: pipeline transport, non-destructive testing, diagnostics

Протяженность трубопроводов Российской Федерации является одной из крупнейших во всем мире. При этом на трубопроводном транспорте происходит до несколько десятков тысяч аварий, более 90 % аварий вызваны коррозионными процессами. [1]. Так, например, общая длина трубопроводов Российской Федерации для перемещения природного газа представляет более 700 тыс. км [2, 3]. При этом магистральные газопроводы имеют участки различной пространственной геометрии, которые могут быть расположены как над поверхностью земли, так и под поверхностью, что вызывает трудности при диагностировании и использовании тех или иных методов контроля.

Основной причиной износа трубопроводов, является коррозия, которая делится на электрохимическую; коррозию, вызванную

механическими повреждениями; биокоррозию, фреттинг – коррозию, коррозионную кавитацию, [4], поэтому коррозия составляет 56 % от всех дефектов. Главную опасность для трубопровода представляют дефекты стенки трубопровода – трещины, царапины, механические повреждения, а также дефекты сварных швов – непровары, наплавы, различные включения и трещины. Однако к наиболее опасным дефектам следует отнести продольные трещины, которые вызывают разгерметизацию трубопроводов (рисунок) [2]. Поперечные и продольные канавки составляют 17 и 9 % от всех дефектов, каверны – 5 %, технологический дефект – 4 %, дефекты проката – 2 %, вмятины и продольные трещины – 1 %. При этом обнаружение всех вышеперечисленных видов дефектов является трудоемкой технической задачей, которая представляет высокую актуальность на сегодняшний день, ввиду того, что аварии на трубопроводном транспорте могут привести к серьезным экологическим катастрофам.



Рис. Классификация дефектов трубопровода

Методы контроля трубопроводного транспорта, исходя из установленного стандарта [5], возможно разделить на следующие методы:

- 1) визуальный;
- 2) вихретоковый;
- 3) радиационный;
- 4) проникающими веществами;
- 5) магнитный;
- 6) тепловой;
- 7) электрический;
- 8) акустический;

9) электромагнитно-акустический.

Визуальный метод контроля обладает быстротой проведения, легкостью и небольшой стоимостью, однако имеет невысокую степень достоверности. Вихретоковый метод обладает высокой чувствительностью к небольшим дефектам геометрии, однако данным методом возможно контролировать только токопроводящие элементы. Радиационный метод представляет высокую сложность и опасность проведения процесса, однако данный метод обладает высокой точностью. Метод контроля проникающими веществами имеет возможность обнаружения небольших дефектов, а также высокую точность их обнаружения, однако обладает ограничениями в температурных режимах окружающей среды и высокой трудоемкостью. Магнитный метод позволяет контролировать неподготовленные поверхности, этот метод является бесконтактным и имеет высокую скорость производительности, при этом обладает сложностью контроля и дороговизной оборудования. Тепловой метод ограничен в обнаружении многих дефектов, условия внешней окружающей среды не позволяют производить контроль с высокой точностью. Электрический метод является бесконтактным, имеет высокую точность, но используется также для токопроводящих элементов. Акустический метод позволяет контролировать любые материалы, выявлять как поверхностные, так и глубинные дефекты, но этот метод требует использование контактной жидкости, а также гладкой и ровной поверхности. Электромагнитно-акустический метод представляет из себя синергетическое объединение магнитного, электрического и акустического метода. Данный метод позволяет производить высокоточный контроль и обнаруживать как поверхностные, так и глубинные дефекты различного вида, не требует использования контактной жидкости и наличие гладкой поверхности. Угол наклона ввода акустической волны не влияет на результаты контроля, а волна может распространяться как в поверхностном, так и в глубинном слое.

Представлена статистика отказов трубопроводного транспорта, рассмотрены основные причины возникновения аварий на трубопроводах и классификация дефектов трубопроводов. Наиболее опасным видом дефектов являются продольные трещины, которые зачастую приводят к разгерметизации трубопроводов. Указаны основные методы контроля трубопроводной поверхности, наиболее оптимальным методом является электромагнитно-акустический метод

контроля, который позволяет производить высокоточный контроль и обнаруживать как поверхностные, так и глубинные дефекты различного вида, не требует использование контактной жидкости и наличие гладкой поверхности.

Список литературы

1. Поезжаева Е.В., Поезжаева Е.В., Кучев Д.Н. Робот для диагностики, обслуживания и эксплуатации трубопроводов любой конфигурации при дорожно-коммунальных ремонтах // Строительные и дорожные машины. – 2021. – № 1. – С. 52–55
2. Голубкин И.А. Управление колесным роботом для внутритрубной диагностики газопроводов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Астрахань, 2016.
3. Классификация газопроводов систем газоснабжения [Электронный ресурс] / Библиотекарь.Ру – электронная библиотека. – URL: <http://bibliotekar.ru/spravochnik-114-gazovoe-oborudovanie/3.htm> (дата обращения: 04.04.2022).
4. Поезжаева Е.В., Кучев Д.Н., Тонков Е.Ю. К вопросу о разработке модели механической конструкции робота промышленного автономного робототехнического комплекса для диагностики трубопроводов // Строительные и дорожные машины. – 2022. – № 4. – С. 53–59.
5. ГОСТ 18353-79. Контроль неразрушающий. Классификация видов и методов. – 1979.

Об авторах

Кучев Дмитрий Николаевич – ассистент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», аспирант кафедры «Ракетно-космическая техника и энергетические установки», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: kuchevdmitri@yandex.ru

Щелудяков Алексей Михайлович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Автомобили и технологические машины», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sam@pstu.ru

В.С. Мальцев, С.М. Кулак

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕЙРОСЕТЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ КОНТРОЛЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАЛЬНОГО ПРОКАТА

Рассматриваются возможности использования нейронных технологий для классификации прочностных, коррозионных свойств сталей по результатам их магнитного контроля. Описываются этапы создания и применения нейронной сети в разрабатываемом магнитном методе автоматизированного контроля механических свойств стального проката. Приведены параметры, необходимые для составления набора данных, которые будут влиять на итоговый вердикт.

Ключевые слова: нейронные сети, неразрушающий контроль, магнитные методы, механические свойства.

V.S. Maltsev, S.M. Kulak

PROSPECTS FOR THE USE OF NEURAL NETWORK TECHNOLOGIES FOR AUTOMATION OF CONTROL OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF ROLLED STEEL

The possibilities of using neural technologies for classifying the strength and corrosion properties of steels based on the results of their magnetic control are considered. The stages of creation and application of a neural network in the developed magnetic method for automated control of the mechanical properties of rolled steel are described. The parameters necessary for compiling a data set that will affect the final verdict are given.

Keywords: neural networks, non-destructive testing, magnetic methods, mechanical properties.

Надежность стальной конструкции можно уменьшить не только за счет увеличения запаса прочности, но и за счет внедрения новых автоматизированных методов стопроцентного неразрушающего контроля прочностных свойств стали, используемой в их производстве. В области неразрушающего контроля бурно развивается направление, связанное с применением искусственных нейронных сетей для анализа получаемых результатов. В настоящее время наиболее распространенными являются приборы ручного контроля [1]. Ручной неразрушающий

контроль является достаточно трудоемким процессом, отличающимся большой повторяемостью и монотонностью измерений. Поскольку данный вид связан с человеческим фактором, то высока вероятность ошибки, которая вызвана физической усталостью оператора или его некомпетентностью. Такой вид контроля не всегда возможен в условиях производства, и поэтому предпочтение отдается разрушающему методу контроля, но его основной недостаток заключается в низкой информативности и достоверности, высокой трудоемкости. В качестве альтернативы предлагается автоматизированный метод контроля с использованием нейросетевого комплекса.

Применение нейронных сетей в неразрушающем контроле прочностных (механических) свойств стального проката – это распознавание локальных аномалий прочности, упругости, пластичности стали, что является актуальной задачей.

Цель исследования – оптимизация режимов и автоматизация процессов производства стального проката, комплексного контроля и диагностики качества получаемой продукции магнитными методами, мониторинг и визуализация многомерной диспетчерской информации за счет внедрения нейросетевых технологий.

Автоматизированный метод неразрушающего контроля с нейронной сетью может выполнять следующие функции:

- 1) экспресс-контроль прочностных и коррозионных свойств конструкционной стали в процессе ее производства;
- 2) мониторинг напряженно-деформированного состояния потенциально опасных металлоконструкций в процессе их эксплуатации;
- 3) обнаружение и оценка коррозионных поражений на внутренней поверхности оболочковых металлоконструкций;
- 4) выявление характера и стадии коррозии, определение степени язвенности и глубины отдельных язвенных поражений

К сожалению, идея применения нейросетевых технологий в области неразрушающего контроля слабо развита, поэтому данный факт определил дальнейшее направление исследования.

Различают две основные группы испытаний: разрушающий и неразрушающий контроль. Разрушающие испытания включают в себя воздействие на материал нагрузкой, которая может привести к его разрушению. Этот метод используется для определения механических свойств материала, таких как прочность, пластичность и вязкость

разрушения. Примеры разрушающих испытаний включают испытания на растяжение, испытания на сжатие и испытания на удар. Их производят на специально изготовленных образцах, вырезанных, как правило, с конца стержня, сбоку листов, что не дает достоверной информации о механических свойствах всей плавки стали [2]. Такой контроль делается выборочно. Неразрушающий контроль (НК) – это метод оценки механических свойств материалов, не вызывающий какого-либо их повреждения. Этот метод часто используется для проверки материалов в эксплуатации или в производстве, не влияя на их характеристики или надежность. Методы неразрушающего контроля включают ультразвуковой, рентгенографический, магнитный и визуальный контроль.

Магнитный вид контроля стал одним из самых первых видов НК, который начал применять для тестирования готовой продукции на промышленных предприятиях, занимающихся производством конструкционных материалов. При подготовке набора данных для нейросетевых технологий были использованы два метода НК: измерения коэрцитивной силы и метод остаточной намагниченности. При помощи этих методов могут быть выявлены закалочные, шлифовочные трещины, закаты, определена твердость, упругость, прочность и внутренние остаточные механические напряжения в стали.

Остаточные напряжения – это внутренние напряжения, которые остаются в материале после завершения производственного процесса. В сталях остаточные напряжения могут быть вызваны различными факторами, такими как тепловое расширение и сжатие во время производства, механическая обработка или обработка поверхности материала. Такие напряжения могут оказать значительное влияние на механические свойства материала и привести к преждевременному выходу из строя будущей конструкции, если материал не проконтролировать должным образом на производстве. Надлежащий контроль остаточных напряжений может привести к улучшению характеристик материала и увеличить срок службы конструкции. Использование передовых технологий, таких как нейронные сети и машинное обучение, может обеспечить лучшее понимание взаимосвязи между различными факторами, влияющими на остаточные напряжения и механические свойства в сталях, что приведет к улучшению процессов проектирования и производства конструкций из них.

Нейронная сеть – это тип модели машинного обучения, вдохновленный структурой и функциями человеческого мозга. Она состоит из слоев взаимосвязанных узлов, называемых нейронами, которые получают входные данные, обрабатывают их и производят выходные данные. Нейронные сети используются для широкого спектра приложений, включая распознавание изображений, распознавание речи, обработку естественного языка и прогнозное моделирование. Нейронные сети обучаются, корректируя веса связей между нейронами на основе данных, на которых они обучаются. Процесс корректировки весов известен как обратное распространение, и он позволяет сети со временем повышать свою точность. После того как сеть обучена, ее можно использовать для прогнозирования новых данных. Однако нейронные сети также имеют некоторые ограничения. Для эффективного обучения им требуются большие объемы данных, а процесс обучения может занимать много времени и требовать большого объема вычислительных ресурсов. Кроме того, их может быть трудно интерпретировать, что затрудняет понимание того, как сеть пришла к конкретному прогнозу.

Нейронные сети на данный момент нашли широкое применение в различных областях, в том числе в области НК для анализа и интерпретации данных, полученных с помощью различных методов неразрушающего контроля, например, для распознавания конструктивных элементов рельсов на магнитных и вихретоковых дефектограммах [3]. Использование нейронных сетей в НК позволяет автоматически анализировать и интерпретировать получаемые результаты. Это может повысить точность и скорость процесса тестирования, а также уменьшить потребность в человеческом факторе.

Первый этап подготовки направлен на сбор данных, необходимых для составления датасета, который будет разбит на данные: обучения, валидации и тестирования нейронной сети. Предполагается, что такой набор данных будет включать в себя следующую информацию: состав стали, температура и время термической обработки, также твердость, прочность и ударная вязкость стали, также будут учитываться показания датчиков, полученные путем коэрцитиметрического измерения и остаточной намагниченности. Такая информация может быть получена с помощью экспериментов или путем моделирования.

Второй этап заключается в обработке и нормализации полученных данных, чтоб они попадали в общий диапазон. Этот шаг позволит обучаться нейронной сети более эффективно.

На третьем этапе определяется архитектура нейронной сети. Архитектура должна включать в себя входной слой, скрытые слои и выходной слой. Количество скрытых слоев и количество нейронов в каждом слое зависят от характеристик данных и сложности задачи.

Четвертый этап – обучение нейронной сети на тренировочных данных. Обучение может производиться при помощи методов обратного распространения ошибки или стохастического градиентного спуска. Также предполагается, что сеть должна научиться регулировать параметры магнитного поля на основе обратной связи, которую она получает от мониторинга распределения остаточного напряжения во время процесса контроля.

На пятом этапе происходит тестирование производительности нейронной сети и последующая ее интеграция в производственный процесс для автоматического контроля механических свойств стального проката в режиме реального времени.

В настоящий момент времени был частично выполнен первый этап проектирования, были проведены магнитные исследования двух листов из стали марки 15ХСНД ($2,5 \times 1,25$ и $12 \times 2,5$ м). Полученные результаты измерения коэрцитивной силы H_c и остаточной намагниченности (напряженности H магнитного поля рассеяния остаточной намагниченности на поверхности стали) показали неравномерность их распределения на стальном листе. Результаты измерения коэрцитивной силы еще предстоит сопоставить с напряженностью магнитного поля рассеяния, полученной при проведении измерений. Также планируется проведение механических испытаний образцов, вырезанных из мест листового проката, где наблюдались наибольшие аномалии коэрцитивной силы. Полученные результаты будут сопоставлены с результатами, полученными на эталонном образце. Применение для этих целей нейронных технологий позволит автоматизировать ускорить этот процесс, повысить точность контроля.

В целом, представленная теоретическая модель нейронной сети может быть мощным инструментом для анализа механических свойств стали, предоставляя информацию о сложной взаимосвязи

между параметрами обработки и механическими свойствами, обеспечивая оптимизацию для конкретных результатов.

Достоинствами предлагаемого подхода в магнитном неразрушающем контроле являются большая скорость снятия и считывания информации, намагничивание в процессе контроля, непрерывная запись сигнала, его обработка и регистрация и наличие современных приборов, которые можно использовать для создания комплекса измерительных средств НК.

Исследуемый автоматизированный магнитный метод контроля стального проката рассчитан на быстрый неразрушающий контроль прочностных и коррозионных свойств металлопроката и на выявление аномальных участков путем сканирования его поверхности и дальнейшего анализа, полученных данных нейронной сетью.

Список литературы

1. Бобров В.Т., Сляднев А.М. Роботизированные системы неразрушающего контроля и технической диагностики промышленных объектов // Контроль. Диагностика. – 2018. – № 2. – С. 16–31.

2. Куриленко Е.Ю., Огороднова Ю.В., Шаптала И.В. Сопротивление материалов: учеб. пособие по технической механике и сопротивлению материалов. – Тюмень: РИО ТюмГАСУ, 2014. – 163 с.

3. Применение нейронных сетей для распознавания конструктивных элементов рельсов на магнитных и вихретоковых дефектограммах / Е.В. Кузьмин, О.Е. Горбунов, П.О. Плотников [и др.] // Моделирование и анализ информационных систем. – 2018. – Т. 25, № 6. – С. 667–679.

Об авторах

Мальцев Вадим Степанович – магистрант кафедры «Кибернетические системы», Тюменский индустриальный университет, e-mail: coreboxe@gmail.com

Кулак Сергей Михайлович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Физика, методы контроля и диагностики», Тюменский индустриальный университет, e-mail: kulaksm@tyuiu.ru

С.К. Мантик, Д.С. Абударов, М.С. Орехов

МОНТАЖ И НАЛАДКА НЕСТАНДАРТНОГО ИЗДЕЛИЯ В НАУЧНЫЙ СТЕНД (КЛАПАН, ПОЗИЦИОНЕР)

Даны характеристики электропневматического позиционера Siemens Sipart PS2 и запорного клапана СтароРусПрибор. Приведено решение по выбору и монтажу устройств. Представлена технологическая карта монтажа объекта автоматизации. Проведена наладка исполнительного устройства Siemens Sipart PS2.

Ключевые слова: монтаж и наладка, технологическая карта, наладка исполнительного устройства, регулирование расхода.

S.K. Mantik, D.S. Abudarov, M.S. Orehov

INSTALLATION AND ADJUSTMENT OF NON-STANDARD PRODUCTS IN THE SCIENTIFIC STAND (VALVE, POSITIONER)

The characteristics of the electro-pneumatic positioner Siemens Sipart PS2 and the shut-off valve StaroRusPribor are given. The solution for the selection and installation of devices is given. The technological map of the installation of the automation object is presented. The actuating device Siemens Sipart PS2 was adjusted.

Keywords: installation and adjustment, technological map, adjustment of the actuating device, flow regulation.

Особую актуальность в последнее время приобретают проблемы замены иностранных средств автоматизации на отечественные. Вследствие ухода представителей зарубежных производств с российского рынка, покупка и дальнейшее обслуживание средств автоматизации иностранных производителей являются нереальным. В данном случае замена и использование отечественных средств автоматизации становится одной из главных задач в сфере автоматизации технологических процессов.

Для установки имеющихся средств автоматизации в научный стенд на кафедре ОАХП разработано исполнительное устройство, в составе которого:

- 1) запорный клапан ПР 2-6В0 СтароРусПрибор 1968 г;

- 2) позиционер Siemens SIPART PS2;
- 3) монтажный кронштейн NAMUR МЭК 60534;
- 4) приемный кронштейн для направления шкива с ведущим штифтом и вращения рычага;
- 5) прижимы для монтажа приемного кронштейна на шпинделе привода;
- 6) u-образные болты для крепления;
- 7) трубка пневматическая нержавеющая, трубка пневматическая 8 мм;
- 8) угловой соединитель SUPERLOK 3 16 OHW M/N;
- 9) болт с шестигранной головкой M8×16 DIN 933-A2;
- 10) шестигранная гайка M8 – DIN 934-A4;
- 11) пружинная шайба A8 – DIN 127-A2;
- 12) шайба B8.4 – DIN 125-A2;
- 13) пружинная шайба A6 – DIN 127-A2;
- 14) винт с головкой под торцевой ключ M6×25 DIN 7984-A2.

В таблице представлена технологическая карта монтажа элементов исполнительного устройства.

Также приведен перечень рабочих документов: установочный чертеж нестандартного изделия, принципиальная комбинированная схема подключения, схема внешних проводов, заказная спецификация оборудования и изделий.

Технологическая карта монтажа исполнительного устройства

Этап	Порядок действий / операций	Инструменты и оснастка
1. Подготовка места монтажа	Убедиться, что поверхность монтажа является ровной	– Уровень
2. Подготовка материалов и монтажных изделий	1) нарезать трубку 8 мм; 2) выгнуть трубку пневматическую нержавеющую; 3) подготовить угловой соединитель SUPERLOK 3 16 OHW M/N для трубок	– Канцелярский нож

Окончание таблицы

<p>3. Монтаж элементов на исполнительное устройство</p>	<p>1) установить прижимы для монтажа приемного кронштейна на шпindelь привода; 2) переместить приемный кронштейн в выточки прижимов, затянуть винты M6 × 25 DIN 7984-A2; 3) установить монтажный кронштейн в задней части позиционера; 4) затянуть болты M8 × 16 DIN 933-A2; 5) установить получившуюся конструкцию на клапан, плотно прижав ее; 6) затянуть U-образные болты на шестигранные гайки M8 – DIN 934-A4; 7) установить угловые соединители SUPERLOK 3 16 OHW M/N на клапан и позиционер; 8) закрепить трубку пневматическую нержавеющей в угловые соединители; 9) установить трубку пневматическую 8 мм в позиционер</p>	<p>– Отвертка со шлицем Phillips – Гаечный ключ разводной</p>
<p>4. Монтаж цепей</p>	<p>1) подключить силовой кабель для ввода питания; 2) подключить информационный кабель к позиционеру</p>	<p>– Плоскогубцы, комбинированные с изолирующими ручками – Набор отверток диэлектрических</p>
<p>5. Заключительные работы</p>	<p>1) произвести тщательный осмотр всех элементов исполнительного устройства; 2) подтянуть все крепежные болтовые соединения; 3) проверить правильность закрепления деталей, отсутствие люфта или скоса основного оборудования; 4) произвести проверку комплектующих оборудования</p>	<p>– Гаечный ключ разводной – Отвертка со шлицем Phillips – Набор отверток диэлектрических</p>

На рисунке представлен установочный чертеж нестандартного изделия.

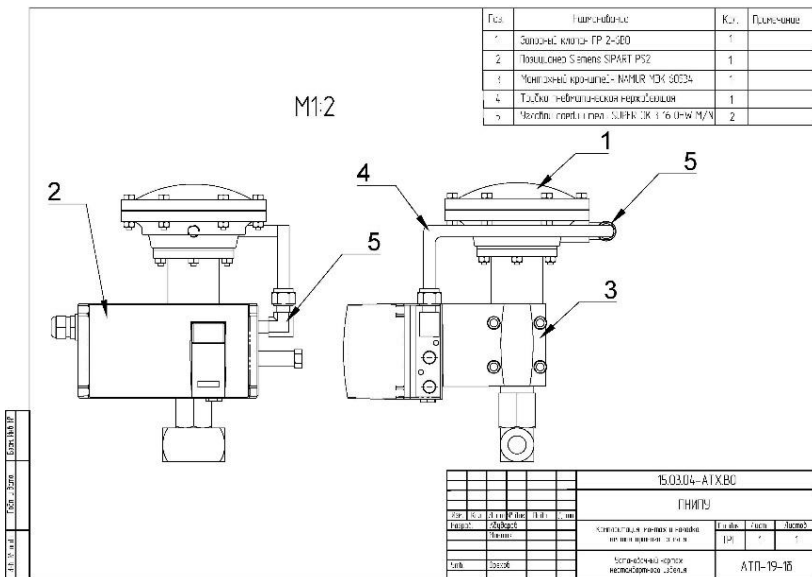


Рис. Установочный чертеж нестандартного изделия

В будущем планируется установка разработанного нестандартного изделия в научный стенд, проведение лабораторных испытаний работоспособности системы регулирования расхода.

Список литературы

1. Руководство по эксплуатации электропневматического позиционера Siemens Sipart PS2 [Электронный ресурс]. – URL: https://www.siemenspro.ru/docs/kip/Positioners_Recorders_Regulators/Positioners/Positioner_Sipart_PS2/Instruction_RUS/Rukovodstvo_po_eksploatatsii_SIPART_PS2_HART_A5E00074631_RU.pdf (дата обращения: 28.11.2022).

2. Промышленные приборы и средства автоматизации: справочник / В.Я. Баранов, Т.Х. Безновская, В.А. Бек [и др.]; под общ. ред. В. В. Черенкова. – Л.: Машиностроение. Ленингр. отделение, 1987. – 847 с.

Об авторах

Мантик Сергей Константинович – студент бакалавриата кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: skmantik@yandex.ru

Абударов Дмитрий Сергеевич – студент бакалавриата кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: abudarov_d@mail.ru

Орехов Михаил Сергеевич – старший преподаватель кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: msorehov@pstu.ru

М.Д. Медведская, О.И. Карпович, К.Д. Левко

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПРОЦЕССА ФОРМООБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТА
МОДУЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ СПОРТИВНЫХ ПЛОЩАДОК**

Даны краткое описание элемента модульного покрытия спортивных площадок и требования, предъявляемые к нему, сформулированные с помощью анализа литературных источников, разработана конструкция изделия, проведены испытания на определение реологических характеристик материала, произведено компьютерное моделирование процесса формообразования изделия, выполнен анализ результатов моделирования.

Ключевые слова: элемент модульного покрытия спортивных площадок, литье под давлением, компьютерное моделирование.

M.D. Medvedskaya, O.I. Karpovich, K.D. Levko

**COMPUTER MODELING
OF THE PROCESS OF FORMING AN ELEMENT
OF MODULAR COVERING OF SPORTS GROUNDS**

A brief description of the element of the modular covering of sports grounds and the requirements for it, formulated with the help of an analysis of literary sources, the design of the product was developed, tests were carried out to determine the rheological characteristics of the material, computer modeling of the product shaping process was performed, the analysis of simulation results is performed.

Keywords: element of modular covering of sports grounds, injection molding, computer modeling.

Элемент модульного покрытия спортивных площадок (рис. 1) размещается на основании для получения игровой поверхности, используемой в различных видах спорта. Изделие характеризуется решетчатой конфигурацией, а его поверхность представляет собой перекрещивающийся узор из решетчатых поверхностей. Изделие обладает устойчивостью к вертикальным ударам, которые дополнительно снижаются из-за поглощения боковых усилий в соседней плиточной структуре, имеют высокую водо- и термостойкость, легкость в монтаже и ремонте, а также широкую цветовую гамму. Существенным недостатком является то, что укладка

должна осуществляться на подготовленное покрытие [1]. Изделие характеризуется отсутствием технологических дефектов и механических повреждений для обеспечения гладкой поверхности без стыков и зазоров.

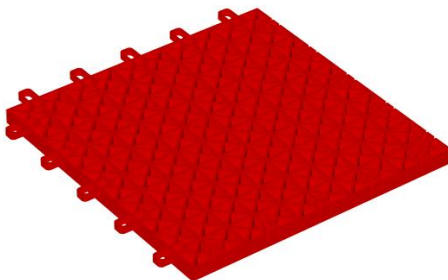


Рис. 1. Элемент модульного покрытия спортивных площадок

Актуальность работы: для освоения производства элемента модульного покрытия возникает необходимость оценки технологических параметров с использованием компьютерного моделирования.

С учетом условий эксплуатации и анализа аналогов разработана конструкция элемента модульного покрытия. Элемент модульного покрытия представляет собой квадратную пластину, габаритные размеры которой: высота – 13 мм, длина – 252 мм, ширина – 252 мм. На нижней поверхности предусматриваются ребра жесткости для обеспечения необходимой жесткости.

Изготовление изделия осуществляется методом литья под давлением, поэтому возникает необходимость произвести моделирование процесса формообразования изделия. Моделирование процесса вязкого течения помогает выявить и устранить на стадии проектирования проблемы, связанные с конструктивными особенностями детали и пресс-формы, технологического и эксплуатационного поведения полимерного материала, спрогнозировать и предотвратить возникновение проблем, связанных с появлением дефектов изделий, длительностью цикла изготовления изделия и возможностями оборудования. Для этого имеются специализированные программные продукты, использующие различные подходы и алгоритмы [2].

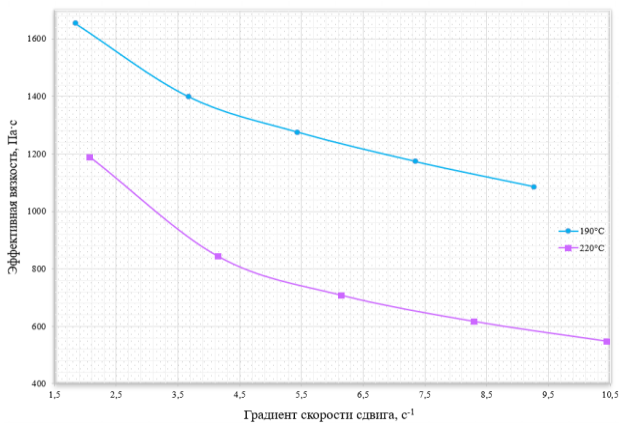


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости от градиента скорости сдвига

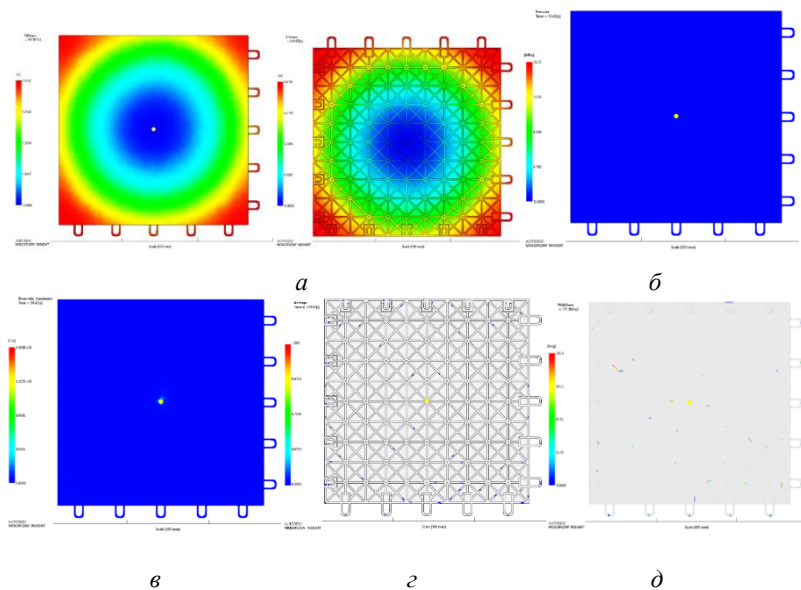


Рис. 3. Результаты моделирования: время заполнения (*а*); давление (*б*); скорость сдвига (*в*); воздушные ловушки (*г*); линии слая (*д*)

Моделирование выполнялось в системе Autodesk Moldflow Insight при условии начальной температуры расплава 200 °С, температуры поверхности пресс-формы 27 °С. Точка впрыска располагается в центре изделия. В качестве метода моделирования сеточной модели был использован 3D-метод, который предполагает использование сетки, состоящей из тетраэдрических элементов. Данный метод учитывает такие факторы, как инерция, гравитация, а также вытеснения воздуха из полости формы потоком расплава.

Для выбора подходящего материала в программе доступна библиотека стандартных материалов. Однако для материала, выбранного для изготовления, характеристики вязких свойств отсутствуют. Материалом элемента модульного покрытия является полиэтилен низкого давления (ПЭНД). Для наиболее точного моделирования процессов вязкого течения проведены испытания на определение реологических характеристик материала, а именно: определение показателя текучести расплава и определение параметров степенного закона течения по капиллярному методу [3]. В ходе испытаний получена зависимость эффективной вязкости от градиента скорости сдвига при 190 и 220 °С (рис. 2). Данная зависимость была использована при задании реологических характеристик в программе.

Моделирование процесса заполнения формы происходит с последующим уплотнением, а также оценкой деформаций геометрии отливки (коробления).

В результате расчета установлено, что время заполнения формы (рис. 3) составляет 0,42 с, максимальное давление – 16,7 МПа, максимальная скорость сдвига – $1,6 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Воздушные ловушки могут привести к структурным и визуальным дефектам. Спаи образуются в результате соединения нескольких потоков расплава, образующихся при заполнении материалом формы.

Из данного расчета следует, что изделие заполняется равномерно. Таким образом разработана конструкция элемента модульного покрытия. Для заданной конструкции проведено моделирование процесса формообразования.

Полученные данные могут быть использованы для оптимизации параметров процесса изготовления изделия.

Список литературы

1. Котлер Д. Покрытие пола спортивного сооружения: патент на изобретение 2015274 С1, 05.02.1990. Заявка № 4743164/33 от 05.02.1990.

2. Определение оптимального места впрыска расплава в изделие с помощью компьютерного моделирования в среде Moldflow Plastic Insight [Электронный ресурс]. – 2012. – URL: <https://scienceforum.ru/2013/article/2013007589> (дата обращения: 05.12.2022).

3. Карпович О.И. Формообразование изделий из композиционных материалов. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-36 01 08 «Конструирование и производство изделий из композиционных материалов» / БГТУ. – Минск, 2014. – С. 14–21.

Об авторах

Медведская Мария Дмитриевна – магистрант специальности «Производство и переработка полимеров и композитов» кафедры «Механика и конструирование», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: medvedskaya00@bk.ru

Карпович Олег Иосифович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Механика и конструирование», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: oll-123@rambler.ru

Левко Кристина Дмитриевна – студентка специальности «Конструирование и производство изделий из композиционных материалов» кафедры «Механика и конструирование», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: fuzkyu@gmail.com

А.С. Мельчаков, М.А. Лисин, С.А. Власов

МОНИТОРИНГ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ СРЕДСТВАМИ ZABBIX

Дана краткая характеристика программного обеспечения Zabbix, описаны основные возможности. Приведены описания работ реализуемых в Zabbix по мониторингу различных систем на примере сети кафедры ОАХП. Поставлена задача мониторинга состояния контроллера, показаний датчиков, смонтированных на стенде «cactus». Описан способ реализации.

Ключевые слова: Zabbix, мониторинг, программное обеспечение, контроль, слежение.

A.S. Melchakov, M.A. Lisin, S.A. Vlasov

MONITORING OF TECHNOLOGICAL EQUIPMENT USING ZABBIX TOOLS

A brief description of the Zabbix software is given, the main features are described. The descriptions of the works implemented in Zabbix on monitoring of various systems are given on the example of the network of the Department of OAHF. The task of monitoring the status of the controller, the readings of sensors mounted on the “cactus” stand has been set. The implementation method is described.

Keywords: Zabbix, monitoring, software, control, tracking.

Zabbix – это программное обеспечение для мониторинга статусов разнообразных сервисов компьютерной сети и состояния аппаратных компонентов. Zabbix позволяет отслеживать состояние, статус и производительность серверов, сетевых устройств, систем хранения данных, приложений, баз данных и многого другого. В качестве объекта мониторинга может выступать любой компонент, который может быть доступен через сеть.

Основные возможности:

- 1) мониторинг состояния и статус множества объектов;
- 2) возможность мониторинга событий – возможность оповещения о событиях, связанных с объектами мониторинга.

Для получения данных в Zabbix используются: Zabbix agent, который устанавливается на различных хостах и отправляет информацию на Zabbix server; Simple checks (обычные проверки),

которые, в отличие от Zabbix agent, не нужно устанавливать на наблюдаемом хосте.

Zabbix поддерживает большое количество протоколов: ICMP, TCP, HTTP, HTTPS, Telnet, SNMP, OPC, agent и др.

Для мониторинга локальной сети на кафедре «Оборудование и автоматизация химических производств» (ОАХП) применена система Zabbix. С помощью нее решена задача контроля входа/выхода пользователей Windows, где отображается точная информация: когда осуществлен вход в систему или выход из нее, логин пользователя, код сеанса, способ подключения, имя персонального компьютера, с которого выполнено подключение.

Для этого установлены и настроены следующие программы: Zabbix server, Zabbix agent.

Вся нужная информация берется из «журнала событий» Windows, в котором регистрируются все события, происходящие в системе. Каждому событию соответствует свой код события. Соответственно, Zabbix agent будет следить за изменениями данного журнала и, при появлении определенных кодов, передавать информацию на Zabbix server, где, в свою очередь, эта информация выводится на дашборд. Для запроса используется ключ элементов данных «eventlog», специально предназначенный для журнала событий. В качестве идентификаторов событий взяты 21 и 23 коды. Первый отвечает за успешный вход в систему, второй – за успешный выход из сеанса.

Также реализовано отображение состояния персонального компьютера. Для этого использована обычная проверка доступности запросом ICMP ping. С помощью нее можно проверить доступность сетевого оборудования, не устанавливая никаких ПО на хосте. В качестве ключа использовался встроенный в Zabbix icmping. Был создан триггер, который следит за ключом и его значением. Если триггер срабатывает, то на сервер приходит информация, что персональный компьютер не доступен, а значит он выключен. Соответственно, если триггер не срабатывает, то компьютер включен.

На рис. 1 представлена общая схема сети.

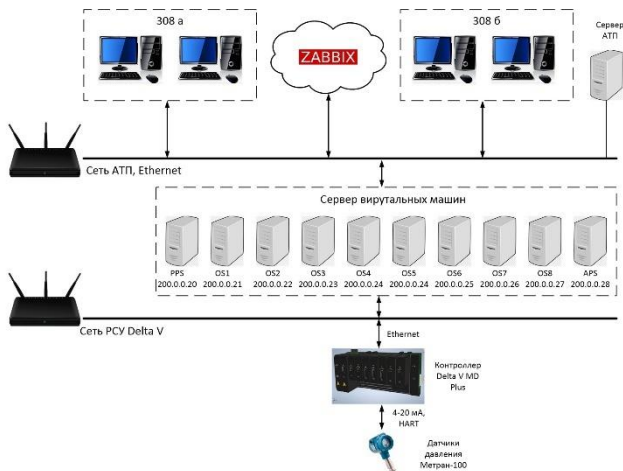


Рис. 1. Сетевая архитектура

В качестве дальнейшей работы по мониторингу сети выбрана лабораторная установка «сactus», в состав которой входят:

- 1) контроллер MD Plus M-серии;
- 2) датчики давления «МЕТРАН»;
- 3) датчики температуры «ROSEMOUNT»;
- 4) станции OS – станция оператора;
- 5) станция APS – инженерная станция;
- 6) станция PPS – станция хранения конфигурационной базы.

Необходимо реализовать мониторинг состояния контроллера, показания датчиков и параметров. Также создать триггеры, которые будут оповещать о критических ситуациях. Это позволит на основе полученных данных вносить своевременные коррективы в параметры работы контроллера и датчиков, что повысит их производительность и надежность.

Для этого необходимо установить Zabbix agent на станцию PPS, который будет активно снимать всю информацию, касающуюся состояния контроллера, показания датчиков и передавать на Zabbix server. В качестве протокола используем OPC DA.

На рис. 2 представлена схема реализации мониторинга.

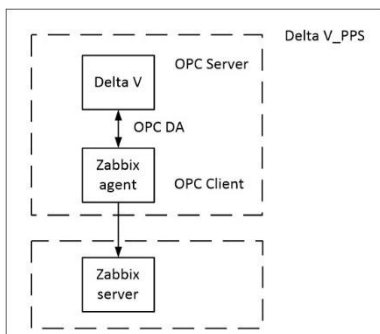


Рис. 2. Схема реализации мониторинга

Список литературы

1. Руководство по Zabbix [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.zabbix.com/documentation/6.0/ru/manual> (дата обращения: 08.03.2023).
2. Информационная бюллетень MD Plus M-серии [Электронный ресурс]. – URL: http://www.skpcorp.ru/attachments/article/5/PDS_MD_Plus_Controller_RU.pdf (дата обращения: 08.03.2023).
3. Вакке А.Д. Zabbix. Практическое руководство: учеб. пособие. – М.: ДМК Пресс, 2017. – 356 с.

Об авторах

Мельчаков Александр Сергеевич – студент бакалавриата кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: melchackov.aleksander@gmail.com

Лисин Максим Андреевич – студент бакалавриата кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: maksim.lisin.2015@mail.ru

Власов Сергей Алексеевич – старший преподаватель кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: savlasov@pstu.ru

**Р.Р. Мухаметзянов, Э.А. Мухамедзянов,
И.В. Токтаров, И.В. Черепенькин**

ВЫЯВЛЕНИЕ И ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ПРОВИСАНИЯ И ОБРЫВА ПРОВОДА ЛЭП

Критичное провисание и обрывы проводов ЛЭП являются серьезными угрозами для предприятия и жизнедеятельности любого населенного пункта. Существующие на сегодняшний день методы выявления и детектирования не отличаются особой эффективностью, однако имеют высокую стоимость. Именно поэтому существует необходимость в разработке более эффективных методов своевременного обнаружения и последующего устранения таких предаварийных состояний системы энергоснабжения. В данной статье предложена разработка новых методов выявления и детектирования провисания и обрыва проводов ЛЭП.

Ключевые слова: системы детектирования, провисания, обрывы, ЛЭП, оборудование диагностики.

**R.R. Mukhametzyanov, E.A. Mukhamedzyanov,
I.V. Toktarov, I.V. Cherepenkin**

POWER LINES BREAKING AND SAGGING DISCOVERING AND DETECTION

Critical sagging and breaks of power line wires are serious threats to the enterprise and the life of any locality. The methods of detection and detection that exist today are not particularly effective, but they have a high cost. Therefore, there is a need to develop more effective methods for timely detection and subsequent elimination of such pre-emergency conditions of the power supply system. This article proposes the development of new methods for detecting and detecting sagging and breakage of power line wires.

Keywords: detection systems, sagging, breaks, power lines, diagnostic equipment.

Проанализировав существующие методы обнаружения и детектирования провисания и обрывов проводов ЛЭП (методы «Капронового каната» и «Карманного высотомера»), мы выяснили, что они являются очень трудоемкими и требующими большого количества времени, поэтому была разработана модель системы, которая позволяет ускорить и автоматизировать процесс

обнаружения и детектирования провисания и обрывов. Она включает в себя следующие элементы: датчики Холла, ИК-дальномер, GSM-модуль, ПЛК на базе Arduino.

Для обнаружения провисания проводов, была разработана следующая модель, проиллюстрированная на рис. 1 [1].

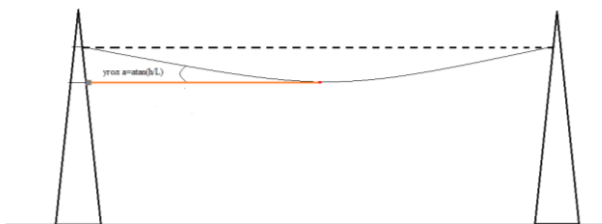


Рис. 1. Модель детектирования провисания проводов

Основной параметр, который определяется в данной модели – угол провисания, который рассчитывается программным кодом.

Для детектирования обрыва провода была разработана следующая модель, проиллюстрированная на рис. 2 [2].

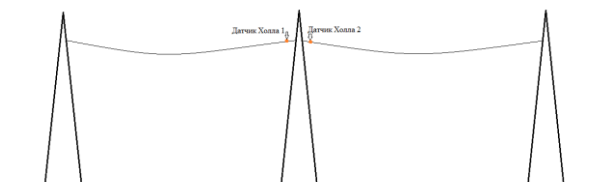


Рис. 2. Модель детектирования обрыва провода

Принцип обнаружения обрыва заключается в следующем: при возникновении обрыва в одном из проводников значения магнитного поля, определяемого датчиком Холла, резко изменятся на значительную величину [3].

Реализация данных способов выявления и детектирования в программном коде представлена на рис. 3.

```

#include <Wire.h>
#include <VL53L0X.h>
#include <SoftwareSerial.h>
VL53L0X tofSensor;
const int maxSagAngle = 1.5;
const int tofMeasurementDelay = 100;
int tofSensorHeight;
const int rheostatPin = A0;
SoftwareSerial gsmSerial(10, 11);
const char* phoneNumber = "+1234567890";
const int hallSensor1Pin = 2;
const int hallSensor2Pin = 3;
const int maxHallDiff = 100;
void setup()
{
  Serial.begin(9600);
  tofSensor.init();
  tofSensor.setTimeout(500);
  tofSensor.startContinuous();
  pinMode(rheostatPin, INPUT);
  gsmSerial.begin(9600);
  pinMode(hallSensor1Pin, INPUT_PULLUP);
  pinMode(hallSensor2Pin, INPUT_PULLUP);
}
void loop()
{
  tofSensorHeight = analogRead(rheostatPin);
  int tofDistance = tofSensor.readRangeContinuousMillimeters() / 10;
  float sagAngle = atan((tofSensorHeight) / tofDistance) * 180 / PI;
  Serial.print("Sag angle: ");
  Serial.print(sagAngle);
  Serial.println(" degrees");
  if (sagAngle < maxSagAngle)
  {
    gsmSerial.println("AT+CMGF=1");
    delay(500);
    gsmSerial.print("AT+CMGS=");
    gsmSerial.print(phoneNumber);
    gsmSerial.println("\n");
    delay(1000);
    gsmSerial.print("Wire sag angle is ");
    gsmSerial.print(sagAngle);
    gsmSerial.println(" degrees.");
    delay(500);
    gsmSerial.write(0x1A);
    delay(1000);
  }
  int hall1 = analogRead(hallSensor1Pin);
  int hall2 = analogRead(hallSensor2Pin);
  int hallDiff = abs(hall1 - hall2);
  if (hallDiff > maxHallDiff)
  {
    gsmSerial.println("AT+CMGF=1");
    delay(500);
    gsmSerial.print("AT+CMGS=");
    gsmSerial.print(phoneNumber);
    gsmSerial.println("\n");
    delay(1000);
    gsmSerial.println("Wire break detected!");
    delay(500);
    gsmSerial.write(0x1A);
    delay(1000);
  }
  delay(tofMeasurementDelay);
}

```

Рис. 3. Код программы

Параметры, которые указываются в коде: *maxSagAngle* – максимальный угол, благодаря которому будет определяться провисание, *tofMeasurementDelay* – пауза перед новым измерением, *phoneNumber* – номер телефона, на который будет отправляться сообщение о неисправностях, *maxHallDiff* – максимально допустимая разница показаний для датчиков Холла (настраивается под каждый вид ЛЭП).

При обнаружении системой обрыва или провисания провода на указанный номер телефона будет отправляться сообщение с номером столба, на котором возникла неисправность. Также сообщение содержит краткое описание неисправности.

Рассчитаем примерную стоимость обеспечения данным оборудованием ЛЭП. Для примера возьмем высоковольтную линию – 12, 330 кВ Ондская ГЭС – Петрозаводск [4], протяженность линии составляет 278 км. Для данной ЛЭП, с учетом 500 м между опорами, количество опор будет соответствовать 556. Исходя из стоимости оборудования, рассчитанной в таблице [5], полное обеспечение высоковольтной линии Ондская ГЭС–Петрозаводск обойдется примерно в 133 тыс. руб. Создание отечественной платформы позволит снизить эту сумму предположительно до 70–90 тыс. руб.

Стоимость оборудования

Оборудование	Валюта	Стоимость
Arduino nano	Доллар США	1,95
GSM модуль		0,7
Датчик расстояния		0,4
Реостат		0,1
Прочие расходы (корпус, провода и т.д.)		0,7

Дальнейшая разработка данной системы является перспективной, т.к. автоматизирует и ускоряет процесс выявления и детектирования провисания и обрыва провода ЛЭП.

Список литературы

1. Vibration model as a system of coupled oscillators in a direct current electric motor / О.А. Filina [et al.] // E3S Web of Conferences. EDP Sciences. – 2019. – Т. 124. – P. 02002.
2. Improving the theory for calculating the rational modes of traction electrical equipment / А.Е. Auhadeev [et al.] // E3S Web of Conferences. EDP Sciences. – 2019. – Т. 124. – P. 05077.
3. Comprehensive test procedure for digital instruments and devices of automated versatile systems / Е.М. Khusnutdinova [et al.] // IOP Conference Series: materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – Т. 915, № 1. – P. 012032.
4. Перечень линий электропередачи. [Электронный ресурс]. – URL: <https://minenergo.gov.ru/opendata/7705847529-list-of-power-lines> (дата обращения: 09.03.2023)
5. Магазин оборудования [Электронный ресурс]. – URL: alibaba.com (дата обращения: 09.03.2023)

Об авторах

Мухаметзянов Ришат Рашатович – студент кафедры «Электротехнические комплексы и системы», Казанский государственный энергетический университет, e-mail: rishat05282000@gmail.com

Мухамедзянов Эмиль Алмазович – студент кафедры «Электротехнические комплексы и системы», Казанский государственный энергетический университет, e-mail: emil20.03.012@gmail.com

Токтаров Игорь Витальевич – студент кафедры «Электротехнические комплексы и системы», Казанский государственный энергетический университет, e-mail: toktarov.i@yandex.ru

Черепенькин Иван Вячеславович – аспирант кафедры «Электротехнические комплексы и системы», Казанский государственный энергетический университет, e-mail: kgeu-et@yandex.ru

И.В. Токтаров, Э.А. Мухамедзянов, Р.Р. Мухаметзянов

**СОЗДАНИЕ БЕСПИЛОТНОЙ
МОБИЛЬНОЙ ПЛАТФОРМЫ, БАЗИРУЮЩЕЙСЯ
НА ПЛАТФОРМЕ МИКРОКОМПЬЮТЕРА NVIDIAJETSONNANO**

В данной статье описывается разработка беспилотной мобильной платформы на базе микрокомпьютера NvidiaJetsonNano и механической платформы JetBot от Waveshare, предназначенной для движения в различных условиях. Приводится рабочая модель, функционирующая в условиях макета городского движения. Представлена тонкая настройка коэффициентов ПД-регулятора данной модели.

Ключевые слова: беспилотный транспорт, машинное обучение, микрокомпьютер, робот.

I.V. Toktarov, E.A. Mukhamedzyanov, R.R. Mukhametzyanov

**CREATION OF A FLYLESS
MOBILE PLATFORM BASED ON THE NVIDIA
JETSON NANO MICROCOMPUTER PLATFORM**

The article offers a development robotic mobile platform platform based on an Nvidia Jetson Nano microcomputer and JetBot Waveshare mechanical platformdesigned for movement in various conditions. Fine-tuning of the coefficients of the PD controller of this model is presented.

Keywords: autonomous transport, machine learning, microcomputer, robot.

Использование беспилотных мобильных платформ позволяет осуществлять широкий спектр задач, в которых требуется замена людей. Например, такие рутинные повседневные задачи, как текущий осмотр подстанций, управление различными видами рельсового и колесного транспорта, обезвреживание опасных объектов. Использование роботизированных платформ исключает человеческий фактор из процесса работы, повышает эффективность процесса и снижает стоимость расходов [1, 2].

Цель – получение рабочей модели беспилотной платформы, способной самостоятельно двигаться по определенной размеченной территории. С учетом поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1) сбор и обработка данных при помощи нейросетей для получения алгоритмов движения;

2) настройка кинематики движения платформы.

JetsonNano – одноплатный компьютер RaspberryPi форм-фактора, ориентированный на ресурсоемкие расчеты, в том числе на работу искусственного интеллекта. Обладает 128-ядерным графическим процессором на архитектуре Maxwell и 4-ядерным центральным процессором A57 на ARM архитектуре. Наша лабораторная модель включает 2 Гб LPDDR4 оперативной памяти. Используется для распознавания лиц, избегания препятствий, отслеживания объектов и движения по линии. JetBot от Waveshare оснащен высококачественным шасси с двумя независимыми электромоторами и редукторами, камерой и другими необходимыми инструментами для взаимодействия с окружающей средой [3].

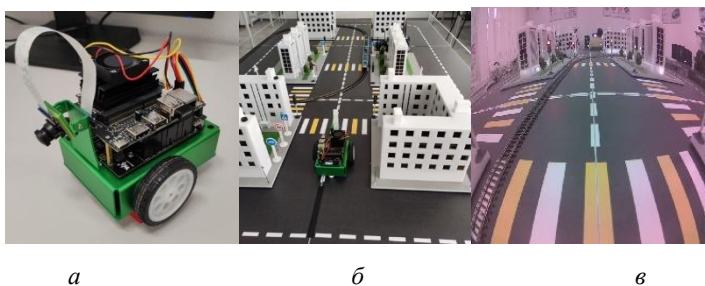


Рис. Роботизированная платформа: *а* – внешний вид платформы; *б* – макет города; *в* – вид с камеры платформы

На первом этапе беспилотной платформы создается база данных дорог, по которым будет передвигаться (рисунок). С помощью установленной на ней камеры была собрана база данных из 355 фотографий с разметкой, препятствиями и другими объектами макета, где вручную для каждой фотографии указаны возможные сценарии движения робота и места и объекты, с которыми запрещено взаимодействие. В рабочей среде JupiterLab на языке Python использован программный код для анализа сверхточной нейронной сетью ResNet18 полученной базы данных. ResNet18 анализирует фотографии, отбирает сценарии движения с требуемой точностью, и обучает себя. Все вычисления происходят на базе микрокомпьютера JetsonNano [4].

Полученная в результате обработки нейросетью модель движения загружена в оперативную память робота. Далее следует этап тонкой настройки. Для того чтобы беспилотная платформа следовала разметке и реагировала на препятствия, необходимо настроить коэффициенты созданного на программном уровне ПД-регулятора [5]. Робот в реальном времени анализирует изображение с камеры и вычисляет угол отклонения от разметки, скорость нарастания отклонения и реагирует на изменение с заданной скоростью. Для своевременной остановки перед препятствием настроен параметр точности совпадения изображения камеры с имеющейся базой данных.

В результате настройки роботизированной платформы получена рабочая модель, которая может быть широко использована для мониторинга состояния объектов на различных предприятиях и учреждениях. Совместно с использованием систем дальнометрии, тепловизоров, магнитных температурных и иных датчиков, анализирующих состояние окружающей среды, можно гибко изменять функционал беспилотной платформы.

Список литературы

1. К вопросу о развитии технологий беспилотного движения в системе метрополитена / А.К. Абдулхаков, А.Э. Аухадеев, П.П. Павлов, Б.И. Сафиуллин // Международный форум KAZAN DIGITAL WEEK – 2021: сб. материалов. – Казань, 2021. – С. 13–19.
2. Особенности построения систем автоматизированного управления движением трамваев / А.К. Абдулхаков, А.Э. Аухадеев, Р.С. Литвиненко, Б.И. Сафиуллин // Международный форум KAZAN DIGITAL WEEK – 2021: сб. материалов. – Казань, 2021. – С. 20–25.
3. Вострецов Е.А., Павлов П.П., Сафиуллина В.М. Применение перспективных инфотелекационных технологий на современном высокоскоростном железнодорожном транспорте // В сборнике: Тинчуринские чтения – 2022 «Энергетика и цифровая трансформация». Сборник статей по материалам конференции. В 3 т. – Казань, 2022. – С. 328–330.
4. Сидорова А.В., Черемных А.А., Русина А.Г. Python как инструментарий оптимизации режима ГЭС в составе ЭЭС //

Вестник Казанского государственного энергетического университета. – 2021. – Т. 13, № 2 (50). – С. 119–132.

5. Бутаков В.М., Росляков А.В. Исследование ошибок электропривода постоянного тока с системой стабилизации скорости // Тинчуринские чтения – 2022 «Энергетика и цифровая трансформация»: сб. ст. по материалам конф.: в 3 т. – Казань, 2022. – С. 356–358.

Об авторах

Токтаров Игорь Витальевич – студент кафедры «Электротехнические комплексы и системы», Казанский государственный энергетический университет, e-mail: toktarov.i@yandex.ru

Мухамедзянов Эмиль Алмазович – студент кафедры «Электротехнические комплексы и системы», Казанский государственный энергетический университет, e-mail: emil20.03.012@gmail.com

Мухаметзянов Ришат Рашатович – студент кафедры «Электротехнические комплексы и системы», Казанский государственный энергетический университет, e-mail: rishat05282000@gmail.com

Д.А. Платонов, В.С. Иванов

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛИ UNISIM

Рассмотрены методы взаимодействия с моделью UniSim как с COM-объектом и три метода оптимизации. Представлены результаты оптимизации на модели реального объекта.

Ключевые слова: UniSim Design, оптимизация, автоматизация.

D.A. Platonov, V.S. Ivanov

OPTIMIZATION OF THE TECHNOLOGICAL REGIME USING THE UNISIM MODEL

Methods of interaction with the UniSim model as with a COM object and three optimization methods are considered. The results of optimization on the model of a real object are presented.

Keywords: UniSim, optimization, automation.

Нахождение оптимального режима технологического процесса – трудоемкая задача, аналитическое решение которой включает в себя большой объем вычислений. Моделирование позволяет ускорить данный процесс. В данной работе будет рассмотрен способ оптимизации технологического процесса с помощью модели, она позволяет посмотреть, как будет себя вести объект при различных значениях технологических параметров. В качестве объекта оптимизации был взят блок ректификации установки ГФУ и модель данной установки в программе UniSim Design. Модель UniSim Design представлена на рис. 1.

Для интеграции с UniSim Design выбран язык программирования С# в среде Visual Studio, на котором реализована программа для подключения к модели UniSim Design, как к COM-Объекту, что дает возможность получать или изменять любые данные из модели [1].

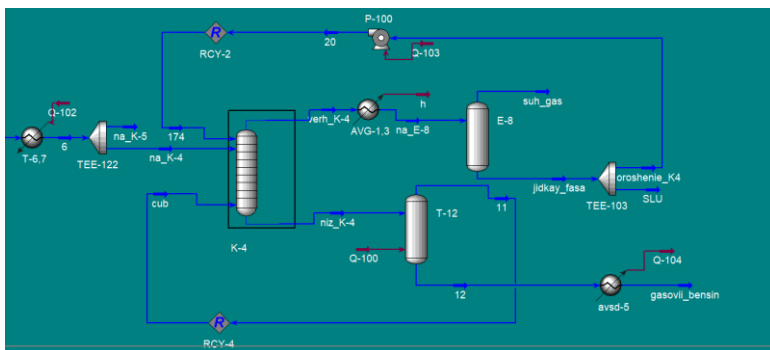


Рис. 1. Модель блока ректификации UniSim Design

COM (Component Object Model) – представление программ как объектно-ориентированной модели, использующейся в операционной системе Windows. Благодаря этому представлению появляется возможность взаимодействовать с функциями программного обеспечения с помощью кода [2].

Необходимо добавить ссылку на объект UniSim Design Type Library, чтобы обратиться к COM-Объекту в среде программирования после чего появляется возможность создавать экземпляры классов для дальнейших взаимодействий с UniSim Design.

В ходе работы использовались экземпляры классов Application, класс для работы непосредственно с процессом UniSim Design, SimulationCase, класс для работы с проектом, Flowsheet, класс для взаимодействия с моделью технологического процесса, Streams, класс для работы с материальными потоками в модели, Operations и класс для работы с оборудованием в модели. Иерархия классов представлена на рис. 2.

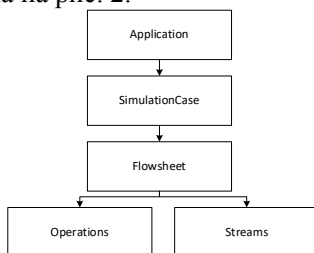


Рис. 2. Иерархия классов

Так как эти объекты включают в себя динамические переменные, к которым нет прямого доступа во время исполнения программы, реализованы методы для переноса этих переменных из динамического представления в локальное, откуда с ними можно взаимодействовать [3].

В качестве методов оптимизации выбраны три метода, метод Хука – Дживса, метод полного перебора и совместная работа этих двух методов. Метод Хука – Дживса заключается в том, что вокруг базисной точки проводится исследование, в результате успешного исследования производится шаг; если исследование не удачно, то шаг уменьшается и исследование производится заново, минус данного метода заключается в том, что он может найти не глобальный экстремум, а локальный. Метод полного перебора – это нахождение значения целевой функции во всех точках пространства решений. Главный минус данного метода – сильное увеличение количества исследуемых точек при случаях многомерной оптимизации, данный метод отлично подходит для одномерной и двумерной оптимизации. Также рассмотрен метод, в котором базисная точка для метода Хука – Дживса ищется с помощью поискового метода, что позволяет избежать локального экстремума [4]. Данные три метода реализованы в программе.

Проверим работу оптимизационной программы. Для этого сформирован критерий оптимизации, максимизация отбора газового бензина колонны К-4, а также выбраны изменяемые переменные, температура куба колонны (X1), температура орошения (X2), температура на входе в колонну (X3). Для данных переменных также были подобраны ограничения, минимальные и максимальные допустимые значения, которые были взяты из регламента установки. Результаты приведены в таблице.

Результаты оптимизации

	X1	X2	X3	F
Допустимые значения	120–130	48–53	32–37	–
Без оптимизации	125	51,2	35,4	8973
Метод Хука – Дживса	120	51,33	35,65	9308
Поисковый метод	120	49,1	37	9341
Поисковый + Хука – Дживса	120	49,36	37	9346

Как видно из результатов исследования, технологические параметры, подобранные программой, действительно позволяют максимизировать отбор газового бензина. Методы показывают разную эффективность, метод Хука – Дживса оказался самым неэффективным, так как он нашел лишь локальный экстремум. Поисковый метод позволил найти точку близкую к точке глобального экстремума. Совместная же работа данных методов максимально близка к глобальному экстремуму.

В результате работы разработана программа для оптимизации технологического режима модели в программе UniSim Design, с помощью нее были подобраны оптимальные значения технологических параметров по выбранному нами критерию.

Список литературы

1. UniSim Design Customization Guide, 2005. – 332 с.
2. Модель COM [Электронный ресурс]. – URL: <https://learn.microsoft.com/ru-ru/windows/win32/com/the-component-object-model> (дата обращения: 08.03.2023).
3. C#: Using reflection with COM objects [Электронный ресурс]. – URL: <https://smehrozalam.wordpress.com/2010/02/16/c-using-reflection-with-com-objects/> (дата обращения: 20.02.2023).
4. Многомерная (многомерная) оптимизация, [Электронный ресурс]. – URL: https://intuit.ru/studies/professional_skill_improvements/1386/courses/188/lecture/4931?page=1 (дата обращения: 08.03.2023).

Об авторах

Платонов Данил Анатольевич – студент магистратуры кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: danya_platonov@mail.ru

Иванов Владислав Сергеевич – студент магистратуры кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: vlad.i99@mail.ru

М.А. Работников, А.Г. Шумихин

**АЛГОРИТМЫ УПРЕЖДАЮЩЕГО
УПРАВЛЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ
АДАПТИВНОЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА**

Рассмотрена проблема снижения точности прогнозирования динамических моделей для управляемых нелинейных процессов. Представлено описание алгоритмов упреждающего управления с использованием инструментов адаптации используемой динамической модели процесса под текущее состояние управляемого объекта.

Ключевые слова: управление на основе прогнозирующей модели, усовершенствованное управление технологическим процессом.

M.A. Rabotnikov, A.G. Shumikhin

**MODEL PREDICTIVE CONTROL ALGORITHMS
USING ADAPTIVE PROCESS DYNAMIC MODEL**

This article contains information about accuracy decrease of the dynamic models for controlled nonlinear processes. The Model predictive control algorithms with adaption process dynamic model for the current state of the controlled object.

Keywords: model predictive control, advanced process control.

Современные решения в области динамического моделирования и усовершенствованного управления для технологических процессов непрерывного типа обладают рядом проблем, связанных со снижением точности прогнозируемого изменения состояния объекта и сопутствующим ухудшением показателей качества автоматического регулирования для реальных систем [1]. Основные причины явления связаны с нелинейностью управляемого технологического процесса и влиянием внешних нерегистрируемых возмущающих воздействий на контролируемые параметры системы [2].

Для снижения ошибки математического прогнозирования поведения объекта, используемого в закрытом контуре управляющим устройством упреждающего типа, предлагается использование разработанных методов адаптации существующей динамической модели процесса под текущее состояние управляемого процесса [3].

Общая структура системы упреждающего управления с адаптивной моделью управления представлена на рисунке, где РСУ – распределенная система управления, СМ – блок статистических вычислений, ДМ – динамическая модель управляемого объекта, АМ – блок актуализации динамической модели, УУ – блок упреждающего управления.

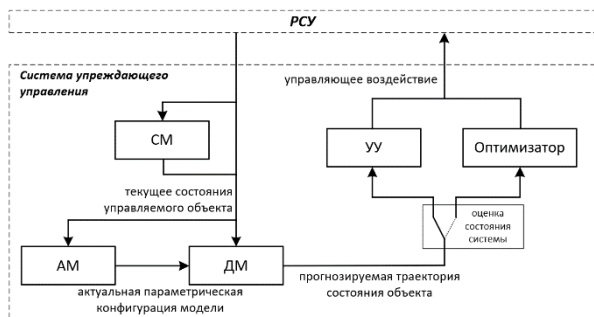


Рис. Структура управляющей системы с адаптивной моделью

Оptionальный блок статистических вычислений предназначен для расчета неизмеряемых напрямую параметров технологического процесса, характеризующих его текущее состояние, учитываемых в периметре управляющей системы. Общая структура блока включает в себя вспомогательные вычисления и систему виртуального анализа показателей качества, выпускаемой продукции.

Блок динамического моделирования предназначен для итерационного расчета траектории изменения состояния контролируемых параметров процесса r по известной передаточной функции объекта $W(s)$:

$$r_i = L^{-1} \{W(s)\} \Big|_{t=i} \Delta x + r'_{i+1}, i = \overline{1, N}, \quad (1)$$

где s – оператор Лапласа; Δx – изменение входных параметров системы; r' – траектория рассчитанная на предыдущем шаге работы контроллера; N – горизонт прогнозирования управляющей системы.

Актуализация динамической модели объекта $W(s)$ происходит по методу наименьших квадратов для целевой функции $f(k, \vec{T}, \tau)$ по данным функционирования управляющей системы:

$$\left\{ f(k, \bar{T}, \tau) = \sum_{j=1}^M (y_j - \hat{y}_j(k, \bar{T}, \tau))^2 \rightarrow \min_{k, \bar{T}, \tau} \right\} \rightarrow k_a, \bar{T}_a, \tau_a, \quad (2)$$

где k, \bar{T}, τ – параметры динамической модели (матрица коэффициентов усиления, матрица временных постоянных процесса, матрица чистого запаздывания, соответственно), y – реальные значения выходных параметров, \hat{y} – данные модели управляемого процесса, k_a, \bar{T}_a, τ_a – обновленная параметрическая конфигурация модели.

По результатам моделирования прогнозируемого поведения управляемого объекта происходит проверка соблюдения заданных технологических ограничений для выходных параметров системы. При отклонении контролируемых параметров процесса от допустимого состояния системы D решаются задачи формирования оптимального управляющего воздействия m в рамках горизонта управления системы:

$$\sum_{i=1}^N (r_i + \sum_{j=1}^{i-1} L^{-1} \{W(s)\}) \Big|_{t=t_i-j} m_i - D)^2 \rightarrow \min_m. \quad (3)$$

При нахождении системы внутри допустимой области решается задача оптимизации состояния управляемого объекта по заданному технико-экономическому критерию R . Функционирование оптимизирующего устройства аналогично работе блока управления при $D = R$.

Благодаря встроенному в структуру управляющей системы функционалу адаптации динамической модели процесса под текущий режим объекта, предлагаемый алгоритм упреждающего управления позволяет решить проблему устаревания модели процесса, повышая точность прогнозирования состояния объекта в закрытом контуре и качество автоматического регулирования системы.

Список литературы

1. Жуков И.В., Харазов В.Г. Пути повышения эффективности усовершенствованных систем управления (АРС-систем) // Автоматизация и ИТ в нефтегазовой области. – 2019. – № 1 (35). – С. 11–14.

2. Черешко А.А., Шундерюк М.М. Границы применимости алгоритмов усовершенствованного управления с прогнозирующей моделью в условиях неопределенности объекта управления // Проблемы управления. – 2020. – № 1. – С. 17–23.

3. Работников М.А. Разработка метода обновления многомерной динамической модели управляемого технологического объекта // Проблемы управления. – 2021. – № 3. – С. 58–63.

Об авторах

Работников Михаил Алексеевич – ассистент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: robotnikovma@gmail.com

Шумихин Александр Георгиевич – доктор технических наук, профессор кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: shumichin@gmail.com

А.М. Беляева, Е.Р. Русских, П.Ю. Сокольчик

ПОДБОР МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИСПОЛНИТЕЛЬНОГО УСТРОЙСТВА ДОЗИРУЮЩЕГО ТИПА

Дозирующие исполнительные устройства на основе частотного управления двигателем агрегата являются объектом проектирования и пуска наладки. В условиях использования в лаборатории учебного заведения возможность подбора дорогостоящего оборудования для решения конкретных задач снижается. Рассматривается параметризация системы управления подачи воздуха в лабораторной установке на основе частотного управления.

Ключевые слова: исполнительные устройства, дозирующие исполнительные устройства, частотный привод, модернизация.

A.M. Belyaeva, E.R. Russkih, P.Yu. Sokolchik

SELECTION OF MECHANICAL ELECTRICAL PARAMETERS AT IMPLEMENTATION OF METERING EXECUTION UNIT

Metering execution units based on frequency control of the engine of the unit are an object of commissioning procedures and engineering. There are limited options for selecting expensive equipment for solving specific tasks under conditions of exploitation in the laboratory of the educational institution. The parameterization of the air supply control system in a laboratory installation based on frequency control is being considered.

Keywords: execution units, metering execution units, frequency drive, modernization.

При управлении технологическими процессами широко используются дозирующие исполнительные устройства. Наиболее часто используется схема, состоящая из частотного привода, электродвигателя, механической передачи и перекачивающего агрегата - насоса или компрессора. В лаборатории кафедры ОАХП используется такое дозирующее исполнительное устройство для подачи воздуха. Структурная схема исполнительного устройства приведена на рис. 1.

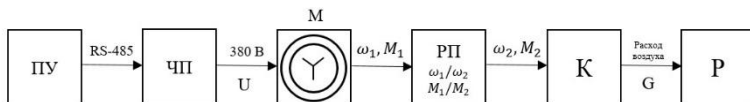


Рис. 1. Структурная схема установки по изучению дозирующего ИУ

Установка включает в себя (см. рис. 1): ПУ – панель управления; ЧП – частотный преобразователь; РП – ременная передача; К – компрессор; Р – ротаметр; М – асинхронный двигатель (соединение звезда). В этой схеме наиболее дорогостоящими являются частотный привод и компрессор. Поэтому для подбора необходимого диапазона расхода воздуха, зависящего от угловой частоты вращения привода компрессора, целесообразно подобрать параметры механической передачи. В случае ременной передачи для изменения передаточного отношения – отношение диаметров ведущего и ведомого шкивов.

Кроме этого, необходимо учитывать мощность и крутящий момент асинхронного двигателя. Для реализации исполнительного устройства рассмотрены несколько возможных типов электродвигателей, из которых выбран наиболее близкий для использования с конкретным типом компрессора и частотного преобразователя. Использован электродвигатель 4ААМ63В4ПУЗ с основными характеристиками: синхронная частота вращения – 1365 об/мин; мощность – 0,37 кВт; номинальный крутящий момент – 2 Нм, так как его мощность и скорость вращения ближе к требуемым характеристикам компрессора.

Расход компрессора прямо пропорционально зависит от частоты вращения ведомого шкива. Для более точного подбора диапазона частоты вращения необходимо осуществить подбор диаметра ведущего шкива. Ведомый шкив использован без изменений. Требуемый диапазон расходов воздуха от 0 до 1,8 м³/ч (0–30 л/мин).

Для обеспечения необходимого диапазона расхода требуется диапазон изменения частоты вращения вала компрессора (ведомого вала): $\omega = 0 \dots 900$ об/мин (0–94,2 рад/с). При диаметре ведомого шкива $d_2 = 245$ мм и максимальной частоте вращения двигателя – 1365 об/мин (142,87 рад/с) необходимо подобрать диаметр ведущего шкива.

Диаметр ведущего вала

$$d_1 = d_2 \frac{\omega_2}{\omega_1} = 245 \cdot \frac{94,2}{142,87} = 161,54 \text{ мм}, \quad (1)$$

где d_1 – диаметр ведущего шкива, мм; d_2 – диаметр ведомого шкива, мм; ω_1 – угловая скорость ведущего шкива в рад/с; ω_2 – угловая скорость ведомого шкива в рад/с.

Требуемого диаметра ведущего шкива (161,54 мм) нет в стандартном ряду, поэтому шкив изготовлен с помощью аддитивных технологий (3D-печати). Проведен подбор пластика для 3D-печати. С учетом свойств распространенных пластиков выбран пластик PETG (имеет высокую температуру размягчения, стоек к ультрафиолету). Разработанная 3D-модель распечатана и смонтирована на лабораторной установке как ведущий шкив ременной передачи (рис. 2).



Рис. 2. Модель шкива (САПР «Компас-3D»)

Также произведена параметризация частотного преобразователя под разработанные параметры. Основные настройки частотного привода Danfoss VLT Automation drive F302: мощность двигателя – 0,37 кВт; напряжение двигателя – 380 В; частота вращения – 1365 об/мин; ток двигателя – 1,2 А.

После установки и настройки проведены испытания, которые показали, что шкив работает в требуемом диапазоне частот, с необходимым крутящим моментом. Испытания были проведены в течение часа. Нагрева, деформации формы и разрушения не наблюдалось. Требуемый диапазон расхода воздуха обеспечен без эксплуатации оборудования в экстремальных режимах.

Список литературы

1. Булгаков А.А. Частотное управление асинхронными двигателями. – 3-е изд. перераб., – М.: Энергоиздат, 1982. – 216 с.
2. Азбука КОМПАС-3D [Электронный ресурс] / Аскон. – URL: <https://kompas.ru>.
3. Бошняк В.А., Языков А.В. Оценка возможности применения изделий из пластмасс, созданных посредством послойной наплавки материала, в силовой оснастке лабораторных установок // Наука и образование. МГТУ им. Баумана. Электрон. журн. – 2016. – № 12. – С 311–320.

Об авторах

Беляева Алена Михайловна – студентка кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: bel.alena2001@gmail.com

Русских Елизавета Романовна – студентка кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: elizavetarusskikh@outlook.com

Сокольчик Павел Юрьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: htfz@pstu.ru

УДК 661.961.621

И.В. Слабоденюк, Е.Р. Мошев, А.Н. Чудинов

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ
СХЕМЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ
ДЛЯ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ**

Рассмотрены методы переработки углеводородных газов. Обоснован выбор метода паровой конверсии метана. Разработана технологическая схема экспериментальной установки паровой каталитической конверсии метана.

Ключевые слова: паровая конверсия метана, технологическая схема, углеводородные газы, попутный нефтяной газ, конверсия угарного газа.

I.V. Slabodenyuk, E.R. Moshev, A.N. Chudinov

**DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGICAL
SCHEME FOR AN EXPERIMENTAL PLANT FOR STEAM
REFORMING OF NATURAL AND ASSOCIATED PETROLEUM GASES**

Methods for the processing of hydrocarbon gases are considered. The choice of the methane steam reforming method is substantiated. A technological scheme of an experimental plant for catalytic steam reforming of methane has been developed.

Keywords: methane steam reforming, technological scheme, hydrocarbon gases, associated petroleum gas, carbon monoxide conversion.

На всех нефтяных месторождениях побочным продуктом добычи являются попутные нефтяные газы (ПНГ). В настоящее время эти газы преимущественно сжигаются, что существенно ухудшает экологическую обстановку в нефтедобывающих регионах. Если ПНГ не сжигать, а перерабатывать непосредственно на месторождениях, то это позволит не только улучшить экологическую обстановку нефтедобывающих регионов, но и получать необходимую продукцию, которая увеличит нефтеотдачу пласта, если это синтетическая нефть, или снизит затраты на приобретение, если это водород или метанол, доставка которых из крупных промышленных центров нерентабельна [1].

Однако при разработке аппаратурного оформления технологических линий получения указанных продуктов существуют

проблемы, обусловленные непостоянством состава ПНГ как по времени, так и по географическому расположению месторождения. Указанные проблемы усложняют определение оптимальных режимных параметров технологического процесса и не позволяют использовать типовые проектные решения для разных месторождений. Исходя из сказанного выше проектирование аппаратного оформления технологических линий по переработке ПНГ на территории нефтедобывающих регионов невозможно без создания экспериментальной установки, с помощью которой можно будет оперативно определять оптимальные режимные параметры процессов переработки углеводородного сырья в требуемые продукты. Разработка технологической схемы такой установки и составляет цель настоящей работы.

На первом этапе работ был выполнен анализ различных методов переработки углеводородных газов, включая ПНГ. В частности, были проанализированы: парциальное окисление кислородом, паровая конверсия, уголекислотная конверсия, пиролиз, а также методы, совмещающие в себе несколько из указанных выше способов [2]. В результате анализа была выбрана паровая каталитическая конверсия как метод, позволяющий получить максимальный удельный выход водорода на единицу исходного газа.

С помощью информации, находящейся в источниках [2–4] была разработана технологическая схема экспериментальной установки для нахождения оптимальных режимных параметров процесса получения водорода из ПНГ (рисунок). Описание работы этой установки приведено ниже. Отличительной особенностью установки является то, что необходимая для осуществления эндотермических процессов энергия обеспечивается электронагревателями, что позволяет повысить безопасность работы установки и сократить время определения оптимальных режимных параметров процессов получения водорода.

Описание работы установки: очищенная вода насосом 1 подается через фильтр 2 в электропарогенератор. Образовавшийся пар по линии 2.3 поступает в обогреваемый смеситель 4, куда также по линии 1.1 подается природный газ (метан). Образовавшаяся парогазовая смесь, нагретая до 800 °С, по линии 3.1 поступает в реактор 5 с электроподогревом, заполненным катализатором. Наличие электроподогрева позволяет поддерживать

температуру реакции на заданном уровне. В аппарате 5 протекает реакция паровой конверсии метана с образованием синтез-газа (смесь CO и H₂). Из реактора 5 газопродуктовая смесь по линии 4.0 подается в аппарат воздушного охлаждения 7, где температура потока снижается до 320–370 °С, после чего парогазовая смесь поступает в заполненный катализатором реактор 8, в котором протекает процесс конверсии монооксида углерода (CO) с образованием диоксида углерода и водорода. После реактора 8 газопродуктовая смесь охлаждается в аппарате воздушного охлаждения 9 и водяном кожухотрубчатом холодильнике 10, а затем проходит сепаратор 11, в котором отделяется водный конденсат. Обезвоженная смесь газов последовательно проходит очистку от углекислого газа (CO₂) раствором щелочи в абсорбере 12, очистку от примесей CH₄, CO и др. в адсорбере 13, заполненном цеолитом и активированным углем. Очищенный от примесей водород по линии 4.9 направляется в накопитель водорода 14 или на факел 15.

На схеме дополнительно предусмотрено следующее оборудование: 16 – емкость абсорбента; 17 – насос подачи абсорбента; 18 – аппарат воздушного охлаждения; 19 – сепаратор; 21 – хроматограф; 22 – сборник конденсата; 23 – бак с водой для постоянства расхода воды; 24 – сборник отработанного раствора.

Давление до линии 4.3 включительно составляет 20 кгс/см², после чего давление снижается до 5–6 кгс/см².

Для определения состава газопродуктовых смесей после реакторов 5 и 8, а также после двухступенчатой очистки на установке предусмотрен газовый хроматограф. Отбор проб для анализа предполагается в нескольких точках: на линии 4.0 после реактора паровой конверсии метана; на линии 4.3 – состав конверсии реакционной смеси после CO; на линии 4.9 – определение степени чистоты получаемого водорода.

Для удаления горючих и токсичных соединений предусмотрена продувка системы азотом из баллона по линии 6.1, а также осуществляется проверка системы на герметичность.

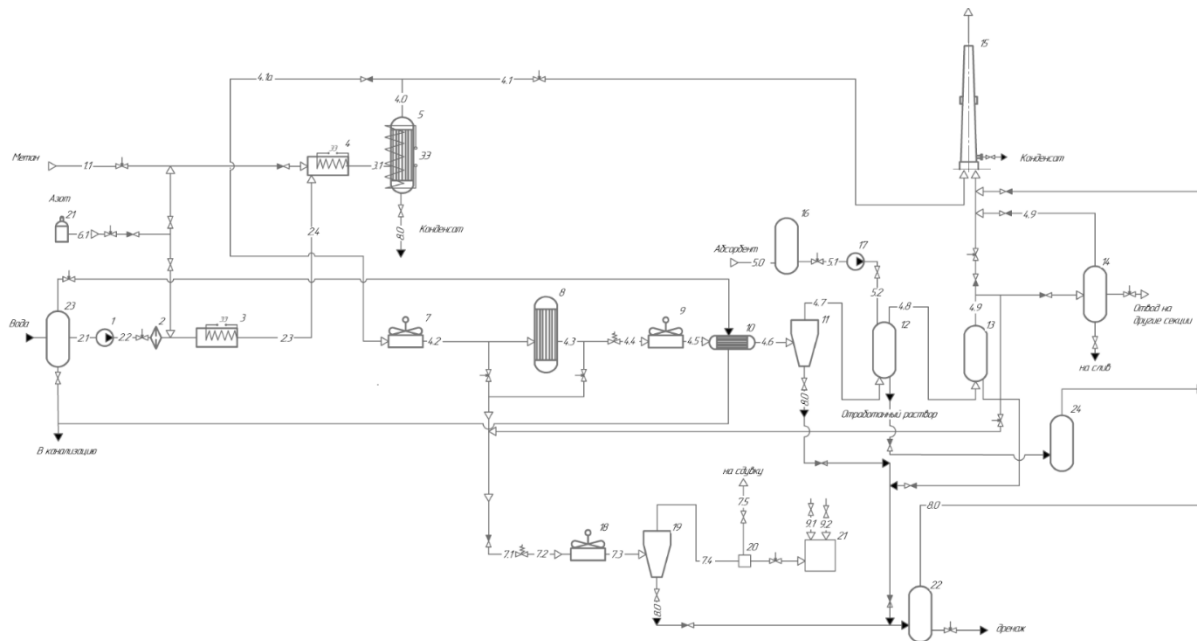


Рис. Технологическая схема переработки метана методом паровой конверсии метана

Аппаратурная реализация разработанной технологической схемы позволит оперативно проводить эксперименты по определению оптимальных режимных параметров процессов переработки ПНГ с различных месторождений, что будет способствовать сокращению сроков проектирования технологического оборудования, а также повысит его рентабельность.

Список литературы

1. Слабоденюк И.В., Мошев Е.Р. Об актуальности создания малотоннажных установок производства водорода и попутных продуктов из углеводородных газов // Химия. Экология. Урбанистика.: матер. всерос. науч. практ. конф.: в 4 т. Т. 4. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2022. – С. 264–268.
2. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. – М.: Наука, 1998. – С. 98–156.
3. Письмен М.К. Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. – М.: Химия, 1976. – С. 128–131.
4. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительная конверсия метана // Успехи химии. – 2005. – С. 1216–1237.

Об авторах

Слабоденюк Илья Вадимович – аспирант кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: 12stinger12@mail.ru

Мошев Евгений Рудольфович – заведующий кафедрой «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: erm@pstu.ru

Чудинов Александр Николаевич – кандидат химических наук, доцент, Пермский национальный исследовательский политехнический ун-т, e-mail: chudinovan@pstu.ru

В.А. Смирнов, М.С. Орехов

ЗАМЕНА КОНТРОЛЛЕРОВ ЗАРУБЕЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА КОНТРОЛЛЕРЫ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Представлен краткий обзор контроллера Regul R500, среды разработки Astra.IDE. Приведено описание станда Festo «Компактная станция» в комплекте с контроллером Siemens S7-300. Представлены виды сигналов, использующихся для управления данным стандом. Проведена работа по подбору структуры крейта контроллера Regul R500 для управления стандом. Описаны настройки подобранных модулей ввода/вывода. Созданы программа блокировки по уровню и программа позиционного регулирования уровня. Разработана схема подключения контроллера и его модулей к станду. Реализована мнемосхема для управления процессом с помощью SCADA-системы «MasterSCADA 4D».

Ключевые слова: замена контроллера, виды сигналов, структура крейта, программы управления, схема подключения, мнемосхема.

V.A. Smirnov, M.S. Orehov

REPLACEMENT OF FOREIGN CONTROLLERS FOR DOMESTIC CONTROLLERS

A brief overview of the Regul R500 controller, the Astra.IDE development environment is presented. The description of the stand Festo "Compact station" complete with controller Siemens S7-300. The types of signals used to control this stand are presented. Work has been carried out to select the structure of the Regul R500 controller crate to control the stand. The settings of selected I/O modules are described. A program of blocking by level and a program of positional level control have been created. A scheme for connecting the controller and its modules to the stand has been developed. Implemented a mnemonic diagram for process control using the «MasterSCADA 4D» SCADA system.

Keywords: controller replacement, types of signals, crate structure, control programs, scheme for connecting, mnemonic diagram.

На данный момент актуальность проблемы замены контроллеров зарубежного производства на контроллеры отечественного производства высока. В связи с уходом иностранных производителей с российского рынка обслуживание и обновление ПО используемых зарубежных контроллеров становится невозможным, что может привести к некорректному

управлению технологическими процессами. В связи с этим замена контроллеров на отечественные становится приоритетной задачей в области автоматизации технологических процессов.

Для управления стендом Festo «Компактная станция» на кафедре ОАХП предложена замена используемого контроллера Siemens S7-300 на контроллер российской компании «Прософт-Системы» Regul R500. Для корректной реализации системы управления подобраны необходимая конфигурация контроллера и настройки модулей ввода/вывода. Конфигурация крейта контроллера представлена в таблице.

Конфигурация крейта контроллера Regul R500

Модель модуля	Назначение модуля	Характеристики модуля
PO 08 041	Модуль питания	– 8 каналов; – напряжение каналов питания 24 В; – каналы питания гальванически развязаны между собой
CU 00 051	Модуль центрального процессора	– 2 Гб ОЗУ; – 4 Гб ПЗУ; – порты RS-232, RS-485; – 4 порта Ethernet RJ45; – 2 порта USB; – ГЛОНАСС
AI 08 041	Модуль аналогового ввода	– 8 каналов; – сигналы $-10...+10$ В, $0...+10$ В, $0...20$ мА, $4...20$ мА; – АЦП на каждый канал
AO 08 031	Модуль аналогового вывода	– 8 каналов; – сигналы $-10...+10$ В, $0...+10$ В, $0...20$ мА, $4...20$ мА
Модель модуля	Назначение модуля	Характеристики модуля
DI 32 011	Модуль дискретного ввода	– 32 канала; – напряжение постоянного тока 24 В;
DO 32 041	Модуль дискретного вывода	– 32 канала; – тип «сухой контакт»; – напряжение постоянного тока 24 В; – контроль обрыва внешней линии; – возможность настройки ШИМ по четырем каналам

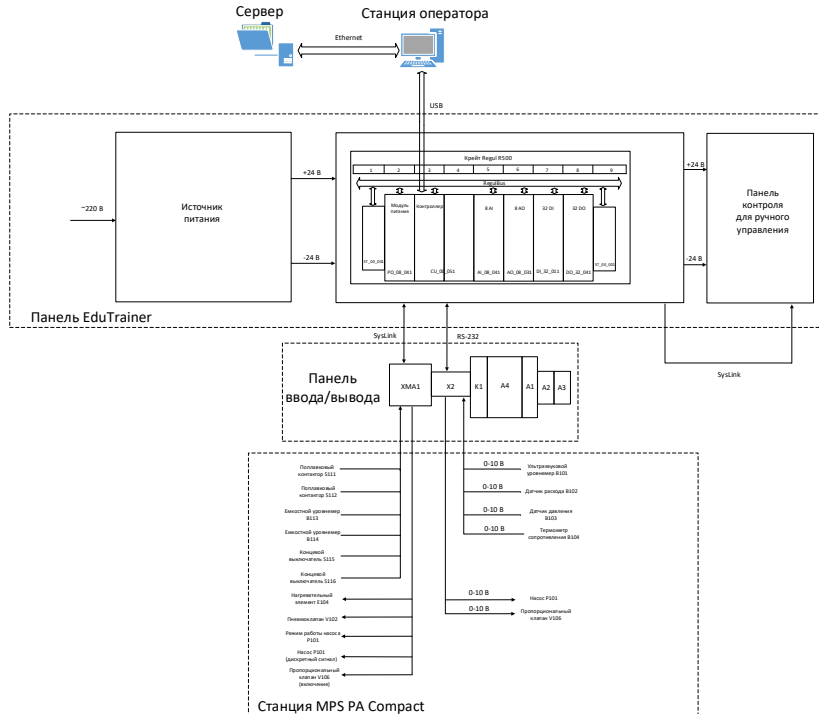


Рис. Структурная схема

Структурная схема предполагаемой системы управления представлена на рис.

Разработаны программа блокировки по уровню и программа позиционного регулирования уровня в емкости В102 в среде разработки Astra.IDE.

В качестве документации разработана схема подключения контроллера Regul R500 и его модулей ввода/вывода к дискретной и аналоговой платам ввода/вывода сигналов стенда. Для подключения используются кабели SysLink (20 pin; для дискретных сигналов) и аналоговый кабель с разъемом D-sub (15 pin; для аналоговых сигналов).

Реализована мнемосхема для управления контуром регулирования уровня при помощи SCADA-системы «MasterSCADA 4D». Соединение SCADA-системы и контроллера производится при помощи Regul OPC DA Server.

Список литературы

1. Программируемый логический контроллер Regul R500 [Электронный ресурс]. – URL: <https://prosoftsystems.ru/catalog/show/programmiruemyj-logicheskij-kontroller-regul-r500> (дата обращения: 05.12.2022).

2. Среда разработки Astra.IDE [Электронный ресурс]. – URL: https://prosoftsystems.ru/catalog/show/astra_ide (дата обращения: 05.12.2022).

3. Программный комплекс MasterSCADA 4D [Электронный ресурс]. – URL: <https://masterscada.ru/masterscada4d> (дата обращения: 05.12.2022).

4. Festo MPS PA Compact Manual [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.manualslib.com/manual/1832808/Festo-Mps-Pa-Compact.html#manual> (дата обращения: 05.12.2022).

Об авторах

Смирнов Вадим Антонович – студент бакалавриата кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: vadiк-sm55@mail.ru

Орехов Михаил Сергеевич – старший преподаватель кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: msorehov@pstu.ru

А.А. Стрельцова, А.Г. Шумихин

**МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ВИРТУАЛЬНОГО
АНАЛИЗАТОРА КАЧЕСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕЙРОСЕТЕВОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
И МЕТОДОВ ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА**

В статье рассматривается метод решения научно-прикладной задачи создания виртуального анализатора показателей качества дизельного топлива с применением нейросетевого моделирования, методов планирования эксперимента и статистики.

Ключевые слова: виртуальный анализатор, нейросетевое моделирование, полный факторный эксперимент, линейная регрессионная модель.

A.A. Streltsova, A.G. Shumikhin

**A METHOD FOR CONSTRUCTING A VIRTUAL
DIESEL FUEL QUALITY ANALYZER USING
NEURAL NETWORK MODELING
AND EXPERIMENTAL PLANNING METHODS**

The article discusses a method for solving the scientific and applied problem of creating a virtual analyzer of diesel fuel quality indicators using neural network modeling, experimental planning methods and statistics.

Keywords: virtual analyzer, neural network modeling, full factor experiment, linear regression model.

Важнейшими показателями эффективной работы нефтеперерабатывающей промышленности являются объем и качество производимой продукции, во многом зависящие от соблюдения регламентных значений параметров технологического процесса [1]. Для определения показателей качества используются метод отбора проб с последующим анализом в лаборатории, что занимает большое количество времени, или определение содержания соответствующих компонентов в составе продукции с помощью дорогостоящих поточных анализаторов, которые требуют постоянного обслуживания квалифицированным персоналом. Альтернативным методом оценки качества продукта,

повышающим своевременность и достоверность получения оперативным персоналом информации о состоянии материальных потоков, стало применение в системе управления технологическим процессом (ТП) виртуальных анализаторов (ВА).

Виртуальные анализаторы предназначены для повышения уровня информированности технологического персонала и формирования достаточной информационной базы системы управления технологическим процессом или технологическим циклом всего производства. Основным назначением виртуального мониторинга является осуществление оперативного управления ТП, которое позволяет решить задачу прогнозирования показателя качества выходного продукта для оценки значений управляющих переменных для обеспечения заданных значений критериев качества. В основе функционирования ВА лежит математическая модель, отражающая взаимосвязь входных и выходных переменных ТП [3].

В статье рассматривается построение виртуального анализатора для температуры выкипания дизельного топлива (ДТ), характеризующей полноту его испарения.

Объектом исследования является ТП атмосферной колонны установки АВТ. Целью исследования является разработка метода построения модели связи показателя качества ДТ – температуры испарения со значениями технологических переменных. При построении модели для этого используется экспериментально-статистический метод. Особенностью предлагаемого в работе метода является двухэтапный подход. На первом этапе строится нейросетевая (НС) модель, на втором – по результатам вычислительного эксперимента с построенной НС строится регрессионная модель с применением метода планирования факторного эксперимента. Такой подход обусловлен тем, что в алгоритмах АСУТП обеспечение заданной точности ВА на основе НС требует периодического переобучения ее на большой выборке данных со значительными затратами времени, а коррекция регрессионного уравнения по актуальным результатам лабораторных анализов будет осуществляться оперативнее. Структура нейросетевой модели с парадигмой {3;1} представлена на рисунке.

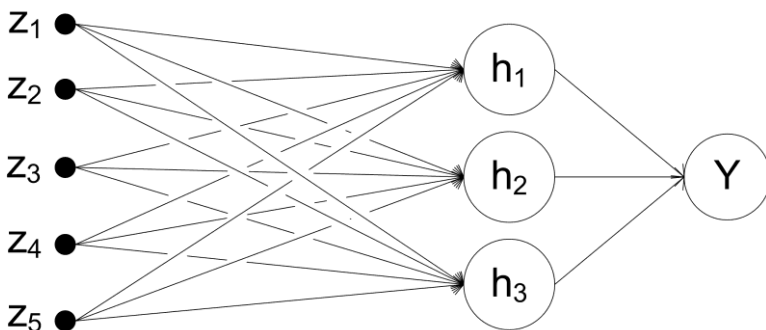


Рис. Нейросетевая модель объекта с парадигмой $\{3;1\}$:
 $z_i (i = \overline{1,5})$ – входные переменные в натуральном масштабе;
 $h_j (j = \overline{1,3})$ – нейроны скрытого слоя; y – выходной нейрон

В НС-модели показателем качества Y является выход нейрона y . В нейросетевой модели ВА соответствует соотношение, связывающее показатель Y с переменными z_i , т.е

$$Y = \text{NET}(z_1, z_2, z_3, z_4, z_5), \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (1)$$

При построении виртуального датчика температуры Y выкипания 95 % ДТ учитываются следующие входные переменные: z_1 – плотность нефти, $\text{кг}/\text{м}^3$; z_2 – расход мазута 2-го потока в печь П-2, $\text{м}^3/\text{ч}$; z_3 – температура верхнего потока циркуляционного орошения на входе в К-2, $^\circ\text{C}$; z_4 – температура паров нефтепродукта между первым и вторым слоями насадки в К-5, $^\circ\text{C}$; z_5 – температура нефти после системы теплообменников, $^\circ\text{C}$.

С помощью пакета Neural Network Toolbox программного комплекса MATLAB в приложении Neural Fitting разработана и обучена нейросетевая модель, представленная на рисунке. Для обучения выбрана двухслойная сеть прямой связи с сигмоидной функцией активации нейронов скрытого слоя и линейной функцией активации выходного нейрона. Экспериментально, с минимизацией среднеквадратической ошибки обучения сети, подобрано число нейронов в скрытом слое, равное трем. Объем обучающей выборки – 80 представителей (примеров).

Для получения регрессионной модели используется метод планирования эксперимента типа $N = p^k$ на НС-модели (N – число

опытов, p – число уровней варьирования факторов, k – число факторов) [2]. В данном эксперименте каждый фактор принимает два возможных значения, являющиеся границами исследуемой области по каждой входной переменной. Таким образом, для пятифакторного двухуровневого эксперимента необходимо реализовать 32 опыта.

Фрагмент матрицы полного факторного двухуровневого эксперимента на НС-модели (1) представлен в табл. 1.

Таблица 1

Фрагмент матрицы полного факторного двухуровневого эксперимента

№ опыта	Факторы в натуральном масштабе					Факторы в безразмерной системе координат						Выходной параметр
	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	
1	814,8	46,89	229,5	165,52	184,95	1	-1	-1	-1	-1	-1	343,608
2	822,5	46,89	229,5	165,52	184,95	1	1	-1	-1	-1	-1	344,663
⋮												
32	822,5	71,32	245,47	192,94	224,58	1	1	1	1	1	1	339,491

По максимальному и минимальному значениям технологических параметров определены координаты центра плана z_i^0 (основной уровень) и интервалы варьирования Δz_i :

$$z_i^0 = \frac{z_i^{\max} + z_i^{\min}}{2}, \quad i = \overline{1, k}; \quad \Delta z_i = \frac{z_i^{\max} - z_i^{\min}}{2}, \quad i = \overline{1, k}. \quad (2)$$

Результаты значений координат центра плана и интервалов варьирования представлены в табл. 2

Таблица 2

Уровни факторов в натуральном масштабе

Факторы в безразмерной системе координат	Переменные в натуральном масштабе			
	z_i^0	z_i^{\max}	z_i^{\min}	Δz_i
x_1	818,65	814,8	822,5	3,85
x_2	59,105	46,89	71,32	12,215
x_3	237,485	229,5	245,47	7,985
x_4	179,23	165,52	192,94	13,71
x_5	204,765	184,95	224,58	19,815

Переходу к безразмерным факторам в матрице планирования эксперимента соответствует формула

$$x_i = \frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i}, i = \overline{1,5}; x_0 = 1. \quad (3)$$

Коэффициенты уравнения регрессии определяются по формуле

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_{ji} y_i, i = \overline{0,5}. \quad (4)$$

В результате проведенных расчетов по имеющимся экспериментальным данным получено следующее уравнение регрессии:

$Y = 0,137 \cdot z_1 + 0,072 \cdot z_2 + 0,736 \cdot z_3 - 0,667 \cdot z_4 - 0,01 \cdot z_5 + 171,944$,
которое предназначено для реализации в системе управления.

По критериям Фишера и Тейла оценена адекватность полученного уравнения натурным экспериментальным данным. По обоим критериям полученная регрессионная модель адекватна. Рассмотренный метод получения уравнения регрессии может применяться для решения подобных задач. По

мере накопления новых экспериментальных данных уравнение модифицируется (адаптируется).

Список литературы

1. Дозорцев В.М., Кнеллер Д.В. APC – усовершенствованное управление технологическими процессами // Датчики и системы. – 2005. – № 10.

2. Ахназарова С.А., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1985. – 327 с.

3. Мусаев А.А. Виртуальные анализаторы: концепция построения и применения в задачах управления непрерывными ТП // Автоматизация в промышленности. – 2003. – № 8.

Об авторах

Стрельцова Анна Андреевна – студентка магистратуры кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: 99817youa@mail.ru

Шумихин Александр Георгиевич – профессор кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: atp@pstu.ru

М.А. Таратенкова, И.А. Адамов

ПРИМЕНЕНИЕ ИНФОРМАЦИОННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ СООРУЖЕНИЙ ВОДОСНАБЖЕНИЯ

В статье содержатся сведения о проблемах применения информационного моделирования в проектировании и строительстве на сегодняшний день в Республике Беларусь. Приведен опыт применения информационного моделирования при проектировании сооружений водоснабжения, а именно станции водоподготовки для технологических нужд промышленного предприятия.

Ключевые слова: информационное моделирование, проектирование, станция водоподготовки.

M.A. Taratenkova, I.A. Adamov

APPLICATION OF INFORMATION MODELING IN THE DESIGN OF WATER SUPPLY FACILITIES

The article contains information about the problems of using information modeling in design and construction today in the Republic of Belarus. The experience of using information modeling in the design of water supply facilities, namely, a water treatment plant for the technological needs of an industrial enterprise, is given.

Keywords: information modeling, design, water treatment plant.

В настоящее время политика государства направлена на цифровизацию всех отраслей промышленности, строительство не является исключением. Все больший интерес приобретают технологии информационного моделирования, об эффективности которого уже известно и написано немало трудов. Информационное моделирование здания – цифровая модель, которая позволяет возводить, эксплуатировать, ремонтировать и утилизировать здание [1]. Лучше всего данная технология описывается на рис. 1.

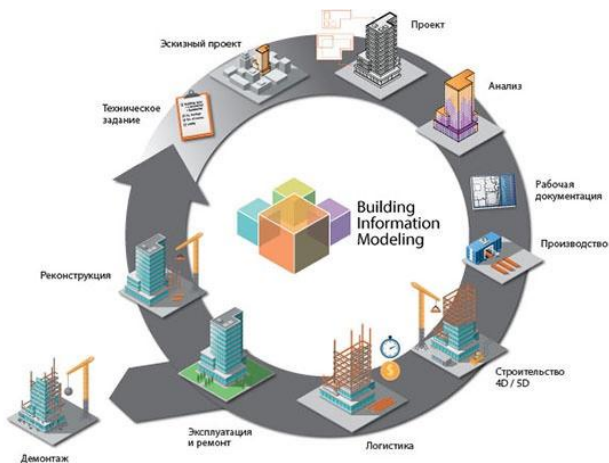


Рис. 1. Схема информационной модели здания [2]

Сооружения водоснабжения являются объектами, при проектировании, строительстве и эксплуатации которых предъявляются высокие требования по степени надежности, поэтому ошибки и неточности, могут существенно затянуть сроки сдачи объект в эксплуатацию. Оптимальным вариантом решения может стать создание модели этих систем, что позволит повысить точность и надежность проектирования, упростить процесс монтажа и эксплуатации в дальнейшем.

Проектирование систем водоснабжения ведется преимущественно в программных комплексах, позволяющих получить архитектурно-строительные и технологические чертежи сооружений и оборудования. Зачастую именно опыт проектировщика определяет точность этих чертежей. Применение информационного моделирования позволит свести к минимуму ошибки и неточности при проектировании, а также позволит визуализировать проект и в полной мере представить его заказчику.

Применение данных технологий в Республике Беларусь сопряжено с рядом факторов, которые требуют тщательного подхода и проработки. Основной вопрос заключается в том, что для информационного моделирования необходимо программное обеспечение. Отсутствие отечественных стандартов, а также привязка зарубежных программных комплексов к особенностям строительства

и проектирования в этих странах приводит к формированию 3D-модели, которую не всегда можно применить на практике [3].

Еще один фактор, препятствующий применению информационного модерирования в строительстве не только сооружений водоснабжения, в целом отрасли – это отсутствие нормативной базы, которая регламентировала бы применение данных технологий.

По заказу предприятия, производящего кухонные плиты, была разработана схема водоподготовки воды для технологических нужд. Исходная вода из артезианской скважины подается в аэрационную колонну, где происходит насыщение воды кислородом воздуха, а также отдувка из воды сероводорода. Кислород воздуха окисляет хорошо растворимый в воде гидрокарбонат железа (II), при этом образуется нерастворимый гидроксид железа (III). За время пребывания в аэрационной колонне происходит укрупнение частиц гидроксида железа, выделившихся в воде при окислении двухвалентного железа. Далее насосы консольного типа подают воду из аэрационной колонны в скорые напорные фильтры с зернистой загрузкой. В скорых напорных фильтрах, загруженных кварцевым песком, происходит задержание гидроксида железа (III). После обезжелезивания вода обрабатывается озоном. Часть воды, прошедшая фильтры обезжелезивания, забирается с помощью насоса, подающего воду под необходимым напором в пневмогидравлический диспергатор газа. В данный диспергатор также подается озон-кислородная смесь от озонатора. После пневмогидравлического диспергатора газодляная эмульсия подается в трубопровод, где смешивается с основным потоком обезжелезенной воды. Затем весь поток озонированной воды попадает в контактные резервуары, обеспечивающие необходимое время контакта обрабатываемой воды с озоном. В деструкторе осуществляется разложение озона. После контактных резервуаров вода поступает в «мокрые деструкторы», где происходит деструкция озона, растворенного в воде. Затем вода поступает в резервуары чистой воды. Периодически скорые напорные фильтры промываются обратным током воды (снизу-вверх). Воду для промывки берут из РЧВ и с помощью промывного насоса подают в нижнюю часть фильтров. Промывная вода из верхней части фильтров отводится в канализацию. По подобранной технологии были выполнены расчеты и определены размеры сооружений, а по

рассчитанным характеристикам подобрано необходимое оборудование.

На основании всех имеющихся данных на базе программного комплекса Autodesk Revit была разработана 3D-модель и запроектирована станция водоподготовки для промышленного предприятия. Станция водоподготовки представляет собой прямоугольное здание в плане с размерами $12,84 \times 6,58$ м (рис. 2).

Внутри станции запроектировано все необходимое оборудование, которое включает артезианскую скважину, аэрационный бак, фильтры обезжелезивания, насосы подачи обезжелезиванной воды на технологические нужды, промывные насосы, подводящие и отводящие коммуникации фильтров, оборудование для обеззараживания воды озонированием. Модель подключения приборов и оборудования представлена на рис. 2. Для реализации данного проекта в Autodesk Revit авторами были созданы семейства скорых напорных фильтров, аэрационных колонок, лотков, контактных резервуаров, деструкторов озона, озонаторов, концентраторов кислорода, газовых счетчиков и вантузов.



Рис. 2. Модель здания станции водоподготовки

На основе информационной модели получены архитектурно-строительные чертежи планов и разрезов здания, а также спецификации оборудования и материалов. В ходе выполнения проекта были получены спецификации сантехнического оборудования, фасонных частей и трубопроводов, запроектированных на станции. Программный комплекс также позволяет получить и предварительные сметные расчеты по возведению станции водоподготовки. Применение информационного моделирования сооружений водоподготовки позволяет получить информационную модель, благодаря которой сводятся к минимуму ошибки и неточности при проектировании

сооружений водоподготовки. При необходимости корректировки проекта, внесенные изменения в модели автоматически отображаются и на всех спецификациях проекта, что, в свою очередь, снижает издержки при строительстве и проектировании. Наличие 3D-модели значительно упрощает проектировочные и монтажные работы всех трубопроводов и оборудования на станции. Однако до сих пор остается открытым вопрос нормирования данных проектов, т.к. для полноценного применения данных технологий необходима тщательно разработанная нормативная база.

Список литературы

1. Статья – Что такое технология BIM? Ее применение в строительстве [Электронный ресурс]. – URL: <http://fb.ru/article/324833/что-такое-tehnologiya-bim-ee-primenenie-v-stoitelstve>.

2. Гримитлин А.М., Денисихина Д.М. Энергетическое моделирование – инструмент повышения энергоэффективности зданий // BIM-моделирование в задачах строительства и архитектуры: материалы Всеросс. науч.-практ. конф. / СПбГАСУ. – СПб., 2018. – С. 93–97.

3. Таратенкова М.А., Адамов И.А. Применение информационного моделирования при проектировании внутренних инженерных систем // Актуальные научно-технические и экологические проблемы сохранения среды обитания: сб. тр. IV Междунар. науч.-практ. конф., 7–8 октября 2021 г, Брест, Республика Беларусь / БрГТУ. – Брест, 2021. – С. 303–310..

Об авторах

Таратенкова Майя Александровна – старший преподаватель кафедры «Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов», Брестский государственный технический университет, email: taratenkava@mail.ru

Адамов Илья Александрович – студент кафедры «Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов», Брестский государственный технический университет, email: ilya.adamov.03@gmail.com

С.С. Федотов, Н.И. Столбов, Я.Д. Пятковский, П.Ю. Сокольчик

**РАЗРАБОТКА УЧЕБНО-ЛАБОРАТОРНОГО КОМПЛЕКСА
ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ПЕРСОНАЛА В ОБЛАСТИ ВНЕДРЕНИЯ
И ЭКСПЛУАТАЦИИ АСУТП**

Разработка и эксплуатация АСУТП, особенно для опасных промышленных объектов, требует высокой подготовки специалистов, в том числе наладчиков, операторов и др. Необходимо иметь возможность подготовки специалистов, которые могут работать с такими системами, в частности решать задачи пуска наладки и грамотной эксплуатации. Рассматривается один из подходов по разработке тренажерного комплекса фрагмента АСУТП.

Ключевые слова: виды обеспечения АСУТП, подготовка специалистов, тренажерные комплексы, наладка.

S.S. Fedotov, N.I. Stolbov, Ya.D. Pyatkovsky, P.Yu. Sokolchik

**DEVELOPMENT OF A TRAINING AND LABORATORY COMPLEX
FOR TRAINING PERSONNEL IN THE FIELD OF IMPLEMENTATION
AND OPERATION OF APCS**

The development and operation of process control systems, especially for hazardous industrial facilities, requires highly trained specialists, including adjusters, operators, etc. It is necessary to be able to train specialists who can work with such systems, in particular, to solve the problems of commissioning and competent operation. One of the approaches to the development of a training complex for a fragment of the process control system is considered.

Keywords: types of APCS support, training of specialists, training complexes, adjustment.

Жизненный цикл АСУТП включает в себя предпроектные стадии, проектирование, внедрение, эксплуатацию. Для выполнения работ по всем эти стадиям необходимы подготовленные специалисты, которые должны иметь возможность поработать с АСУТП, не нарушая работы технологического объекта. Обычно для подготовки специалистов используют следующие подходы: использование лабораторных установок, представляющих собой объект управления в миниатюре (физическая модель); использование программно-

реализуемых математических моделей, описывающих производство в целом или его части.

И в том, и в другом случае система себя ведет подобно реальному объекту управления (производству, установке, стадии, операции), а обучаемый инженер может отрабатывать навыки по формированию законов управления или управлению этим объектом. Однако в первом случае система подготовки негибкая – трудно изменять тип объекта, а во втором случае у обучаемого нет возможности поработать с реальными промышленными средствами автоматизации, произвести их диагностику, наладку. В работе предложено решение по подготовке инженеров КИПиА и инженеров-технологов, позволяющее им выполнять работы в рамках учебного заведения с реальными физическими средствами автоматизации и виртуальным объектом управления. Целью разработки является создание комплекса, который позволит выполнять следующие действия: реализовать модельную имитацию объекта; обеспечить работу с физическими приборами и средствами автоматизации полевого уровня. Такая комбинированная система должна быть масштабируемой, перенастраиваемой под любой вид технологического объекта, содержать реальные промышленные средства автоматизации, иметь низкую стоимость, обеспечивать имитацию показаний приборов по месту.

Специалист получает возможность производить наладку, калибровку средств автоматизации, в том числе имитируя работу по внедрению АСУТП в эксплуатацию проводить работы по эксплуатации системы управления.

В качестве объекта рассмотрен резервуарный парк хранения больших объемов продукции, в том числе ЛВЖ. Для резервуаров хранения актуальны операции налива и слива продукции. Пример аппарата – резервуар вертикальный стальной РВС-300. Такие емкости используются в нефтедобыче, нефтепереработке, производстве ДОТФ. При использовании резервуаров в качестве промежуточных емкостей он оснащается запорно-регулирующей арматурой на трубопроводах наполнения и слива продукта, местными приборами показания уровня. Функциональная схема представлена на рис. 1.

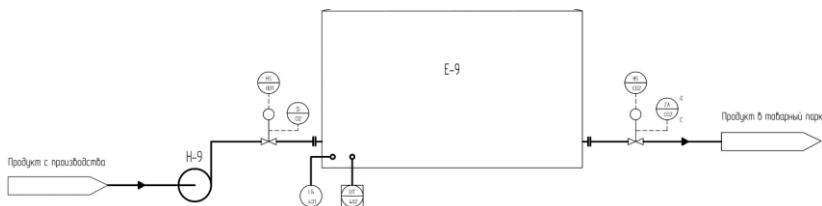


Рис. 1. Функциональная схема автоматизации резервуара хранения нефтепродуктов

Основные технологические операции – налив и слив нефтепродуктов оператором в ручном режиме. Измеряемый параметр – уровень в емкости, который оператор определяет по местным приборам, управляющие воздействия - открытие/закрытие клапанов по наливу и по сливу.

Реализация объекта управления – емкости, осуществлена в виде математической модели – комплекса программ и алгоритмов, который позволяет воспроизводить деятельность какого-либо сложного объекта [1]. Основное соотношение модели:

$$h = (V - (F_2 - F_1) \cdot \Delta t) / S_e, \quad (1)$$

где, V – текущий объем жидкости в емкости, м^3 ; F_2 – объемный расход жидкости, истекающей из емкости, $\text{м}^3/\text{с}$; F_1 – объемный расход жидкости, поступающей в емкость, $\text{м}^3/\text{с}$; Δt – интервал времени, за который ведется расчет, с; S_e – площадь поперечного сечения емкости, м^2 .

Расход жидкости на выходе F_2 вычисляется по формуле Торичелли [2]:

$$F_2 = s_2 \cdot U_2 = s_2 \cdot \sqrt{2 \cdot g \cdot (h_{\text{екв}} - h_{d2})}, \quad (2)$$

где s_2 – площадь сечения выходного патрубка, м^2 ; U_2 – линейная скорость истечения жидкости, $\text{м}/\text{с}$; g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$; $h_{\text{екв}}$ – текущий уровень в емкости с учетом гидравлических сопротивлений выходной линии, м; h_{d2} – высота расположения выходного патрубка, м.

Расход жидкости на входе F_1 вычисляется по напорной характеристике моделируемого насоса:

$$F_1 = \frac{1}{3600} \sqrt{\frac{0,0974 - \Delta P}{0,012}}, \quad (3)$$

где ΔP – гидравлическое сопротивление входной линии, МПа.

Математическая модель вычисляется с помощью микропроцессорного контроллера «Arduino Nano». Приведен фрагмент программы (рис. 2) [3].

Для измерения уровня гидростатическим методом реализована физическая имитация промышленных приборов: манометра с перемещением стрелки сервоприводом и датчика уровня с местным показанием, формируемом на специальном табло. Управление сервоприводом и табло осуществляется микроконтроллером «Arduino Nano». При использовании данного способа можно конструировать имитацию измерения любых других параметров (температуры, давления, расхода), используя корпуса промышленных средств измерения.

Имитация налива и слива продукта реализована с помощью двух исполнительных устройств: для налива клапан – РК 201С 10Л НО с пневматическим приводом и позиционером; для слива – ЕСПА 02 РГ12 с электроприводом. Клапаны имеют Ду 25 мм. Управление клапанами осуществляется с помощью местного поста управления, аналогичного промышленному. Клапаном налива – ручным задатчиком, клапаном слива – кнопочным постом.

```

void sliv () { //Опустошение емкости
  dPe = p*g*(h-hd2); //расчет давления столба жидкости
  Kvy_i = mim_st*Kvy; //расчет условной пропускной способности клапана
  dPk1 = sq(F2)/sq(Kvy_i)*1000000; //расчет гидравлического сопротивления клапана
  dP = dPe - dPk1; //расчет общего давления
  h_ekv = dP/(p*g); //расчет эквивалентного уровня в емкости
  V2 = sqrt(2*g*(h_ekv-hd2)); //расчет скорости истечения жидкости в по формуле
  F2 = s2*V2; //пересчет скорости в объемный расход
}
void naliv (){ //Наполнение емкости
  dPe = p*g*(h-hd1)/1000000; //расчет давления столба жидкости
  Kvy_i = mim_st*Kvy; //расчет условной пропускной способности клапана
  dPk1 = sq(F1)/sq(Kvy_i); //расчет гидравлического сопротивления клапана
  dP = dPk1 + dPe; //расчет гидравлического сопротивления
  F1 = 1/3600*sqrt(((0.0974-dP)/0.012)); //расчет объемного расхода по напорной характеристике
}
void uroven () { //расчет уровня из расхода на входе и на выходе
  h = (V - (F2-F1)*stepp)/se; //расчет текущего уровня в сосуде
  V = se*h; //расчет текущего объема в сосуде
}

```

Рис. 2. Реализация математической модели резервуара хранения нефтепродуктов

Сигнал о состоянии клапанов (степени открытия), характеризующие «расходы вещества», снимаются с датчиков положения исполнительных механизмов и подается на аналоговые входы «Arduino Nano», после чего учитывается в математической

модели как реальные расходы. Таким образом, оператор установки получает информацию и воздействует на процесс с помощью физических промышленных средств автоматизации.

Такой подход можно также рассматривать в рамках подготовки специалистов на взрывоопасных промышленных объектах для приобретения практических навыков безопасного выполнения работ, что указано в «Федеральных нормах и правилах в области промышленной безопасности «Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств».

Список литературы

1. Мешечкин В.В., Косенкова М.В. Имитационное моделирование: учеб. пособие / КемГУ. – Кемерово, 2012. – 116 с. [Электронный ресурс]. – URL: <https://e.lanbook.com/book/44371> (дата обращения: 10.01.2023).
2. Шаповалов В.М. Математическое моделирование процессов переноса: учеб. пособие / ВолГТУ. – Волгоград, 2004. – 183 с.
3. Arduino – Home [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.arduino.cc/> (дата обращения: 04.02.2023).

Об авторах

Федотов Степан Сергеевич – студент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: mr.and776@gmail.com

Столбов Никита Иванович – студент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: stolbov.nikitka@bk.ru

Пятковский Ярослав Дмитриевич – студент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: slavik91576@gmail.com

Соколичик Павел Юрьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: psokol@pstu.ru

А.П. Финагин, И.А. Вялых

РАЗРАБОТКА УЧЕБНО-ДЕМОНСТРАЦИОННОГО КОМПЛЕКСА ПО АВТОМАТИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Сформулирована задача по разработке учебно-демонстрационного комплекса по автоматизации технологических процессов. Проведена модернизация существующего стенда двухпозиционного регулирования уровня с гистерезисом. Представлен процесс обеспечения стенда SCADA-системой. Учтены особенности работы стенда. Начато проектирование стенда процесса дистилляции и ректификации по техническому заданию.

Ключевые слова: автоматизация, технологический процесс, модернизация, регулирование уровня, гистерезис, SCADA, дистилляция, ректификация.

A.P. Finagin, I.A. Vyalyh

DEVELOPMENT OF A TRAINING AND DEMONSTRATION COMPLEX OF AUTOMATION OF TECHNOLOGICAL PROCESSES

The task of developing a training and demonstration complex for the automation of technological processes is formulated. Modernization of the existing two-position level control stand has been done. The process of providing the stand with a SCADA-system is presented. The features of the stand operation are taken into account. The design of the distillation and rectification process stand was started according to the technical task.

Keywords: automation, technological process, modernization, level control, hysteresis, SCADA, distillation, rectification.

При выборе специальности у школьников и будущих абитуриентов возникают сложности из-за непонимания того, чем они будут заниматься в учебном процессе и на работе по специальности. Для решения этой проблемы разработан проект учебно-демонстрационного комплекса, состоящего из стендов по автоматизации технологических процессов. Также данный комплекс может использоваться в учебном процессе на лабораторных работах по профильным дисциплинам.

Ранее был спроектирован стенд двухпозиционного регулирования уровня с гистерезисом, который прошел этапы комплек-

тации, монтажа и наладки. Для более обширного понимания того, как проходит процесс, стенд оснащен SCADA-системой, обеспечивающей визуализацию хода процесса. Для оснащения применены MasterOPC и MasterSCADA. В MasterOPC сконфигурирован OPC-сервер для связи регулятора и станции оператора. Для конфигурации OPC-сервера использовалось руководство по эксплуатации регулятора ELHART ECD2-M, чтобы считывать и записывать значения в тэги, адреса которых даны в таблице, находящейся в руководстве. В среде MasterSCADA прорисована мнемосхема при помощи графических примитив, находящихся в соответствующей библиотеке. Все тэги в MasterSCADA загружаются напрямую с OPC-сервера. Сама мнемосхема содержит в себе технологическую схему процесса с динамическими элементами, тренды параметров, задатчики уставки и гистерезиса, которыми можно менять соответствующие параметры процесса. Результат тестирования SCADA-системы полностью отвечает требованиям по модернизации и техническому заданию. Мнемосхема стенда двухпозиционного регулирования с гистерезисом, разработанная в среде MasterSCADA, представлена на рис. 1. Структурная схема автоматизации представлена на рис. 2.

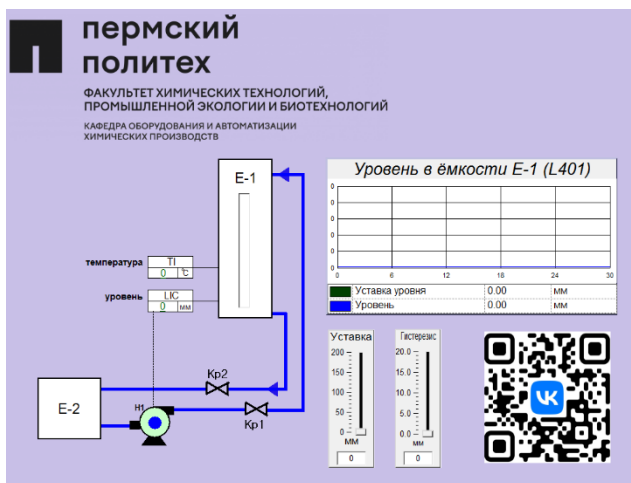


Рис. 1. Мнемосхема стенда двухпозиционного регулирования с гистерезисом

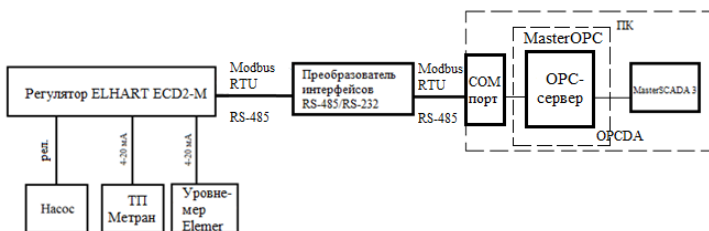


Рис. 2. Структурная схема автоматизации

При работе со стендом двухпозиционного регулирования получен опыт использования средств автоматизации в данном направлении для дальнейшей разработки учебно-демонстрационного-комплекса. Учитывая это, с этим учетом был взят в разработку стенд процесса ректификации и дистилляции. По полученном техническому заданию разработана технологическая схема и начато проектное решение, включающее в себя: функциональную схему автоматизации (упрощенную), подбор технологических средств автоматизации и решение по автоматизации с расчетом количества требуемых параметров.

Список литературы

1. Ключев А.С. Проектирование систем автоматизации технологических процессов. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 461 с.
2. ГОСТ 21.208-2013. Автоматизация технологических процессов. Обозначения условные приборов и средств автоматизации в схемах. – 2013.
3. Руководство по эксплуатации «ELHART. Двухканальный измеритель ПИД-регулятор ECD2».

Об авторах

Финагин Антон Павлович – студент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: twitanto@gmail@gmail.ru

Вялых Илья Анатольевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: ilya.vyalyh@pstu.ru

А.С. Халявин, О.Д. Zubov, П.Ю. Сокольчик

**РЕАЛИЗАЦИЯ УДАЛЕННОГО УПРАВЛЕНИЯ
КОМПРЕССОРНОЙ УСТАНОВКОЙ ПОДГОТОВКИ
ВОЗДУХА КИПИА ЛАБОРАТОРИЙ КАФЕДРЫ ОАХП**

Ресурсы микропроцессорных средств автоматизации систем управления позволяют повысить удобство, эффективность и безопасность работы с лабораторным оборудованием во время учебного процесса. В статье рассматривается механизм и способы реализации управления компрессорной установкой подготовки воздуха КИПиА учебной кафедры, в том числе удаленное управление и управление установкой по расписанию, что может быть полезно при организации дистанционного образования.

Ключевые слова: воздух КИПиА, компрессорная установка, удаленное управление, управление лабораторным оборудованием.

A.S. Khalyavin, O.D. Zubov, P.Yu. Sokolchik

**IMPLEMENTATION OF REMOTE
CONTROL OF COMPRESSOR UNIT FOR INSTRUMENT
AIR PREPARATION OF DEPARTMENT OAHF LABORATORIES**

The resources of microprocessor-based automation of control systems make it possible to increase convenience, efficiency and safety in working with certain laboratory equipment during the educational process. This article explains the mechanism and methods of implementing the control of the instrument air preparation compressor unit of educational department, including remote control and scheduled control of the unit, which can be useful in organizing distance education.

Keywords: instrument air, compressor unit, remote control, laboratory equipment control.

Современные системы управления технологическими процессами позволяют реализовать режим удаленного контроля и управления технологическими установками, используя ресурсы глобальной вычислительной сети. Такой подход позволяет отслеживать состояние и управлять территориально удаленными объектами из любой точки, где доступна глобальная вычислительная сеть. Данный подход может быть актуален и для управления лабораторным оборудованием. С помощью удаленного

управления можно решать задачи контроля состояния, пуска/останова, просмотра архива событий. Такие задачи могут возникать в условиях, например, дистанционного образования, обслуживания оборудования удаленным оператором и т.д.

На кафедре «Оборудование и автоматизация химических производств» (ОАХП) Пермского национального исследовательского политехнического университета разработана система управления процессом подготовки воздуха КИПиА для обеспечения сжатым воздухом лабораторий [1], основным элементом которой является микропроцессорный контроллер STARDOM FCJ, позволяющий реализовать функции удаленного и дистанционного управления. Помимо базовой функции управления компрессорной установкой [1] удаленное управление позволяет отслеживать состояние компрессора, в том числе его электрических параметров, производить включение/выключение, проверять значение давления воздуха. Кроме того, ресурсы контроллера позволяют реализовать пуск/останов процесса воздухоподготовки по расписанию (согласуясь, например, с расписанием занятий), блокировку работы компрессора в ночное время. Все функции реализуются с помощью типовых решений, применяемых в АСУТП.

Работа системы управления подготовки сжатого воздуха для лабораторий представлена на рис. 1. Система управления (СУ) управляет компрессорной установкой (К), которая, в свою очередь, обеспечивает воздухом КИПиА лаборатории (ЛАБ 1 – ЛАБ 4). Разработана система SCADA (рис. 2), которая реализуется на виртуальной машине на базе физического сервера кафедры ОАХП. Подключение осуществляется по протоколу TCP/IP. Работа со SCADA системой, установленной на виртуальной машине, доступна для удаленного управления.

В качестве ПЛК используется контроллер YOKOGAWA STARDOM FCJ.

В качестве SCADA системы применяется бесплатная лицензионная версия MasterSCADA 4D RT 32 компании «ИнСАТ» с ограничением на 32 тега. Для реализации связи SCADA системы с контроллером используется бесплатная лицензионная версия Modbus Universal MasterOPC 32 компании «ИнСАТ» на 32 тега.

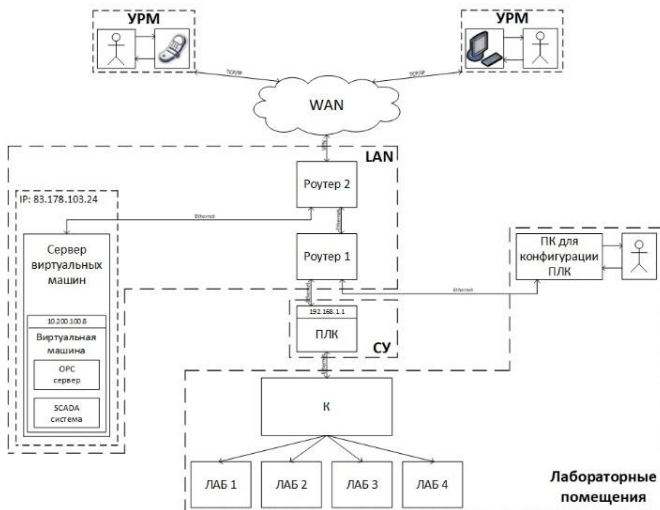


Рис. 1. Схема взаимодействия оператора с процессом подготовки воздуха КИПиА: СУ – система управления компрессорной установкой; LAN – вычислительная сеть кафедры ОАХП; УРМ – удаленное рабочее место, с которого осуществляется удаленный контроль и удаленное управление компрессорной установкой

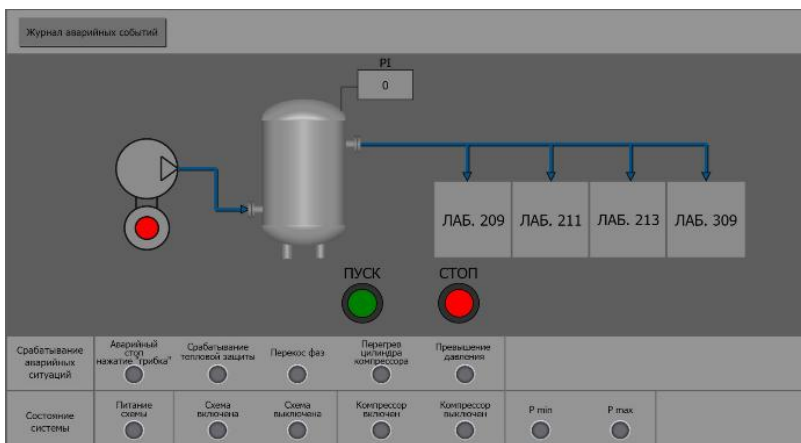


Рис. 2. Мнемосхема системы управления компрессорной установкой (главный экран)

Внедрение SCADA системы позволяет обеспечить систему функциями дистанционного контроля и управления, что приводит к минимизации затрат времени на проверку состояния компрессорной установки, поиск неисправностей в системе и на управление компрессорной установкой. Мнемосхема экрана оператора представлена на рис. 2.

Список литературы

1. Разработка системы управления компрессорной установки для повышения эффективности и безопасности учебного процесса / И.С. Петрунин, Г.А. Толмачев, Р.Р. Фарваев, П.Ю. Сокольчик // Автоматизированные системы управления и информационные технологии: материалы Всеросс. науч.-техн. конф. Т. 1. – Пермь, 2022. – С. 367–371.

2. Руководство пользователя MasterSCADA 4D, 2020 [Электронный ресурс]. – URL: https://owen.ru/uploads/328/rukovodstvo_polzovatelya_masterscada_4d.pdf (дата обращения: 5.02.2023).

3. Документация MasterOPC Server, 2017 [Электронный ресурс]. – URL: <https://portal.tpu.ru/SHARED/s/SMIKE/Uchebnaya/Tab3/MasterOPC.pdf> (дата обращения: 06.02.2023).

Об авторах

Халявин Андрей Сергеевич – студент кафедры «Оборудование и автоматизация химических процессов», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: khalyavinandrey@gmail.com

Зубов Олег Денисович – студент кафедры «Оборудование и автоматизация химических процессов», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: oleg_zubov95@mail.ru

Сокольчик Павел Юрьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: psokol@pstu.ru

Н.А. Чижов, А.Б. Мельник, И.А. Вялых

**РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ
РЕГУЛИРУЮЩЕГО КЛАПАНА С ЭЛЕКТРОДВИГАТЕЛЕМ
НА БАЗЕ АППАРАТНОЙ ПЛАТФОРМЫ ARDUINO**

Регулировка движения жидкостей по трубам вручную – задача трудновыполнимая, поэтому требуется внедрение средств механизации и автоматизации. Автоматизация клапанов, независимо от типа клапанов, может повысить производительность, скорость, точность и надежность процесса.

Независимо от отрасли или технологического процесса регулирующие клапаны решают комплекс задач, невыполнимых при использовании ручного труда, такого как: удаленный контроль и управление потоками, улучшение безопасности обслуживающего персонала, определение положения клапана с дальнейшей регулировкой при помощи автоматизированной системы управления.

Ключевые слова: клапан, средство автоматизации, Arduino.

N.A. Chizhov, A.B. Melnik, I.A. Vyalykh

**DEVELOPMENT AND CREATION OF
A CONTROL VALVE WITH AN ELECTRIC MOTOR BASED
ON THE ARDUINO HARDWARE PLATFORM**

Manually adjusting the movement of liquids through pipes is a difficult task, therefore, the introduction of mechanization and automation tools is required. Automation of valves, regardless of the type of valves, can improve the productivity, speed, accuracy and reliability of the process.

Regardless of the industry or technological process, control valves solve a set of tasks that are impossible when using manual labor, such as: remote control and flow control, improving the safety of service staff, determining the position of the valve with further adjustment using automated control systems.

Keywords: valve, automation tool, Arduino.

Регулирующие клапаны – востребованный вид трубопроводной арматуры, который различается по техническим характеристикам, особенностям конструкции и областью применения.

Согласно ГОСТ 24856-2014, клапаны, предназначенные для регулирования параметров рабочей среды посредством изменения

расхода или проходного сечения, устанавливаются в разного назначения трубопроводах.

В наше время регулирующие клапаны, независимо от отрасли или технологического процесса, улучшаются и модернизируются. В нашей работе рассматривается создание регулирующего клапана с электрическим приводом на базе аппаратной платформы Arduino. Его достоинством является малая стоимость, простое слияние с локальной компьютерной сетью учреждения, многовариантность конфигураций и простое обслуживание.

Структурная схема клапана приведена на рис. 1.

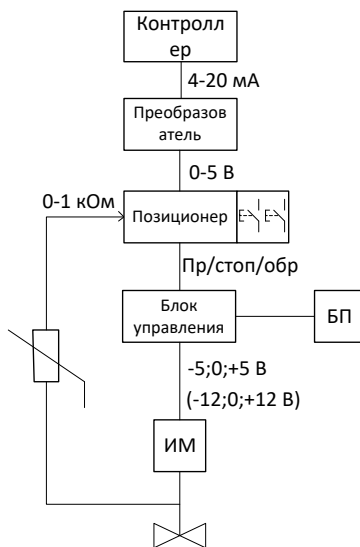


Рис. 1. Структурная схема регулирующего клапана

Клапан включает в себя контроллер, в качестве которого использовался калибратор-измеритель унифицированных сигналов; преобразователь – модуль преобразователя тока в напряжение HW-685; позиционер управляет положением клапана в соответствии с командой от системы управления, в качестве позиционера использовалась плата микроконтроллера Arduino; блоком

управления являются два реле, которые выполняют функцию передачи управляющего сигнала с микроконтроллера на электропривод; БП – блок питания; ИМ – исполнительный механизм в виде электропривода. Также для обратной связи используется потенциометр.

Схема подключения представлена на рис. 2.

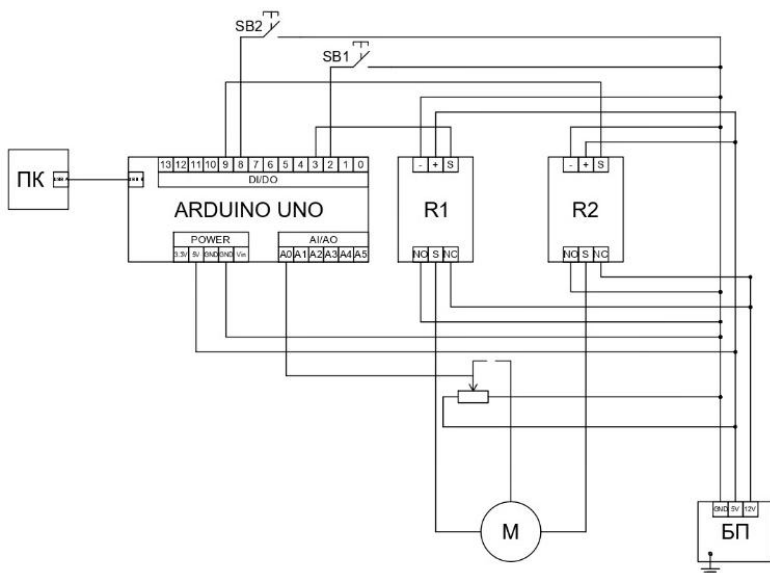


Рис. 2. Схема подключения

В нашей работе клапан был реализован с дальнейшей перспективой, на то что он будет эксплуатироваться на лабораторной установке, поэтому он не рассчитан на большие нагрузки и агрессивные среды, однако в дальнейшем это можно легко модифицировать и подстроить под требуемые технологические процессы. Также реализовано два вида управления клапаном: местное управление с помощью кнопок и дистанционное управление с компьютера.

В будущем планируется реализовать местную индикацию степени открытия клапана и дальнейшую интеграцию в автоматизированные системы.

Список литературы

1. Соммер У. Программирование микроконтроллерных плат Arduino / Freeduino. – СПб.: БХВ-Петербург, 2012. – 256 с.
2. Прата С. Язык программирования C++. Лекции и упражнения. – М.: Вильямс, 2017. – 1248 с.
3. Официальный сайт аппаратной платформы Arduino [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.arduino.cc/> (дата обращения: 04.11.2022).
4. AlexGyver Technologies. [Электронный ресурс]. – URL: <https://alexgyver.ru>.

Об авторах

Чижов Никита Андреевич – студент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: nik.chizhov.2001@mail.ru

Мельник Александр Борисович – студент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sannko123@gmail.com

Вялых Илья Анатольевич – доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: ilya.vyalih@pstu.ru

**И.С. Ваганов, В.С. Базанов, И.Р. Биктагиров,
Н.Ю. Крымкин, В.А. Назин**

**ИНСТРУМЕНТЫ ПРОДВИНУТОЙ АНАЛИТИКИ
В ЦИФРОВИЗАЦИИ СИБУРА (APC, RTO, ЭКОНС).
СОБСТВЕННЫЕ РЕШЕНИЯ И РАЗРАБОТКИ В ОТВЕТ НА ВЫЗОВЫ**

Дана описательная часть цифровых продуктов APC, RTO, ЭКОНС и их реализация в рамках ПАО «Сибур Холдинг» и АО «Сибур-Химпром». Представлены вызовы, с которыми пришлось столкнуться в условиях санкционного давления. Разработаны и внедрены инициативы, позволившие сохранить работоспособность систем и повысить эффективность производств.

Ключевые слова: «Сибур Холдинг», «Сибур-Химпром», цифровизация, СУУТП (системы улучшенного управления технологическим процессом), RTO (Real Time Optimization), ЭКОНС, РСУ (распределенные системы управления), SPYRO, санкции.

**I.S. Vaganov, V.S. Bazanov, I.R. Biktagirov,
N.Y. Krymkin, V.A. Nazin**

**ADVANCED ANALYTICS TOOLS IN THE DIGITALIZATION OF SIBUR
(APC, RTO, EKONS). OWN SOLUTIONS AND ELABORATIONS
IN RESPONSE TO CHALLENGES**

The descriptive part of APC, RTO, EKONS digital products and their implementation at PJSC Sibur Holding and JSC Sibur-Khimprom is given. The challenges faced in the conditions of sanctions pressure are presented. Initiatives that have made it possible to maintain the operability of systems and increase the efficiency of manufacturing facility have been developed and implemented.

Keywords: “Sibur Holding”, “Sibur-Khimprom”, digitalization, APC (Advanced Process Control), RTO (Real Time Optimization), EKONS, DCS (Distributed Control System), SPYRO, sanctions.

Целью каждого производства является минимизация затрат и увеличение выпуска целевой продукции. Для этого используются различные инструменты, в том числе цифровые продукты. На АО «Сибур-Химпром» нашей командой были внедрены системы APC, RTO и ЭКОНС, работающие в синергии.

APC (Advanced Process Control) – система улучшенного управления технологическим процессом (СУУТП), которая позволяет стабилизировать и вести режим ближе к технологическим ограничениям. За счет предиктивного управления APC реализуется на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях и позволяет эксплуатировать производственные процессы с наивысшей безопасностью, минимизацией эксплуатационных затрат, надежностью и в соответствии с существующими экологическими ограничениями [1]. Система анализирует поведение установки за несколько часов и на основе данного анализа прогнозирует, как изменятся параметры процесса в будущем. На основе сделанного прогноза система принимает решение, как и на сколько изменить задание ПИД-регуляторов, чтобы поддерживать параметры технологического процесса в заданном диапазоне. Система APC состоит из набора виртуальных анализаторов, позволяющих отображать показатели качества в режиме реального времени, и вычислительной платформы-контроллера, в которой содержится модель технологического процесса в виде передаточных функций. Принципы построения моделей разнообразны, некоторые из них, в том числе, применяемые на ПАО «Сибур Холдинг» приведены в источнике [2]. На АО «Сибур-Химпром» APC внедрена на трех производственных площадках, на которых благодаря системе было достигнуто увеличение конверсии сырья, выход целевых продуктов и сокращение потерь при сохранении требуемого качества продукции.

RTO (Real Time Optimization) – система оптимизации производства в реальном времени, которая подбирает оптимальный режим установки за счет строгой математической модели процесса [3]. На рынке представлено множество разработчиков RTO систем: Honeywell, Yokogawa, Aspen Schneider Electric, Emerson, Narcon. Нами была разработана собственная система и внедрена на установке пиролиза. RTO учитывает большое количество переменных: геометрию змеевиков печей и количество образующегося кокса, физику и химию процесса, количество и состав перерабатываемого сырья. В качестве исходных данных для RTO служит информация от РСУ и данные лаборатории. Технологические ограничения, задания по объему перерабатываемой и выпускаемой продукции для системы указывает сам оператор. В итоге RTO по

заданным условиям подбирает оптимальные параметры для максимизации выпуска этилена, пропилена и изобутилена. По результату внедрения RTO позволила снизить операционные затраты установки и повысить выпуск целевой продукции.

Система RTO состоит из нескольких блоков: математической модели (построена в среде VBA Excel), набора тегов (данные лабораторных анализов, показания КИП, ограничения, введенные операторами в PCY), системы визуализации (отображает текущие и оптимизированные параметры установки). Задачей инженера RTO являлось собрать и увязать все блоки воедино с учетом требований персонала, для которого разрабатывалась данная система.



Рис. 1. Пример отображения ЭКОНС

ЭКОНС – система визуализации критических параметров и индексов эффективности установки. Инструмент позволяет производственному персоналу ускорить выявление корневых причин возможных сбоев и принять своевременно оптимальные решения для корректировки режима.

Эксперт ЭКОНС в программной среде «Цифровая платформа ЭКОНС» с использованием тегов из «Озера данных» разрабатывает калькуляции и создает окна эффективности, принятые на производствах для оценки их результативности. ЭКОНС внедрен на всех предприятиях ПАО «Сибур-Холдинг», в том числе на шести производственных площадках АО «Сибур-Химпром» и представляет собой набор графических панелей в виде спидометра (рис. 1). С помощью ЭКОНС оперативный персонал в реальном времени отслеживает эффективность заданного технологического

режима установки, объема потребления сырья, энергоресурсов и потерь. При нахождении в «желтой зоне» по контролируемым параметрам своевременно корректируется режим установки. Таким образом, достигаются высокие экономические показатели по процессу, а также улучшается экология за счет грамотного использования энергоресурсов путем оптимизации использования топливного газа, предотвращая генерацию лишних объемов выбросов в атмосферу углекислого газа [4].

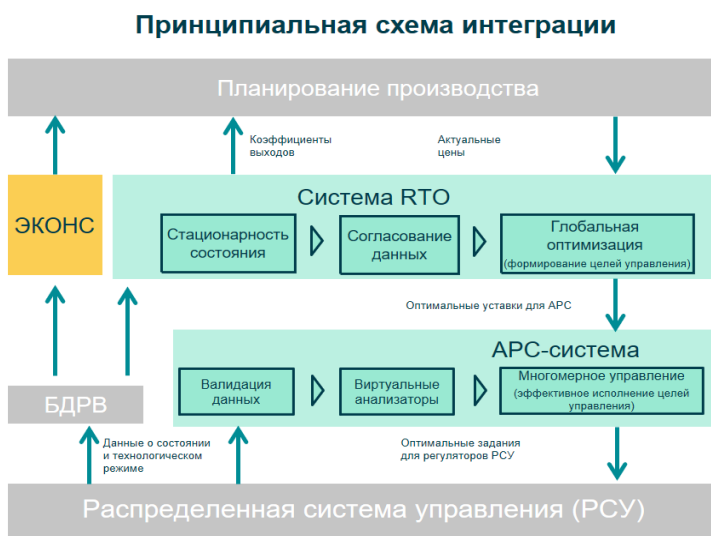


Рис. 2. Схема взаимодействия APC, RTO ЭКОНС

Схема интеграции цифровых продуктов АО «Сибур-Химпром» представлена на рис. 2. Система APC считывает данные о технологических параметрах с PCU, производит прогноз влияния возмущений на технологический процесс с целью выполнения задачи от оператора для контролируемых переменных и критериев оптимизации, и далее выполняет передачу оптимальных установок на управляющие переменные (контуры регулирования в PCU).

Ключевые технологические параметры установки записываются в базу данных реального времени (MES) для выполнения задач хранения, предоставления информации для

анализа работы и передачи данных в цифровые инструменты верхнего уровня. Данные из MES используются для расчётов глобальной оптимизации системы RTO и для отображения на панелях ЭКОНС.

В системе RTO производятся моделирование и расчет оптимальных параметров процесса на уровне всего производства с учетом текущих ограничений и целей по выпуску продуктовой корзины. Оптимизированные значения учитываются персоналом для ведения технологического режима и устанавливаются целями для системы APC.

В ЭКОНС по описанному выше механизму формируются окна эффективности, используемые оперативным персоналом для корректировки режима установки для тех контуров, которые не входят в периметр системы APC.

Таким образом, использование цифровых инструментов позволяет эффективно управлять технологическим режимом установки при минимальном вмешательстве оператора.

Для реализации проектов внедрения цифровых инструментов на АО «Сибур-Химпром» были заключены соглашения с иностранными компаниями-разработчиками. В условиях санкционного давления деятельность данных компаний была прекращена на территории РФ. В связи с этим фактом возникла угроза завершения реализуемых проектов.

По проекту внедрения APC на производстве по выпуску этилена и пропилена не были завершены в полной мере пусконаладочные работы. Благодаря тому что в ПАО «Сибур Холдинг» системы класса APC внедрялись с 2018 г., был накоплен опыт и компетенции по работе с цифровым инструментом. Это позволило продолжить внедрение с использованием ресурса внутренней экспертной сети с других предприятий ПАО «Сибур Холдинг». Параллельно прорабатывался поиск замены компании исполнителя, по результатам которого было заключено соглашение с отечественной компанией. Благодаря данным шагам удалось успешно внедрить систему на предприятии. Доверие реализации проекта отечественной компании положительно сказалось в области импортозамещения, а также во взаиморазвитии вендора и инженеров предприятия.

По инструменту RTO возникла проблема по отказу продления срока действия лицензии строгой модели (SPYRO). В связи с этим для

обеспечения работоспособности системы RTO была разработана собственная модель. Это позволило стать независимым от лицензий иностранного вендора, а также повысить уровень технологической зрелости внутри команды на предприятии.

В ЭКОНС работа по переводу продукта на собственную разработку началась еще до введения международных санкций в отношении РФ. Для того чтобы уйти от потребности постоянного приобретения лицензий и упрощения работы с инструментом, был реализован переход с платформ GE iFIX и Proficy Historian на «Цифровую платформу ЭКОНС» собственной разработки. Это позволило эксплуатировать инструмент без необходимости поддержки командой разработки и использовать инструмент инженерами на производстве.

Цифровые продукты APC, RTO и ЭКОНС, работая в синергии друг с другом, доказали свою эффективность и принесли значительные экономические эффекты для ПАО «Сибур Холдинг» и АО «Сибур-Химпром». Для компании данные направления не теряют своей актуальности и продолжают оставаться перспективными. В условиях санкционного давления особое место в портфеле проектов «Сибура» отводится инициативам, связанным с импортозамещением. Это позволяет обрести инновационную и технологическую независимость в условиях турбулентного состояния современного мира.

Список литературы

1. Основные решения и преимущества СУУТП компании Иокогава / М.Р. Хатимов, А.В. Богачёв, Б.М. Низамеев, Д.А. Рыжов // Экспозиция Нефть Газ. – 2015. – №5 (44). – С. 92–95
2. Работников М.А. Разработка метода обновления многомерной динамической модели управляемого технологического объекта // Проблемы управления. – 2021. – № 3. – С. 58–64.
3. Real-time optimization (RTO) – продолжение [Электронный ресурс]. – URL: https://habr.com/ru/companies/sibur_official/articles/728092/ (дата обращения: 25.03.2023).
4. Официальный сайт «Сибур» [Электронный ресурс] – URL: <https://www.sibur.ru/ru> (дата обращения: 25.03.2023).

Об авторах

Ваганов Иван Сергеевич – главный эксперт, отдел «Системы улучшенного управления технологическим процессом», АО «Сибур-Химпром», e-mail: vaganivan@mail.ru

Базанов Вячеслав Сергеевич – эксперт, отдел «Системы улучшенного управления технологическим процессом», АО «Сибур-Химпром», e-mail: bazanovvyas@shp.sibur.ru

Биктагиров Ильдар Рафаилович – главный эксперт, проектный офис «Цифровые технологии», АО «Сибур-Химпром», e-mail: biktagirovir@shp.sibur.ru

Крымкин Никита Юрьевич – кандидат химических наук, главный эксперт, отдел «Системы улучшенного управления технологическим процессом», АО «Сибур-Химпром», e-mail: krymkinnyu@mail.ru

Назин Владимир Александрович – главный эксперт, Внедрение RTO, ООО «Сибур», e-mail: nazinva@sibur.ru

Научное издание

ХИМИЯ. ЭКОЛОГИЯ. УРБАНИСТИКА

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

г. Пермь, 19–21 апреля 2023 г.

В четырех томах

Том 3

Корректор *В.И. Булатова*

Подписано в печать 1.08.2023. Формат 60×90/16.
Усл. печ. л. 20,75. Тираж 25 экз. Заказ № 160/2023.

Издательство
Пермского национального исследовательского
политехнического университета.
Адрес: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 113.
Тел. (342) 219-80-33.