

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ**

ВІСНИК

**Східноукраїнського
національного університету
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ**

**№ 10 (217)
2014**

НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

Луганськ 2014

ВІСНИК

СХІДНОУКРАЇНСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

№ 10 (217) 2014

НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

ЗАСНОВАНО У 1996 РОЦІ

ВИХІД З ДРУКУ - ВІСІМНАДЦЯТЬ РАЗІВ НА РІК

Засновник

Східноукраїнський національний університет
імені Володимира Даля

Журнал зареєстровано

в Міністерстві юстиції України

Свідоцтво про державну реєстрацію

серія КВ № 15607-4079ПР

від 18.08.2009 р.

VISNIK

OF THE VOLODYMYR DAHL EAST
UKRAINIAN NATIONAL UNIVERSITY

№ 10 (217) 2014

THE SCIENTIFIC JOURNAL

WAS FOUNDED IN 1996

IT IS ISSUED EIGHTEEN TIMES A YEAR

Founder

Volodymyr Dahl East Ukrainian National
University

Registered by the Ministry

of Justice of Ukraine

Registration Certificate

KB № 15607-4079ПР

dated 18.08.2009

Журнал включено до Переліків наукових видань ВАК України (Бюл. ВАК №3 2010 р.), (Бюл. ВАК №5 2010 р.), (Бюл. ВАК №3 2010 р.), (Бюл. ВАК №11 2010 р.), (Бюл. ВАК №7 2011 р.) в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук з *технічних, економічних, історичних, хімічних та фізико-математичних наук* відповідно.

ISSN 1998-7927

Головна редакційна колегія:

Голубенко О.Л., член-кор. Національної академії педагогічних наук, докт. техн. наук (головний редактор),

Осенін Ю.І., докт. техн. наук (заступник головного редактора),

Смирний М.Ф., докт. техн. наук (заступник головного редактора),

Ver R., dr hab,

Idjer M., dr hab,

Krasowski E., dr hab,

Будіков Л.Я., докт. техн. наук,

Гутько Ю.І., докт. техн. наук,

Дейнека І.Г., докт. техн. наук,

Куликов Ю.А., докт. техн. наук,

Нечаев Г.І., докт. техн. наук,

Носко П.Л., докт. техн. наук,

Рач В.А., докт. техн. наук,

Соколов В.І., докт. техн. наук,

Ульшин В.О., докт. техн. наук,

Чернецька-Білецька Н.Б., докт. техн. наук,

Шарка М., dr hab,

Рамазанов С.К., докт. техн. наук, докт. екон. наук,

Бузько І.Р., докт. екон. наук,

Козаченко Г.В., докт. екон. наук,

Максимов В.В., докт. екон. наук,

Третяк В.В., докт. екон. наук,

Даніч В.М., докт. екон. наук,

Заблоцька І.В., докт. екон. наук,

Свірідова Н.Д., докт. екон. наук,

Чернявська Є.І., докт. екон. наук,

Арлінський Ю.М., докт. фіз.-мат. наук,

Голубничий П.І., докт. фіз.-мат. наук,

Філоненко А.Д., докт. фіз.-мат. наук,

Горшков В.Н., докт. фіз.-мат. наук,

Nowakowski A., dr. hab,

Галстян Г.А., докт. хім. наук,

Глікін М.А., докт. техн. наук,

Захаров І.І., докт. хім. наук,

Кондратов С.О., докт. хім. наук,

Кудюков Ю.П., докт. хім. наук,

Суворін О.В., докт. техн. наук,

Новаков В.П., докт. хім. наук,

Голосман Е. З., докт. хім. наук,

Chernyavskij G., dr. hab,

Gadushova Z., dr hab,

Довжук І.В., докт. іст. наук,

Михайлюк В.П., докт. іст. наук,

Сергієнко Ю.Г., докт. іст. наук,

Євдокимов М.О., докт. іст. наук,

Санжаров С.М., докт. іст. наук,

Фомин А.И., докт. іст. наук,

Єліна О.Ю., докт. іст. наук,

Відповідальний за випуск: Поркуян О. В.

Рекомендовано до друку Вченою радою Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (Протокол № 3 від 11. 12. 2014 р.)

Матеріали номера друкуються мовою оригіналу.

© Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, 2014

© Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, 2014

ЗМІСТ**ХІМІЧНІ НАУКИ**

Бушусв А. С., Колбасюк О. О., Лагутенко М. А., Галстян Г. А. КІНЕТИКА ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗЕНУ ТА ЙОГО ОКСИГЕНВМІСНИХ ПОХІДНИХ ОЗОНОМ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ.....	7
Керемет М.А., Галстян А.Г. ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНОЇ РЕАКЦІЇ ОЗОНУ З 4-АМІНОТОЛУЕНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ.....	10
Суворин А.В. КІНЕТИКА ЕКСТРАКЦІЇ Ni^{2+} І Ca^{2+} ІЗ ОТРАБОТАНОГО ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО КАТАЛИЗАТОРА В СОВМЕЩЕНОМУ ХЕМОСОРБЦІОННО-ЕКСТРАКЦІОННОМУ ПРОЦЕСІ.....	14
Фєдотов Р.М., Захаров І.І., Ліщишина Т.П. ІНТЕНСИФІКАЦІЯ УТВОРЕННЯ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ КАВІТАЦІЄЮ ПЕРОКСИДА ВОДНЮ.....	18
Швец Д.И., Шрамкова Т.Г., Щеголева А.А., Тарасов В.Ю. СОРБЦІОННА ОЧИСТКА ТЕХНОЛОГІЧЕСКИХ РАСТВОРОВ НЕФТЕШЛАМОВЫХ ПОЛИГОНОВ КОМПОЗИЦИОННЫМИ СОРБЕНТАМИ	26
Швец Д.И., Тарасов В.Ю. О ВЛИЯНИИ БИОГУМУСА НА ПРОЦЕССЫ ВЕДЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ЗЕМЛЕДЕЛИЯ НА ПОЧВАХ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ЭКОТОКСИКАНТАМИ	30

ТЕХНІЧНІ НАУКИ

Ал-Хаддад А. Дж., Киселёва-Логинова Е.В. КІНЕТИКА ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В СРЕДЕ КИСЛОТНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ	34
Гликин М.А., Черноусов Е.Ю. ДЕСТРУКТИВНАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА.....	38
Гликина И.М. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ.....	44
Казаков В.В. СИНТЕЗ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ. ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ КИСЛОРОДА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА	51
Кардашук В.С., Рязанцев О.І. КЕРУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИМ ПРОЦЕСОМ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ВІДХОДІВ ХЛОРОГРАНІЧНОГО СИНТЕЗУ В УМОВАХ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ПАРАМЕТРІВ	54
Корчуганова О.М., Абузарова К.Р. КІНЕТИКА ТЕРМОРОЗКЛАДАННЯ ЖОВТОГО ОКСИДУ ЗАЛІЗА.....	59
Кулыгина З.П., Исак А.Д., Шипидченко М.В. ПРЯМОЕ ВВЕДЕНИЕ АМИНОГРУППЫ В АРОМАТИЧЕСКОЕ ЯДРО Ш. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПРЯМОГО АМИНИРОВАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ В КИСЛОЙ СРЕДЕ	63
Шумакова Т.А. ПОВЫШЕНИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА ИЗГОТОВЛЕНИЯ АБРАЗИВНЫХ ГРАНУЛ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕМ КОНСТРУКЦИИ ФОРМООБРАЗУЮЩИХ УСТРОЙСТВ	68
Алахмад Алмоу К. МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ КАТАЛІТИЧНОГО КРЕКІНГУ АЕРОЗОЛЬНИМ НАНОКАТАЛІЗОМ	74

Леоненко С.В., Кудрявцев С.А., Кутакова Д.А. ПЕРЕРАБОТКА МАЗУТА В УГЛЕВОДОРОДЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА	79
Медведев Е.Е., Шершнев С.А., Гликин М.А. АЭРОЗОЛЬНЫЙ НАНОКАТАЛИЗ ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ СЛОЕ. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ КИНЕТИКИ НА ПРИМЕРЕ ТЕСТ-РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ...	83
Мохоцько В.І. ОЦЕНКА И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УГЛЕКИСЛОТНОЙ АГРЕССИИ КАРСТОВЫХ ВОД В ЗОНАХ ВЛИЯНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ	88
Назаренко О.С., Зайцева С.О. ДОСЛІДЖЕННЯ ПО ВИКОРИСТАННЮ ШЛАКІВ ТЕС ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВИРОБНИЦТВ ОРГАНІЧНИХ НАПІВПРОДУКТІВ І БАРВНИКІВ	92
Проказа О.І. ДОСЛІДЖЕННЯ ТОЧНОСТІ СИСТЕМ КОНТРОЛЮ ТРЕТЬОГО ПОРЯДКУ МЕТОДОМ КВАДРАТУР	97
Рябіченко А.В. ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕХІДНИХ ПРОЦЕСІВ ІНФОРМАЦІЙНО-ВИМІРЮВАЛЬНИХ СИСТЕМ ВИСОКОГО ПОРЯДКУ МЕТОДОМ КВАДРАТУР	102
Рязанцев О.І., Щербаков Є.В., Щербакова М.Є. ВИКОРИСТАННЯ ВЕБ-ТЕХНОЛОГІЙ В СИСТЕМАХ КЕРУВАННЯ.....	109
Самойлова Ж.Г. РАЗРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО – СТАТИСТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ РЕАКТОРА СИНТЕЗА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ПЕРИОД ПУСКА	115
Сафонова С.А. ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЙ КОМПЛЕКС ПОДДЕРЖКИ ДЕЙСТВИЙ ДИСПЕТЧЕРА ХИМИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ В АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЯХ. БАЗЫ ДАННЫХ.....	122
Сердюкова М.Г., Кудрявцев С.О., Глікіна І.М. ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ МЕХАНОХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ НА ПРОЦЕС ОКИСНЕННЯ SO ₂ ДО SO ₃	128
Татарченко Г.О., Шаповалова И.Н., Бродский А.Л. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОРРОЗИИ СТАЛИ 12Х18Н10Т В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА АЗОЛДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	133
Щербаков Є.В., Щербакова М.Є. АНАЛІЗ БАЗОВИХ СТРУКТУР ДАНИХ СУЧАСНИХ МОВ ПРОГРАМУВАННЯ.....	138
Щербакова М.Є., Щербаков Є.В. ФУНКЦІОНАЛЬНІ ОСОБЛИВОСТІ JAVASCRIPT-ДОДАТКІВ	142
Шаповалов Д.Д., Усов М.І., Лорія М.Г., Целіщев О.Б. РОЗРОБКА СИСТЕМ МОНІТОРИНГУ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОЇ УСТАНОВКИ ФОТО-АВТОКАТАЛІТИЧНОЇ КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ У МЕТАНОЛ.....	147
Якимів М.М. АДАПТИВНА МОДЕЛЬ РОЗПОДІЛУ РІДИННИХ СКУПЧЕНЬ В ГАЗОПРОВІДІ.....	153

CONTENTS

CHEMICAL SCIENCES

Bushuev A. S., Kolbasiuk A. O., Lagutenko M. A., Galstyan G. A. KINETICS OF OXIDATION OF ETHYLBENZENE AND ITS OXYGEN CONTAINING DERIVATIVES BY OZONE IN ACETIC ACID.....	7
Keremet M.A., Galstyan A.G. THE STUDY OF CATALYTIC REACTION OF OZONE WITH 4-AMINOTOLUENE IN THE LIQUID PHASE.....	10
Suvorin A.V. THE KINETICS OF EXTRACTION Ni^{2+} AND Ca^{2+} FROM SPENT THREE-COMPONENT CATALYST IN THE COMBINED KHEMOSORBCION-EXTRACTION PROCESS.....	14
Fedotov R.N., Zakharov I.I., Lishchyshyna T.P. INTENSIFICATION OF NITRIC ACID FORMATION UNDER THE EFFECT OF HYDROGEN PEROXIDE CAVITATION.....	18
Shvets D.I., Shramkova T.G., Schegoleva A.A., Tarasov V.Yu. PURIFICATION OF TECHNOLOGICAL SOLUTIONS OIL SLUDGE LANDFILLS SORBENTS.....	26
Shvets D.I., Tarasov V.Yu. ON THE INFLUENCE OF BIOHUMUS ON PROCESSES ORGANIC LEADING ON SOIL CONTAMINATED ECOTOXICANTS.....	30

TECHNICAL SCIENCES

Al-Haddad A.J., Kiseliyova-Loginova Ye.V. THE KINETICS OF THE REACTION OF MALEIC ANHYDRIDE AND OLEIC ACID IN A MEDIUM OF THE ACIDIC SOLVENT.....	34
Glikin M.A., Chernousov E.Yu. DESTRUCTIVE PROCESSING OF HYDROCARBON FEEDSTOCKS IN INORGANIC MELTS. TECHNICAL AND ECONOMIC ASSESSMENT.....	38
Glikina I.M. TO STUDY EFFECT OF CATALYST ACTIVITY TO CATALYTIC CRACKING OF VACUUM GASOIL.....	44
Kazakov V.V. SYNTHESIS OF NITRIC ACID. INFLUENCE OF OXYGEN ADDITION ON SELECTIVITY OF AMMONIA OXIDIZATION.....	51
Kardashuk V.S., Ryazantcev O.I. PROCESS CONTROL WASTE ORGANOCHLORINE SYNTHESIS UNDER CONDITIONS OF UNCERTAINTY PARAMETERS.....	54
Korchuganova O., Abuzarova K. KINETICS OF YELLOW IRON OXIDE THERMODESTRUCTION.....	59
Kulygina Z.P., Isak A.D., Shipidchenko M.V. DIRECT INTRODUCTION OF THE AMINO GROUP IN THE AROMATIC NUCLEUS III. A STADI OF THE DIRECT AMINATION OF ALKYL BENZENES IN ACIDIS MEDIUM.....	63
Shumakova T. IMPROVING THE PRODUCTIVITY OF MANUFACTURING OF ABRASIVE GRANULES PROCESS BY IMPROVING THE CONSTRUCTION OF THE FORMERS.....	68
Alahmad Almou K.	

THE MATHEMATICAL MODEL OF CATALYTIC CRACKING BY THE AEROSOL NANOCATALYSIS.....	74
Leonenko S.V., Kudryavtsev S.A., Kutakova D.A. FUEL OIL CONVERSION TO HYDROCARBONS TECHNOLOGY AEROSOL	79
Medvedev E.E., Shershnev S.A., Glikin M.A. AEROSOL NANOCATALYSIS IN ROTATING BED. INVESTIGATIONS OF PROCESS KINETICS ON EXAMPLE OF ACETIC ACID OXIDATION	83
Mokhonko V.I. THE ESTIMATION AND FORECASTING CARBON DIOXIDE AGGRESSION KARST WATERS IN INFLUENCE ZONES INDUSTRIAL FACILITIES.....	88
Nazarenko E.S. Zaitseva S.O. STUDY ON USING THE SLAG TPP SEWAGE PRODUCTION OF ORGANIC INTERMEDIATES AND DYESTUFF	92
Prokaza E. THE RESEARCH OF ACCURACY OF SYSTEMS CONTROL THE THIRD ORDER BY THE METHOD OF QUADRATURES	97
Ryabichenko A. THE RESEARCH OF TRANSIENTS OF INFORMATION-MEASURING SYSTEMS OF HIGH ORDER BY THE METHOD OF QUADRATURES.....	102
Ryazantsev O.I., Shcherbakov E.V., Shcherbakova M.E. THE USE OF WEB TECHNOLOGIES IN CONTROL SYSTEMS.....	109
Samojlova Zh.G. DEVELOPMENT OF AN EXPERIMENTAL – STATISTICAL MODEL FOR THE REACTOR ACETIC ACID SYNTHESIS DURING THE COMMISSIONING PERIOD.....	115
Safonova S.A. HARDWARE-SOFTWARE SYSTEM TO SUPPORT OPERATION SUPERVISOR IN EMERGENCY SITUATION. DATABASES.....	122
Serdukova M.G., Kudryavcev S.O., Glikina I.M. STUDY IMPACT MECHANOCHEMICAL ACTIVATION PROCESS OXIDATION OF SO ₂ TO SO ₃	128
Tatarchenko G., Shapovalova I, Brodsky A. ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF STEEL CORROSION 12X18H10T IN THE SYNTHESIS PROCESS OF AZOLE-DECARBOXYLIC ACID	133
Shcherbakov E.V., Shcherbakova M.E. BASIC DATA STRUCTURE ANALYSIS FOR MODERN PROGRAMMING LANGUAGES	138
Shcherbakova M.E., Shcherbakov E.V. FUNCTIONAL FEATURES OF JAVASCRIPT-APPLICATIONS	142
Shapovalov D.D., Usov M. I., Loriya M.G., Tselishev A.B. DEVELOPMENT OF MONITORING SYSTEMS FOR LABORATORY INSTALLATION OF PHOTO-AUTOCATALYTIC CONVERSION METHANE TO METHANOL	147
Iakymiv M.M. ADAPTIVE MODEL OF THE LIQUID ACCUMULATIONS DISTRIBUTION IN THE PIPELINE.....	153

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 541.127: 542.943

КІНЕТИКА ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗЕНУ ТА ЙОГО ОКСИГЕНВМІСНИХ ПОХІДНИХ ОЗОНОМ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ

Бушуєв А.С., Колбасюк О.О., Лагутенко М.А., Галстян Г.А.

KINETICS OF OXIDATION OF ETHYLBENZENE AND ITS OXYGEN CONTAINING DERIVATIVES BY OZONE IN ACETIC ACID

Bushuev A.S., Kolbasiuk A.O., Lagutenko M.A., Galstyan G.A.

Досліджено реакцію озону з етилбенzenом та його оксигенвмісними похідними в оцтовій кислоті. Показано, що за умов вичерпного окиснення етилбензену переважно утворюються озоніди – продукти руйнування ароматичного кільця (60 %), – і в меншій мірі – продукти окиснення бічного ланцюга: ацетофенон, метилфенілкарбінол, бензальдегід та бензойна кислота. Визначено, що руйнування бензенового кільця здійснюється лише на стадії окиснення етилбензену; метилфенілкарбінол та ацетофенон озонуються майже цілком за бічним ланцюгом (відповідно 95,0 і 96,2 %). Розглянуто схему хімічних перетворень етилбензену і продуктів його окиснення, яка задовільно описує експериментальні дані.

Ключові слова: етилбензен, метилфенілкарбінол, ацетофенон, оцтова кислота, окиснення, озон.

1. Вступ. Дослідження реакції рідиннофазного окиснення етилбензену (ЕБ) та його оксигенвмісних похідних озonom має практичне значення для створення нових маловідходних окиснювальних технологій одержання метилфенілкарбінолу (МФК) та ацетофенону (АФ) [1]. В зв'язку з цим вивчення кінетики та механізму реакції озону з ЕБ та продуктами його окиснення є актуальною задачею.

2. Основні матеріали дослідження. В даній роботі вивчено кінетичні особливості реакції озону з ЕБ та продуктами його окиснення в льодяній оцтовій кислоті при температурі 15 °С та атмосферному тиску.

Озон синтезували з повітря у бар'єрному розряді [2]. Методики проведення експериментів та аналізів приведені в роботі [3]. Для визначення α -фенілетилгідропероксиду у розчині використовували йодометричну методику [4, 5] після попередньої обробки реакційної маси (рис. 1, кр. 2) спиртовим розчином луку для руйнування озонідів [5].

3. Обґрунтування отриманих наукових результатів. На рисунку 1 наведені результати

досліджень реакції озону з ЕБ в оцтовій кислоті при температурі 15 °С. Як видно з рисунку, основними продуктами окиснення є пероксиди (60%) – продукти озонолітичної деструкції бензенового кільця, і меншою мірою – продукти окиснення за етильною групою – МФК (в умовах екстремуму на кривій вихід його становить 10%, кр. 4), АФ (34%, кр. 3), бензальдегід (БА) (сліди) і бензойна кислота (БК) (кр. 5). Окрім того серед продуктів реакції в розчині ідентифіковано значні кількості карбонових кислот (45% (150 хв), кр.6) (передбачається що вони є продуктами окиснення аліфатичних альдегідів, сх. 3). α -Фенілетилгідропероксид за умов досліду і застосованої методики аналізу не ідентифіковано.

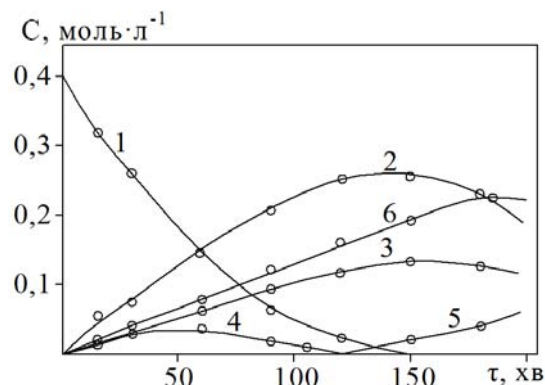
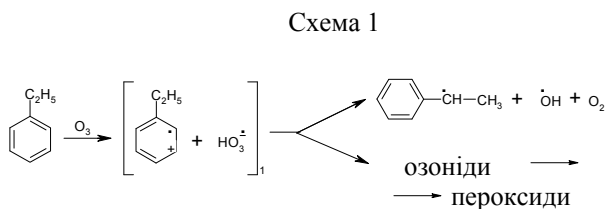


Рис. 1. Кінетика окиснення ЕБ озonom в оцтовій кислоті; $T = 288 \text{ K}$; $[ArH] = 0,4$; $[O_3]_0 = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $V_p = 0,01 \text{ л}$; швидкість газового потоку – $8,33 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$. Зміна концентрації ЕБ (1), озонідів (2), АФ (3), МФК (4), БК (5), карбонових кислот (6)

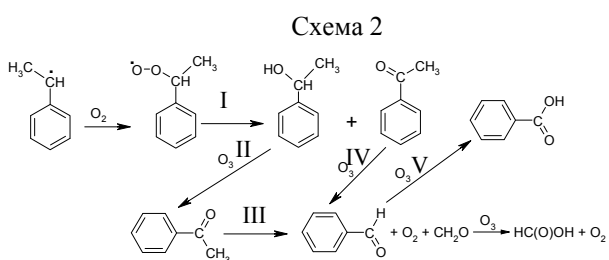
Кінцевими продуктами окиснення ЕБ за бічним ланцюгом є БК. МФК і БА – проміжні продукти, котрі підлягають подальшому окисненню: МФК до АФ, а АФ до БК через проміжний БА. Про це свідчить характер кінетичних кривих (рис. 1), за якими максимумами концентрацій спирту (кр. 4) і

кетону (кр. 3) співпадають з початком накопичення продуктів їх окиснення (відповідно кр. 3 та 5).

Схема утворення продуктів окиснення ЕБ, в умовах дослідів, визначається двома напрямками (сх. 1):



Перший напрям розвивається за (сх. 2):



Другий напрям, що веде до руйнування бензенного кільця, описується (сх. 3), запропонованою Кріге [6, 7]:

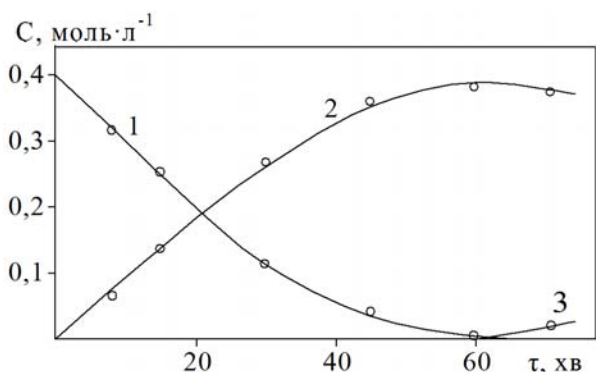
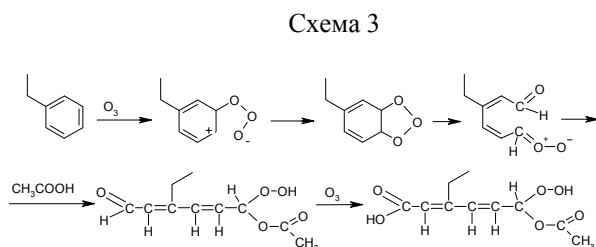


Рис. 2. Кінетика окиснення МФК озonom в оцтовій кислоті: $T = 288 \text{ K}$; $[ArCH(OH)CH_3]_0 = 0,4$; $[O_3]_0 = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $V_p = 0,01 \text{ л}$; швидкість газового потоку $- 8,33 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$. Зміна концентрації МФК (1), АФ (2), БК (3)

За (сх. 2) первинний продукт окиснення ЕБ за бічним ланцюгом МФК далі окиснюється до АФ

(напрям II). За кінетичних умов реакція окиснення спирту розвивається без індукційного періоду (рис. 2) з початковою швидкістю, яка у два рази перевищує швидкість окиснення ЕБ (відповідно $1,6 \cdot 10^{-4}$ та $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1}$), що цілком зрозуміло, оскільки гідроксильна група послаблює сусідній зв'язок С – Н (в метані $Q_{C-H} = 423,2$; в метанолі – 385,5; в етані – 406,7; в етанолі – 368,7 кДж·моль⁻¹ [8], тобто С-Н – зв'язок у спирті є на 38 кДж·моль⁻¹ слабшим, ніж у відповідного вуглеводню), в наслідок чого, при окисненні озonom, розривається саме цей зв'язок і утворюється радикал $ArC'(OH)CH_3$ (аналогічно сх. 1).

В дослідних умовах основним продуктом окиснення МФК є АФ (рис. 2, кр. 2). Він утворюється з виходом 95 % і лише 5 % МФК руйнується за ароматичним кільцем (аналогічно сх. 3).

АФ є досить стійкою до окиснення озonom сполукою. При 15 °С його константа швидкості є значно нижчою ($0,04 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$), ніж константи швидкості ЕБ ($0,4 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$) та МФК ($0,8 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$), тому він починає реагувати з озonom лише після вичерпного окиснення вихідної речовини (рис. 1, 2). Кінцевим продуктом окиснення АФ є БК (96,2 %). Передбачається, що вона утворюється через БА (сх. 2), який за умов дослідів ідентифікується як «сліди», оскільки має константу швидкості з озonom, яка значно перевищує константи швидкості компонентів реакційної маси ($2,3 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$).

Найбільш стабільною речовиною серед продуктів озонування ЕБ та його оксигенвмісних похідних є БК; її константа швидкості в реакції з озonom в 40 разів менша ($10^{-3} \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$) за константу швидкості реакції озону з АФ.

4. Висновки. Показано, що при окисненні ЕБ та його оксигенвмісних похідних в льодяній оцтовій кислоті при температурі 15 °С та атмосферному тиску окиснювальна деструкція бензенного кільця відбувається переважно на стадії окиснення ЕБ, коли 60 % вихідної речовини втрачає ароматичність і лише 34 % окиснюється за бічним ланцюгом з утворенням МФК та АФ. Одержані в реакції спирт і кетон озонуються майже цілком за бічним ланцюгом, вміст продуктів руйнування бензенного кільця у цьому випадку не перевищує 5 %. Запропонована схема окиснювальних перетворень за бічним ланцюгом, за якою ЕБ послідовно окиснюється за схемою МФК → АФ → БА → БК.

Л і т е р а т у р а

1. Галстян Г. А. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озонem / Г. А. Галстян, Н. Ф. Тюпало, А. Г. Галстян – Луганск: Изд-во ВНУ им. В. Даля, 2009. – 415 с.
2. Разумовський С. Д. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками / С. Д. Разумовський, Г. А. Галстян, М. Ф. Тюпало – Луганськ : СУДУ, 2000. – 318 с.

3. Бушуев А. С. Дослідження реакції озону з метилфенілкарбінолом в оцтовій кислоті / А. С. Бушуев, О. О. Колбасюк, Г. А. Галстян // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 48 (1090). – С. 139 – 148
4. Разумовский С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков – М.: Наука, 1974. – 322 с.
5. Nakagava T. W. The kinetics of ozonization of polyalkylbenzenes / T. W. Nakagava, L. J. Andrews, R. M. Keefer // J. Am. Chem. Soc. – 1960. – Vol. 82. – P. 269 – 276.
6. Criegee R. Nenes aus der chemie der oxonide / R. Criegee // Chimia. – 1968. – Vol. 22, № 10. – S. 392.
7. Criegee R. Ozone / R. Criegee // Chem. Zeitung. –1975. – Vol. 99. – № 3. – P. 138 – 141.
8. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. / [Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н. и др.] ; под ред. В. Н. Кондратьева. – М. : Наука, 1974. – 351 с.

References

1. Galstyan G. A. Kataliz reakcii riddkofaznogo okysleniya aromatichnyh spolkuv ozonom / Galstyan G. A., Tyupalo M. F., Galstyan A. G. – Lugansk : vydavnyctvo SNU im. V. Dalja, 2007. – 415 s.
2. Razumovskiy S. D. Ozon ta jogo reakcii z alifatichnymy spolkukamy / S. D. Razumovskiy, G. A. Galstyan, M. F. Tyupalo – Lugansk : SUDU, 2000. – 318 s.
3. Bushuev A. S. Doslidzhennja reakcii ozonu z metylfenilkarbinolom v octoviy kysloti / A. S. Bushuev, O. O. Kolbasiuk, G. A. Galstyan // Visnyk NTU «HPI». – 2014. – № 48(1090). – S. 139 – 148
4. Razumovskiy S. D. Ozon i ego reakcii s organicheskimi soedinenijami / S. D. Razumovskiy, G. E. Zaikov –M.: Nauka, 1974. – 322 s.
5. Nakagava T. W. The kinetics of ozonization of polyalkylbenzenes / T. W. Nakagava, L. J. Andrews, R. M. Keefer // J. Am. Chem. Soc. – 1960. – Vol. 82. – P. 269 – 276.
6. Criegee R. Nenes aus der Chemie der Oxonide / R. Criegee // Chimia. – 1968. – Vol. 22, № 10. – P. 392.
7. Criegee R. Ozone / R. Criegee // Chem. Zeitung. –1975. – Vol. 99. – № 3. – P. 138 – 141.
9. Jenerгии razryva himicheskikh svjazej. Potencialy ionizacii i srodstvo k jelektronu. Spravochnik. / [Vedeneev V. I., Gurchich L. V., Kondrat'ev V. N. i dr.] ; pod red. V. N. Kondrat'eva. – М. : Nauka, 1974. – 351 s.

Бушуев А. С., Колбасюк А. О., Лагутенко М. А., Галстян Г. А. Кинетика окисления этилбензола и его кислородсодержащих производных озоном в уксусной кислоте.

Исследована реакция озона с этилбензолом и его кислородсодержащими производными в уксусной кислоте. Показано, что в условиях исчерпывающего окисления этилбензола преимущественно образуются озониды – продукты разрушения ароматического кольца (60%) и в

меньшей степени продукты окисления боковой цепи – ацетофенон, метилфенилкарбинол, бензальдегид и бензойная кислота. Установлено, что разрушение бензольного кольца осуществляется преимущественно на стадии окисления этилбензола, метилфенилкарбинол и ацетофенон озонируется почти полностью по боковой цепи (95,0 и 96,2 % соответственно). Рассмотрена схема химических превращений этилбензола и продуктов его окисления, которая удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Ключевые слова: этилбензол, метилфенилкарбинол, ацетофенон, уксусная кислота, озон, окисление.

Bushuev A. S., Kolbasiuk A. O., Lagutenko M. A., Galstyan G. A. Kinetics of oxidation of ethylbenzene and its oxygencontaining derivatives by ozone in acetic acid.

The reaction of ozone with ethylbenzene and its oxygencontaining derivatives in acetic acid has been investigated. It is shown that under exhaustive ethylbenzene oxidation mainly formed ozonides – products of destruction of an aromatic ring (60%) and to lesser extent products of oxidation of the side chain – acetophenone, methylphenylcarbinol, "traces" of benzaldehyde and benzoic acid. Determined that the destruction benzene ring is made only at the stage of ethylbenzene oxidation, methylphenylcarbinol and acetophenone ozonized almost entirely on the side chain (respectively 95.0 and 96.2%). A scheme of chemical transformation ethylbenzene and its oxidation products that satisfactorily describes the experimental data was determined.

Keywords: ethylbenzene, methylphenylcarbinol, acetophenone, acetic acid, ozone, oxidation.

Галстян Генрі Аршавирович – д.х.н., професор, завідувач кафедрою технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне).

Бушуев Андрій Сергійович – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне), bas131982@mail.ru

Колбасюк Олександр Олегович – аспірант кафедри технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне), kol-o@yandex.ua

Лагутенко Марія Олександрівна – аспірант кафедри технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне), l.ma.o@yandex.ru

Рецензент: Кондратов С. О. – д.х.н., професор

Статья подана 28.11.2014

УДК 541.127: 542.943

ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНОЇ РЕАКЦІЇ ОЗОНУ З 4-АМІНОТОЛУЕНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Керемет М.А., Галстян А.Г.

THE STUDY OF CATALYTIC REACTION OF OZONE WITH 4-AMINOTOLUENE IN THE LIQUID PHASE

Keremet M.A., Galstyan A.G.

Досліджено рідиннофазне окиснення 4-амінотолуену озонотолуєнною сумішшю в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти і манган(II) ацетату. Показано, що в умовах каталізу вдається підвищити селективність окиснення за відповідним спиртом до 65,5%. Розглянуто вплив температури та концентрації каталізатора на селективність і глибину окиснення 4-амінотолуену за метильною групою. Визначено оптимальні умови процесу, в яких проходить екологічно чистий синтез 4-амінобензилового спирту. Запропоновано схему окиснювально-відновного каталізу, яка пояснює отримані експериментальні дані.

Ключові слова: окиснення, озон, 4-амінотолуєн, 4-ацетиламінотолуєн, сульфатна кислота, манган(II) ацетат, 4-ацетиламінобензилацетат, каталізатор, селективність.

Постанова проблеми. Раніше [1,2] було показано, що окиснення 4-амінотолуену озоном в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти за рахунок попереднього N-аціювання субстрату перебігає, в основному, з утворенням продуктів деструкції ароматичного кільця – аліфатичних пероксидів. Серед продуктів окиснення за метильною групою ідентифіковано відповідні ароматичні спирт і альдегід, сумарний вихід яких не перевищує 28 %.

З погляду на роботи [3,4], ефективним важелем селективних озонолітичних перетворень метилбензенів є введення в систему солей перехідних металів, які швидко реагують з озоном, утворюючи активні радикали або іони, які здатні залучати субстрат до переважного окиснення метильної групи. Тому ми вважаємо, що в присутності таких каталізаторів вдається значно підвищити селективність окиснення 4-амінотолуену за метильною групою та зупинити реакцію на стадії утворення ароматичного спирту.

Мета. В даній роботі проведено дослідження каталітичної реакції окиснення 4-амінотолуену озоном в оцтовому ангідриді в присутності

манган(II) ацетату і сульфатної кислоти з метою одержання 4-амінобензилового спирту з максимальним виходом.

Матеріали та результати дослідження. Каталітичну реакцію озону з 4-амінотолуєном в оцтовому ангідриді досліджували за методикою, описаною у [5]. Концентрацію 4-ацетиламінотолуєну і продуктів його подальшого перетворення у розчині визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 3м і діаметром 4мм, заповненою носієм „Інертон AW-DMCS”, обробленим 10% розчином NaOH та нанесеною нерухомою фазою “Апіезон L” у кількості 10% від маси носія за наступних умов: температура термостату за програмою – 100-240 °C за 15 хв; швидкість газу носія (азот) – 1.8; водню – 1.8; повітря – 18 л/год. Концентрацію окисненої форми мангану та продуктів пероксидного характеру визначали йодометричним методом. Ефективні константи швидкості реакції озону з Mn^{2+} і 4-ацетиламінотолуєном визначали спектрофотометричним методом за методикою, викладеною у [6], а 4-ацетиламінотолуєну з Mn^{3+} розраховували для випадку односторонніх реакцій другого порядку.

У відсутності каталізатора озон переважно реагує з 4-ацетиламінотолуєном за ароматичним кільцем (2), селективність окиснення за метильною групою (1) не перевищує 28 % :



При каталізі манган(II) ацетатом реакції окиснення 4-ацетиламінотолуєну в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти основними продуктами є відповідні ароматичний спирт і альдегід у вигляді відповідних ди- та триацетатів (рис.). Важливою особливістю каталізу у цьому випадку є створення умов, за якими

переважно утворюється ароматичний спирт (65,5%), а вміст 4-ацетиламінобензилідендіацетату в реакційній суміші не перевищує 20 % (рис.). Сумарна селективність окиснення за бічним ланцюгом складає 85,5 %. При вичерпному окисненні субстрату в розчині починає накопичуватись 4-ацетиламінобензойна кислота (рис., кр.4). Як видно з рис. продукти реакції утворюються послідовно. Спирт починає утворюватись відразу з максимальною швидкістю (крива 2), а на кривій 3 протягом 20 хв спостерігається індукційний період, і лише після встановлення певної концентрації спирту (крива 2) альдегід починає утворюватись у системі з максимальною швидкістю. Максимум його накопичення (крива 3) співпадає з початком витривання ацильованого спирту.

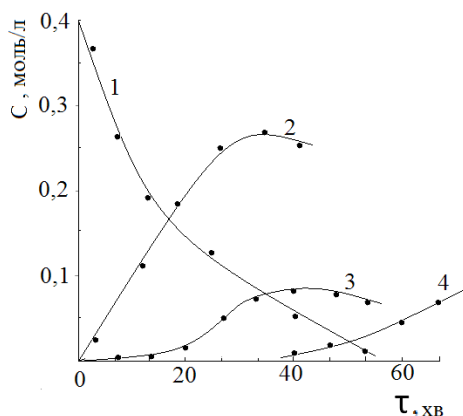
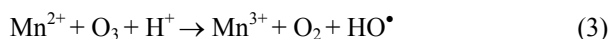


Рис. Кінетика окиснення 4-ацетиламінотолуєну в оцтовому ангідриді при 20 °С в присутності сульфатної кислоти та манган(II) ацетату: 1 – 4-ацетиламінотолуєн; 2 – 4-ацетиламінобензилацетат; 3 – 4-ацетиламінобензилідендіацетат; 4 – 4-ацетиламінобензойна кислота; $[ArCH_3]_0 = 0,4$; $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,08$; $[H_2SO_4]_0 = 1,0$; $[O_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; $V_p = 0,01$ л

Селективне окиснення субстрату озonom в умовах каталізу стає можливим за рахунок перебігу швидкої реакції (3) (табл. 1):



Таблиця 1

Константи швидкостей реакцій каталітичного циклу окиснення 4-амінотолуєну озonom в присутності сульфатної кислоти і манган(II) ацетату

$[ArCH_3]_0 = 0,4$; $[O_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$; $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,08$; $[H_2SO_4]_0 = 1,0$ моль·л⁻¹; $T = 20$ °С; $\omega = 0,18$ с⁻¹

Реакція	$k_{эф.}$ л·(моль·с) ⁻¹	$r \cdot 10^{-4}$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	E , кДж·моль ⁻¹
$O_3 + ArCH_3 \rightarrow$	0,85	1,4	16,9±2,0
$O_3 + ArCH_2OAc \rightarrow$	0,48	1,2	18,7±2,0
$O_3 + ArCH(OAc)_2 \rightarrow$	0,36	0,9	20,9±2,0
$Mn(II) + O_3 \rightarrow$	38,22	12,2	24,1±2,4
$Mn(III) + ArCH_3 \rightarrow$	0,048	15,4	22,1±2,2
$Mn(III) + ArCH_2OAc \rightarrow$	0,031	9,9	31,6±3,1
$Mn(III) + ArCH(OAc)_2 \rightarrow$	0,014	4,5	33,5±3,5

Селективність окиснення за метильною групою залежить від співвідношення швидкостей реакцій (2) та (3). Як видно з табл. 1, константа швидкості реакції озonoлізу на порядок вища, ніж константа швидкості окиснення субстрату Mn^{3+} . Тому селективне окиснення за метильною групою можливе лише за підвищених концентрацій Mn^{3+} , що і спостерігається на практиці (табл. 2).

Таблиця 2

Вплив концентрації манган(II) ацетату на селективність окиснення 4-ААТ за метильною групою $[ArCH_3]_0 = 0,4$; $[O_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$; $[H_2SO_4]_0 = 1,0$ моль·л⁻¹; $T = 20$ °С; $V_p = 8,3 \cdot 10^{-3}$ л·с⁻¹

$[Mn(OAc)_2]$ моль·л ⁻¹	Вихід продуктів реакції, %		Селективність окиснення за метильною групою, %
	спирт	альдегід	
0,02	44,5	7,9	52,4
0,04	52,8	12,2	65,0
0,06	57,0	16,9	76,9
0,08	65,5	20,0	85,5
0,12	64,7	20,5	85,2

Результати кінетичних досліджень (табл. 1) пояснюють причини зупинки окиснення 4-ацетиламінотолуєну на стадії утворення відповідного бензилацетату або бензилідендіацетату, оскільки швидкість окиснення субстратів окисненою формою металу і озonom сповільнюється в ряду: субстрат > спирт > альдегід.

Швидкість і селективність окиснення 4-ацетиламінотолуєну озonom в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти і манган(II) ацетату залежить від температури. З її зростом сумарна швидкість окиснення збільшується, а селективність окиснення за цільовими продуктами знижується (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив температури на швидкість і селективність окиснення 4-ацетиламінотолуєну за метильною групою

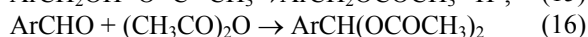
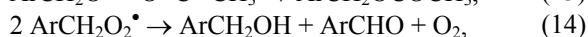
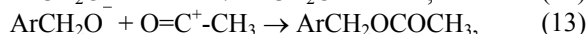
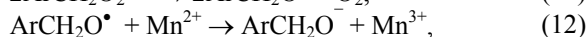
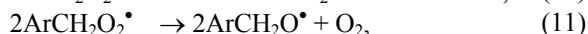
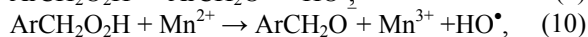
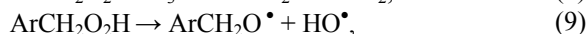
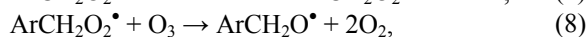
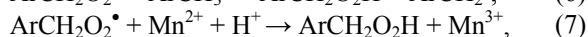
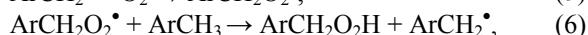
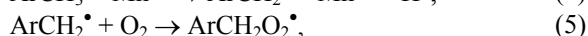
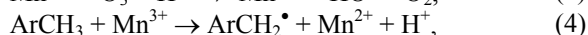
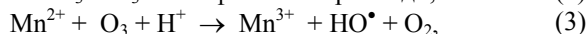
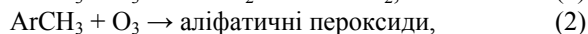
$[ArCH_3]_0 = 0,4$; $[O_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$; $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,08$; $[H_2SO_4]_0 = 1,0$ моль·л⁻¹; $\omega = 0,18$ с⁻¹

T, °С	Відповідні продукти реакції, %			Селективність окиснення за метильною групою, %
	спирт	альдегід	кислота	
10	65,0	18,8	-	83,8
20	65,5	20,0	-	85,5
30	57,5	17,5	12,0	87,0
40	52,4	12,6	26,8	91,8

На перший погляд, знайдена залежність суперечить експериментальним даним, відповідно до яких при загальній тенденції до зростання швидкості селективного окиснення субстрату (3) зростає швидше, ніж швидкість озonoлізу (2) ($E_3=22,1$; $E_2=16,9$ кДж·моль⁻¹, табл. 1). Проте, дослідження реакції озону з продуктами реакції показали, що отримані закономірності дійсно мають

місце, оскільки швидкості реакцій озону з проміжними продуктами з підвищенням температури зростає швидше, ніж швидкість реакції (3) (табл. 3). Зниження селективності за спиртом та альдегідом супроводжується появою 4-ацетиламінобензойної кислоти (табл. 3).

На основі проведених досліджень та існуючих літературних даних [5-8] запропоновано наступну схему каталізу:



При температурі 20 °С в умовах некаталітичного озонування 4-ацетиламінотолуену основним напрямом реакції є озоноліз ароматичного кільця (2) і лише 28% субстрату окиснюється за метильною групою. В цьому випадку механізм процесу, очевидно, спрощується до відомої схеми неланцюгового окиснення (1–2–5–14), тому що в умовах, коли $k_1 = 0,85 \cdot 0,28 = 0,238$; $k_6 = 0,25$ [9]; $k_{14} = 10^7$ л / (моль·с) [9] при 20 °С $r_1 = 0,238 \cdot 0,4 \cdot 10^{-4} = 3,8 \cdot 10^{-5}$; $r_6 = 0,25 \cdot 2 \cdot 10^{-6} \cdot 0,4 = 2,0 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с), довжина ланцюгу $v = r_6 : r_1 = 3,8 \cdot 10^{-5} : 2,0 \cdot 10^{-6} = 0,19$ ($[\text{ArCH}_2\text{O}_2\cdot]$ знаходили за умов стаціонарності концентрацій методом Боденштейна-Семенова, $[\text{ArCH}_2\text{O}_2\cdot] = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л), а роль озону обмежується його участю в реакціях (1) та (2)).

В умовах каталізу манган(II) ацетатом озон, в основному, витрачається за реакцією (4) з утворенням активної форми каталізатора Mn^{3+} (при $[\text{ArCH}_3]_0 = 0,4$; $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,08$; $[\text{O}_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, $k_{1-2} = 0,85$ (табл. 1); $k_4 = 38,22$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (табл. 1); $r_4 = 1,22 \cdot 10^{-3}$; $r_{1-2} = 1,4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, тобто $r_4 : r_{1-2} \sim 9:1$), яка ініціює окиснення субстрату за метильною групою з утворенням бензильних радикалів за реакцією (4) ($r_{4,1} = 15,4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, табл. 1). Пероксидні радикали, які утворюються за реакцією (5), далі можуть витрачатися за реакціями продовження ланцюгу (6-8), або рекомбінувати за реакціями (11) та (14). Згідно літературних даних і оціночних розрахунків пероксидний радикал, швидше за все, буде витрачатись в реакції з озonom (8) (для циклогексана $k_8 = 4,8 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [10]) з утворенням алкоксильного радикала. Реакції (6, 7) в

умовах дослідів в значній мірі не реалізуються, при $[\text{ArCH}_2\text{O}_2\cdot] = 2 \cdot 10^{-6}$; $[\text{Mn}^{2+}] = 0,08$; $[\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{-4}$; $[\text{ArCH}_3]_0 = 0,4$ моль·л⁻¹; $k_6 \approx 0,2$ [9]; $k_7 \approx 11,5$ [9]; $k_{14} \approx 10^7$ [9]; $k_8 \approx 4,8 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [10] і температурі 20 °С, $r_6 \approx 1,6 \cdot 10^{-7}$; $r_7 \approx 1,9 \cdot 10^{-6}$; $r_{14} \approx 4,0 \cdot 10^{-5}$; $r_8 \approx 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹·с⁻¹).

Оскільки алкоксильні радикали – сильні окиснювачі [11], то в об'ємі рідкої фази природно чекати, за аналогією з пероксидними радикалами, їх взаємодію з відновленою формою мангану з утворенням аніону (12), який далі реагує з ацилій-катионом (13) з утворенням 4-ацетиламінобензил-ацетату – достатньо стійкої до дії озону сполуки (табл. 1). Незначне утворення ароматичного альдегіду, ймовірно, пояснюється достатньо низькою активністю по відношенню до нього окисненої форми металу.

Висновки. Таким чином, показана можливість селективного окиснення 4-амінотолуену озonom до відповідного ароматичного спирту.

З'ясовано, що присутність в системі манган(II) ацетату в значній мірі запобігає руйнуванню ароматичного кільця, і основним напрямом стає окиснення за метильною групою.

Встановлено, що залучення до селективного окиснення субстрату відбувається переважно за його реакцією з окисненою формою мангану. Розглянуто схему каталізу манган(II) ацетатом, яка пояснює природу селективного окиснення 4-амінотолуену за метильною групою

Література

1. Галстян А. Г. Дослідження озонлізу 4-амінотолуену в оцтовому ангідриді / А. Г. Галстян, І. А. Зьома // Вісник СХУ ім. В. Даля. - 2011. - № 10, ч. 2. - С. 14 - 19.
2. Галстян А. Г. Кінетика та продукти рідкофазного окиснення 4-амінотолуену озonom у присутності стоп-реагенту / А. Г. Галстян, І. А. Зьома, А. С. Головченко // Укр. хім. журн. - 2011. - Т. 77, № 12. - С. 111 - 116.
3. Якоби В. А. Озонирование ароматических соединений / Якоби В. А. // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. - 1978. - № 103. - С. 66 - 92.
4. Белецкая И. П. Окисление алкилароматических углеводородов солями переходных металлов / И. П. Белецкая, Д. И. Махоньков // Успехи химии. - 1981. - Т. 50, № 6. - С. 1007 - 1045.
5. Галстян Г. А. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озonom / Г. А. Галстян, Н. Ф. Тюпало, А. Г. Галстян. - Луганск : ВНУ им. В. Даля, 2009. - 415 с.
6. Разумовский С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями. / С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков. - М. : Наука, 1974. - 322 с.
7. Эмануэль Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. - М. : Наука, 1965. - 375 с.
8. Денисов Е. Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков. - Минск : Наука и техника, 1975. - 334с.
9. Захаров И. В. Механизм и параметры окисления алкилароматических углеводородов в присутствии

ионов кобальта и брома / И. В. Захаров, Ю. В. Галетий // Нефтехимия. – 1978. – Т. 18, № 4. – С. 615 – 621.

10. Комиссаров В. Д. Механизм окисления озоном насыщенных органических соединений : авто-реферат дис. докт. хим. наук : 02.00.04 / В. Д. Комиссаров. – Уфа, 1989. – С. 14.
11. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций / Е. Т. Денисов. – М. : Наука, 1971. – 711с.

Reference

1. Galstyan A. G. Doslidzhennya ozonolizu 4-aminotoluolu v otstovomu ангидриди / A. G. Galstyan, I. A. Zoma // Visnik SNU im. V. Dalya. – 2011. – # 10, ch. 2. – S. 14 - 19.
2. Galstyan A. G. Kinetika ta produkti rldkofaznogo oksisnennya 4-aminotoluenu ozonom u prisutnosti stop-reagentu / A. G. Galstyan, I. A. Zoma, A. S. Golovchenko // Ukr. him. zhurn. – 2011. – Т. 77, # 12. – S. 111 - 116.
3. Yakobi V. A. Ozonirovanie aromaticeskikh soedineniy / V. A. Yakobi // Trudy MHTI im. D.I. Mendeleeva. – 1978, #103. – S. 66 - 92.
4. Beletskaya I. P. Okislenie alkilaromaticeskikh uglevodorodov solyami perehodnykh metallov / I. P. Beletskaya, D. I. Mahonkov // Uspehi himii. – 1981. – Т. 50, #6. – S. 1007 – 1045.
5. Galstyan G. A. Zhidkofaznoe kataliticheskoe okislenie aromaticeskikh soedineniy ozonom / G. A. Galstyan, N. F. Tyupalo, A. G. Galstyan. – Lugansk : VNU im. V. Dalya, 2009. – 415 s.
6. Razumovskiy S. D. Ozon i ego reaktsii s organicheskimi soedineniyami. / S. D. Razumovskiy, G. E. Zaikov. – М. : Nauka, 1974. – 322 s.
7. Emanuel N. M. Tsepnyie reaktsii okisleniya uglevodorodov v zhidkoy faze / N. M. Emanuel, E. T. Denisov, Z. K. Mayzus. – М. : Nauka, 1965. – 375 s.
8. Denisov E. T. Mehanizm zhidkofaznogo okisleniya kislorodsoderzhaschih soedineniy / E. T. Denisov, N. I. Mitskevich, V. E. Agabekov. – Minsk: Nauka i tehnika, 1975. – 334 s.
9. Zaharov I. V. Mehanizm i parametryi okisleniya alkilaromaticeskikh uglevodorodov v prisutstvii ionov kobalta i broma / I. V. Zaharov, Yu. V. Galetiy // Neftehimiya. – 1978. – Т. 18, #4. – S. 615 – 621.
10. Komissarov V. D. Mehanizm okisleniya ozonom nasyischennykh organicheskikh soedineniy : avtoreferat dis. dokt. him. nauk : 02.00.04 / V. D. Komissarov. – Ufa : 1989. – S. 14.
11. Denisov E. T. Konstantyi skorosti gomoliticheskikh zhidkofaznykh reaktsiy / E. T. Denisov. – М. : Nauka, 1971. – 711s.

Керемет М. А., Галстян А. Г. Исследование каталитической реакции озона с 4-аминотолуолом в жидкой фазе

Исследовано жидкофазное окисление 4-аминотолуола озоновоздушной смесью в уксусном ангидриде в присутствии серной кислоты и ацетата марганца (II). Показано, что в условиях катализа удается повысить селективность окисления по соответствующему спирту до 65,5%. Рассмотрено влияние температуры и концентрации катализатора на селективность и глубину окисления 4-аминотолуола по метильной группой. Определены оптимальные условия процесса, в которых проходит экологически чистый синтез 4-аминобензилового спирта. Предложена схема окислительно-восстановительного катализа, которая объясняет полученные экспериментальные данные.

Ключевые слова: окисление, озон, 4-аминотолуол, 4-ацетиламинотолуол, серная кислота, ацетат марганца (II), 4-ацетиламинобензилацетат, катализатор, селективность.

Keremet M. A., Galstyan A. G. The study of catalytic reaction of ozone with 4-aminotoluene in the liquid phase

Studied of oxidation of 4-aminotoluene ozone in acetic anhydride in the liquid phase in the presence of sulfuric acid and manganese acetate (II). It is shown that under conditions of catalysis is possible to increase the selectivity of the oxidation of the corresponding alcohol to 65.5%. The effects of temperature and concentration catalyst on the selectivity and depth oxidation of 4-aminotoluene of the methyl group. The optimal process conditions in which runs an environmentally friendly synthesis of 4-aminobenzyl alcohol. A scheme of redox catalysis, which explains the experimental data.

Keywords: oxidation, ozone, 4-aminotoluene, 4-acetylaminotoluene, sulfuric acid, manganese acetate (II), 4-acetylaminobenzilacetat, catalyst, selectivity.

Галстян Андрій Генрійович – д.х.н., доцент, професор кафедри технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, gaalst@mail.ru

Керемет Михайло Анатолійович – сполучач кафедри технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.

Рецензент: **Кондратов С. О.** – д.х.н., професор

УДК 546.74+661.874

КИНЕТИКА ЭКСТРАКЦИИ Ni^{2+} И Ca^{2+} ИЗ ОТРАБОТАННОГО ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО КАТАЛИЗАТОРА В СОВМЕЩЕННОМ ХЕМОСОРБЦИОННО-ЭКСТРАКЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ

Суворин А.В.

THE KINETICS OF EXTRACTION Ni^{2+} AND Ca^{2+} FROM SPENT THREE-COMPONENT CATALYST IN THE COMBINED CHEMOSORPTION-EXTRACTION PROCESS

Suvorin A.V.

На основании экспериментальных данных предложена система уравнений, позволяющая рассчитать время, необходимое для достижения заданной степени экстракции Ni^{2+} и Ca^{2+} из отработанного катализатора в условиях совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса. Оценено влияние на скорость экстракции начальной концентрации оксидов азота (II, IV) в газе, концентрации образующейся азотной кислоты и начального размера частиц твердой фазы. Установлено, что основным условием для преимущественного извлечения Ca^{2+} в раствор отдельно от Ni^{2+} является минимизация концентрации образующейся азотной кислоты.

Ключевые слова: отработанный катализатор, оксиды азота, хемосорбция, экстракция, кинетика.

1. Введение. Водный раствор нитрата никеля является одним из основных видов традиционного катализаторного сырья. Процесс хемосорбции NO и NO_2 низких концентраций, которые являются отходом многих, в том числе катализаторных производств, водной суспензией отработанных алюмоникелевых катализаторов и экстракции из них нитрата никеля, положен в основу ресурсосберегающей технологии совместной утилизации отработанных катализаторов и отходящих нитрозных газов [1]. Однако, некоторые марки катализаторов первичного и вторичного риформинга метана содержат CaO , который входит в состав алюмокальциевого цемента. Например, катализатор 54-4 (ICI) содержит как носитель алюминат кальция; катализатор C14-2RR, G-90B (Sud Chemie) содержит $\approx 0,1\%$ масс., а катализатор ГИАП-16 (Россия) $\approx 10\%$ масс. CaO . В процессе эксплуатации этих катализаторов, как правило, отмечается химические превращения алюмината кальция с образованием оксида кальция (II) [2, 3].

Целью данной работы является определение скорости экстракции Ni^{2+} и Ca^{2+} из отработанного катализатора ГИАП-16.

2. Основные материалы. Исследования проводили на установке и в условиях, аналогичных приведенным в [4]. Объемную долю NO_x определяли [5] путем отбора газа в тарированные колбы, с последующей хемосорбцией предварительно нейтрализованным 3%-ным раствором H_2O_2 и оттитровкой раствором $NaOH$. Периодически отбираемые из хемосорбера-экстрактора пробы раствора анализировались на содержание $Ni(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$ по методикам, предусмотренным в технических условиях (ТУ У 6-04687873.035-97) на алюмоникелевый катализатор конверсии газообразных углеводородов. Содержание NH_4NO_3 определяли способом отгонки аммиака и титрованием избытка кислоты в хемосорбенте аммиака [6].

Первичные экспериментальные данные хемосорбции оксидов азота водной суспензией отработанного и предварительно измельченного фракции 0,5 ÷ 1 мм катализатора ГИАП-16 приведены в таблице 1.

Величина объемной доли NO_x в газе, как это видно из таблицы 1, неодинаково влияет на степень извлечения Ni^{2+} и Ca^{2+} из катализатора. Использование газа с высоким содержанием оксидов азота (0,6÷0,9% об) приводит к тому, что в раствор с большими и близкими друг к другу скоростями переходят Ni^{2+} и Ca^{2+} . Исходное значение pH суспензии составляет 12,3 и свидетельствует о первоначальном извлечении из катализатора соединений Ca^{2+} . Однако, в связи с постоянным поступлением оксидов азота в суспензию и рассредоточенностью соединений кальция между глобулами малорастворимого в данных условиях Al_2O_3 , и глобулами NiO , имеющего меньшую реакционную способность по отношению к азотной кислоте и оксидам азота, чем соединения кальция, происходит быстрое накопление азотной кислоты. Растворившиеся первоначально

соединения Ca^{2+} оставляют слой из Al_2O_3 , и NiO , который препятствует быстрому растворению кальция. В модельной суспензии [6], состоящей из смеси индивидуальных соединений Ca^{2+} и Ni^{2+} , при начальной концентрации NO_x 0,9% об соединения кальция растворились полностью за 4,5÷5 часов. Из частиц измельченного катализатора ГИАП-16, степень экстракции Ca^{2+} к этому же моменту времени не превышает 16% масс. Растворяющиеся Ni -содержащие фазы катализатора, обнажающиеся при первоначальном растворении соединений Ca^{2+} , способствуют увеличению скорости экстракции Ca^{2+} – т.е. скорость его растворения лимитируется скоростью растворения соединений Ni^{2+} . Уменьшение концентрации NO_x в газе, особенно до 0,1% об приводит к тому, что pH суспензии снижается медленно (рис.), не достигает значений, при которых происходит растворение Ni^{2+} ($pH < 4$) [7], поэтому в раствор преимущественно переходит

Ca^{2+} . При этом создаются условия для практически полного (>90% масс) извлечения Ca^{2+} при незначительном ($\leq 10\%$ масс) извлечении Ni^{2+} из катализатора и получения раствора, содержащего $\approx 77 Ca(NO_3)_2$ и $\approx 12 Ni(NO_3)_2$ г/1000 г H_2O .

Исходя из предположения, о том что экстракция Ca^{2+} из катализатора ГИАП-16 ускоряется при экстракции Ni^{2+} за счет снижения внутридиффузионных сопротивлений, система уравнений кинетики примет следующий вид:

$$\begin{cases} W_{Ni} = k_1 \cdot (1 - \alpha_{Ni})^{2/3} \\ W_{Ca} = k_2 \cdot (1 - \alpha_{Ca})^{n_1} \cdot (1 - \alpha_{Ni})^{n_2} \end{cases} \quad (1)$$

Решение этой системы уравнений методом Рунге-Кутты (при начальных условиях $\tau=0$; $\alpha_{Ni}=0$; $\alpha_{Ca}=0$) дает следующие значения констант (табл. 2).

Таблица 1

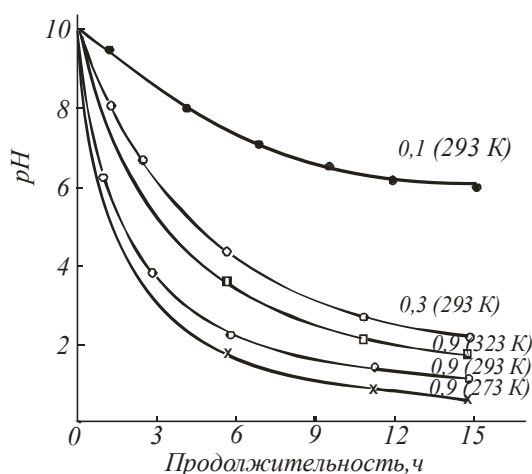
Экспериментальные данные хемосорбции-экстракции в системе с катализатором ГИАП-16 и с инертной насадкой (массовое отношение $Ж/Т=3/1$, $W_z=0,12$ м³/час, $T=298$ К)

τ, час	Концентрация, моль/л				Степень извлечения, д.е.			
	Ni^{2+}	Ca^{2+}	HNO_3		Ni^{2+}	Ca^{2+}	NO_2	
			ГИАП-16	инерт			ГИАП-16	инерт
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$C_{NO_x}^{ex} = 0,9\% \text{ об } (0,4 \text{ моль/м}^3)$								
10	0,29	0,15	0,0016	0,57	0,26	0,31	0,87	0,86
20	0,54	0,27	0,0079	1,06	0,45	0,53	0,87	0,76
30	0,74	0,35	0,027	1,48	0,61	0,69	0,86	0,65
40	0,91	0,43	0,14	1,84	0,74	0,84	0,85	0,47
60	1,08	0,45	0,71	2,39	0,89	0,91	0,81	0,31
$C_{NO_x}^{ex} = 0,6\% \text{ об } (0,27 \text{ моль/м}^3)$								
10	0,155	0,11	0,001	0,39	0,13	0,21	0,88	0,82
20	0,29	0,19	0,003	0,76	0,24	0,38	0,88	0,77
30	0,41	0,27	0,013	1,11	0,34	0,53	0,87	0,72
40	0,53	0,32	0,079	1,42	0,44	0,64	0,86	0,64
60	0,73	0,41	0,36	1,95	0,61	0,79	0,85	0,49
$C_{NO_x}^{ex} = 0,3\% \text{ об } (0,13 \text{ моль/м}^3)$								
10	0,0024	0,08	0	0,18	0,002	0,154	0,81	0,78
20	0,015	0,14	0	0,36	0,012	0,287	0,79	0,75
30	0,029	0,21	0,0008	0,53	0,024	0,41	0,79	0,72
40	0,047	0,26	0,0071	0,71	0,039	0,513	0,79	0,67
60	0,082	0,34	0,039	1,02	0,068	0,682	0,78	0,61
80	0,118	0,42	0,123		0,098	0,831	0,78	
100	0,193	0,45	0,191		0,16	0,89	0,77	
120	0,278	0,47	0,23		0,23	0,94	0,76	
$C_{NO_x}^{ex} = 0,1\% \text{ об } (0,04 \text{ моль/м}^3)$								
10	0	0,06	0	0,04	0	0,11	0,49	0,45
20	0,013	0,11	0	0,07	0,011	0,22	0,49	0,45
30	0,031	0,16	0,0001	0,11	0,025	0,31	0,49	0,43
40	0,041	0,21	0,00032	0,14	0,034	0,41	0,49	0,42
60	0,062	0,28	0,0011	0,21	0,051	0,57	0,48	0,38
80	0,086	0,35	0,0031	0,26	0,071	0,71	0,48	0,35
100	0,11	0,41	0,0132		0,091	0,81	0,47	
120	0,126	0,45	0,0324		0,103	0,88	0,46	

Таблиця 2

Значения k и n в системе уравнений (1), $ч^{-1}$

$C_{NOx}^{нач}$, моль/м ³	0,045	0,134	0,268	0,402
k_1	0,00086	0,0036	0,0134	0,027
k_2	0,0128	0,0204	0,0236	0,0285
n_1	0,41	0,52	0,59	0,67
n_2	1,67	0,95	0,51	0,39

Рис. Динамика изменения pH суспензии при разных C_{NOx} (% об), $T/Ж=1/3$, $r_0=0,5\div 1,0$ мм, $V_c=0,12$ м³/ч

С учетом начальной концентрации экстрагируемых компонентов в катализаторе, радиуса частиц катализатора и концентрации образующейся HNO_3 :

$$\begin{cases} W_{Ni} = k_1 \cdot r_0^{-1} \cdot C_{Ni}^0 \cdot C_{HNO_3}^{1,18} \cdot (1 - \alpha_{Ni})^{2,3} \\ W_{Ca} = k_2 \cdot r_0^{-1} \cdot C_{Ca}^0 \cdot C_{HNO_3}^{0,31} \cdot (1 - \alpha_{Ca})^{0,8} \cdot C_{NOx}^{0,22} \cdot (1 - \alpha_{Ni})^{0,22} \cdot C_{NOx}^{0,67} \end{cases} \quad (2)$$

Константа скорости экстракции Ni^{2+} равна $k_1=1,48 \cdot 10^{-4}$ м/сек, а константа скорости экстракции Ca^{2+} $k_2=0,59 \cdot 10^{-4}$ м/сек. Система уравнений и константы для нее действительны при начальном радиусе частиц $r_0=(0,5\div 1,0) \cdot 10^{-3}$ м, начальной концентрации оксидов азота (II, IV) в газе $0,001\div 0,009$ об. долей, $T = 293\div 313$ K и при концентрации образующейся азотной кислоты до $0,05$ масс. долей.

Предложенный подход к расчету констант экстракции металлов может быть использован и для других катализаторов или смесей, содержащих два и более растворимых макрокомпонентов. Полученные значения констант будут использованы при расчете совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота (II, IV) и экстракции металлов из отработанного катализатора ГИАП-16, содержащего два растворимых макрокомпонента.

Для преимущественного извлечения Ca^{2+} в раствор отдельно от Ni^{2+} необходима минимизация концентрации образующейся азотной кислоты и, следовательно, минимизация концентрации оксидов азота в исходном газе.

Литература

- Suvorin V. A. Study of the process of utilization of the discharged nickel-containing catalysts from a mixed type / V.A. Suvorin, Ja.J. Diakonov // International work meeting and symposium on regeneration and utilization of discharged catalysts as feed for the catalysts manufacture. – Vratza, 1989. – p. v-1-4.
- Суворін В. О. Характеристика спрацьованих каталізаторів парової конверсії метану. ГІАП-16 / В. О. Суворін // Хімічна промисловість України. - 1998. - №4. - С. 45-47.
- Суворин А. В. Характеристика отработанных никель-содержащих катализаторов / А. В. Суворин, А. С. Савенков // Тезисы докладов IV Российской конференции «Проблемы дезактивации катализаторов» г. Омск, 6-9 сентября - 2004 г. - Омск, 2004. - С. 288-290.
- Суворин А. В. Исследование совмещенных процессов сорбции NO_x и экстракции кобальта из отработанных кобальтсодержащих катализаторов / [А. В. Суворин, А. Д. Доценко, А. С. Савенков и др.] // Вестник НТУ "ХПИ". - 2004. - №15. - С. 95 - 100.
- Позин М. Е. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / М. Е. Позин. - Л.: Химия, 1968. - 330 с.
- Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ / [Крашенинников С. А., Кузнецова А. Г., Салтыкова В. П. и др.]. - М.: Высшая школа, 1968. - 240 с.
- Справочник химика: 6 т. / [глав. ред. Б.П. Никольский] — М-Л.: Химия, 1964. — Т.3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. - 1008 с.

References

- Suvorin V. A., Diakonov Ja. J. Study of the process of utilization of the discharged nickel-containing catalysts from a mixed type / V.A. Suvorin, Ja.J. Diakonov // In-ternational work meeting and symposium on regeneration and utilization of discharged catalysts as feed for the catalysts manufacture. – Vratza: Chimco, –1989. – p. v-1-4.
- Suvorin V. O. Charakteristika sprac'ovanih katalizatoriv parovoї konversii metanu. GIAP-16 / V. O. Suvorin // Himichna promislovist' Ukraїni, 1998. №4. s.45-47.
- Suvorin A. V., Savenkov A. S. Charakteristika otrabotannyh nikel'-soderzhashhih katalizatorov / A. V.Suvorin, A. S. Savenkov // Tezisy dokladov IV Rossijskoj konferencii «Problemy dezaktivacii katalizatorov» g. Omsk, 6-9 sentjabrja - 2004 g. - Omsk, 2004. - S. 288-290.
- Suvorin A.V. Issledovanie sovmeshhennyh processov sorbcii NO_x i jekstraccii kobal'ta iz otrabotannyh kobal'tsoderzhashhih katalizatorov / [A. V. Suvorin, A. D. Docenko, A. S. Savenkov i dr.] // Vestnik NTU "HPI". – Harkiv : NTU «HPI», 2004. - №15. - S. 95 - 100.
- Pozin M. E. Rukovodstvo k prakticheskim zanjatijam po tehnologii neorganicheskikh veshhestv / M. E. Pozin. - L.: Himija, 1968. –330 s.
- Tehnicheskij analiz i kontrol' v proizvodstve neorganicheskikh veshhestv / [Krashenninnikov S. A.,

Kuznecova A. G., Saltykova V. P. i dr.]. - M.: «Vysshaja shkola», 1968. – 240 s.

7. Spravochnik himika : v 6 t. / [glavnyj redaktor B.P. Nikol'skij] - M-L.: «Himija», 1964 –Т.3: Himicheskoe ravnovesie i kinetika. Svoystva rastvorov. Jelektrodnye processy. – 1964. - 1008 s.

Суворін О. В. КІНЕТИКА ЕКСТРАКЦІЇ Ni^{2+} І Ca^{2+} З ВІДПРАЦЬОВАНОВОГО ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО КАТАЛІЗАТОРА У СУМІЩЕНОМУ ХЕМОСОРБЦІОННО-ЕКСТРАКЦІЙНОМУ ПРОЦЕСІ

На підставі експериментальних даних запропонована система рівнянь, що дозволяє розрахувати час, необхідний для досягнення заданого ступеня екстракції Ni^{2+} і Ca^{2+} з відпрацьованого каталізатора в умовах суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу. Оцінений вплив на швидкість екстракції початкової концентрації оксидів азоту (II, IV) в газі, концентрації утворюваної нітратної кислоти і початкового розміру часток твердої фази. Встановлено, що основною умовою для переважного витягання Ca^{2+} в розчин окремо від Ni^{2+} є мінімізація концентрації нітратної кислоти, що утворюється.

Ключові слова: відпрацьований каталізатор, оксиди нітрогену, хемосорбція, екстракція, кінетика.

Suvorin A. V. THE KINETICS of EXTRACTION Ni^{2+} And Ca^{2+} FROM SPENT THREE-COMPONENT CATALYST In the COMBINED CHEMOSORPTION-EXTRACTION PROCESS

On the basis of experimental information the system of equalizations, allowing expecting time, necessary for achievement of the set degree of Ni^{2+} and Ca^{2+} extraction from an spent catalyst in the conditions of the combined chemosorption -extraction process, is offered. Influence on speed of extraction of initial concentration of nitrogen oxides (II, IV) is appraised in gas, concentrations of appearing nitrogen acid and initial size of hard phase particles. It is set that by a basic condition for primary extraction of Ca^{2+} in solution separately from Ni^{2+} there is minimization of nitrogen acid concentration.

Keywords: spent catalyst, oxides of nitrogen, chemosorption, extraction, kinetics.

Суворін Олександр Вікторович – д.т.н., доцент, завідувач кафедри технології неорганічних речовин і екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), avsuvorin@rambler.ru

Рецензент: **Глікін М. А.** – д. т. н., професор

Статья подана 25.11.2014

УДК 539.192; 66.097.004.18÷66

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ УТВОРЕННЯ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ КАВІТАЦІЄЮ ПЕРОКСИДА ВОДНЮ

Фєдотов Р.М., Захаров І.І., Ліщишина Т.П.

INTENSIFICATION OF NITRIC ACID FORMATION UNDER THE EFFECT OF HYDROGEN PEROXIDE CAVITATION

Fedotov R.N., Zakharov I.I., Lishchyshyna T.P.

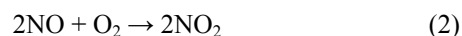
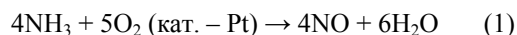
У даній роботі детально описаний новий підхід до інтенсифікації процесу утворення нітратної кислоти при взаємодії оксидів нітрогену (NO_x) з гідроокисильними та гідропероксидними радикалами ($\bullet\text{OH}$ й $\bullet\text{OOH}$) під дією ультразвукової кавітації. Експериментальне підтвердження такого радикального механізму доведено нашими лабораторними дослідженнями. Даний метод, який можна вважати простим, ефективним, енергозберігаючим, може бути реалізований у промисловості у якості нового шляху отримання нітратної кислоти із збільшенням конверсії оксидів нітрогену ($\approx 20\%$). Для порівняння механізмів утворення кислоти розраховано енергетичний профіль реакції: $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ в присутності води. Розрахунки проведено з використанням методу теорії функціонала щільності (DFT) у базисі B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Цим розрахунком ми продемонстрували, що класичний механізм утворення кислоти йде через димеризацію NO_2 (асиметричний транс-ізомер ONONO_2), а потім утворюється нітрат нітрозонію NO^+NO_3^- - ключовий інтермедіат цього процесу.

Ключові слова: нітратна кислота, поглинання окислів нітрогену, інтенсифікація утворення нітратної кислоти, гідроокисильні радикали, пероксид водню, кавітація.

1. Вступ. Нітратна кислота, безперечно, є другою найбільш поширеною за обсягом виробництва неорганічною сполукою, яка також використовується в якості напівфабрикату для неорганічного синтезу в хімічній промисловості [1]. Проте інтенсифікація цього виробництва є однією з найбільш важливих теоретичних і практичних проблем, з якими стикаються інженери-хіміки у сьогоденні.

На даний час виробництво нітратної кислоти засновано на каталітичному окисленні синтетичного амоніаку з використанням платино-родієвого каталізатору. Продукт реакції окислення амоніаку (дуже високошвидкісний каталітичний процес [1]) - окис нітрогену NO далі окислюється до діоксиду нітрогену NO_2 (слід зазначити, що цей процес відбувається спонтанно [2-3]). Отримані нітрозні

гази (суміш оксидів нітрогену NO_x) проходять етап поглинання водою. Це виробництво може бути представлено у вигляді хімічних реакцій [рівняння (1-3)]:



З процесу (1-3) можна побачити, що стадія абсорбції є незбалансованою через неселективність по продукту реакції (3). Ця стадія (реакція (3)) стала основою для нашого дослідження з використанням квантово-хімічного підходу [4]. Варто зазначити, що на амоніак в якості сировини припадає близько 30% від загальної собівартості вироблення нітратної кислоти. Крім того, використання NH_3 у виробництві HNO_3 може призводити до екологічних проблем. Саме тому, на основі квантово-хімічного підходу [5], ми запропонували екологічно чисту технологію (без викидів NO_x й N_2O), яка може бути корисною для проектування прямого окислення молекулярного азоту в нітратну кислоту у промислових масштабах [6]. Тим не менш, зростання попиту на нітратну кислоту у різних галузях економіки стимулює необхідність розробки сучасного промислового методу виробництва нітратної кислоти. Таким чином, мета даної роботи полягає в деталізації процесу поглинання окислів нітрогену його квантово-хімічного моделювання та пошуку можливостей для інтенсифікації цього процесу.

2. Теорія та розрахунки.

2.1 Механізм поглинання. Незважаючи на відмінності в розчинності газів у воді, вони зазвичай, підкоряються закону Генрі: розчинність газу в рідині прямо пропорційна його парціальному тиску над рідиною; крім того, при нагріванні розчинність газів, як правило, зменшується [7].

Тим не менш, деякі гази в інших розчинниках не обов'язково стають менш розчинними при

високій температурі. Наприклад, розчинність двоатомних газів, таких як H₂, N₂, CO, а також He, Ne фактично зростає з підвищенням температури у звичайних органічних розчинниках, таких як чотирихлористий вуглець, бензол, ацетон. Крім того, це також відбувається у випадку, коли кисень, наприклад, розчиняють в рідкому діоксиді сірки й справедливо для розчинності ·NO₂ або N₂O₄ у воді (спостерігається збільшення розчинності від 20°C до 67°C [1]). Максимальна розчинність досягається при 60% молярної концентрації N₂O₄:

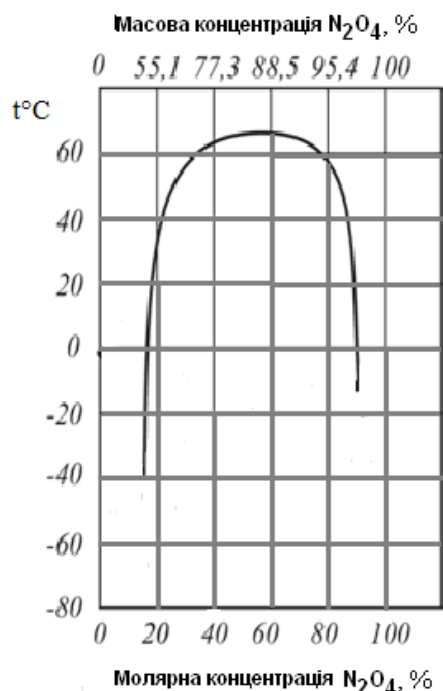
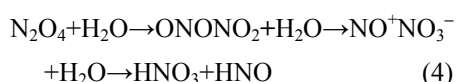


Рис. 1. Розчинність дінитрогентетраоксиду (N₂O₄) у воді

З нашої точки зору така схожість в розчинності ·NO₂ або N₂O₄ у воді вказує на можливість протікання хімічного процесу (по реакції (3)). На розчинність газів можна впливати електролітами або шляхом висолування (зменшення розчинності), або засолування (збільшення розчинності). Таке явище називають ефектом Сеченова [8].

Гетерогенна реакція ·NO₂ з водою на її поверхні була досліджена у лабораторних умовах й був знайдений новий механізм цієї реакції завдяки Фінлайсон-Пітс та ін. [9]. В цьому механізмі симетрична форма N₂O₄ (димера ·NO₂) при осіданні на поверхні плівки води ізомеризується у димер асиметричної форми (ONONO₂), а потім автоматично іонізується до NO⁺NO₃⁻ [9].



Асиметрична структура димера ·NO₂ (N₂O₄) з транс-ізомерною конфігурацією, розрахованою за методом теорії функціонала щільності (DFT) [10] показана на рис. 2.

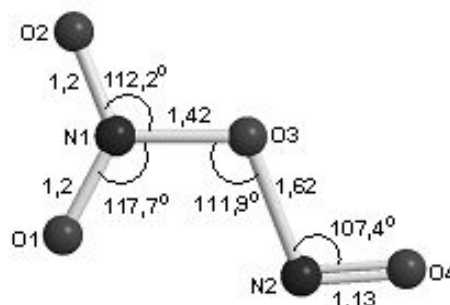
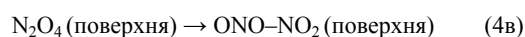
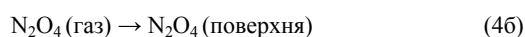
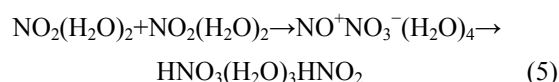


Рис. 2. Транс-ізомерна конфігурація ONO-NO₂, B3LYP/6-311++G(3df) розрахунок. Довжини зв'язків приведені в ангстремах (Å)

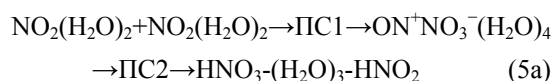
Згідно [9], формування асиметричного дінитрогенатetraоксиду ONO-NO₂ відбувається на поверхні тонкої плівки води (процес, який можна називати як *поверхневий механізм*). У присутності високо полярних молекул води (μ ≈ 1,8 Д), тетраоксид NONO₃ автоматично іонізується щоб сформувати нітрат нітрозонію (NO⁺NO₃⁻), який є ключовим інтермедіатом у процесі формування нітратної кислоти [9]:



За допомогою метода DFT ми розрахували енергетичні профілі реакцій (4a - 4д), а також енергетичний профіль цього процесу у присутності молекул води [рівняння (5)]. Для моделювання процесу поверхневого механізму ми розрахували аквакомплекси реагентів й продуктів реакції кислотоутворення у кластерах води (H₂O)_m, з m=2-4:



Наші квантово-хімічні розрахунки проводились з повною оптимізацією геометрії. Розрахунок коливальних частот проводили протягом кожної стаціонарної точки на поверхні потенційної енергії. Відсутність уявних частот характеризує молекулярну структуру як стабільну (стаціонарну). Наявність однієї уявної частоти в спектрі інфрачервоного випромінювання (ІЧ) відповідає структурі перехідного стану (ПС). У таблиці 1 та на рис. 4 наведені результати B3LYP/6-311++ G(3df,3pd) розрахунку енергетичного профілю та структури проміжних сполук реакції кислотоутворення у присутності води [реакція (5a)]:



Розрахована структура перехідного стану ПС1 для димеризації мономерів аквакомплексів представлена на рис. 4б. Результати розрахунків

(таблиця 1) показують, що енергія активації димеризації з отриманням асиметричного трансізомеру ONONO_2 в присутності води дорівнює 73,0 кДж/моль. А розрахунок перехідного стану ПС2 для реакції утворення кислоти (рис. 4) з нітратом нітронія NO^+NO_3^- вказує на малу енергію активації (19,0 кДж/моль).

Якщо розрахункова структура нітронія нітрату для реакції утворення кислоти (рис. 4, в) використовується в якості початкової геометрії для N_2O_4 у газовій фазі (без молекул води), оптимізація геометрії призводить до утворення молекулярної структури - нового ізомеру N_2O_4 [11], який представлений на рис. 3.

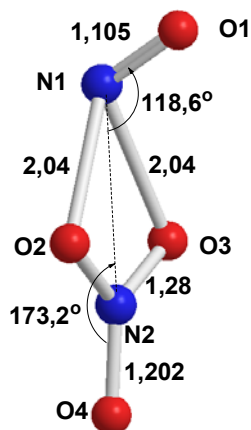


Рис. 3. Структура NONO_3 нового ізомеру N_2O_4 з найвищим дипольним моментом ($\mu = 4.1$ Д), B3LYP/6-311++G(3df) розрахунок. Довжини зв'язків приведені в ангстремах (Å)

Молекулярна структура NONO_3 характеризується значним негативним зарядом на NO_3 фрагменті ($q = -0.41e$) і позитивним зарядом на NO фрагменті ($q = +0.41e$). Розрахований дипольний момент в газовій фазі становить 4,13 Д і є найбільшим з усіх значень μ для ізомерів N_2O_4 [11]. Стабілізаційна енергія NONO_3 нового ізомеру порівнювалась з транс-ізомером O_2NONO . На наш погляд, автоіонізації цього ізомеру $\text{NONO}_3 \rightarrow \text{ON}^+\text{NO}_3^-$ в присутності води сприяє реакції утворення кислоти (5).

Аналіз результатів розрахунку утворення кислоти в присутності води (табл. 1) чітко вказує на те, що лімітуючою стадією реакції є димеризація диоксиду нітрогену до асиметричного трансізомеру ONONO_2 . У той же час утворення нітрату нітронія ON^+NO_3^- в присутності води протікає з автоматичною само-іонізацією, а утворення кислотних продуктів потребує невеликої енергії активації. В підведенні підсумків наших квантово-хімічних розрахунків, можна зробити висновок, що, відповідно до припущень Фінлейсон-Питтс та ін. [9], реакція (3) в присутності води або на поверхні її тонких плівок, повинна проходити через попередню димеризацію $\bullet\text{NO}_2$, з отриманням транс-ізомеру ONONO_2 й подальшим утворенням нітрату

нітронія NO^+NO_3^- , який є ключовим інтермедіатом в цій реакції.

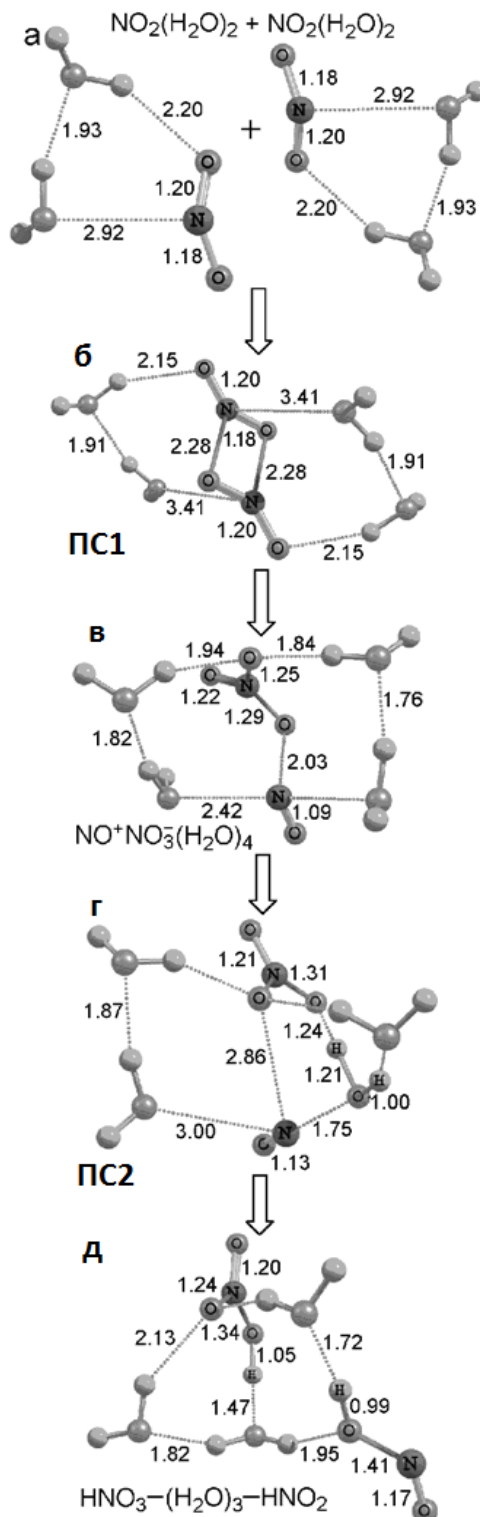


Рис. 4. B3LYP/6-311++G(3df,3pd) розрахована структура: (а) - аква комплекс $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_2$; (б) - перехідний стан ПС1; (в) - димеризація $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ з утворенням нітронія нітрат $\text{NO}^+\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_4$; (г) - перехідний стан ПС2; (д) - утворення кислот з $\text{HNO}_3-(\text{H}_2\text{O})_3-\text{HNO}_2$ в присутності чотирьох молекул води. Довжини зв'язків вказані в ангстремах (Å)

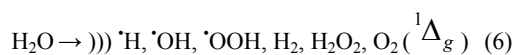
Т а б л и ц я 1

Результати квантово-хімічних розрахунків повної енергії E_{total} , нульової вібраційної енергії E_0 , й абсолютної ентропії S_{298}^0 для NO_2 мономерів та H_2O , перехідного стану (ПС), продуктів ONOH та HNO_3 , й такі термодинамічні показники як $\Delta_r G_{298}^0$, $\Delta_r H_{298}^0$, й $\Delta_r S_{298}^0$ для реакції кислотоутворення в газовій фазі:
 $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ПС} \rightarrow \text{ONOH} + \text{HONO}_2$

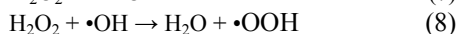
Молекулярна система (електронний стан)	V3LYP/6-311++G(3df,3pd)			Експериментальні значення ^б	
	E_{total} , ат. од.	E_0^a , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta_r H_{298}^0$, кДж/моль
$\text{NO}_2 (^2A_1)$ +	-205,15530	23,1 (0)	239,7	240,2	+34,2
$\text{NO}_2 (^2A_1)$ +	-205,15530	23,1 (0)	239,7	240,2	+34,2
$\text{H}_2\text{O} (^1A_1)$	-76,46451	55,9 (0)	188,6	188,8	-241,8
ПС (1A) Рис. 3	-486,72876 $E_a = 130.8$ кДж/моль	112,1 (1) $i\omega = 866 \text{ cm}^{-1}$	373,4	-	-
$\text{ONOH} (^1A')$ +	-205,78652	53,1 (0)	248,1	249,4	-76,7
$\text{HNO}_3 (^1A')$	-281,00018	69,3 (0)	265,9	266,4	-134,3
$\Delta_r G_{298}^0 =$ + 35.8 кДж	$\Delta_r H_{298}^0 =$ -10.1 кДж ^б		$\Delta_r S_{298}^0 =$ -154.0 Дж/К	$\Delta_r S_{298}^0 =$ -153.4 Дж/К	$\Delta_r H_{298}^0 =$ -37,6 кДж/моль

Примітка. ^аКількість уявних частот в спектрі коливань молекули приведені в дужках. Відсутність удаваних частот характеризує молекулярну структуру як стабільну (реальну). Наявність однієї уявної частоти ($i\omega$) характеризує структуру як ПС; ^бекспериментальні значення термодинамічних параметрів узяті з бази даних NIST: <http://webbook.nist.gov/chemistry>; ^втеплота реакції $\Delta_r H = \Delta_r E_{total} + \Delta_r E_0$; the energy units used: 1 ат. одиниця = 627.544 ккал., 1 ккал. = 4.184 кДж.

2.2 Явище кавітації. Кавітація є генерація подальше зростання та імплзійний крах бульбашок, заповнених газом або паром в рідинах при різких перепадах тиску з високою енергією від 1 до 10^{18} кВт/м³ [12]. В певний момент в фазі компресії зростання бульбашок припиняється і вони починають руйнуватися з виходом енергії. Проста схема кавітації молекули води представлена реакцією (6):

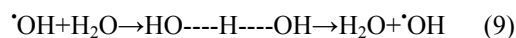


Реалізувати явище, приведене в реакції (6), можна двома способами: або за допомогою акустичної хвилі (ультразвук або звукова кавітація) або механічного впливу (гідродинамічна кавітація або динамічна кавітація). Як показано раніше [13], динамічна кавітація є більш прийнятним варіантом для генерації радикалів $\bullet\text{OH}$ з перекису водню (але не з води). Схема генерації радикалів з перекису водню під дією динамічної кавітації наведена в рівняннях (7) - (8):



Механізм цих реакцій обговорювався в роботі Сатерфілда та Штейна [14]. Кварцеве скло використовувалося як основний матеріал для стінок

реактору, бо добре відомо, що гідроксильні радикали через високу реакційну здатність і малий час життя ($\tau \approx 10^{-8}$ с) можуть взаємодіяти тільки з реагентами його оточення. З нашої точки зору, присутність води сприяє передачі гідроксильних радикалів й збільшує термін її служби τ завдяки ефекту спіловера [15-16]:



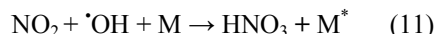
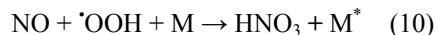
Термін спіловер (перелив) був вперше запропонований М. Бударом [17] для транспортного процесу (дифузія) адсорбованого водню на поверхні каталізатора. Механізм такого транспорту по реакційному простору можна пов'язати з переносом радикалу $\bullet\text{OH}$ у водному середовищі й охарактеризувати як реакцію спіловера (9).

На основі цих ідей ми провели V3LYP/6-311++G(3df,3pd) розрахунок для перехідного стану (ПС) реакції (11). Розрахований результат для $\bullet\text{OH}$ радикального процесу спіловера в газовій фазі з водяною парою [15] дає низьку енергію активації ($E_a = 14,7$ кДж), яка, очевидно, вказує на можливість $\bullet\text{OH}$ радикальної передачі по всьому реакційному простору.

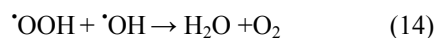
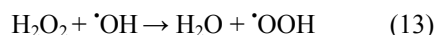
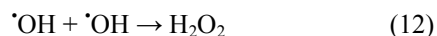
2.3 Інтенсифікація утворення нітратної кислоти. Щоб вирішити проблеми, які характерні

для утворення нітратної кислоти, необхідно активізувати виробничі процеси за рахунок ефективного оптимізування фази поглинання окислів нітрогену NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$). Добре відомо, що NO не солетворний оксид, він повинен пройти подальше окислення до NO_2 , проте сам NO_2 мономер й тому у газовій фазі не має достатньої реакційної здатності для утворення кислоти. З нашої точки зору процес модернізації синтезу HNO_3 слід розглядати не тільки як оптимізацію рідиннофазного поглинання NO_2 [18], але й зазначити також можливість поглинання NO . Слід вказати, що утворення нітритної кислоти (реакція (3)), яка в подальшому розкладається до води і окислів NO_x за схемою: $2\text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$, відбувається тільки в газовій фазі.

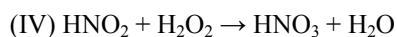
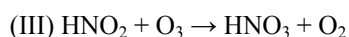
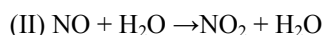
Таким чином, на відміну від стадії поглинання, де гідроліз NO_2 відбувається через поверхневий механізм на поверхні тонких плівок води, запропонований процес інтенсифікації йде через взаємодію окислів нітрогену з гідроксильними радикалами ($\cdot\text{OH}$) та гідропероксидними радикалами ($\cdot\text{OOH}$) як показано у рівняннях (10) - (11):



Як вже згадувалося вище, ці радикали ефективно генеруються звуковою кавітацією з розчину перекису водню [рівняння. (7) - (8)]. Раніше Мороз [18] теоретично обґрунтував й експериментально підтвердив можливість інтенсифікації утворення HNO_3 при використанні ефекту ультразвукової кавітації води при поглинанні NO_x . Мороз [18] правильно зазначає, що основний ефект поглинання кавітації води пов'язаний з реакціями [рівняння. (12) - (14)]:



Водночас, у роботі зазначене збільшення ступеня конверсії NO_x в нітратну кислоту близько $\approx 20\%$ (див. рис.2, в [18]). Мороз [18] також пропонує механізм формування кислоти в результаті впливу ультразвукової кавітації на поглинання NO_x :



На наш погляд, цей механізм утворення нітратної кислоти не витримує жодної критики, оскільки:

- утворення озону в гідродинамічній кавітації не виявлено [12], отже, рівняння (I) невірне;

- добре відомо, що NO не солетворний оксид й не вступає в реакцію з водою, рівняння (II) невірне;

- реакції (III) і (IV) можуть ефективно відбуватися тільки в газовій фазі, а не при поглинанні.

Тут ми розглянемо, що NO_2 і NO є ефективними акцепторами $\cdot\text{OH}$ та $\cdot\text{OOH}$ радикалів, утворення HNO_3 пояснюється радикальним механізмом [рівняння (10) - (11)], радикали $\cdot\text{OH}$ формуються як первинні продукти звукової кавітації HO_2H [рівняння (7)] і $\cdot\text{OOH}$ радикали утворюються в якості вторинних продуктів [рівняння. (8)]. Експериментальними доказами такого радикального механізму є наші лабораторні дослідження.

3. Результати лабораторних досліджень.

3.1 Експериментальна установка (рис 5.)

складається з: (1) - генератор NO_x , (2) - реактор, (3) - кришка, (4) - кварцове скло, (5) - електрична піч з металовою поверхнею (6) - холодильник конденсатор, (7) - теплообмінник, (8) - контейнер для аналізу, (9) - компресор.

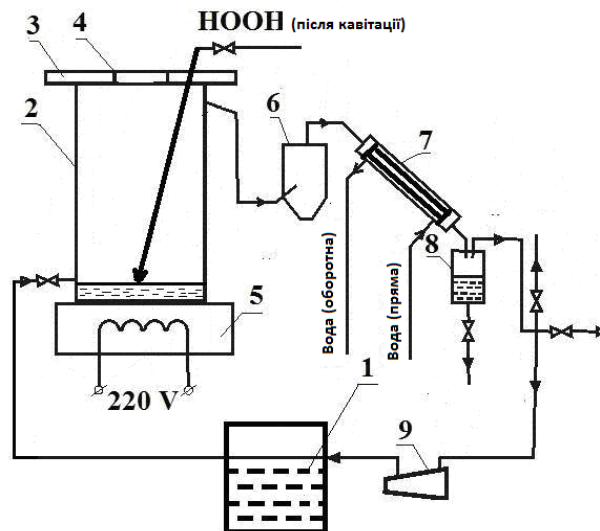
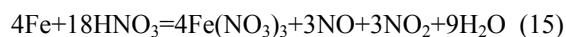


Рис. 5. Схема експериментальної установки

3.2 Реактиви: перекис водню (33%), металеве залізо Fe (5,18 г) та нітратна кислота (56%) - це співвідношення реагентів забезпечувало генерацію еквівалентної кількості NO й NO_2 :



3.3 Виконання експерименту. Перекис водню після звукової кавітації по краплях додають у реактор й нагрівають до температури 140°C , що вище температури кипіння перекису водню ($T = 108^\circ\text{C}$) та кислоти ($T = 122^\circ\text{C}$). Під дією звукової кавітації з акустичною інтенсивністю ($0,5 - 0,7 \text{ Вт}\cdot\text{см}^2$) генеруються радикали $\cdot\text{OH}$ й $\cdot\text{OOH}$ з перекису водню [рівняння. (7) - (8)]. Ці радикали потім взаємодіють [рівняння (10) - (11)] з оксидами NO_x (генерованих пристроєм Кіпа), які прокачуються через реактор за допомогою компресора. Отриману газову суміш подають через теплообмінник, щоб ефективно передавати тепло від неї до навколишнього середовища, у вимірвальний

посуд для аналізу. Тривалість експерименту ≈ 30 хв. Протягом цього часу залізо було повністю розчинено. Концентрація кислоти зменшилася з 56% до 42%.

4. Результати та обговорення. Кількість нітратної кислоти, утвореної в експерименті з використанням пероксиду водню під дією звукової кавітації, відповідає ступеню конверсії NO_x в кислоту $\approx 14,4\%$ (таблиця 2): 4 моль нітрату заліза (III), по 3 моль оксид нітрогену й діоксиду, а також 9 моль води отримують шляхом взаємодії металевого заліза (5,18 г) і 56%-ної нітратної кислоти (рівняння 15). Варто відзначити, що ця комбінація спрямована на забезпечення еквівалентної кількості NO й NO_2 . Кількість вихідних речовин за рівнянням (15), розчин кислоти і радикали, які не приймають участь в хімічній реакції, показані у підсумковій таблиці матеріального балансу (таблиця 2). Кількість кислоти визначали за допомогою методу титрування з систематичною похибкою $\approx 5\%$.

Таблиця 2

Теоретичний та експериментальний матеріальні баланси утворення HNO_3 в газовій фазі за радикальним механізмом [рівняння (10) - (11)]

Прихід		Витрата	
Речовина	Маса, (г)	Речовина	Маса, (г)
Fe	5,18	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	22,38
HNO_3	66,74	HNO_3	40,52
H_2O	52,44	H_2O	56,19
H_2O_2	4,72	HNO_3	1,26
H_2O	9,58	H_2O	10,83
		$\cdot\text{OH}$	1,01
		$\cdot\text{OOH}$	1,96
		$\cdot\text{NO}$	1,78
		$\cdot\text{NO}_2$	2,73
ЗАГАЛОМ	138,66	ЗАГАЛОМ	138,66

Добре відомо, що при нормальних умовах NO_2 існує в рівновазі з його димером, динітроцотириоксид нітрогену (N_2O_4) ($\Delta H_{\text{dim}} = -57,3$ кДж/моль). Зі збільшенням температури рівновага зміщується в сторону діоксиду й N_2O_4 майже повністю дисоціює при 140°C . Важливо відзначити, що при цій температурі NO_2 , як мономер, не бере участі в реакції з водою через дуже високу енергію активації ($E_a = 130,8$ кДж/моль) [4] й NO також не реагує з водою. Для порівняння варто відзначити,

що ніяких слідів кислоти не виявлено при заміні перекису водню на воду в якості сировини у реакторі. Отже, це підтверджує вище зазначені факти.

Теоретичний та експериментальний матеріальні баланси утворення HNO_3 в газовій фазі за радикальним механізмом [рівняння (10) - (11)] добре узгоджуються з експериментальними даними [18]. Основний продукт - нітратна кислота, з конверсії оксидів $14,4 \pm 5\%$ в нашому експерименті може бути порівняним з конверсією NO_x в кислоту під дією ультразвукової кавітації води $\approx 20\%$ [18].

5. Висновки. Результати квантово-хімічних розрахунків з використанням методу DFT у базисі B3LYP/6-311++G(3df,3pd) показали, що класичний механізм утворення кислоти за рівнянням (3) протікає через димерізацію NO_2 (асиметричний транс-ізомер ONONO_2), а потім формується нітрат нитрозонію ON^+NO_3^- . Слід зазначити, що описаний в роботі [19] експеримент та його результати (вихід кислоти $\approx 15\%$) не суперечать нашим отриманим даним, а описаний реакційний механізм має суттєві відмінності від представленого в даній роботі. Ця робота описує новий підхід до утворення нітратної кислоти при взаємодії оксидів (NO_x) з гідроксильними й гідропероксидними радикалами ($\cdot\text{OH}$ й $\cdot\text{OOH}$) під дією кавітації. Експериментальні докази такого радикального механізму наведені у лабораторному дослідженні. Цей метод, який можна вважати простим, ефективним, енергозберігаючим і який може бути реалізованим в промисловості, був досліджений в якості нового шляху інтенсифікації класичного процесу синтезу нітратної кислоти зі збільшенням конверсії оксидів ($\approx 20\%$).

6. Подальше дослідження. Наступні дослідження з цього напрямку будуть зосереджені на посиленні стадії поглинання оксиду нітрогену в системі газ-рідина за допомогою гідродинамічної кавітації.

Подяка. Робота була виконана з використанням обчислювальних засобів спільного обчислювального кластеру ДНУ «Інститут монокристалів» та Інституту сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України, включеного в єдину енергосистему України.

Література

1. Атрошенко В. И. Производство азотной кислоты / Атрошенко В. И., Каргин С. И. – М. : ГОСТИХИМЛИТ, 1962. – 524 с.
2. Zakharov I. I. DFT calculations of intermediate and transition state of the NO oxidation reaction in the gas phase / Zakharov I. I., Minaev B. F. – Theor. Experim. Chem. – 2011. – № 47. – P. 93-100.
3. Zakharov I. I. Quantum chemical study of the structure of $\text{O}=\text{NO}-\text{ON}=\text{O}$ peroxide and the reaction mechanism of NO oxidation in the gas phase / Zakharov I. I., Minaev B. F. – J. Struct. Chem. – 2012. – № 53. – P. 1-11.
4. Zakharov I. I. Quantum-Chemical Modeling of the Mechanism for Formation of HNO_3 from NO_2 and Water / Theor. Exp. Chem. – 2012. – № 48. – P. 233-239.

5. Zakharov I. I. Quantum Chemistry of Nitric Acid: Electronic Structure and Reactivity of its Decomposition Products. // *Advances in Chemistry Research*, Taylor J. C. (Ed.) - New York, 2012. – P. 1-51.
6. Zakharov I. I. Ecologically Pure Technology for the Direct Oxidation of Molecular Nitrogen to Nitric Acid / Zakharov I. I., Ijagbuji A. A., Tselishev A. B., Loriya M. G., Volkov V. V., Fedotov R. N., Tyulpinov K. A. // *Advances in Quantum Systems Research*. Ezziiane Z. (Ed.). – New York, 2014. – P. 253-271.
7. Battino R. The Solubility of Gases in Liquids, / Battino R., Clever H. L. // *Chem. Rev.* – 1966. – № 66. – P. 395–463.
8. Clever H. L. Setchenov salt-effect parameter // *J. Chem. Eng. Data.* – 1983. – № 28. – P. 340–343.
9. Finlayson-Pitts B. J. The heterogeneous hydrolysis of NO₂ in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: An integrated mechanism / Finlayson-Pitts B. J., Wingen L. M., Sumner A. L., Syomin D., Ramazan K. A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – № 5. – P.223–242.
10. Захарова О. И. Квантовая химия азотной кислоты. / О. И. Захарова, И. И. Захаров. – [S. I] : Saarbrucken LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co., Germany, 2011. – 124 с.
11. Zakharov I. I. Quantum-Chemical evidence for the possible existence of a new isomer of dinitrogen tetraoxide / Zakharov I. I., Kolbasin A. I., Zakharova O. I., Kravchenko I. V., Dyshlovoi V. I. // *Theor. Exp. Chem.* – 2008. – № 44. – P. 27-31.
12. Shah Y. T. Cavitation reaction engineering, Kluwer Academic / Shah Y. T., Pandit A. B., Moholkar V. S. Plenum Publishers. – New York, 1999.
13. Wang X. Degradation of rhodamine B in aqueous solution by using swirling jet-induced cavitation combined with H₂O₂ / Wang X., Wang J., Guo W., Wang C. // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – № 169. – P. 486–491.
14. Satterfield N. C. Homogeneous Decomposition of Hydrogen Peroxide Vapor / Satterfield N. C., Stein W. T. // *J. Phys. Chem.* – 1957. – № 61. – P. 537–540.
15. Zakharov I. I. Structure of the HOO-N=N-OOH Intermediat in Hydrogen Peroxide Activation of N₂: Quantum Chemical DFT Calculations / Zakharov I. I., Loriya M. G., Tselishev A. B. // *J. Struct. Chem.* – 2013. – № 54. – P. 17–25.
16. Fedotov R. N. The spillover of OH radicals and cavitation of HOOH solution / Fedotov R. N., Atiskova M. V., Romenskay N. Y., Lishchyshyna T. P., Ijagbuji A. A., Zakharov I. I. // 5th International Symposium on Methods and Applications of Computational Chemistry (MACC-5): Book of Abstracts, 1st -5th July, 2013, Institute of Single Crystals, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv. – Institute of Single Crystals, Kharkiv. – 2013. – P. 79.
17. Boudart M. Ad-lineation, portholes and spillover / Boudart M., Vannice M. A., Benson J. E. // *J. Phys. Chem.* – 1969. – № 64. – P. 171–177.
18. Мороз М. О. Вплив гідродинамічної кавіації на абсорбцію NO_x // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 240-246.
19. Kinetics of nitrous acid formation in nitric acid solutions under the effect of power ultrasound / Venault L., Moisy Ph., Nikitenko S. I., Madic C. // *Ultrason. Sonochem.* – 1997. – № 4. – P. 195-204.

References

1. Atroshchenko V. I. Proizvodstvo azotnoy kisloty / Atroshchenko V. I., Kargin S. I. - M. : GOSNTIKHIMLIT, 1962. - 524 s.
2. Zakharov I. I. DFT calculations of intermediate and transition state of the NO oxidation reaction in the gas phase / Zakharov I. I., Minaev B. F. – *Theor. Experim. Chem.* – 2011. – № 47. – P. 93-100.
3. Zakharov I. I. Quantum chemical study of the structure of O=NO—ON=O peroxide and the reaction mechanism of NO oxidation in the gas phase / Zakharov I. I., Minaev B. F. – *J. Struct. Chem.* – 2012. – № 53. – P. 1-11.
4. Zakharov I. I. Quantum-Chemical Modeling of the Mechanism for Formation of HNO₃ from NO₂ and Water / *Theor. Exp. Chem.* – 2012. – № 48. – P. 233-239.
5. Zakharov I. I. Quantum Chemistry of Nitric Acid: Electronic Structure and Reactivity of its Decomposition Products. // *Advances in Chemistry Research*, Taylor J. C. (Ed.) - New York, 2012. – P. 1-51.
6. Zakharov I. I. Ecologically Pure Technology for the Direct Oxidation of Molecular Nitrogen to Nitric Acid / Zakharov I. I., Ijagbuji A. A., Tselishev A. B., Loriya M. G., Volkov V. V., Fedotov R. N., Tyulpinov K. A. // *Advances in Quantum Systems Research*. Ezziiane Z. (Ed.). – New York, 2014. – P. 253-271.
7. Battino R. The Solubility of Gases in Liquids, / Battino R., Clever H. L. // *Chem. Rev.* – 1966. – № 66. – P. 395–463.
8. Clever H. L. Setchenov salt-effect parameter // *J. Chem. Eng. Data.* – 1983. – № 28. – P. 340–343.
9. Finlayson-Pitts B. J. The heterogeneous hydrolysis of NO₂ in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: An integrated mechanism / Finlayson-Pitts B. J., Wingen L. M., Sumner A. L., Syomin D., Ramazan K. A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – № 5. – P.223–242.
10. Zakharova O. I. Kvantovaya khimiya azotnoy kisloty / O. I. Zakharova, I. I. Zakharov. - Saarbrucken : LAMBERT akademicheskaya izdatel'skaya GmbH & Co., Germaniya. - 2011. - 124 s
11. Zakharov I. I. Quantum-Chemical evidence for the possible existence of a new isomer of dinitrogen tetraoxide / Zakharov I. I., Kolbasin A. I., Zakharova O. I., Kravchenko I. V., Dyshlovoi V. I. // *Theor. Exp. Chem.* – 2008. – № 44. – P. 27-31.
12. Shah Y. T. Cavitation reaction engineering, Kluwer Academic / Shah Y. T., Pandit A. B., Moholkar V. S. Plenum Publishers. – New York, 1999.
13. Wang X. Degradation of rhodamine B in aqueous solution by using swirling jet-induced cavitation combined with H₂O₂ / Wang X., Wang J., Guo W., Wang C. // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – № 169. – P. 486–491.
14. Satterfield N. C. Homogeneous Decomposition of Hydrogen Peroxide Vapor / Satterfield N. C., Stein W. T. // *J. Phys. Chem.* – 1957. – № 61. – P. 537–540.
15. Zakharov I. I. Structure of the HOO-N=N-OOH Intermediat in Hydrogen Peroxide Activation of N₂: Quantum Chemical DFT Calculations / Zakharov I. I., Loriya M. G., Tselishev A. B. // *J. Struct. Chem.* – 2013. – № 54. – P. 17–25.
16. Fedotov R. N. The spillover of OH radicals and cavitation of HOOH solution / Fedotov R. N., Atiskova M. V., Romenskay N. Y., Lishchyshyna T. P., Ijagbuji A. A., Zakharov I. I. // 5th International Symposium on Methods and Applications of Computational Chemistry (MACC-5): Book of Abstracts, 1st -5th July, 2013, Institute of Single Crystals, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv. – Institute of Single Crystals, Kharkiv. – 2013. – P. 79.
17. Boudart M. Ad-lineation, portholes and spillover / Boudart M., Vannice M. A., Benson J. E. // *J. Phys. Chem.* – 1969. – № 64. – P. 171–177.
18. Мороз М. О. Вплив гідродинамічної кавіації на абсорбцію NO_x // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 240-246.
19. Kinetics of nitrous acid formation in nitric acid solutions under the effect of power ultrasound / Venault L., Moisy Ph., Nikitenko S. I., Madic C. // *Ultrason. Sonochem.* – 1997. – № 4. – P. 195-204.

- Ukraine, Kharkiv. – Institute of Single Crystals, Kharkiv. – 2013. – P. 79.
17. Boudart M. Ad-lineation, portholes and spillover / Boudart M., Vannice M. A., Benson J. E. // J. Phys. Chem. – 1969. – № 64. – P. 171–177.
 18. Moroz M. O. Vplyv hidrodynamichnoyi kaviyatsiyi na absorbtivnu NO_x // Visnyk Natsionalnoho universytetu "L'vivska politekhnika". Khimiya, tekhnolohiya rehovyn ta yikh zastosuvannya. – 2013. – № 761. – S. 240-246.
 19. Kinetics of nitrous acid formation in nitric acid solutions under the effect of power ultrasound / Venault L., Moisy Ph., Nikitenko S. I., Madic C. // Ultrason. Sonochem. – 1997. – № 4. – P. 195-204.

Федотов Р. Н., Захаров И. И., Лищишина Т. П.
Интенсификация получения азотной кислоты
кавитацией перекиси водорода

В данной работе подробно описан новый подход к интенсификации процесса образования азотной кислоты при взаимодействии оксидов азота (NO_x) с гидроксильными и гидропероксидными радикалами (•OH и •OOH) под действием ультразвуковой кавитации. Экспериментальное подтверждение такого радикального механизма доказано нашими лабораторными исследованиями. Данный метод, который можно считать простым, эффективным, энергосберегающим, может быть реализован в промышленности в качестве нового пути получения азотной кислоты с увеличением конверсии оксидов азота (≈20%). Для сравнения механизмов образования кислоты, рассчитали энергетический профиль реакции: $2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$ в присутствии воды, рассчитанный с использованием метода теории функционала плотности (DFT) в базе $B3LYP/6-311++G(3df,3pd)$. Этим расчетом мы продемонстрировали, что классический механизм образования кислоты идет через димеризацию NO₂ (асимметричный транс-изомера ONONO₂), а затем образуется нитрат нитрозона NO⁺NO₃⁻ - ключевой интермедиат этого процесса.

Ключевые слова: азотная кислота, поглощение окислов азота, интенсификация образования азотной кислоты, гидроксильные радикалы, перекись водорода, кавитация.

Fedotov R. N., Zakharov I. I., Lishchyshyna T. P.
Intensification of nitric acid formation by hydrogen peroxide cavitation

This paper has described in details, a novel approach for the intensification process of nitric acid formation by the interaction of nitrogen oxides (NO_x) with radicals of hydrogen peroxide (•OH and •OOH) under the effect of sonic cavitation. Experimental evidence of such radical mechanism is proved by the laboratory investigations. The application of this methodology, which is considered simple, efficient, energy-saving, and which can be implemented in the industry, has been investigated as a possible route to intensify the formation process of nitric acid with increase in nitric oxides conversion (≈20%). To compare the mechanisms of acid formation, the energy profile of reaction: $2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$ in the presence of water was calculated using density functional theory (DFT) method at the $B3LYP/6-311++G(3df,3pd)$ level. It is revealed that the classical acid formation mechanism proceeds via dimerization of NO₂ (asymmetric trans-isomer ONONO₂) and then to form nitrosonium nitrate NO⁺NO₃⁻.

Keywords: Nitric acid; absorption of nitrogen oxides; intensification of nitric acid formation; hydroxyl radicals; hydrogen peroxide; sonic cavitation.

Федотов Роман Миколайович – аспірант кафедри технології неорганічних речовин і екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонець), deadweasel@mail.ru

Захаров Іван Іванович – д.х.н., професор, професор кафедри технології неорганічних речовин і екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонець), zvonu@rambler.ru

Лищишина Тетяна Павлівна – аспірант кафедри технології неорганічних речовин і екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонець)..

Рецензент: Кондратов С. О. – д.х.н., професор

Стаття подана 20.11.2014

УДК 544.723

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ НЕФТЕШЛАМОВЫХ ПОЛИГОНОВ КОМПОЗИЦИОННЫМИ СОРБЕНТАМИ

Швец Д.И., Шрамкова Т.Г., Щеголева А.А., Тарасов В.Ю.

PURIFICATION OF TECHNOLOGICAL SOLUTIONS OIL SLUDGE LANDFILLS SORBENTS

Shvets D.I., Shramkova T.G., Schegoleva A.A., Tarasov V.Yu.

Исследовано сорбционное извлечение ионов тяжелых металлов из многокомпонентных растворов нефтешламовых полигонов сорбентами растительного происхождения. Показано, что сорбенты эффективно извлекают ионы тяжелых металлов независимо от типа растительного сырья. Установлено практически количественную сорбцию кадмия и свинца. Даны рекомендации по сорбционной очистке растворов нефтешламовых полигонов.

Ключевые слова: нефтешламовый полигон, растворы, ионы тяжелых металлов, сорбенты растительного происхождения.

1. Введение. Утилизация отходов промышленных полигонов с последующим выделением и получением ценных продуктов является исключительно важной как с экономической, так и с экологической точек зрения [1]. Принципиальными при таком подходе являются по крайней мере два аспекта. Первый – возможность нормализации экологической ситуации в регионах промышленных полигонов, второй – их комплексной переработки с учетом минимизации вредного воздействия таких отходов на человека, флору и фауну, а также в связи с необходимостью обеспечения экологической безопасности. Для реализации таких проблем в последнее время все большее применение находят сорбенты и сорбционные технологии [2].

2. Анализ последних исследований и публикаций. Среди широкого разнообразия сорбентов и сорбционных технологий, запасы биомассы Мирового океана и прибрежных зон представляют особый интерес, с одной стороны – как постоянно возобновляемые сырьевые источники, с другой – как потенциальные эффективные сорбенты для решения экологических проблем [3]. Водоросли привлекательны в первую очередь в связи с обнаружением их способности защищать себя от вредного воздействия влияния бактерий и грибов путем синтеза природных антибиотиков. Изучение свойств водорослей, в

частности, их сорбционных способностей по отношению к экотоксикантам позволили предположить, что они могут стать одним из наиболее перспективных неальтернативных видов сырьевых ресурсов. Кроме того, в рекреационных зонах имеются большие запасы природных карбонатов, которые также обладают сорбционными свойствами [4].

3. Цель исследования. Сорбционные свойства морских водорослей и природных карбонатов по отношению к ионам тяжелых металлов.

4. Результаты исследований. В таблице 1 приведены результаты рентгено-флуоресцентного анализа сточных вод полигонов промышленных отходов юго-востока Украины. И табл. 1 видно, что сточные воды содержат такие микроэлементы, как железо, кадмий, медь, хром, свинец, ванадий, относящиеся к тяжелым металлам и образующие в почве четко локализованную комплексную аномалию, в пределах которой находится значительная территория полигонов. Миграция указанных ионов грунтовыми водами, а также по цепочке «вода-растение-пища» приводит к поступлению тяжелых металлов в организм в увеличенных количествах.

Таблица 1
Характеристика сточных вод нефтешламовых полигонов

№ п/п	Ион металла	$C_{исх}$, мг/л
1	Pb^{2+}	8,10
2	Cd^{2+}	1,0
3	Cr^{3+}	15,90
4	Fe^{3+}	32,10
5	Cu^{2+}	9,9
6	V^{2+}	1,3

Предупреждение миграции ионов тяжелых металлов грунтовыми водами и по цепочке «вода – растение – пища» возможно, по нашему мнению, с применением водорослей и природных карбонатов, которые могут быть селективными сорбентами по отношению к данным экотоксикантам.

В таблицах 2 и 3 приведены результаты сорбционных свойств сорбентов на основе водорослей по поглощению ионов тяжелых металлов (цинк, железо). Из табл. 2 и 3 видно, что сорбенты из водорослей способны поглощать ионы тяжелых металлов из монорастворов на 95 – 99 %. Их сорбционная способность несколько снижается в случае сорбции из сточных вод (табл.4).

Таблица 2

Сорбция ионов Zn²⁺ сорбентами на основе водорослей из водных растворов

№ п/п	Тип сорбента	pH _{исх}	pH _{рав}	C _{рав} , мг/л	ΔC, мг/л	a, мг/г	A, %
1	водоросли	5,63	7,0	1,69	47,06	4,7	96,5
2	опилки+уголь	5,87	6,46	2,94	43,96	2,2	93,7

T:Ж- 1:100. pH_{исх} = 5,83, C_{исх} = 48, 75 мг/л, время контакта 4,5 ч

Таблица 3

Сорбция ионов Fe³⁺ сорбентами на основе водорослей из модельных растворов

№ п/п	Тип сорбента	pH _{рав}	C _{рав} , мг/л	ΔC, мг/л	a, мг/г	A, %
1	водоросли	6,7	1,95	194,68	19,5	99,0
2	опилки+уголь	2,95	144,87	51,76	5,2	26,3
3	цеолит+уголь	2,8	162,82	33,81	3,4	17,2
4	торф (d<0,25 мм)	2,62	134,62	62,01	6,2	31,5
5	торф (d<2,0 мм)	3,08	130,77	65,86	6,6	33,5

T:Ж -1:100. pH_{исх} = 2,45, C_{исх} = 196,63 мг/л, время контакта 1,5 ч.

Таблица 4

Сорбция ионов Zn²⁺ сорбентами на основе водорослей из сточной воды полигонов

№ п/п	Тип сорбента	pH _{исх}	pH _{рав}	C _{рав} , мг/л	ΔC, мг/л	a, мг/л	A %
1	водоросли	6,28	7,38	33,3	62,3	6,23	65,1
2	опилки+уголь	6,28	7,49	43,36	52,24	5,2	54,6
3	опилки+уголь	6,28	7,0	22,1	21,26	2,2	49,0

T:Ж 1:100. pH_{исх} = 6,28, C_{исх} = 100,9 мг/л, время контакта 4,5 ч.

5. Анализ и обсуждение результатов.

Сорбционная способность материалов на основе водорослей по отношению к ионам тяжелых металлов из смеси модельных растворов при низких концентрациях (до 35 мг/л) составляет 97-99 %. При повышении концентрации ионов (до величин более 100 мг/л) сорбционная способность таких сорбентов по отношению к ионам меди и свинца практически не изменяется, по отношению к ионам кадмия и цинка снижается соответственно на 30 и 50 %.

Несмотря на незначительное снижение поглотительной способности водорослей по отношению к отдельным ионам тяжелых металлов (табл. 5, 6, 8, 10), можно заключить, что материалы на основе морских водорослей являются эффективными поглотителями ионов тяжелых металлов. Они могут быть рекомендованы в качестве сорбционного материала, предназначенного для ликвидации аварийных ситуаций, связанных с возможностью попадания

ионов тяжелых металлов в экосистемы. Факт отсутствия сорбционной способности материалов на основе водорослей по отношению к ионам Mn²⁺ и Fe³⁺ может быть использован для раздельного концентрирования ионов тяжелых металлов из сточных вод полигонов промышленных отходов. Сорбенты на основе водорослей в данном случае могут быть использованы также для избирательной очистки сточных вод.

Таблица 5

Сорбция ионов тяжелых металлов сорбентами на основе водорослей из смеси модельных растворов

Тип сорбента	Zn ²⁺		Cu ²⁺		Pb ²⁺		Cd ²⁺	
	a, мг/л	A, %	a, мг/л	A, %	a, мг/л	A, %	a, мг/л	A, %
Водоросли 1	5,4	40	15,7	94,0	12,1	94,7	10	84
Водоросли 2	3,7	27	14,6	87,0	12,2	96,0	8,0	67
Водоросли 3	5,9	44	14,8	88,0	12,6	98,4	8,2	68
Водоросли 4	4,7	35	15,7	93,7	12,6	99,1	8,6	32

T:Ж -1:100. pH_{исх} = 5,8, C_{исх Cd} = 120,3 мг/л, C_{исх Zn} = 135 мг/л, C_{исх Cu} = 167,5 мг/л, C_{исх Pb} = 127,5 мг/л, время контакта 4,5 ч

Таблица 6

Эффективность извлечения ионов тяжелых металлов сорбентами на основе водорослей из сточных вод нефтешламовых полигонов

Ион металла	C _{исх} , мг/л	C _{рав} , мг/л	Степень извлечения, %
Pb ²⁺	2,72	0,80	70,6
Cd ²⁺	9,13	0,11	98,8
Ni ²⁺	62,4	62,4	0
Fe ³⁺	0,25	0,24	4,0
Zn ²⁺	100,0	33,0	67,0
Mn ²⁺	334,0	333,0	0,3

Наряду с водорослями природные карбонаты, как установлено нами, обладают высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов. Из данных, представленных в таблицах 7 и 9, видно, что природные карбонаты обладают достаточно высокой (более 90 %) поглотительной способностью по отношению к ионам тяжелых металлов.

Таблица 7

Эффективность извлечения ионов тяжелых металлов сорбентом (торфом) из сточных вод нефтешламовых полигонов (низкие концентрации)

№ п/п	d, мм	t, °C	Сорбция: a мг/л, A, %								
			Cu ²⁺		Pb ²⁺		Zn ²⁺		Cd ²⁺		
			мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	
1	< 2,0	0	н/о	1,781	96,8	1,93	100	1,62	82,2	1,903	99,89
2			60	1,783	96,9	1,93	100	1,695	86,0	1,903	99,9
3			75	1,786	97,0	1,93	100	1,697	86,1	1,905	99,9
4			100	1,786	97,0	1,93	100	1,64	83,2	1,905	99,9
5			150	1,738	94,4	1,93	100	1,5	76,1	1,902	99,84
6	< 0,25	0	н/о	1,79	97,4	1,93	100	1,8	91,2	1,903	99,89
7			60	1,81	98,4	1,93	100	1,82	92,4	1,904	99,94
8			75	1,817	98,8	1,93	100	1,81	92,0	1,904	99,94
9			100	1,805	98,1	1,93	100	1,78	90,25	1,905	100
10			150	1,802	97,8	1,93	100	1,6	89,25	1,904	99,9

C_{исх Cd} = 19,05 мг/л, C_{исх Cu} = 18,4 мг/л, C_{исх Pb} = 19,3 мг/л, C_{исх Zn} = 19,7 мг/л, T:Ж-1:100, время контакта 3,5 ч

Таблиця 8.

Эффективность извлечения ионов тяжелых металлов сорбентом растительного типа (торфом) из сточных вод нефтешламовых полигонов (высокие концентрации)

№ п/п	d, мм	t, °C	Сорбция : а, мг/л; А, %							
			Cu ²⁺		Pb ²⁺		Zn ²⁺		Cd ²⁺	
			мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
1	< 2, 0	н/о	14,24	76,0	18,4	100	14,38	78,0	18,0	92,0
2		60	14,78	78,8	18,4	100	11,85	64,3	17,25	89,1
3		75	13,55	72,2	18,4	100	11,9	64,4	17,08	88,2
4		100	13,5	72,0	18,4	100	11,49	62,3	16,91	87,3
5		150	13,4	71,5	18,4	100	11,07	68,0	16,54	85,4
6	< 0,25	н/о	16,56	83,2	18,4	100	13,28	71,2	18,85	97,26
7		60	17,1	85,6	18,4	100	14,18	78,0	18,86	97,36
8		75	17,7	94,3	18,4	100	14,24	78,8	18,96	97,93
9		100	17,6	94,2	18,4	100	11,28	77,5	18,93	97,78
10		150	15,0	80,2	18,4	100	11,2	74,3	18,55	95,8

$C_{исх\ Cd} = 193,6$ мг/л, $C_{исх\ Cu} = 187,6$ мг/л, $C_{исх\ Pb} = 184,5$, $C_{исх\ Zn} = 184,3$ мг/л, Т:Ж-1:100, время контакта -3,5 ч.

Таблиця 9

Зависимость сорбции железа (II) природным карбонатом из водных растворов

pH _{исх.}	pH _{равн.}	C _{исх.} Fe ²⁺ , мг/л	C _{равн.} Fe ²⁺ , мг/л	Сорбция, %
1,1	4,9	300	238	20,7
1,8	7,2	300	47	84,3
2,6	7,6	300	2,7	99,1

(Т:Ж - 1:100)

Таблиця 10

Эффективность извлечения ионов тяжелых металлов водорослями из сточных вод нефтешламовых полигонов

Сорбируемый ион	Температура обработки водорослей, °C				а, мг/л
	н/о	60	75	100	
Cu	80,0	84,0	90,0	84,0	1,8
Pb	70,6	89,3	96,7	100	1,71
Cd	92,8	95,6	99,3	98,0	2,1
Fe	31,2	42,7	47,7	54,4	1,0

$C_{исх\ Cd} = 20,56$ мг/л, $C_{исх\ Cu} = 20,15$ мг/л, $C_{исх\ Pb} = 17,05$ мг/л, $C_{исх\ Fe} = 18,75$ мг/л, Т:Ж-1:100, время контакта 3,5 ч.

6. Выводы. Природно-ресурсный потенциал рекреационных зон, а именно - морские водоросли и природные карбонаты на основе остатков растительного происхождения, является природным сырьем для получения высокоэффективных сорбционных материалов селективного типа по отношению к ионам тяжелых металлов.

Полученные результаты могут быть рекомендованы при практической апробации разработанных композиционных адсорбентов для утилизации растворов нефтешламовых полигонов.

Л и т е р а т у р а

1. Пан Ги Мун. Бали и последующий период : новая «зеленая» экономика / Пан Ги Мун // The Washington Post — 2007. — 3 декабря. — Режим доступа : <http://www.un.org/ru/sg/articles/2007/031207.shtml>
2. Carboncontaining sorbents for phytosorption decontamination of soils polluted by radionuclides and heavy metals / D. Shvets , V.Strelko , S.Mikhailovsky , S.Waite ,

3. N.Openko – Электрон. текстовые дан. – Brown University, Providence, RI. — July 11-16, 2004. – Режим доступа : http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2004_A067.pdf#page=1
4. Сорбційні властивості водоростей по відношенню до іонів купрум (II) / Зборщик Я.А., Антонюк Н.Г., Колесник І.С., Лапко В.В. // Наукові записки. Хімічні науки і технології / Києво — Могил. акад. – 2007. – Т. 66. – С. 60-65.
5. Швец Д. Полифункциональные сорбенты для решения проблем зоны отчуждения [Электронный ресурс] // Національна академія наук України — Чорнобильно: Зб. наук. пр. / НАН України. Нац. б-ка України ім. В. І. Вернадського. — К., 2006.— Режим доступу: <http://www.nbu.gov.ua/books/2006/chernobyl/shd.pdf>.

References

1. Pan Gi Mun. Bali i posledujushhij period : novaja «zelenaja» jekonomika / Pan Gi Mun // «The Washington Post» — 2007. — 3 dekabrya. — Rezhim dostupa : <http://www.un.org/ru/sg/articles/2007/031207.shtml>
2. Carboncontaining sorbents for phytosorption decontamination of soils polluted by radionuclides and heavy metals / D. Shvets , V.Strelko , S.Mikhailovsky , S.Waite , N.Openko – Jelektron. tekstovye dan. – Brown University, Providence, RI. — July 11-16, 2004. – Rezhim dostupa : http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2004_A067.pdf#page=1.
3. Sorbcijni vlastivosti vodorostej po vidnoshennju do joniv kuprumu (II) / Zborshhik Ja.A., Antonjuk N.G., Kolesnik I.S., Lapko V.V.. // Naukovi zapiski. Himichni nauki i tehnologii / Kievo — Mogil. akad. – 2007. – T. 66. – S. 60-65.
4. Shvec D. Polifunkcional'nye sorbenty dlja reshenija problem zony otchuzhdenija [Elektronnij resurs] // Nacional'na akademija nauk Ukraїni — Chornobilju: Zb. nauk. pr. / NAN Ukraїni. Nac. b-ka Ukraїni im. V. I. Vernads'kogo. — K., 2006.— Rezhim dostupu : <http://www.nbu.gov.ua/books/2006/chernobyl/shd.pdf>.

**Швець Д. І., Шрамкова Т. Г., Щеголева Г. О.,
Тарасов В. Ю. Сорбційне очищення технологічних
розчинів нафтошламових полігонів композиційними
сорбентами**

Вивчено сорбційне вилучення іонів важких металів із багатоконпонентних розчинів нафтошламових полігонів сорбентами рослинного походження. Показано, що сорбенти ефективно поглинають іони важких металів незалежно від типу рослинної сировини. Встановлено практично кількісну сорбцію свинцю та кадмію. Видано рекомендації по сорбційному очищенню розчинів нафтошламових полігонів.

Ключові слова: нафтошламовий полігон, розчини, іони важких металів, сорбенти рослинного походження.

**Shvets D. I., SHramkova T. G., Schegoleva A. A.,
Tarasov V. Yu. Purification of technological solutions oil
sludge landfills sorbents**

Sorptive extraction of heavy metals ions from multicomponent solutions of oilslime grounds by the sorbents of plant origin is investigated. It is shown that sorbents effectively extract the ions of heavy metals regardless of type of plant raw. The quantitative sorption of cadmium and lead is

set practically. It is given to recommendation on the sorptive purifying of oilslime grounds solutions.

Key words: oilslime ground, solutions, heavy metals ions, sorbents of plant origin.

Швець Дмитро Іванович – к.х.н., старший науковий співробітник, Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України, м. Київ. dshvets66@gmail.com

Шрамкова Тамара Григоріївна – інженер, Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України, м. Київ.,

Щеголева Ганна Олександрівна – молодший науковий співробітник, Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України, м. Київ.

Тарасов Вадим Юрійович – к.т.н., доцент, доцент кафедри загальної та фізичної хімії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), vatarasov@rambler.ru

Рецензент: Галстян Г. А. – д.х.н., професор

Стаття подана 27.11.2014

УДК 541.183

О ВЛИЯНИИ БИОГУМУСА НА ПРОЦЕССЫ ВЕДЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ЗЕМЛЕДЕЛИЯ НА ПОЧВАХ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ЭКОТОКСИКАНТАМИ

Швец Д.И., Тарасов В.Ю.

ON THE INFLUENCE OF BIOHUMUS ON PROCESSES ORGANIC LEADING ON SOIL CONTAMINATED ECOTOXICANTS

Shvets D.I., Tarasov V.Yu.

Изучены особенности применения сорбционной терапии грунтов на процессы ведения органического земледелия на почвах, загрязненных тяжелыми металлами. Установлена регуляторная роль биогуруса в процессах перераспределения тяжелых металлов в системе почва-сорбент-растение. Рассмотрена роль биогуруса и механизм процессов, протекающих в системе почва-сорбент-растение.

Ключевые слова: почва, тяжелые металлы, биогурус, органическое земледелие.

1. Введение. Сорбционная терапия грунтов, как направление в развитии европейской и мировой агротехнологии, на сегодняшний день находится в стадии зарождения, хотя первые работы в этом направлении появились в середине 90-х годов XX века. В настоящее время метод сорбционной терапии грунтов (СТГ) предметно исследуется во многих странах мира с учетом специфики каждого региона в отдельности.

2. Анализ последних исследований и публикаций. Глобальное загрязнение окружающей среды существенно повлияло на загрязненность экотоксикантами почв сельскохозяйственного назначения, что в свою очередь резко снизило площади сельхозугодий во многих странах мира (например, Китай).

В рамках общей теории сорбентов метод СТГ применительно к аграрному комплексу рассматривается как разновидность регулирующей, сорбционной, иммобилизационной, каталитической, биоактивирующей, биодеструктурирующей, синергической роли природных сорбционных средств. Целью применения этих средств является, с одной стороны, восстановление плодородности почв, с другой – повышение их продуктивности, в третьих - выращивание на восстановленных почвах экологически чистой сельскохозяйственной продукции, а также производство продукции, обеспечивающей организм человека всем необходимым ему комплексом микроэлементов.

Среди многочисленных направлений восстановления плодородности пахотных земель наиболее перспективными, по нашему мнению, являются работы, связанные с использованием сорбентов растительного типа. При этом сорбционная нормализация питательных характеристик сельхозпродукции, обеспечивающей получение продукции, поддерживающей нормальный уровень жизни человека в условиях усиливающегося загрязнения окружающей среды, является новым перспективным направлением. Возрос интерес к сорбентам природного происхождения на основе отходов растительного сырья, переработанного с использованием микроорганизмов и бактерий, в частности – биогуруса [1-3]. Это связано с тем, что такие сорбенты являются постоянно возобновляемым источником дешевого сырья и их производство не вызывает загрязнения окружающей среды. При этом биогурус улучшает структуру почвы и ее водно-физические свойства, в нем повышенное содержание водорастворимых форм азота, фосфора, калия и других микроэлементов.

3. Цель исследования. Цель настоящей работы - исследование влияние сорбентов растительного типа и биогуруса, а также природных силикатов на процессы выращивания растений на почвах, загрязненных тяжелыми металлами.

4. Результаты исследований. На начальном этапе была изучена специфика сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов сложного состава почвами, содержащими сидераты, биогурус и природные силикаты. В качестве водных растворов использовали растворы, содержащие свинец, кадмий, цинк и медь. Концентрацию ионов тяжелых металлов варьировали в интервале 1-200 мг/л. Сорбцию проводили в динамических условиях в течение от 3 мин. до 3 чв. рН растворов варьировали в интервале 5,5 –7,0.

В таблицах 1 и 2 приведены результаты сорбции и десорбции ионов тяжелых металлов сорбентами различной природы.

Из анализа табл. 1 и 2 видно, что материалы на основе растительного сырья полностью соответствуют требованиям органического земледелия, поскольку являются высокоселективными сорбентами по отношению к ионам тяжелых металлов и одновременно - регуляторами поступления микроэлементов в растения.

Таблица 1

Эффективность сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов композиционными сорбентами

Тип сорбента	Адсорбция, %			
	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
почва + сидерат	95,7	98,0	75,2	55,0
цеолит+ торф+ оу*	93,0	97,7	94,7	87,0
почва+торф+цеолит	98,9	96,5	81,0	53,8
биогурус	99,0	99,1	98,1	97,5

* окисленный уголь, C₀= 190 мг/л

Таблица 2

Эффективность десорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов композиционными сорбентами

Тип сорбента	Десорбция, %			
	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
торф+цеолит	н/об*	н/об	-	16,4
почва	н/об	н/об	-	25,1
силикат	2,4	7,0	-	29,6
биогурус	н/об	н/об	-	13,2

* не обнаружено, C₀= 190 мг/л

Независимым подтверждением положительных свойств сорбентов на основе растительного сырья являются результаты поведения растений в присутствии биогуруса на загрязненных почвах (табл.3).

Таблица 3

Влияние типа сорбента на всхожесть салата

Тип сорбента	Всхожесть, ед/см ²
контроль	2
цеолит	5
торф	6
биогурус	9

Видно, что применение биогуруса приводит к повышению растительной способности салата на загрязненных почвах. Найдено, что десорбционная способность почв по отношению к ионам тяжелых металлов составляет не более 10-15 %, что дает возможность выращивать овощные культуры на загрязненных почвах с регулируемым содержанием ионов меди и цинка, необходимых для обеспечения жизнедеятельности организма человека.

5. Анализ и обсуждение результатов.

Выявлено нехарактерное поведение растений в условиях экологического загрязнения почв ионами тяжелых металлов, заключающееся в перестройке работы живой клетки растений (ранних овощных

культур) под воздействием ионов тяжелых металлов, что приводит к изменению размеров канала клетки и формированию динамически устойчивого равновесия. Регулирование состояния клетки живых растений под воздействием биогуруса (углерод-минеральных сорбентов), вносимых в прикорневую систему растений, и микробной культуры, сопровождается изменением электрохимических, физических и биохимических показателей водных растворов прикорневой системы растений. Это приводит к регуляторному изменению проницаемости клетки и обеспечивает как поступление ионов «элементов жизни», блокирование поступления ионов тяжелых металлов, так и жизнедеятельность растения в целом в условиях постоянно изменяющегося экологического стресса почв под воздействием неблагоприятных факторов.

Исходя из общей теории сорбентов, метод СТГ, применительно к аграрному комплексу, наряду с биогурусом не менее важную роль как регуляторы физико-химических параметров почв могут играть природные карбонаты.

Нами проведено исследование поведения ранних овощных культур на почвах, загрязненных ионами тяжелых металлов в присутствии биогуруса, природных силикатов и карбонатов. Показано, что композиционные сорбенты на основе указанных компонент имеют достаточно высокую поглощательную способность по отношению к ионам свинца, кадмия, цинка и меди – более 90% (табл.4-5).

Таблица 4

Влияние композиционных сорбентов различного состава на эффективность сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов

Сорбент	Величина сорбции, %			
	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
композитный 1	98,1	97,5	99,0	99,1
композитный 2	96,1	98,1	98,3	97,8
композитный 3	95,0	91,1	93,0	97,5

Таблица 5

Влияние композиционных сорбентов различного состава на эффективность десорбции ионов тяжелых металлов из почв

Сорбент	Величина десорбции, %			
	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
композитный 1	55,0	41,0	94,0	97,1
композитный 2	79,0	51,0	96,9	94,5
композитный 3	46,3	39,3	94,4	93,6

Было показано, что природные сорбенты на основе силикатов (отходы производства) и карбонатов, примененные на загрязненных почвах после выращивания сидератов, проявляют эффект двойного синергизма относительно роста растений: на первом этапе происходит торможение - связывание ионов тяжелых металлов в почве, при этом имеет место задержка процесса прорастания.

На втором этапе идет активный процесс роста, который более эффективен, чем на чистых почвах; на третьем этапе имеет место ускоренный рост растений, в результате чего высота растений не только достигает параметров растений на контрольных участках, но даже превышает их на 15-20%.

В лабораторно-полевых условиях осуществлена практическая апробация специализированных углеродных сорбентов растительного происхождения и показано, что разработанные и предложенные для применения материалы являются эффективными регуляторами содержания тяжелых металлов в почвах. Благодаря чему они могут быть рекомендованы в органическом земледелии для получения чистой экологической продукции.

Таблиця 6

Влияние сорбентов на степень повышения урожайности растений

Наим. растений	Условия выращивания растений, длина ствола, мм		Коэф. накопления биомассы, отн.ед.
	контроль	в присутствии сорбента	
люпин	120	480	4,0
рапс	95	371	3,5
горчица	70	210	3,0

Таблиця 7

Влияние сорбентов на содержание экотоксикантов в растениях

Наим. растений	Условия выращивания растений, длина ствола, мм		Коэф. уменьшения содержания экотоксикантов, отн.ед.
	контроль	в присутствии сорбента	
люпин	98	8,0	12,0
рапс	99	7,5	13,1
горчица	95	9,5	10,0

Как видно из таблиц 4-7, внесение в почву сорбентов позволяет получить двойной эффект от их использования, а именно:

- получение сельско-хозяйственной продукции с повышенной урожайности (на 25-35%);
- получения сельско-хозяйственной продукции с регулируемым содержанием ионов цинка и меди, которые крайне необходимы для обеспечения жизнедеятельности организма человека.

6. Выводы.

1. Установлено, что с применением технологии СТГ в условиях постоянно изменяющегося экологического стресса почв под воздействием неблагоприятных факторов можно получать экологически чистую продукцию, необходимую для нормальной жизнедеятельности человеческого организма

2. На основании отработанных технологических параметров получения специализированных сорбентов и их положительной апробации в полевых условиях выданы рекомендации по практическому использованию сорбентов для повышения плодородия почв и получения продукции органического земледелия.

Литература

1. Швець Д. І. О впливі сидератів на процеси вирощування овочних культур на почвах, забруднених іонами важких металів / Д. І. Швець, Е. А. Швець // CERECO-2014 : сб. тез. междунар. конф. асоц. „Карпатський Єврорегіон” – Ужгород, 2014. – С.96-97.
2. Швець Д. І. О впливі біогумусу на процеси вирощування овочних культур на почвах, забруднених іонами важких металів / Д. І. Швець, Е. А. Швець // CERECO-2014 : сб. тез. междунар. конф. асоц. „Карпатський Єврорегіон” – Ужгород, 2014. – С.98-99.
3. Швець Д. І. Поліфункціональні сорбенти для рішення проблем зони отчуждения [Електронний ресурс] // Національна академія наук України — Чорнобиль : зб. наук. пр. / НАН України. Нац. б-ка України ім. В. І. Вернадського. — К., 2006.— Режим доступу: <http://www.nbu.gov.ua/books/2006/chernobyl/shd.pdf>.

References

1. Shvec D. I. O vlijanii sideratov na processy vyrashhivaniya ovoshhnyh kul'tur na pochvah, zagrijaznennyh ionami tjazhelyh metallov / D. I. Shvec, E. A. Shvec // SERECO-2014 : sb. tez. mezhdunar. konf. assoc. „Karpatskij Evroregion” – Uzhgorod, 2014. – S.96-97.
2. Shvec D. I. O vlijanii biogumusa na processy vyrashhivaniya ovoshhnyh kul'tur na pochvah, zagrijaznennyh ionami tjazhelyh metallov / D. I. Shvec, E. A. Shvec // SERECO-2014 : sb. tez. mezhdunar. konf. assoc. „Karpatskij Evroregion” – Uzhgorod, 2014. – S.98-99.
3. Shvec D. I. Polifunkcional'nye sorbenty dlja reshenija problem zony otchuzhdenija [Elektronnij resurs] // Nacional'na akademija nauk Ukraїni — Chornobilju: zb. nauk. pr. / NAN Ukraїni. Nac. b-ka Ukraїni im. V. I. Vernads'kogo. — K., 2006.— Rezhim dostupu : <http://www.nbu.gov.ua/books/2006/chernobyl/shd.pdf>.

Швець Д. І, Тарасов В. Ю. Вплив біогумусу на процеси ведення органічного землеробства на ґрунтах, забруднених екотоксикантами

Вивчено особливості використання сорбційної терапії ґрунтів на процеси ведення органічного землеробства на ґрунтах, забруднених важкими металами. Встановлено регуляторну роль біогумусу на процеси перерозподілу важких металів в системі ґрунт - сорбент - рослина. Розглянуто роль біогумусу та механізм процесів, що протікають в системі ґрунт - сорбент-рослина.

Ключові слова: ґрунт, важкі метали, біогумус, органічне землеробство

Shvets D., Tarasov V. On the influence of biohumus on processes organic leading on soil contaminated ecotoxicants

The peculiarity of sorptive therapy application of soils on the processes of organic agriculture leading on soils, polluting by heavy metals are studied. The regulator role of biohumus in the processes of heavy metals redistribution in the system soil-sorbent-plant is set. The role of biohumus and mechanism of processes proceed in the system soil-sorbent-plant are considered.

Key words: soil, heavy metals, biohumus, organic agriculture

Швець Дмитро Іванович – к.х.н., старший науковий співробітник, Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України, м. Київ, dshvets66@gmail.com

Тарасов Вадим Юрійович – к.т.н., доцент, доцент кафедри загальної та фізичної хімії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), vatarasov@rambler.ru

Рецензент: Галстян Г. А. – д.х.н., професор

Стаття подан 26.11.2014

ТЕХНІЧНІ НАУКИ

УДК 66.091.3

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В СРЕДЕ КИСЛОТНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Ал-Хаддад А. Дж., Киселёва-Логина Е.В.

THE KINETICS OF THE REACTION OF MALEIC ANHYDRIDE AND OLEIC ACID IN A MEDIUM OF THE ACIDIC SOLVENT

Al-Haddad A.J., Kiseliova-Loginova Ye.V.

Изучена кинетика процесса образования аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты в среде кислотного органического растворителя – перхлорэтилена. Показано, что порядок реакции по малеиновому ангидриду – второй, а от концентрации олеиновой кислоты скорость реакции не зависит. Отмечено, что малеиновый ангидрид так же расходуется на образование побочных продуктов: фумаровую кислоту и аддукт малеинового ангидрида и олеиновой кислоты. Определены оптимальные условия проведения синтеза при кипении в среде перхлорэтилена: избыток малеинового ангидрида 20-25 % и время проведения процесса 4-4,5 часа.

Ключевые слова: малеиновый ангидрид, олеиновая кислота, кислотный органический растворитель, перхлорэтилен, порядок реакции.

1. Введение.

Ранее нами было показано [1], что взаимодействие малеинового ангидрида с олеиновой кислотой происходит по различным механизмам, в зависимости от условий реакции. Нами были исследованы реакции в плаве, в среде органических растворителей с различным рН среды, а также в присутствии катализаторов нуклеофильного присоединения (в нашем случае четыреххлористый титан). Исследования подтвердили, что в плаве осуществляются одновременно два пути: аллильное присоединение и еновое взаимодействие по двойной связи. Использование катализаторов привело к образованию большого количества нежелательных побочных продуктов – окисления и полимеризации исходных реагентов. Проведение синтеза в кислотном органическом растворителе, например в

перхлорэтилене, привело к образованию нового продукта – аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты.

Продукты реакции подтверждены физико-химическими и аналитическими методами анализа. В [1] показаны причины разрыва молекулы олеиновой кислоты по двойной связи с её перемещением в глубь углеводородной цепи.

Так как кинетика реакции получения аддукта малеинового ангидрида и олеиновой кислоты хорошо изучена другими исследователями [2], то дальнейший интерес для исследований представляет именно реакция получения аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты.

2. Лабораторные исследования.

Для исследования кинетики процесса воспользовались следующей методикой. На глицериновой бане в круглодонную колбу объемом 100 см³ снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали 50 см³ перхлорэтилена, 18,1 г олеиновой кислоты и 7,5 г малеинового ангидрида. Получили при этом желтоватый прозрачный раствор. Включали нагрев и перемешивание. Синтез вели на протяжении четырех часов при температуре кипения (121-123°C) массы.

Продукты реакции выделяли рядом последовательных фильтраций под вакуумом. Так, например, в ходе реакции при кипении, образовался мелкий коричневый осадок, который по окончании выдержки отфильтровывали под вакуумом на воронке Шотта (ПОР 160) из горячей реакционной массы. В предварительно нагретую в сушильном шкафу воронку под вакуумом выливали кипящий

раствор реакционной массы. Полученный осадок из воронки, количественно переносили в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и сушили на воздухе до постоянной массы. Осадок представлял собой хрупкую светло-коричневую массу, кислотное число, которой около 760 мг/г, а температура плавления свыше 300 °С.

В охлажденном на льду светло-желтом фильтрате выпадал осадок – бесцветные игольчатые кристаллы. Его так же отфильтровывали под вакуумом на воронке Шотта и сушили до постоянной массы. Полученный осадок после фильтрации представлял собой смесь белых округлых крупинок и игольчатых бесцветных кристаллов. Кислотное число первых – около 821 мг/г, вторых – 1120 мг/г. Температура плавления – 174-176 °С и 153-155 °С соответственно.

Таким образом, к полученному высушенному осадку добавляли еще 15 см³ перхлорэтилена, перемешивали и после отстаивания вновь полученный осадок опять отфильтровывали на воронке Шотта под вакуумом. Получали бесцветные прозрачные игольчатые кристаллы с температурой плавления 155-160 °С, и кислотным числом 341,6 мг/г.

Все фильтраты собирали в одну предварительно взвешенную фарфоровую чашку и выпаривали растворитель на воздухе до постоянной массы. Получали желто-коричневую вязкую массу с кислотным числом около 421 мг/г.

3. Результаты и их обсуждение.

Как видно, в ходе синтеза малеинового ангидрида с олеиновой кислотой в перхлорэтилене были получены следующие продукты: светло-коричневый хрупкий осадок, белые округлые крупинки, бесцветные игольчатые пластины и желто-коричневая вязкая масса. Анализы показали, что первый осадок – это фумаровая кислота, трансизомер малеиновой кислоты, получаемый при высоких температурах. Второй не анализировали из-за ничтожно малого количества. Третий, представляет собой аддукт малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты. Вязкая жидкость – аддукт малеинового ангидрида и олеиновой кислоты по двойным связям.

Ранее [1] нами была доказана структура первого аддукта и отмечено, что он представляет собой практический интерес для дальнейших исследований. Оказалось, что в рассматриваемых условиях (в среде перхлорэтилена), выход такого аддукта существенный (более 50 %), что делает его основным продуктом синтеза.

Следующим этапом исследований, стало изучение кинетики процесса образования аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты и подбор оптимальных условий синтеза.

Для этого проводили серии синтезов по вышеуказанной методике, меняя один из параметров: соотношение реагентов и растворитель. Так же было исследовано присутствие катализатора

нуклеофильного присоединения. Но исследование не дало положительных результатов, о чем было указано в предыдущей статье [1].

Появление аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты было обнаружено только в среде перхлорэтилена. Синтезы проводились также в среде о-ксилола и трихлорэтилена. Подробное изучение реакции показало, что перхлорэтилен имеет кислую рН среды (около 4), что и является основным фактором разрыва углеводородной цепи по двойной связи. рН остальных растворителей был нейтральным (около 7). Так как, растворитель для синтеза берется в заведомо больших количествах, то кинетику процесса от его количества не изучали. В будущем резонно исследовать влияние природы других кислых растворителей на взаимодействие малеинового ангидрида и олеиновой кислоты.

Таким образом, для изучения кинетики процесса в перхлорэтилене при кипении рассматривали один фактор – соотношение реагентов. Для этого поочередно проводили серии синтезов, где, сперва, в избытке брали малеиновый ангидрид, а затем олеиновую кислоту. Избыток составлял соответственно: 10%, 15%, 20%, 50%, в 2 и 3 раза. Также проводили контрольный синтез при соотношении реагентов 1:1.

Так как, в ходе ряда последовательных фильтраций под вакуумом с отмывкой перхлорэтиленом продуктов реакции, получается довольно чистый конечный продукт – бесцветные прозрачные игольчатые кристаллы, то выход продукта определяли в процентах по массе. А также контроль процесса вели по степени конверсии малеинового ангидрида. Для этого реакционную массу отмывали горячей водой, и полученную промывную воду оттитровывали 0,1 н водным раствором едкого натрия. Расчет вели в пересчете на полученную малеиновую кислоту.

Для всех серий синтезов вычисляли средние значения выхода целевого продукта и степени конверсии малеинового ангидрида. По полученным данным строили графики (рис. 1) зависимостей выхода продукта (рис. 1, кривые 1, 3) и степени конверсии малеинового ангидрида (рис.1, кривые 2, 4) от избытка каждого реагента, выраженного в процентах.

Как видно из рисунка 1, на выход целевого продукта существенно избыток малеинового ангидрида (рис. 1, кривая 1): от почти 30 % выхода при соотношении реагентов 1:1 его значение возрастает почти до 57 % при 20-50 % избытке. Дальнейшее же увеличение малеинового ангидрида в реакционной массе приводит только к увеличению побочных продуктов (рис. 1, кривая 2), и незначительном повышении продукта реакции (рис. 1, кривая 1).

Увеличение же олеиновой кислоты в реакционной массе не дало существенных изменений в процессе реакции, выход продукта

колеблется в пределах 28-44 % (рис. 1, кривая 3), не достигая даже 50 %. Так же хорошо заметно (рис. 1, кривые 3, 4), что разница между выходом целевого продукта и степенью конверсии малеинового ангидрида сохраняется постоянной в пределах 2-5 %. Это говорит о том, что скорость реакции образования аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты не зависит от концентрации олеиновой кислоты.

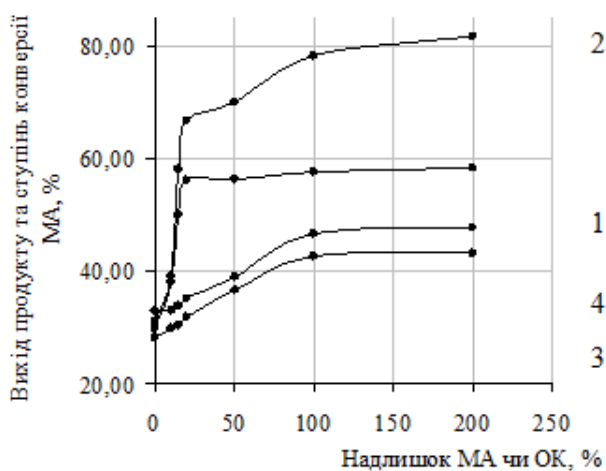


Рис. 1. Зависимость выхода продукта (1, 3) и степени конверсии малеинового ангидрида (2, 4) от избытка малеинового ангидрида (1, 2) и олеиновой кислоты (3, 4)

Из рисунка 1 также видно, что зависимость скорости реакции от избытка малеинового ангидрида до 20 % линейная (рис. 1, кривая 1), и угол наклона ее близок к 90°. Таким образом, можно сделать вывод, что порядок реакции образования аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты в перхлорэтилене первый по малеиновому ангидриду. А уравнение скорости реакции примет вид:

$$v = kC_{MA} \quad (1)$$

Исследование процесса во времени так же велось по двум основным параметрам: выход целевого продукта и степень конверсии малеинового ангидрида, - выраженным в процентах. Результаты представлены на рисунке 2.

Из рисунка 2 видно, что кривая зависимости выхода продукта имеет максимум, соответствующий четырем часам выдержки (рис. 2, кривая 1). Тогда как, кривая степени конверсии малеинового ангидрида продолжает возрастать (рис. 2, кривая 2). Это говорит о том, что при выдержки свыше четырех часов скорость побочных реакций превышает скорость образования целевого продукта, и малеиновый ангидрид расходуется на образование побочных продуктов (фумаровой кислоты и аддукта малеинового ангидрида и олеиновой кислоты).

Таким образом, оптимальными параметрами синтеза аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты в перхлорэтилене являются

избыток малеинового ангидрида 20-25 % и время проведения реакции 4-4,5 часа.

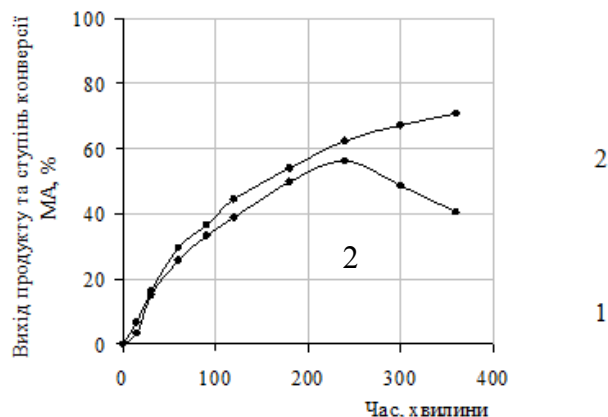


Рис. 2. Зависимость выхода продукта реакции (1) и степени конверсии малеинового ангидрида (2) от времени

4. Выводы.

В ходе исследований было определено, что порядок реакции образования аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты второй по малеиновому ангидриду, а от концентрации олеиновой кислоты скорость не зависит.

Оптимальными параметрами синтеза в перхлорэтилене являются: избыток малеинового ангидрида 20-25 % и время проведения реакции при кипении 4-4,5 часов. При этом выход целевого продукта составляет около 56 %, а степень конверсии малеинового ангидрида – 58 %.

Литература

1. Ал-Хаддад А. Дж. Взаимодействие малеинового ангидрида и олеиновой кислоты по двойным связям [Текст] / А. Дж. Ал-Хаддад, Е.В. Киселёва-Логина // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. - Луганськ. - № 9 (216). - 2014. - С. 58-62.
2. Peng E. Succinic Anhydrides Functionalized Alkenoic Ligands: A Facile Route to Synthesize Water Dispersible Nanocrystals / E. Peng, J. Ding, J. Min Xue / Electronic Supplementary Material (ESI) for Journal of Materials Chemistry This journal is The Royal Society of Chemistry // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. p. 13832-13840.

References

1. Al-Haddad A. J. Vzaimodectvie malenovovo anhydrida I olenovoi kicloti po dvoimim cviazm [Tekct]/ A. J. Al-Haddad, Ye.V. Kiseliova-Loginova // Vicnek Ckhidnoukrainckovo natsionalnova univirstety imeni Volodemira Dalia – Lyganck - № 9 (216). -2014. - С. 58-62.
2. Peng E. Succinic Anhydrides Functionalized Alkenoic Ligands: A Facile Route to Synthesize Water Dispersible Nanocrystals / E. Peng, J. Ding, J. Min Xue / Electronic Supplementary Material (ESI) for Journal of Materials Chemistry This journal is The Royal Society of Chemistry // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. p. 13832-13840.

**Ал-Хаддад Дж. А., Кисельова-Логінова К. В.
Кінетика взаємодії малеїнового ангідриду з олеїною
кислотою в середовищі кислотного розчинника**

Вивчена кінетика процесу утворення аддукта малеїнового ангідриду і залишку олеїнової кислоти в середовищі кислотного органічного розчинника - перхлоретілену. Показано, що порядок реакції за малеїновим ангідридом – другий, а від концентрації олеїнової кислоти швидкість реакції не залежить. Відзначено, що малеїновий ангідрид так же витрачається на утворення побічних продуктів: фумарову кислоту і аддукт малеїнового ангідриду і олеїнової кислоти. Визначено оптимальні умови проведення синтезу при кипінні в середовищі перхлоретілену: надлишок малеїнового ангідриду 20-25% і час проведення процесу 4-4,5 години.

Ключові слова: малеїновий ангідрид, олеїнова кислота, кислотний органічний розчинник, перхлоретілен, порядок реакції.

**Al-Haddad A. J., Kiseliova-Loginova Ye. V. The
kinetics of the reaction of maleic anhydride and oleic acid
in a medium of the acidic solvent**

In the article the interaction the kinetics of the reaction of maleic anhydride and oleic acid in a medium of the acidic solvent.

We prove that the second order reaction of the maleic anhydride. The oleic acid does not affect the reaction rate.

The optimal reaction conditions: the excess of maleic anhydride is 20-25 % and the time of reaction is 4-4,5 hours. The reaction takes place during boiling in the tetrachloroethene.

Keywords: maleic anhydride, oleic acid, acid organic solvent, tetrachloroethene, the order of reaction.

Ал-Хаддад Джасим Амир – здобувач кафедри екології, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне), ameerhadad@yahoo.com

Кисельова-Логінова Катерина Валеріївна – к.т.н., старший викладач кафедри екології, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне), perkiara@yandex.ru

Рецензент: Суворін О. В. – д.т.н., професор

Стаття подана 24.11.2014

УДК 665.644.2:66.012.77

ДЕСТРУКТИВНАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА

Гликин М.А., Черноусов Е.Ю.

DESTRUCTIVE PROCESSING OF HYDROCARBON FEEDSTOCKS IN INORGANIC MELTS. TECHNICAL AND ECONOMIC ASSESSMENT

Glikin M.A., Chernousov E.Yu.

Проведена технико-экономическая оценка одного из возможных практических применений разрабатываемого процесса деструктивной переработки углеводородного сырья в неорганических расплавах – процесса прямого крекирования сырой нефти на нефтеперерабатывающих предприятиях малой мощности. Предложена усовершенствованная принципиальная технологическая схема. В результате расчетов показано снижение производственных затрат на 14,6%, повышение годовой прибыли на 950 тыс. грн. при мощности установки 100 тыс. тонн в год и снижение сроков окупаемости в 1,5 раза.

Ключевые слова: деструктивная переработка, углеводородное сырье, расплав, эффективность, прибыль, срок окупаемости.

Введение. Данная работа является продолжением разработки технологии деструктивной переработки углеводородного сырья в неорганических расплавах. Одним из возможных способов эффективного применения этой технологии является процесс прямого крекирования сырой нефти в составе нефтеперерабатывающего предприятия малой мощности. Именно этот процесс будет рассмотрен как частный пример возможного практического использования результатов исследования разрабатываемой технологии.

Традиционно в нефтяной промышленности используются крупномасштабные нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ), снабжаемые сырой нефтью или газоконденсатом по трубопроводу или с помощью цистерн. Однако большинство новых месторождений углеводородов, открываемых в мире, происходит в районах, в которых инфраструктура для транспортировки и переработки либо ограничена, либо вообще отсутствует, поэтому производители вынуждены развивать дорогостоящую инфраструктуру для транспортировки углеводородов на имеющийся НПЗ или строить новый перерабатывающий завод вблизи месторождения, что требует вложения

огромных средств и времени; либо устанавливать высокотехнологичный нефтеперерабатывающий мини-завод для переработки сырья прямо на месторождении или в ином удобном для заказчика месте [1]. В конце 2014 года на Украине насчитывалось 15 мини-НПЗ с общей мощностью переработки до 2 млн. тонн нефти в год, в России – 80 заводов общей мощностью 11,3 млн. тонн в год [2,3].

Успешность работы мини-НПЗ в значительной мере зависит от применения высокотехнологичных современных методов переработки нефти. Одним из практических применений разрабатываемой технологии прямого крекирования сырой нефти в неорганических расплавах может быть как раз ее использование в работе мини-НПЗ как эффективного дополнения традиционных технологических схем таких производств.

Цель. Оценить ожидаемый экономический эффект от внедрения в структуру мини-НПЗ нового разрабатываемого процесса крекинга сырой западносибирской нефти в расплаве хлоридов металлов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: предложить принципиальную технологическую схему для разрабатываемого процесса; оценить затраты основных энергоресурсов; оценить прибыль от реализации производимых нефтепродуктов; рассчитать возможный срок окупаемости капитальных затрат на строительство предприятия.

Изложение основного материала. Проблема сбыта, подготовки и переработки нефти на малодобитных месторождениях решается очень медленно, крупные компании не идут на допуск владельцев небольших объемов нефти к ее подготовке, приему в товарные парки и дальнейшей прокачке по трубопроводам. Вместе с тем обеспечение отдаленных регионов качественными нефтепродуктами до настоящего времени решается,

в основном, путем их дорогостоящего сезонного завоза. Поэтому наличие сырья в этих районах и потребность в готовых нефтепродуктах является веским аргументом в пользу строительства и эксплуатации мини-НПЗ. Кроме того, наличие мини-НПЗ может удовлетворять собственные потребности в топливе крупного предприятия, что обеспечивает надежность его работы.

Мини-НПЗ не находят широкого применения потому, что проекты, которые предлагаются для строительства, или устаревшие и выдающие некачественную продукцию, но имеющие приемлемую цену, или производящие нефтепродукты удовлетворительного качества, но имеющие очень высокую цену и довольно большие мощности, которые не всегда можно загрузить имеющимся сырьем. Ни то, ни другое не является стимулом для развития малотоннажной переработки нефти.

Для мини-НПЗ невозможно использовать уменьшенные копии проектов, используемых на крупных нефтеперерабатывающих предприятиях, как для атмосферной, так и для вакуумной перегонки. Более того, если проекты атмосферных установок существуют, то установок малой производительности для вакуумной переработки просто нет. Поэтому все мини-НПЗ имеют только атмосферную перегонку нефти, при которой глубина переработки довольно низкая, а попытки увеличить глубину за счет повышения температуры переработки резко снижают качество дизельного топлива. Так же большой проблемой для мини-НПЗ является подготовка нефти. Наличие солей и механических примесей очень быстро выводит из строя оборудование и негативно влияет как на сам производственный процесс, так и на качество нефтепродуктов [4].

Однако в ряде отдельных случаев мини-НПЗ являются предприятиями с высокой прибылью. Владельцы таких предприятий поставляют свои полуфабрикаты для окончательной переработки крупным НПЗ, либо самостоятельно занимаются производством товарных нефтепродуктов, используя топливные присадки.

При этом рентабельность работы мини-НПЗ достигает 35 % при сроке окупаемости общих затрат в 1-1,5 года [5].

Применение нефтей в качестве крекируемого сырья целесообразно, так как они доступны, дешевы, не требуют специальной предварительной подготовки и транспортабельны на любые

экономически оправданные расстояния. Кроме того, использование сырых нефтей для крекинга не связано с конкретными схемами нефтеперерабатывающих заводов, от ритмичной работы и возможности которых во многом зависит своевременное и полное обеспечение сырьем нефтехимических производств. Решение проблемы использования сырых нефтей и тяжелых нефтепродуктов для крекинга до последних лет встречает трудности из-за отсутствия надежных методов и технологических систем для их переработки.

На протяжении нескольких десятков лет как в нашей стране, так и за рубежом разрабатываются различные технологические системы крекинга, для которых повышенное коксообразование не препятствует непрерывной переработке тяжелых нефтепродуктов и сырых нефтей с высоким выходом светлых нефтепродуктов. Наиболее перспективными из вновь разрабатываемых процессов являются контактные процессы деструктивной переработки с применением различных теплоносителей (водяного пара, движущихся твердых порошкообразных или гранулированных материалов, расплавов металлов и др.) и катализаторов, которые способны эффективно работать в условиях непрерывного повышенного коксообразования (специальные катализаторы, устойчивые к закоксовыванию, расплавы катализаторов и т.п.) [6].

В работах [7,8] показана возможность повышения выхода светлых нефтепродуктов на 17-22% при переработке сырой западносибирской нефти путем ее крекинга в расплавленных металлах и солях. Предлагаемая технология проста в практической реализации и имеет ряд преимуществ: не требуется специальная подготовка сырья; получаемые продукты превосходят по качеству прямогонные бензиновые и дизельные фракции; реакторный узел крекинга работает в автотермическом режиме (минимальная затрата энергоносителей); относительно низкая себестоимость оборудования при высокой его производительности. Крекинг нефти проводят при температурах 450-550 °С преимущественно в расплавах бинарных эвтектических смесей LiCl, KCl, NaCl, MgCl₂, CaCl₂, CuCl, ZnCl₂, FeCl₃ при атмосферном давлении.

На рис. 1 и 2 представлены традиционная и предлагаемая принципиальные технологические схемы мини-НПЗ.

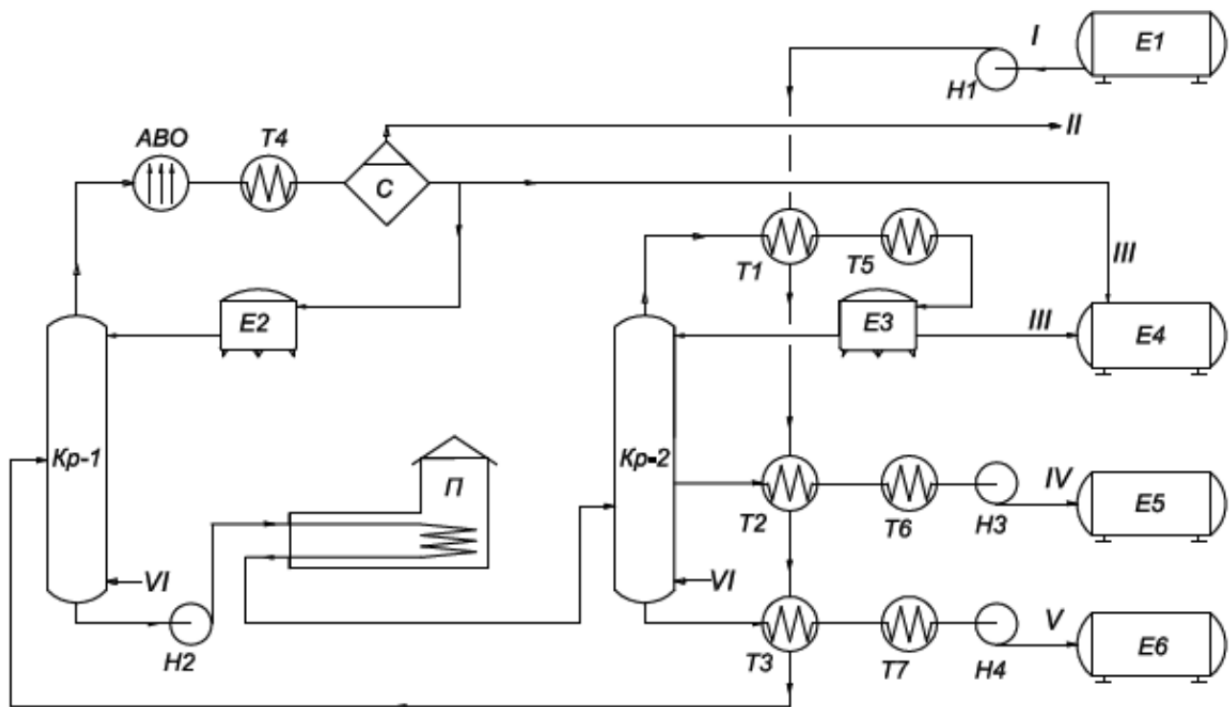


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема традиционного мини-НПЗ.

I – сырая нефть, II – газы, III – бензиновая фракция, IV – дизельная фракция, V – мазут, VI – водяной пар.
E1-E6 – емкости, H1-H4 – насосы, T1-T7 – теплообменники, Кр1-Кр2 – колонны ректификационные, С – сепаратор,
П – печь, АВО – аппарат воздушного охлаждения

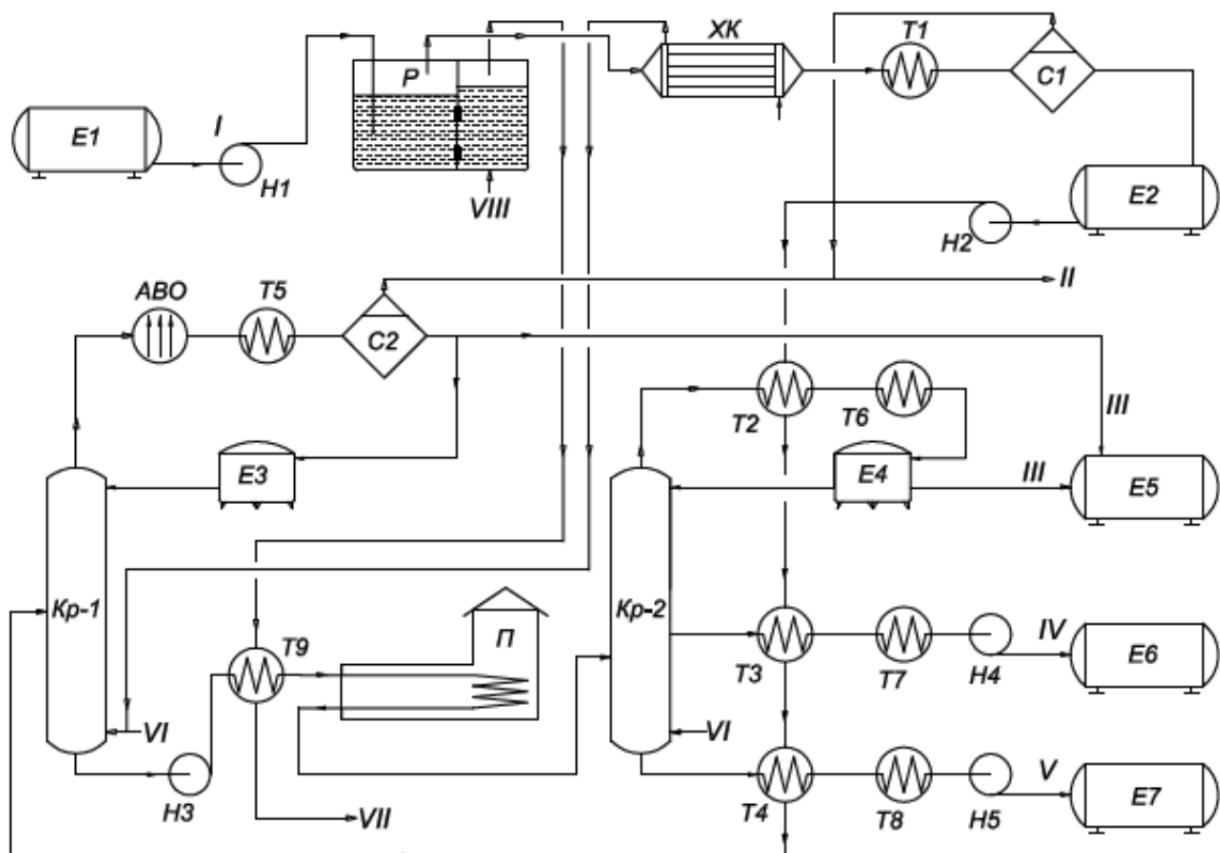


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема предлагаемого мини-НПЗ. I – сырая нефть, II – газы,
III – бензиновая фракция, IV – дизельная фракция, V – мазут, VI – водяной пар, VII – газы окисления, VIII – воздух.
E1-E7 – емкости, P – реактор ХК – холодильник-конденсатор, H1-H5 – насосы, T1-T9 – теплообменники,
Кр1-Кр2 – колонны ректификационные, С1-С2 – сепараторы, П – печь, АВО – аппарат воздушного охлаждения

Общий выход продуктов по обеим схемам представлен в таблице 1.

Таблица 1

Выход продуктов при переработке 1 т сырой нефти

Продукты	Выход, кг	
	Традиционный процесс [9]	Переработка в расплаве [7,8]
Газы	11	45
Бензиновая фракция	180	235
Дизельная фракция	289	420
Мазут	520	–
Газойлевая фракция	–	202
Твердые продукты (кокс)	–	98*
Итого:	1000	1000

* кокс расходуется для обеспечения работы реактора с расплавом в автотермическом режиме

Таблица 2

Расход основных энергоресурсов на переработку 1 т нефти

Ресурс	Традиционный процесс [10]		Переработка в расплаве [7,8]	
	Натуральное выражение	Денежное выражение, грн.	Натуральное выражение	Денежное выражение, грн.
Электроэнергия, кВт·ч	10	12,34	7	8,64
Насыщенный водяной пар, кг	170	119,00	160	112,00
Мазут, кг	20	138,00	16	110,40
Охлаждающая вода, м ³	6	44,82	5	37,35
Итого:		314,16		268,39

Таблица 3

Прибыль от реализации основных продуктов переработки 1 т нефти

Продукт	Традиционный процесс		Переработка в расплаве	
	Натуральное выражение, кг	Денежное выражение, грн.	Натуральное выражение, кг	Денежное выражение, грн.
Бензиновая фракция	180	1944,00	235	2538,00
Дизельная фракция	289	3150,10	420	4578,00
Мазут	520	3588,00	–	–
Газойлевая фракция	–	–	202	1575,60
Итого:		8682,10		8691,60

Результаты исследований. Основной вклад в определение рентабельности мини-НПЗ вносят доходы от реализации жидких нефтепродуктов – бензиновой и дизельной фракций, мазута, газойлевой фракции. Реализация газообразных продуктов, полученных по описанным технологиям, не вносит существенных изменений в экономические показатели предприятия, а зачастую и вовсе не производится – полученный газ используют как топливо непосредственно на установках. Ниже представлены расчетные данные о расходе основных энергоресурсов (табл. 2) и оценка ожидаемой прибыли от реализации основных продуктов переработки 1 т сырой нефти (табл. 3) для традиционной схемы мини-НПЗ и предлагаемой. В расчете использованы средние рыночные цены на энергоресурсы и нефтепродукты в ноябре 2014 г. на Украине.

Следует отметить, что при переработке нефти в расплавах бензиновая и дизельная фракции имеют более высокое качество, чем аналогичные фракции, полученные атмосферной перегонкой нефти. Массовое содержание общей серы не превышает

0,02% в бензиновой и 0,4% в дизельной фракциях. Октановое число по исследовательскому методу бензиновой фракции составляет 82-89 пунктов (для прямогонных бензинов этот показатель равен 60-65 пунктов). То есть для получения товарного бензина из бензиновой фракции, полученной при переработке нефти в расплаве, требуется значительно меньшее количество дорогостоящих присадок и других компонентов бензина. Наличие этих факторов не учитывалось в проведенных расчетах, т.к. на основании лишь экспериментальных данных невозможно с удовлетворительной точностью оценить изменение экономических показателей производства с мощностью промышленной установки.

Затраты на строительство нефтеперерабатывающего завода малой мощности (до 1 млн. тонн в год) зависят, главным образом, от выбора оборудования, обустройства сырьевых и товарных парков, доступности транспортного обслуживания и др. В среднем капитальные затраты на строительство мини НПЗ с традиционной схемой переработки мощностью 100 тыс. тонн в год

составляют около 8 млн. гривен [1,4]. Капитальные затраты при строительстве мини НПЗ с блоком предварительного крекинга нефти в реакторе с расплавом той же мощности составляют 9,5 млн. гривен. С учетом энергоресурсных затрат и прибыли от реализации продуктов (табл. 2,3) при цене нефти \$75 за баррель (при курсе 15,2 грн. за \$1) сроки окупаемости мини НПЗ составят 14 и 9 месяцев соответственно.

Выводы. Анализируя полученные данные, можно сделать следующие выводы:

1. Предложена новая энергоэффективная усовершенствованная технологическая схема мини НПЗ, базирующаяся на процессе крекинга сырой нефти в неорганических расплавах.

2. Затраты основных энергетических ресурсов на переработку сырья снижаются на 14,6 %.

3. Прибыль от реализации получаемых нефтепродуктов увеличивается на 950 тыс. грн. в год при производственных мощностях 100 тыс. тонн в год.

4. Срок окупаемости капитальных затрат на строительство производства снижается с 14 до 9 месяцев или более чем в 1,5 раза.

Л и т е р а т у р а

1. Высокотехнологичные мини НПЗ [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.intech-gmbh.ru/mini_oil_refinery_plants.php
2. Нефтеперерабатывающая промышленность России [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Нефтеперерабатывающая_промышленность_России
3. Нефтеперерабатывающая промышленность Украины [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Нефтеперерабатывающая_промышленность_Украины
4. Мини нефтеперерабатывающий завод [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://mini-npz.com.ua/>
5. Петров С. И. Кому мешают мини НПЗ [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://tbu.com.ua/articles/komu_meshaut_mini_npz.html
6. Тменов Д. Н. Интенсификация процессов пиролиза / Д. Н. Тменов, С. П. Гориславец. – Киев : Техника, 1978. – 192 с.
7. Черноусов Е. Ю. Исследование процесса крекинга углеводородного сырья в расплаве // Химия и современные технологии : междунар. науч.-техн. конф. : тезисы докл. – Днепропетровск, 2013. – Т. 2. – С. 28 - 29.
8. Аверкина Е. А. Исследование каталитических свойств расплава в процессе крекинга сырой нефти / Аверкина Е. А., Черноусов Е. Ю., Гликин М. А. // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : междунар. науч.-техн. конф. : тезисы докл. – Львов, 2014. – С. 31.
9. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа : учеб. пособие / С. А. Ахметов, М. Х. Ишмияров, А. П. Веревкин, Е. С. Докучаев, Ю. М. Мальшев ; под ред. С. А. Ахметова. – М. : Химия, 2005. – 736 с.
10. Технические характеристики установок [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://mininpz.net/>

R e f e r e n c e s

1. Vyisokotehnologichnyie mini NPZ [Elektronnyiy resurs] – Rezhim dostupa: http://www.intech-gmbh.ru/mini_oil_refinery_plants.php
2. Neftepererabatyivayuschaya promyishlennost Rossii [Elektronnyiy resurs] – Rezhim dostupa: https://ru.wikipedia.org/wiki/Нефтеперерабатывающая_промышленность_России
3. Neftepererabatyivayuschaya promyishlennost Ukrainyi [Elektronnyiy resurs] – Rezhim dostupa: https://ru.wikipedia.org/wiki/Нефтеперерабатывающая_промышленность_Украины
4. Mini neftepererabatyivayuschiy zavod [Elektronnyiy resurs] – Rezhim dostupa: <http://mini-npz.com.ua/>
5. Petrov S. I. Komu meshayut mini NPZ? [Elektronnyiy resurs] – Rezhim dostupa: http://tbu.com.ua/articles/komu_meshaut_mini_npz.html
6. Tmenov D. N. Intensifikatsiya protsessov piroliza / D. N. Tmenov, S. P. Gorislavets. – Kiev : Tehnika, 1978. – 192s.
7. Chernousov E. Yu. Issledovanie protsessa krekinga uglevodorodnogo syrya v rasplave // Himiya i sovremennyye tehnologii : mezhdunar. nauch.-tehn. konf. : tezisyi dokl. – Dnepropetrovsk, 2013. – Т. 2. - S. 28 - 29.
8. Averkina E. A. Issledovanie kataliticheskikh svoystv rasplava v protsesse krekinga syroy nefiti / Averkina E. A., Chernousov E. Yu., Glikin M. A. // Postup v naftogazopererobny ta naftohimichny promislivosti : mezhdunar. nauch.-tehn. konf. : tezisyi dokl. – Lvov, 2014. – S. 31.
9. Tehnologiya, ekonomika i avtomatizatsiya protsessov pererabotki nefiti i gaza : ucheb. posobie / S. A. Ah-metov, M. H. Ishmiyarov, A. P. Verevkin, E. S. Doku-chaev, Yu. M. Malyshev ; pod red. S. A. Ahmetova. – М. : Himiya, 2005. – 736 s.
10. Tehnicheskie harakteristiki ustanovok [Elektronnyiy resurs] – Rezhim dostupa: <http://mininpz.net/>

Глікін М. А., Черноусов Е. Ю. Деструктивна переробка вуглеводневої сировини в неорганічних розплавах. Техніко-економічна оцінка

Проведена техніко-економічна оцінка одного з можливих практичних застосувань розроблюваного процесу деструктивної переробки вуглеводневої сировини в неорганічних розплавах - процесу прямого крекінгування сирої нафти на нафтопереробних підприємствах малої потужності. Запропоновано удосконалену принципову технологічну схему. У результаті розрахунків показано зниження виробничих витрат на 14,6%, підвищення річного прибутку на 950 тис. грн. при потужності установки 100 тис. тонн на рік і зниження термінів окупності в 1,5 рази.

Ключові слова: деструктивна переробка, вуглеводнева сировина, розплав, ефективність, прибуток, термін окупності.

Glikin M. A., Chernousov E. Yu. Destructive processing of hydrocarbon feedstocks in inorganic melts. Technical and economic assessment

The article discusses the potential use of the developed hydrocarbon feedstocks destructive refining technology in inorganic melts. The technical and economic assessment of crude oil direct cracking in low power oil refining enterprises is shown. The modern state of mini refineries is revealed. A comparison of the effectiveness of existing and proposed technological schemes has been carried out. On the basis of

technical information and material balance of technological schemes the costs of major energy resources and profit from the sale of the main obtained products are calculated. In this case, the production costs are reduced by 14.6%, and an increase in annual profits at installation power of 100 thousand tons of oil per year is 950 thousand UAH. Because of this, the payback period of capital costs for the installation construction is reduced from 14 to 9 months.

Keywords: *destructive processing, hydrocarbon feedstock, melt, efficiency, profit, payback period.*

Глікін Марат Аронович – д.т.н., професор, завідувач кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), maratglik@rambler.ru

Черноусов Євген Юрійович – аспірант кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), eychernousov@gmail.com

Рецензент: **Суворін О. В.** – д.т.н., доцент.

Стаття подана 19.11.2014

УДК 665.752:544.772.4

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Гликина И.М.

TO STUDY EFFECT OF CATALYST ACTIVITY TO CATALYTIC CRACKING OF VACUUM GASOIL

Glikina I.M.

В статье приведены результаты исследований каталитического крекинга вакуумного газойля на различных катализаторах. В качестве исследуемых катализаторов рассмотрены такие каталитические системы как NaX, Nexus-345p, Al₂O₃, экспериментальный образец Si/Zr, цеолитный тип Y. Показано, что каталитический крекинг вакуумного газойля протекает в условиях аэрозоля соответствующего катализатора со скоростью выше, чем по традиционной технологии с катализатором на носителе. Установлены оптимальные параметры управления 773-873 К, 6-7 Гц и 1 г/м³. Получены математические зависимости скорости реакции от коэффициента коагуляции, диффузионного коэффициента аэрозоля и коэффициента седиментационной устойчивости.

Ключевые слова: аэрозоль катализатора, крекинг, активность, коагуляция, диффузия, седиментационная устойчивость.

1. Введение. Принципом гетерогенного катализа является максимальное использование поверхности катализатора во времени, сохранение ее активности и управление химическими превращениями. Для решения этой задачи необходимо проанализировать распределение катализатора в реакционном пространстве [1, 2]. Это относится как к технологии, использующей катализатор на носителе, так и к новой перспективной технологии – аэрозольный нанокатализ [3]. В данной статье рассмотрено влияние кинетических характеристик на протекание процесса каталитического крекинга вакуумного газойля в аэрозоле катализатора различной структуры.

Изучено влияние основных параметров, управляющих процессом каталитического крекинга вакуумного газойля на различных типах катализаторов. Характер влияния новых параметров был рассмотрен на базе однофакторных экспериментов процесса каталитического крекинга вакуумного газойля, проведенных на лабораторной установке аэрозольного нанокатализа с виброоживленным слоем.

Целью работы рассмотреть влияние поведения частиц в реакционном пространстве процесса каталитического крекинга вакуумного газойля при помощи коэффициента коагуляции, диффузионного коэффициента аэрозоля и седиментационного коэффициента.

2. Анализ последних исследований и публикаций. Влияние подразумевает зависимости скорости реакции на грамм катализатора от нововведенных безразмерных величин, рассчитанных по методике, представленной в [4]: коэффициент коагуляции, диффузионный коэффициент аэрозоля и коэффициент седиментационной устойчивости. Выяснено, что основное влияние на процесс изменения структуры поверхности оказывает коэффициент седиментационной устойчивости, вычисленный по (1), связанный с механохимической активацией каталитической системы.

$$i_{сед} = \frac{2r_{кат}^2 \cdot (\rho_{кат} - \rho_{ам})g \cdot \left(\frac{n_{кат}n_{ам}}{n_{кат} + n_{ам}} \right)}{9\eta_{ср}} \quad (1)$$

3. Результаты исследования. Было изучено влияние температуры, концентрации катализатора и частоты колебаний на скорость реакции и вычислены коэффициенты коагуляции ($K_{коаг}$), диффузионный коэффициент аэрозоля (δ) и коэффициент седиментационной устойчивости ($i_{сед}$), которые характеризуют процесс каталитического крекинга вакуумного газойля в аэрозоле катализатора NaX, Nexus-345p, Al₂O₃, V₂O₅, Fe₂O₃ [5].

В результате исследований отмечено, что явление диффузии связано непосредственно с седиментационной устойчивостью и временем обработки частиц катализатора. Полученные результаты расширили представление о поведении частиц катализатора на протекание процесса и, позволили по новому взглянуть на структуру поверхности.

Таблиця 1

Каталитический крекинг вакуумного газойля аэрозольным нанокатализом

(частота колебаний 4,5 Гц; концентрация катализатора 5 г/м³(NaX), 2 г/м³(Nexus-345p); диаметр ДМ 1,1 мм)

№	катализатор	T, К	X, %	$\Gamma, \frac{\text{кг}}{\text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}}$	$d_{\text{кат}}^{\text{cp}}, \text{нм}$	$\frac{N_{\text{акт}} \cdot 10^{-15}}{1 \text{ м}^3 \cdot \text{с}}$	$K_{\text{коаг}} \cdot 10^{15}$	$\delta \cdot 10^{10}$	$ i_{\text{сед}} $
1	NaX	623	3,3	9480	1390	0,18	0,027	1,91	48,72
2		673	8,5	24419	1327	0,23	0,09	2,18	137,62
3		723	37,7	108305	1120	0,52	0,69	2,77	857,12
4		773	89,7	257690	310	172,42	82,28	10,70	26580,45
5	Nexus-345p	773	5,4	38782	1139	0,129	0,057	0,424	60,27
6		873	30,1	216178	971	0,281	0,577	0,559	462,22
7		823	9,4	67510	1097	0,158	0,118	0,467	113,09
8		823	10,8	77565	1091	0,162	0,138	0,469	131,51
9		903	89,1	1120976	844	0,539	4,725	0,666	3177,85
10		843	86,0	217048	1393	0,055	0,190	0,376	225,46
11		843	86,8	186000	1506	0,038	0,129	0,348	165,36

Влияние температуры на процесс каталитического крекинга на катализаторах NaX, промышленном Nexus-345p (производство Великобритании) представлены в таблице 1.

Катализатор NaX, Nexus-345p хрупкий, их плотность ниже, чем у диспергирующего материала, поэтому для удобства понимания в данном случае коэффициент седиментационной устойчивости будем брать по модулю.

Математические зависимости скорости реакции от коэффициентов: коагуляции, седиментационной устойчивости и диффузионного коэффициента аэрозоля можно представить следующим образом для цеолитного катализатора NaX, Nexus-345p, Al₂O₃.

NaX:

$$r = 5 \cdot 10^{10} \cdot K_{\text{коаг}}^{0,4} \quad (2)$$

$$r = 3 \cdot 10^{14} \cdot \delta - 12720 \quad (3)$$

$$r = 1885,9 \cdot i_{\text{сед}}^{0,5} \quad (4)$$

Nexus-345p:
при X<30%

$$r = 3 \cdot 10^{20} \cdot K_{\text{коаг}} + 26478 \quad (5)$$

$$r = 1 \cdot 10^{16} \cdot \delta - 562521 \quad (6)$$

$$r = 432,68 \cdot i_{\text{сед}} + 17032 \quad (7)$$

при X>40%

$$r = 2 \cdot 10^{20} \cdot K_{\text{коаг}} + 169422 \quad (8)$$

$$r = 3 \cdot 10^{16} \cdot \delta - 889818 \quad (9)$$

$$r = 308,35 \cdot i_{\text{сед}} + 141206 \quad (10)$$

Данные исследований влияния температуры на процесс каталитического крекинга на катализаторе Al₂O₃ представлены в таблице 2.

Математические зависимости скорости реакции от коэффициента коагуляции представлены уравнениями (11 – 14), от диффузионного коэффициента аэрозоля представлены уравнениями (15 – 18), от коэффициента седиментационной устойчивости представлены уравнениями (19 – 22):

$$0,14 \text{ мл/мин} \quad r = 5 \cdot 10^{21} \cdot K_{\text{коаг}} + 4301,1 \quad (11)$$

$$0,31 \text{ мл/мин} \quad r = 3 \cdot 10^{21} \cdot K_{\text{коаг}} + 6117,9 \quad (12)$$

$$0,65 \text{ мл/мин} \quad r = 1 \cdot 10^{21} \cdot K_{\text{коаг}} + 10553 \quad (13)$$

$$1,12 \text{ мл/мин} \quad r = 7 \cdot 10^{20} \cdot K_{\text{коаг}} + 12106 \quad (14)$$

$$0,14 \text{ мл/мин} \quad r = 1 \cdot 10^{15} \cdot \delta - 37100 \quad (15)$$

$$0,31 \text{ мл/мин} \quad r = 2 \cdot 10^{15} \cdot \delta - 63781 \quad (16)$$

$$0,65 \text{ мл/мин} \quad r = 1 \cdot 10^{15} \cdot \delta - 71025 \quad (17)$$

$$1,12 \quad r = 2 \cdot 10^{15} \cdot \delta - 132127 \quad (18)$$

мл/мин

$$0,14 \quad r = 7075 \cdot i_{сед} + 2044,5 \quad (19)$$

мл/мин

$$0,31 \quad r = 4470,2 \cdot i_{сед} + 2968,5 \quad (20)$$

мл/мин

$$0,65 \quad r = 2408,4 \cdot i_{сед} + 5616,9 \quad (21)$$

мл/мин

$$1,12 \quad r = 1822,7 \cdot i_{сед} + 6533,9 \quad (22)$$

мл/мин

Математические зависимости (11-22) показывают, что процессы и коагуляции, и диффузии связаны со временем контакта, т.е. с расходом. Увеличение расхода линейно влияет на коэффициент коагуляции, диффузионный коэффициент аэрозоля и коэффициент седиментационной устойчивости.

Выяснили по экспериментальным данным, что оптимальный режим для технологии аэрозольного

нанокатализа, когда дисперсионная система седиментационно устойчивая, тогда решающую роль играет радиус частиц. Седиментацией можно пренебречь, а диффузия приводит к равномерному распределению частиц по всему объему.

По экспериментальным данным на катализаторе NaX такой режим приближается при 773 К, Nexus-345p ближе всего при низкой степени превращения обладает температура выше 873К, а при повышенной – температура выше 843 К, а для Al₂O₃ – к такому режиму ближе температура 823К, а расход возможно поддерживать 0,65-1,12 мл/мин.

Данные исследований влияния температуры на процесс каталитического крекинга на экспериментальном образце катализаторе Si-Zr, предоставленный предоставленный проф., чл.-корр. УАН В.В. Бреем (Институт сорбции и эндозкологии НАН Украины) представлены на Рис. 1-2 [6].

Таблица 2

Каталитический крекинг вакуумного газойля в аэрозоле катализатора Al₂O₃.
(концентрация катализатора 5 г/м³; частота колебаний 4,5 Гц; диаметр ДМ 1,1 мм)

№	V _г , мл/мин	T, К	X, %	Γ, $\frac{кг}{кг_{кат} \cdot ч}$	d _{кат} ^{ср} , нм	N _{акт} · 10 ⁻¹⁵ , $\frac{1}{м^3 \cdot с}$	K _{коаг} · 10 ¹⁷	δ · 10 ¹⁰	i _{сед}
1	0,14	733	28,6	8171,4	1288	0,016	0,081	0,37	0,90
2	0,14	773	40,4	11542,9	1257	0,019	0,13	0,40	1,33
3	0,14	813	56	16000,0	1227	0,021	0,20	0,44	1,93
4	0,14	873	74	21142,9	1187	0,026	0,32	0,48	2,73
5	0,31	733	14,8	10641,9	1028	0,045	0,21	0,47	1,83
6	0,31	773	25	17976,2	999	0,053	0,40	0,51	3,27
7	0,31	813	37,9	27266,3	968	0,062	0,70	0,55	5,28
8	0,31	873	46,8	33651,4	936	0,075	1,03	0,61	6,99
9	0,65	733	12	17200,0	781	0,15	0,76	0,62	5,12
10	0,65	773	18,4	26373,3	756	0,18	1,36	0,67	8,39
11	0,65	813	25,4	36406,7	730	0,22	2,19	0,73	12,41
12	0,65	873	32,4	46440,0	700	0,28	3,41	0,82	17,24
13	1,12	733	4,92	14127,4	691	0,27	0,90	0,70	5,38
14	1,12	773	12,8	36754,3	657	0,35	2,89	0,77	15,48
15	1,12	813	18,8	53982,9	629	0,43	5,09	0,85	24,83
16	1,12	873	25,2	72360,0	595	0,58	8,65	0,96	37,20

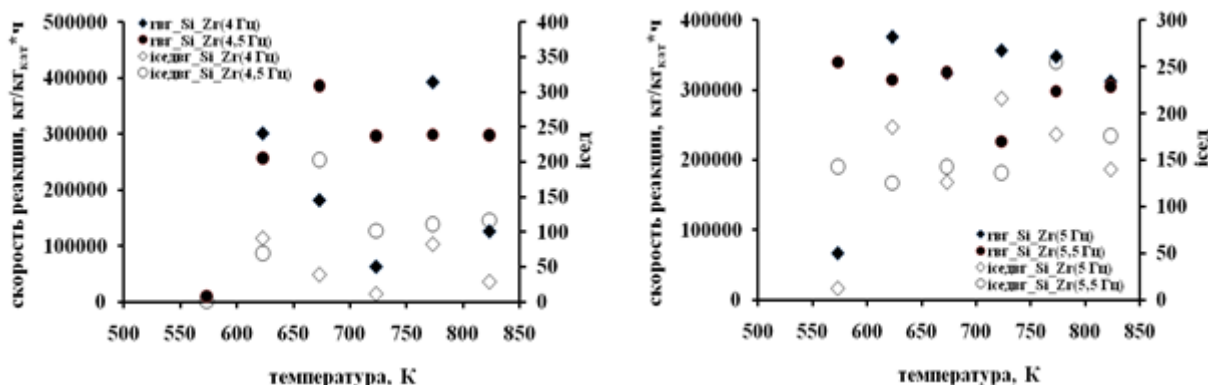


Рис. 1. Влияние температуры на процесс каталитического крекинга вакуумного газойля на катализаторе Si-Zr при частоте колебаний реактора 4 – 5,5 Гц

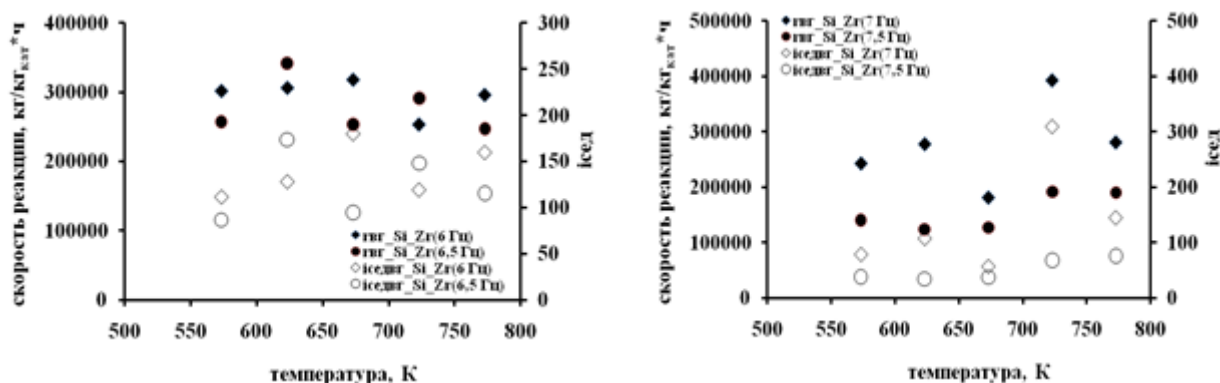


Рис. 2 Влияние температуры на процесс каталитического крекинга вакуумного газойля на катализаторе Si-Zr при частоте колебаний реактора 6 – 7,5 Гц [56]

Математические зависимости скорости реакции от коэффициента коагуляции, диффузионного коэффициента аэрозоля и коэффициента седиментационной устойчивости для частоты колебаний 4 – 5,5 Гц:

$$4 \text{ Гц} \quad r = 7 \cdot 10^{20} \cdot K_{коаз} + 28182 \quad (23)$$

$$4,5 \text{ Гц} \quad r = 3 \cdot 10^{20} \cdot K_{коаз} + 105198 \quad (24)$$

$$5 \text{ Гц} \quad r = 2 \cdot 10^{20} \cdot K_{коаз} + 120231 \quad (25)$$

$$5,5 \text{ Гц} \quad r = -1 \cdot 10^{19} \cdot K_{коаз} + 313901 \quad (26)$$

$$4 \text{ Гц} \quad r = -3 \cdot 10^{28} \cdot \delta^2 + 1 \cdot 10^{18} \cdot \delta - 2 \cdot 10^7 \quad (27)$$

$$4,5 \text{ Гц} \quad r = -2 \cdot 10^{27} \cdot \delta^2 + 9 \cdot 10^{16} \cdot \delta - 860652 \quad (28)$$

$$5 \text{ Гц} \quad r = -3 \cdot 10^{27} \cdot \delta^2 + 1 \cdot 10^7 \cdot \delta - 881734 \quad (29)$$

$$5,5 \text{ Гц} \quad r = 1 \cdot 10^{27} \cdot \delta^2 - 5 \cdot 10^{16} \cdot \delta + 858840 \quad (30)$$

$$4 \text{ Гц} \quad r = 3675,3 \cdot i_{сед} + 27421 \quad (31)$$

$$4,5 \text{ Гц} \quad r = 1793,5 \cdot i_{сед} + 77600 \quad (32)$$

$$5 \text{ Гц} \quad r = 1526 \cdot i_{сед} + 79660 \quad (33)$$

$$5,5 \text{ Гц} \quad r = 1,5332 \cdot i_{сед} + 301352 \quad (34)$$

Математические зависимости скорости реакции от коэффициента коагуляции, диффузионного коэффициента аэрозоля и

коэффициента седиментационной устойчивости для частоты колебаний 6 – 7,5 Гц:

$$6 \text{ Гц} \quad r = 2 \cdot 10^{19} \cdot K_{коаз} + 278751 \quad (35)$$

$$6,5 \text{ Гц} \quad r = 1 \cdot 10^{20} \cdot K_{коаз} + 206348 \quad (36)$$

$$7 \text{ Гц} \quad r = 1 \cdot 10^{20} \cdot K_{коаз} + 203934 \quad (37)$$

$$7,5 \text{ Гц} \quad r = 3 \cdot 10^{20} \cdot K_{коаз} + 100385 \quad (38)$$

$$6 \text{ Гц} \quad r = 9 \cdot 10^{26} \cdot \delta^2 - 3 \cdot 10^{16} \cdot \delta + 511107 \quad (39)$$

$$6,5 \text{ Гц} \quad r = -6 \cdot 10^{27} \cdot \delta^2 + 1 \cdot 10^{17} \cdot \delta - 592879 \quad (40)$$

$$7 \text{ Гц} \quad r = 5 \cdot 10^{27} \cdot \delta^2 - 1 \cdot 10^{17} \cdot \delta + 705403 \quad (41)$$

$$7,5 \text{ Гц} \quad r = 3 \cdot 10^{27} \cdot \delta^2 - 3 \cdot 10^{16} \cdot \delta + 188873 \quad (42)$$

$$6 \text{ Гц} \quad r = 440,08 \cdot i_{сед} + 233301 \quad (43)$$

$$6,5 \text{ Гц} \quad r = 972,5 \cdot i_{сед} + 157826 \quad (44)$$

$$7 \text{ Гц} \quad r = 731,56 \cdot i_{сед} + 173250 \quad (45)$$

$$7,5 \text{ Гц} \quad r = 1671,3 \cdot i_{сед} + 70119 \quad (46)$$

В результате выяснено, что дисперсионная система – седиментационно-устойчива, но с ростом частоты колебаний вплоть до 7,5 Гц стремительно приближается к седиментационно-диффузионному равновесию. Вероятно, получается, что катализатор становится по свойствам подобен катализатору на носителе. Отмечено, что более стабильно данный катализатор обеспечивает работу в условиях аэрозоля при частоте 5,5 – 7 Гц.

Данные исследований влияния температуры на процесс каталитического крекинга на цеолитном катализаторе типа Y, предоставленный для наших исследований проф. К.И. Патриляком (Институт органической химии и нефтехимии НАН Украины) представлены на Рис. 3 [7].

Математические зависимости скорости реакции от коэффициента коагуляции, диффузионного коэффициента аэрозоля, коэффициента седиментационной устойчивости для 4 - 5,5 Гц и 6 - 7,5 Гц:

$$4 \text{ Гц} \quad r = 5 \cdot 10^{20} \cdot K_{\text{коаг}} + 74436 \quad (47)$$

$$4,5 \text{ Гц} \quad r = -2 \cdot 10^{21} \cdot K_{\text{коаг}} + 121379 \quad (48)$$

$$5 \text{ Гц} \quad r = -1 \cdot 10^{21} \cdot K_{\text{коаг}} + 195378 \quad (49)$$

$$5,5 \text{ Гц} \quad r = 1 \cdot 10^{21} \cdot K_{\text{коаг}} + 37279 \quad (50)$$

$$4 \text{ Гц} \quad r = 7 \cdot 10^{29} \cdot \delta^2 - 5 \cdot 10^{18} \cdot \delta + 7 \cdot 10^6 \quad (51)$$

$$4,5 \text{ Гц} \quad r = -4 \cdot 10^{16} \cdot \delta + 140559 \quad (52)$$

$$5 \text{ Гц} \quad r = -6 \cdot 10^{16} \cdot \delta + 212281 \quad (53)$$

$$5,5 \text{ Гц} \quad r = 3 \cdot 10^{17} \cdot \delta - 162477 \quad (54)$$

$$4 \text{ Гц} \quad r = 1842 \cdot i_{\text{сед}} + 50422 \quad (55)$$

$$4,5 \text{ Гц} \quad r = 8050,5 \cdot i_{\text{сед}} - 76875 \quad (56)$$

$$5 \text{ Гц} \quad r = -6239,1 \cdot i_{\text{сед}} + 361566 \quad (57)$$

$$5,5 \text{ Гц} \quad r = 2230,8 \cdot i_{\text{сед}} + 26921 \quad (58)$$

$$6 \text{ Гц} \quad r = 5 \cdot 10^{20} \cdot K_{\text{коаг}} + 89025 \quad (59)$$

$$6,5 \text{ Гц} \quad r = 3 \cdot 10^{20} \cdot K_{\text{коаг}} + 69692 \quad (60)$$

$$7 \text{ Гц} \quad r = 6 \cdot 10^{20} \cdot K_{\text{коаг}} + 52425 \quad (61)$$

$$7,5 \text{ Гц} \quad r = -7 \cdot 10^{20} \cdot K_{\text{коаг}} + 24744 \quad (62)$$

$$6 \text{ Гц} \quad r = 2 \cdot 10^{17} \cdot \delta - 35710 \quad (63)$$

$$6,5 \text{ Гц} \quad r = 1 \cdot 10^{17} \cdot \delta + 29198 \quad (64)$$

$$7 \text{ Гц} \quad r = 7 \cdot 10^{17} \cdot \delta - 286661 \quad (65)$$

$$7,5 \text{ Гц} \quad r = -3 \cdot 10^{16} \cdot \delta + 29892 \quad (66)$$

$$6 \text{ Гц} \quad r = 1274,8 \cdot i_{\text{сед}} + 69183 \quad (67)$$

$$6,5 \text{ Гц} \quad r = 1019,7 \cdot i_{\text{сед}} + 49746 \quad (68)$$

$$7 \text{ Гц} \quad r = 1343,4 \cdot i_{\text{сед}} + 40049 \quad (69)$$

$$7,5 \text{ Гц} \quad r = -2683 \cdot i_{\text{сед}} + 35460 \quad (70)$$

Результаты исследований скорости реакции крекинга вакуумного газойля на катализаторе NaX по варьированию частоты колебаний и изучении влияния новых коэффициентов показаны в таблице 3.

Представлены математические зависимости скорости реакции от коэффициента седиментационной устойчивости и диффузионного коэффициента аэрозоля:

$$r = 3 \cdot 10^{20} \cdot K_{\text{коаг}} + 2065,2 \quad (71)$$

$$r = 4 \cdot 10^{13} \cdot \delta + 15177 \quad (72)$$

$$r = -184,43 \cdot i_{\text{сед}} + 49784 \quad (73)$$

Результаты исследований скорости реакции крекинга вакуумного газойля на катализаторе NaX по варьированию концентрации катализатора и изучении влияния новых коэффициентов показаны в таблице 4.

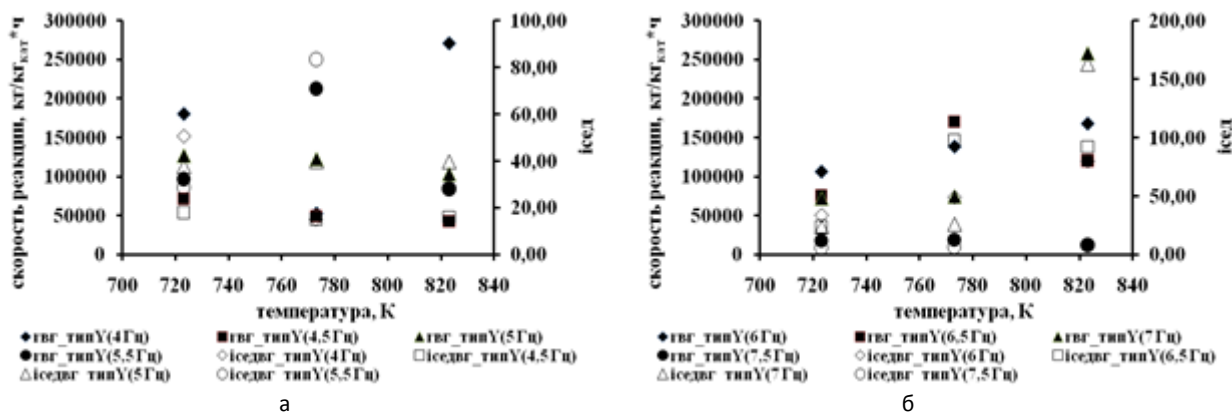


Рис. 3. Влияние температуры на процесс каталитического крекинга вакуумного газойля на цеолитном катализаторе тип Y при частоте колебаний реактора 4-5,5 Гц (а) и 6-7,5 Гц (б) [57]

Таблица 3

Каталитический крекинг вакуумного газойля в аэрозоле катализатора NaX
(расход газойля 1,1 мл/мин, температура 673К, концентрация катализатора 5 г/м³, диаметр ДМ 1,1 мм)

№	f, Гц	X, %	$r, \frac{кг}{кг_{кат} \cdot ч}$	$d_{кат}^{cp},$ нм	$N_{акт} \cdot 10^{-14},$ $\frac{1}{м^3 \cdot с}$	$K_{коаг} \cdot 10^{16}$	$\delta \cdot 10^{10}$	$ i_{сед} $
1	4,5	8,5	24419	1327	2,33	0,87	2,18	137,62
2	5	8,2	23557	1426	1,69	0,83	1,97	142,08
3	6	7,7	22121	1613	0,97	0,78	1,64	150,05

Таблица 4

Каталитический крекинг вакуумного газойля в аэрозоле катализатора NaX
(расход газойля 1,1 мл/мин, температура 673К, частота колебаний 4,5 Гц, диаметр ДМ 1,1 мм)

№	$C_{кат},$ г/м ³	X, %	$r, \frac{кг}{кг_{кат} \cdot ч}$	$d_{кат}^{cp},$ нм	$N_{акт} \cdot 10^{-14},$ $\frac{1}{м^3 \cdot с}$	$K_{коаг} \cdot 10^{16}$	$\delta \cdot 10^{11}$	$ i_{сед} $
1	1,0	6,6	94802	1337	0,45	0,66	1,20	105,20
2	2,5	8,7	49987	1326	1,17	0,89	6,26	141,07
3	5,0	8,5	24419	1327	2,33	0,87	21,77	137,62

Представлены математические зависимости скорости реакции от коэффициента седиментационной устойчивости и диффузионного коэффициента аэрозоля:

$$r = -3 \cdot 10^{21} \cdot K_{коаг} + 258122 \quad (74)$$

$$r = 0,8607 \cdot \delta^{-0,5} \quad (75)$$

$$r = -1617,7 \cdot i_{сед} + 263410 \quad (76)$$

4. Выводы. Показано, что для каталитического крекинга вакуумного газойля при применении широкоизвестных цеолитных катализаторов в условиях технологии аэрозольного нанокатализа температура позволяет на некоторое время продлить работу этих катализаторов. В условиях виброперемешивания активность нанокатализатора протекает немного дольше с небольшим ростом температуры.

Включение частоты колебаний в параметры управления процессом показало также некоторый всплеск активности цеолитных промышленных катализаторов.

При варьировании концентрации катализатора в реакционном объеме процесс ведет также как и любая реакция в условиях аэрозольного нанокатализа. С ростом концентрации катализатора растет слой диффузионного коэффициента аэрозоля, который характеризует толщину пограничного диффузионного слоя в реакторе, что уменьшает скорость реакции.

Отмечено, что оптимальными параметрами можно предположить 773-873 К, 6-7 Гц и 1 г/м³.

Л и т е р а т у р а

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1967. – 502 с.
2. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ / Г. К. Боресков. – М. : Наука, 1986. – 400 с.
3. Гликина И.М. Новая технология осуществления каталитических реакций / И. М. Гликина // Хімічна промисловість України. – 2013. - №6, С.
4. Гликина И. М. Влияние новых параметров на процессы глубокого окисления природного газа в аэрозоле каталитически активных частиц / Гликина И. М. // Хімічна промисловість України. – 2014. - №1, С.
5. Кудрявцев С. А. Основы технологии получения бензиновой фракции и этилена аэрозольным нанокатализом / С.А. Кудрявцев. – Дисс. канд.техн.наук: спец.05.17.07, 2006. – 154 с.
6. Кашеев А. С. Исследование активности Si/Zr катализатора в процессе крекинга вакуумного газойля аэрозольным нанокатализом / А. С. Кашеев, И. М. Гликина, С. А. Кудрявцев, Б. Б. Мамедов // Вопросы химии и химической технологии. – 2012, №1. – С. 85-89
7. Oleksandr Kashcheyev. Behavior of Y Type Zeolite Catalyst under Aerosol Nanocatalysis Conditions / Oleksandr Kashcheyev, Irene Glikina, Marat Glikin // Scientific-Technical Journal Chemistry & chemical technology (ISSN 1996-4196 (print) Founder and Publisher Lviv Polytechnic National University, Lviv Ukraine). – 2013. – Vol. 7, No. 4. – P. 445-449

References

1. Frank-Kameneckiy D. A. Diffusia i teploperedacha v ximicheskoy kinetike / D. A. Frank-Kameneckiy. – M. : Nauka, 1967. - 502 s.
2. Boreskov G. K. Heterogeniy katalis / G. K. Boreskov. – M. : Nauka, 1986. - 400 s.
3. Glikina I. M. Novay tehnologiya osushestvleniya kataliticheskix reakciy / I. M. Glikina // Ximicheskaya promislivost Ukraini. – 2013. – №6. – S.
4. Glikina I. M. Vliyaniye novix parametrov na processi glubokogo okisleniya prirodnoho gasa v aerosole kataliticheskix aktivnix chastic / I. M. Glikina // Ximicheskaya promislivost Ukraini. – 2014. – №1. – S.
5. Kudryavtsev S. A. Osnovi tehnologii polucheniya bensenovoy frakcii i etilena aerosolnim nanokatalisom /S. A. Kudryavtsev. – Diss. kand. techn. nauk:spec. 05.17.07, 2006. – 154 s.
6. Kascheev A. S. Issledovanie aktivnosti Si/Zr katalisatora v processe krekinga vakuumnogo gasoilya aerosolnim nanokatalisim / A. S. Kascheev, I. M. Glikina, S. A. Kudryavtsev, B. B. Mamedov // Voprosi khimii I ximicheskoy tehnologii. – 2012, №1. – S. 85-89.
7. Oleksandr Kashcheyev. Behavior of Y Type Zeolite Catalyst under Aerosol Nanocatalysis Conditions / Oleksandr Kashcheyev, Irene Glikina, Marat Glikin // Scientific-Technical Journal Chemistry & chemical technology (ISSN 1996-4196 (print) Founder and Publisher Lviv Polytechnic National University, Lviv Ukraine). – 2013. – Vol. 7, No. 4. – P. 445-449.

Глікіна І. М. Вивчення впливу активності каталізаторів на процес каталітичного крекінгу вакуумного газойля

У статті приведені результати досліджень каталітичного крекінгу вакуумного газойлю на різних каталізаторах. У якості дослідних каталізаторів розглянуті такі каталітичні системи як NaX, Nexus-345p, Al₂O₃, експериментальний образець Si/Zr, цеолітний тип

Y. Показано, що каталітичний крекінг вакуумного газойлю перебігає в умовах аерозольовідповідного каталізатору зі швидкістю вище, ніж за традиційною технологією на каталізаторі з носієм. Встановлені оптимальні параметри керування 773-873 K, 6-7 Гц і 1 г/м³. Отримані математичні залежності швидкості реакції від коефіцієнта коагуляції, дифузійного коефіцієнта аерозолю та коефіцієнта седиментаційної стійкості.

Ключові слова: аерозоль каталізатора, крекінг, активність, коагуляція, дифузія, седиментаційна стійкість.

Glikina I. M. To study effect of catalyst activity to catalytic cracking of vacuum gasoil

The article presents the research results of catalytic cracking of vacuum gasoil on different types of catalysts. As the studied catalysts were considered such catalytic system as NaX, Nexus-345p, Al₂O₃, experimental sample Si/Zr, zeolite type Y. It is shown that the catalytic cracking of vacuum gas oil flows in terms of aerosol investigated catalyst at a rate higher than the traditional technology with catalyst on the carrier. They were established the following optimal control parameters 773-873 K, 6-7 Hz and 1 g/m³. In the article were obtained mathematical dependence of the reaction rate from coefficient coagulation, diffusion coefficient aerosol and sedimentation coefficient of resistance.

Keywords: aerosol catalyst, cracking, activity, coagulation, diffusion, sedimentation stability.

Глікіна Ірина Маратівна – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), irene555@mail.ru

Рецензент: Суворін О. В. – д.т.н., доцент

Стаття подана 27.11.2014

УДК 661.546.175.323

СИНТЕЗ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ. ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ КИСЛОРОДА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

Казаков В.В.

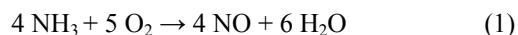
SYNTHESIS OF NITRIC ACID. INFLUENCE OF OXYGEN ADDITION ON SELECTIVITY OF AMMONIA OXIDIZATION

Kazakov V.V.

Рассмотрена и обоснована возможность использования технического кислорода для обогащения воздуха, используемого в действующем производстве неконцентрированной азотной кислоты. Показано влияние добавки кислорода на процесс синтеза азотной кислоты и определены его допустимые количества.

Ключевые слова: кислород, аммиак, окисление, интервал концентраций, увеличение производительности.

1. Введение. Увеличение мощностей действующих агрегатов производства азотной кислоты при одновременном снижении энергозатрат и выбросов оксидов азота в окружающую среду является одной из важнейших задач практических и теоретических исследований. При получении азотной кислоты в качестве окислителя используется атмосферный воздух. Производительность агрегата зависит от содержания аммиака в смеси, которое в свою очередь определяется концентрацией кислорода в воздухе [1, 2]. По реакции окисления аммиака в оксид азота (II):



на моль NH_3 необходимо 1,25 моль O_2 . При этом содержание аммиака в смеси с воздухом составляет 14,4 % объемных. Однако, при таком объемном соотношении реагентов, выход NO незначителен. Следовательно, для увеличения выхода NO необходим определенный избыток кислорода. Эксплуатация агрегатов синтеза азотной кислоты показывает, что объемное соотношение $\text{O}_2:\text{NH}_3$ находится в интервале 1,91÷1,94, что соответствует объемной концентрации аммиака в исходной смеси 9,91÷9,77 % соответственно. В случае использования технического кислорода для обогащения основного воздуха объемное содержание NH_3 в смеси может быть повышено. При сохранении объемного соотношения $\text{O}_2:\text{NH}_3$,

обеспечивающего максимальный выход NO , повышается степень конверсии аммиака и производительность агрегата, а также не требуется предварительный подогрев воздуха.

Однако повышение концентрации NH_3 в аммиачно-воздушной смеси не может быть произвольным, так как смеси аммиака с кислородом способны воспламениться со взрывом. Температура воспламенения таких смесей находится в интервале 700÷800 °С. В этом температурном интервале самовоспламенение происходит при любом содержании в ней аммиака. При более низких температурах аммиачно-кислородные смеси взрываются под действием импульса. Нижний и верхний пределы взрываемости газовых смесей изменяются в зависимости от направлений движения газа, давления, мощности импульса и других факторов. Добавление инертных газов приводит к сужению пределов взрываемости газовой смеси.

2. Основные материалы. С целью определения допустимого количества технического кислорода подаваемого для обогащения воздуха были произведены расчеты материальных балансов процесса приготовления аммиачно-кислородной смеси. Расчеты проведены с учетом реальных материальных потоков действующего агрегата производства концентрированной азотной кислоты при постоянном расходе аммиачно-кислородо-азотной смеси, равном 65400 $\text{нм}^3/\text{ч}$. Результаты расчетов представлены в таблице.

Зависимость нижнего предела взрываемости аммиачно-кислородо-азотной смеси от концентрации O_2 в кислородо-азотной смеси относится к обычным условиям. При повышении температуры и давления нижний предел взрываемости аммиачно-кислородо-азотной смеси снижается [3].

При атмосферном давлении концентрация NH_3 в аммиачно-кислородо-азотной смеси может быть повышена до 12,0÷12,5 %. Обогащение кислородо-

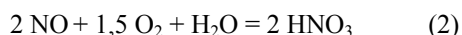
Т а б л и ц а

Результаты расчета материального баланса аммиачно-кислородной смеси

№ п/п	Объемная концентрация, %			Расход компонентов, нм ³ /ч			Производительность по мнг HNO ₃ , т/ч
	NH ₃ в аммиачно-кислородо-азотной смеси	O ₂ в кислородо-азотной смеси	NH ₃ во взрываеваемой аммиачно-кислородо-азотной смеси	NH ₃	воздух	O ₂	
1	9,79	21,00	15,65	6400	590000	-	15,0
2	10,0	21,51	15,73	6540	58478	382	15,32
3	10,5	22,72	15,91	6876	57252	1272	16,09
4	11,0	23,93	16,09	7194	56048	2158	16,85
5	11,5	25,16	16,27	7521	54833	3046	17,62
6	12,0	26,40	16,46	7848	53618	3934	18,39
7	12,5	27,66	16,65	8175	52403	4822	19,15

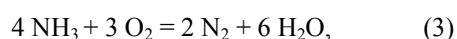
азотной смеси достигает в этом случае 26,4÷27,66 % O₂, что соответствует нижнему пределу взрываемости аммиачно-кислородо-азотной смеси, равному 16,46÷16,65 % NH₃. При давлении 0,73 МПа содержание NH₃ в аммиачно-кислородо-азотной смеси можно увеличить только до 11,0÷11,5 %. Обогащение кислородо-азотной смеси составит 23,93÷25,16 % O₂, но нижний предел взрываемости аммиачно-кислородо-азотной смеси составит не 16,27÷16,46 % NH₃, а ориентировочно 11,7÷12,0 % NH₃. При этих условиях выработка моногидрата азотной кислоты может достигать 16,85÷17,62 т/ч, что на 12,33÷17,47 % больше от существующей мощности агрегата.

При переработке оксида азота (II) в азотную кислоту по реакции:



Также расходуется кислород воздуха, дополнительно подаваемый в абсорбционную колонну.

Азот, входящий в состав воздуха и частично образующийся при гомогенном окислении NH₃ по реакции:



является нежелательным балластом, который снижает концентрацию реагирующих веществ, замедляя процесс окисления NO в NO₂ [4]. Для увеличения скорости реакции, и, следовательно, производительности агрегата, необходимо поддерживать более высокие начальные концентрации NO и NO₂, что может быть достигнуто путем подачи в абсорбционную колонну технического кислорода.

В составе химического комплекса ЧАО "Северодонецкое объединение Азот" эксплуатируется современная воздухоразделительная установка, производящая 16000 нм³ в час технического кислорода, который

применяют в производстве метанола, ацетилен и карбамида. В зависимости от использования мощностей данных производств, образуется невостребованный кислород в объеме 3000-10000 нм³/час, который выбрасывается в атмосферу. В результате обследования агрегата производства азотной кислоты установлено, что при переработке 65400 нм³/час аммиачно-воздушной смеси, содержащей 9,79 % NH₃, получают 15 т/ч моногидрата азотной кислоты. При увеличении объемной концентрации аммиака в смеси до 12,0÷12,5 % и объемном соотношении O₂:NH₃=1,92, что вполне возможно при использовании невостребованного кислорода, количество вырабатываемого моногидрата азотной кислоты составит 18÷19 т/ч. Применение технического кислорода в смеси с воздухом на стадии абсорбции позволит снизить объемную концентрацию оксидов азота в отходящих газах до 0,8÷0,10 % и тем самым снизить нагрузку на стадию каталитической очистки.

Одним из основных признаков каталитического процесса является неизменность массы катализатора. Однако вследствие протекания реакций на поверхности катализатора происходит его постепенное физическое изменение, приводящее к разрушению сначала лобового слоя, а затем и всего катализатора.

Повышение температуры процесса и увеличенное содержание кислорода в смеси вызывают не только повышение скорости окисления аммиака и производительности агрегата, но также и увеличение потерь катализатора. На основании результатов многолетней эксплуатации агрегатов производства неконцентрированной азотной кислоты под давлением 0,73 МПа выявлено, что удельные прямые потери платины с учетом привеса улавливающих систем составляют 0,105-0,112 г/т HNO₃. При существующей мощности агрегата, равной 15 т в час HNO₃, потери платины составляют 1,575÷1,680 г/час. Обогащение воздуха выбрасываемым техническим кислородом позволит увеличить выработку азотной кислоты до

16,85÷17,62 т/ч и, следовательно, повысить потери катализатора до 1,770÷1,974 г/ч.

3. Выводы. Таким образом, совершенствование производства азотной кислоты с точки зрения использования невогнеопасного кислорода позволит увеличить мощность действующего агрегата на 12,33÷17,47 %, уменьшить объемную концентрацию оксидов азота в отходящих газах на 33÷47 %, сократить расходы на каталитическую очистку отходящих газов абсорбции, но в то же время увеличить потери катализатора на 12,38÷17,50 %.

Л и т е р а т у р а

1. Мелконян С.М. Производство слабой азотной кислоты / С.М. Мелконян. – Киев: Химия 1966. – 188 с.
2. Атрошенко В.И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты / В.И. Атрошенко, С.И. Каргин – М.: Химия, 1970. – 496 с.
3. Андреев Ф.А., Каргин С.И., Козлов Л.И., Приставко В.Ф. Технология связанного азота / Ф.А. Андреев, С.И. Каргин, Л.И. Козлов, В.Ф. Приставко. – М.: Химия, 1966. – 500 с.
4. Созонтов В.И., Казаков В.В., Гринь Г.И. Технология утилизации меланжей / В.И. Созонтов, В.В. Казаков, Г.И. Гринь. - Северодонецк: ОАО «Северодонецкая городская типография», 2006.-176 с.

R e f e r e n c e s

1. Melkonjan S.M. Proizvodstvo slaboj azotnoj kisloty / S.M. Melkonjan. – Kiev: Himija 1966. – 188 s.
2. Atroshhenko V.I., Kargin S.I. Tehnologija azot-noj kisloty / V.I. Atroshhenko, S.I. Kargin – M.: Himija, 1970. – 496 s.
3. Andreev F.A., Kargin S.I., Kozlov L.I., Pri-stavko V.F. Tehnologija svjazannogo azota / F.A. Andreev, S.I.

Kargin, L.I. Kozlov, V.F. Pri-stavko. – М.: Himija, 1966. – 500 s.

4. Sozontov V.I., Kazakov V.V., Grin' G.I. Tehno-logija utilizacii melanzhej / V.I. Sozontov, V.V. Kazakov, G.I. Grin'. - Severodoneck: ОАО «Severodoneckaja gorodskaja tipografija», 2006.-176 s.

Казаков В. В. Синтез нітратної кислоти. вплив додавання кисню на селективність окиснення аміаку

Розглянута та обґрунтована можливість використання технічного кисню для збагачення повітря, що використовується в діючому виробництві неконцентрованої нітратної кислоти. Показаний вплив додавання кисню на процес синтезу нітратної кислоти та визначені його допустимі кількості.

Ключові слова: кисень, аміак, окиснення, інтервал концентрацій, збільшення потужності

Kazakov V. V. Synthesis of nitric acid. influence of oxygen addition on selectivity of ammonia oxidization

Considered and grounded possibility of the use of technical oxygen for enriching of air, in-use in the operating production of the unconcentrated nitric acid. Influence of addition of oxygen is rotined on the process of synthesis of nitric acid and his possible amounts are certain.

Keywords: oxygen, ammonia, oxidization, interval of concentrations, increase of the productivity.

Казаков Валентин Васильович – д.т.н., доцент, професор кафедри технології неорганічних речовин і екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), avsuvorin@rambler.ru

Рецензент: Глікін М. А. - д.т.н., професор.

Статья подана 25.11.2014

УДК 004.3

КЕРУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИМ ПРОЦЕСОМ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ВІДХОДІВ ХЛОРОГРАНІЧНОГО СИНТЕЗУ В УМОВАХ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ПАРАМЕТРІВ

Кардашук В.С., Рязанцев О.І.

PROCESS CONTROL WASTE ORGANOCHLORINE SYNTHESIS UNDER CONDITIONS OF UNCERTAINTY PARAMETERS

Kardashuk V.S., Ryazantcev O.I.

В статті наведені результати дослідження керування технологічним процесом знешкодження відходів хлороорганічного синтезу в умовах невизначеності параметрів. Технологічний процес представлений у вигляді підсистем для кожної з яких ставляться задачі керування за локальним критерієм. Для рішення задачі керування при обмеженому наборі параметрів спостереження використано стратегію обліку найгіршого порушеного обмеження.

Ключові слова: технологічний процес, параметр, керування, функція належності, вектор стану.

Вступ. При проектуванні автоматизованих систем керування технологічними процесами рідко володіють повною апріорною інформацією про об'єкт керування, необхідною для синтезу системи. Характерною особливістю технологічного процесу (ТП) знешкодження відходів хлороорганічного синтезу є наявність прихованих параметрів, що не підлягають виміру [1]. Для якісного керування необхідно мати оцінку всіх параметрів, які впливають на якість ТП.

1. Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Поведінка такого ТП характеризується деякою невизначеністю в частині параметрів збурення [2]. При наявності експериментальних даних, збурення, що діють на об'єкт керування, можна представити як випадковий процес [3, 4].

Застосування стохастичних методів для контролю та керування ТП ускладнюється відсутністю ймовірнісних розподілів параметрів. У випадку неповної інформації про складний ТП необхідно представити параметри збурення у вигляді нечітких величин.

2. Матеріали та результати дослідження.

Представимо динаміку ТП рівнянням стану [5, 6]:

$$x_{k+1} = F(x_k, u_k), \quad k = \overline{0, N} \quad (1)$$

$$x_k \in X, \quad u_k \in U$$

де X – простір стану;

U – множина допустимих керувань;

F – перехідна нелінійна функція стану.

ТП представлений у вигляді підсистем, для кожної з яких ставляться задачі керування за локальним критерієм (рис.).

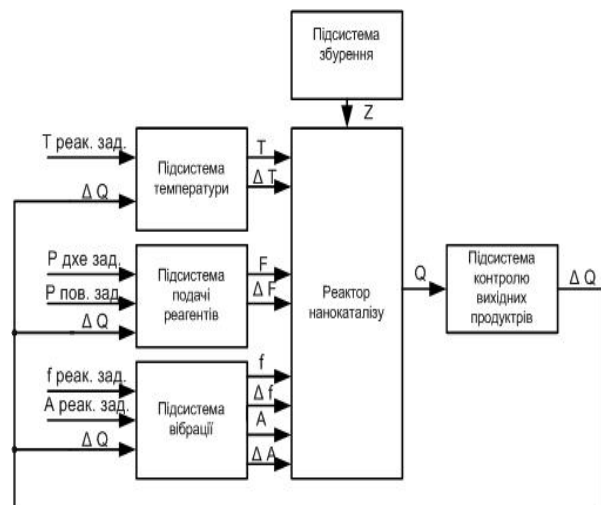


Рис. Підсистеми ТП

Динаміка системи описується нечітким відношенням:

$$F : X \times U \times X \rightarrow [0, 1], \quad (2)$$

яка представляє собою нечітку підмножину декартового добутку $X \times U \times X$.

Величина $F(x_k, u_k, x_{k+1})$ розглядається як інтенсивність переходу або як ступінь приналежності елементу x_{k+1} образу пари (x_k, u_k) при відображенні F . Основною характеристикою являється функція приналежності $\mu(x_{k+1}|x_k, u_k)$.

Нечіткий вираз є нечітке відношення, яке визначається як:

$$F(x, u) = \min(\mu(x), \lambda(x)) \quad (3)$$

$$\mu: X \rightarrow [0, 1]; \lambda: X \rightarrow [0, 1]$$

Якщо F є нечіткою функцією, то стан нечіткої системи в момент часу $(k+1)$ є умовною по x_k і u_k нечіткою множиною, яка характеризується функцією приналежності $\mu(x_{k+1}|x_k, u_k)$.

Стохастичне керування, в значній мірі, базується на основних положеннях динамічного програмування [7].

Скалярний показник якості ідентифікації визначається як:

$$j = \frac{1}{2} (y_{k+1} - H_{k+1} \cdot x_{k+1,k})^2, \quad (4)$$

де y – вихідні значення;

H – виміри;

X – елемент матриці вхідних значень.

Оцінку вектора стану отримуємо із алгоритму стохастичної апроксимації:

$$x_{k+1,k+1} = x_{k+1,k} - p_{k+1} \frac{\partial j_{k+1}}{\partial x_{k+1,k}} \quad (5)$$

В процесі функціонування системи при заданій умовній функції приналежності $\mu(x_k | \bar{z}_k)$ стану x_k при наявності послідовних вимірів $\bar{z}_k = \{z_0, z_1, \dots, z_k\}$ найкраща чітка оцінка стану в момент часу k може бути найдена з відношення:

$$\mu(x_k^0) = \max_{x_k} \mu(x_k | \bar{z}_k) \quad (6)$$

При наявності відомої умовної функції належності $\mu(x_{k+1} | \bar{z}_k)$ оптимальна оцінка стану системи в момент $(k+1)$ може бути аналогічно визначена:

$$\mu(x_{k+1}^0) = \max_{x_{k+1}} \mu(x_{k+1} | \bar{z}_k) \quad (7)$$

Рекурентне співвідношення для знаходження апостеріорної функції приналежності для нечіткого стану системи на будь-якому кроці $(k+1)$:

$$\mu(x_{k+1} | \bar{z}_{k+1}) = \mu(x_{k+1} | \bar{z}_k) \wedge \sup_{v_{k+1} - H_{k+1}^{-1}(x_{k+1}, z_{k+1})} \mu(v_{k+1}) \quad (8)$$

$$\mu(x_{k+1} | \bar{z}_{k+1}) = \max_{x_k} \{ \mu(x_k | \bar{z}_k) \wedge \sup_{w_k - F_{k+1}^{-1}(x_{k+1}, z_k)} \mu(w_k) \} \quad (9)$$

В ТП носій початкового нечіткого стану – температура реакції, розмір наночасток, невизначеність по концентрації каталізатора – розширяється.

В загальному випадку, коли функція F і H нелінійні:

$$\mu(x_{k+1,k+1}) = \bigvee_{z_{k+1}} \mu_H(x_{k+1}|z_{k+1}) \wedge \mu(z_{k+1}) \wedge \mu(x_{k+1,k}) \quad (10)$$

$$\mu(x_{k+1,k}) = \bigvee_{x_k} \bigvee_{u_k} \mu_F(x_{k+1,k}|x_k, u_k) \wedge \mu(x_k) \wedge \mu(u_k) \quad (11)$$

Нехай $G_N \subset X$ – нечітка мета, яку необхідно досягнути в момент часу N . Ця мета характеризується функцією приналежності $\mu_{G_N}(u_k)$.

Рішення задачі знайдено з використанням методу динамічного програмування наступною рекурентною процедурою для проміжної мети на момент $N-j$:

$$\mu_{G_{N-j}}(x_{N-j}) = \max_{u_{N-j}} \{ \mu_{C_{N-j}}(u_{N-j}) \wedge \mu_{G_{N-j+1}}(x_{N-j+1}) \} \quad (12)$$

$$\text{де } x_{N-j+1} = F(x_{N-j}, u_{N-j}), \quad j = \overline{1, N}$$

Оптимальні чіткі керуючі впливи u_0^0, u_1^0, u_{N-1}^0 можуть бути визначені наступним чином:

$$\begin{aligned} \mu_D(u_0^0, u_1^0, u_{N-1}^0) &= \max_{u_0, \dots, u_{N-2}, u_{N-1}} \{ \mu_{C_0}(u_0) \wedge \dots \wedge \mu_{C_{N-1}}(u_{N-1}) \wedge \mu_{G_N}(F(x_{N-1}, u_{N-1})) \} = \\ &= \max_{u_0, \dots, u_{N-2}} \{ \mu_{C_0}(u_0) \wedge \dots \wedge \mu_{C_{N-3}}(u_{N-2}) \wedge \mu_{G_{N-1}}(x_{N-1}) \} \quad (13) \end{aligned}$$

$$\text{де } \mu_{G_{N-1}}(x_{N-1}) = \max_{u_{N-1}} \{ \mu_{C_{N-1}}(u_{N-1}) \wedge \mu_{G_N}(F(x_{N-1}, u_{N-1})) \} \quad (14)$$

Функція $\mu_{G_{N-1}}(x_{N-1})$ може розглядатись як функція приналежності для нечіткої мети в момент часу $N-1$ з кінцевою метою G_N для моменту N .

Таким чином, знаючи поточний нечіткий стан $\mu(x_k)$, нечіткі обмеження $\mu_{C_k}(u_k)$ і у нечітку мету $\mu_{C_k}(u_k)$ на момент часу k , знаходимо ефективне чітке управління u_k^0 по (13), (14).

Характерною ознакою зниження якості керування процесом аерозольного нанокаталізу є зменшення або втрата активності каталітичної системи. Границя між початковим та граничним станом цього незворотного процесу є нечіткою, що в значній мірі ускладнює застосування традиційних підходів. В подібній ситуації заміна нечітко заданої величини на детерміновану значно ускладнює процедуру розрахунків та приводить до необхідності використання ітераційного підбору для отримання прийнятних результатів.

Крім того, до складу параметрів і коефіцієнтів рівнянь входять одночасно величини з різним характером невизначеності: інтервальні, нечіткі та ін.

Якщо брати до увагу розглянуту вище цільову постановку задачі керування, то можна зазначити,

що прийнятне рішення на різних рівнях керування залежить від наближення системи до стану, при якому подальша робота неможлива, тобто безпосереднього наближення до граничного стану.

Глобальною умовою включенням цього параметру до параметрів збурення є втрата активності каталітичної підсистеми, що складається з скляних кульок та каталізатора, і як наслідок – зменшення швидкості реакції і наявність у вихідних продуктах молекулярного хлору.

На основі експериментальних даних встановлено, що у відсутності порушень в технологічних зв'язках при оптимальному керуванні ТП граничний стан системи є наслідком зменшення запасу каталізатора.

Алгоритм контролю такого запасу базуватися на оцінці допустимих температурних режимів і кількісної оцінці самого каталізатора.

Як діагностичну функцію введемо функцію $f(x)$, визначену на інтервалі $[0,1]$, яка характеризує ступінь порушення змінної таку, що $f(x)=0$, якщо значення змінної знаходиться в діапазоні нормальної роботи. Тоді задача контролю параметрів каталізатора зводиться до обчислення їх значення:

$$f(x)=1-f(x(t)), \quad t \in G, \quad (15)$$

де множина G – набір інтервальних оцінок.

Для рішення задачі керування при обмеженому наборі параметрів спостереження використаємо стратегію обліку найгіршого порушеного обмеження. В цьому випадку можна використати функцію припустимості компонент у вигляді нормалізованих функцій належності і операції прийняття рішення для нечітких множин, що зводиться до синтезу глобального критерію як функції вхідних критеріїв, які відображають ефективність і допустимі режими ТП.

Рішення задачі контролю параметрів в загальному випадку має наступний вигляд:

$$\mu(x(t)) \rightarrow \min \mu(x_i(t)) \quad \forall t \in T, \quad (16)$$

де $\mu(x_i(t))$ – часткові критерії на підмножині T .

Згідно з (3.10) оптимальне значення $\mu(x^*(t))$ визначається як $\min_i (\mu_K(T^0), \mu_K(Q))$.

Функція належності, що характеризує ризик спікання каталізатора була побудована у вигляді:

$$\mu(T^0) = \begin{cases} 0, & T^0 \leq T_N \\ \frac{T^0 - T_N}{T_L - T_N}, & T_N < T^0 < T_L \\ 1, & T^0 \geq T_L \end{cases} \quad (17)$$

де T_N – регламентне значення температури;

T_L – максимально допустиме значення температури.

Тоді функція належності для допустимих режимів роботи ТП для каталізатора по температурі має вигляд:

$$\mu_K(T^0) = 1 - \mu(T^0). \quad (18)$$

Побудований згідно з (17) критерій є показником ступеню належності визначеного режиму роботи системи до підмножини допустимих або ефективних режимів.

З метою отримання кількісної оцінки активності каталізатора було проведено загрузку реактора у відповідності з технологічними вимогами, а після закінчення експериментального дослідження проведено вимір концентрації каталізатора при якій подальша робота не ефективна.

В таблиці наведено дані для розрахунку температурного режиму і оцінки активності каталізатора.

Т а б л и ц я

Дані для розрахунку температурного режиму і оцінки активності каталізатора

Найменування параметру	Значення параметру
Оптимальне значення температури, °C	600
Максимально допустиме значення температури, °C	700
Концентрація каталізатора на момент запуску, $g/M^3_{p.o.}$	2,4
Мінімальна концентрація каталізатора при якій подальша робота не ефективна, $g/M^3_{p.o.}$	0,08

Каталітичні характеристики ТП залежать від температури, шару каталізатора, часу контакту, об'ємної швидкості і стехіометричного (мольного) співвідношення.

Функція належності стану каталітичної підсистеми до різних рівнів запасів каталізатору має вигляд:

$$\mu(Q) = \frac{Q_k}{Q_{k_L}}, \quad (19)$$

де Q_k – поточна концентрація каталізатора;

Q_{k_L} – максимально допустима концентрація каталізатора.

Функція належності, отримана згідно з загальним рівнянням матеріального балансу по каталітичним характеристикам, має вигляд:

$$\mu_K(Q) = \frac{Q_k - Q_{k_{\min}}}{Q_{k_{\max}} - Q_{k_{\min}}}, \quad (20)$$

де $Q_{k_{\max}}$ – концентрація каталізатора на момент запуску;

$Q_{k \min}$ – мінімальна концентрація каталізатора, при якому подальша експлуатація не ефективна.

Проведемо оцінку вимірних параметрів за двома критеріями. На підставі рівнянь (17–20) обчислюється показник ступені належності параметрів до підмножини допустимих режимів [8]. Для значень, заданих в табл. 1, ризик спікання каталізатора при температурі 680 °C складає $\mu(T^0)=0,8$, відповідно по (18) функція належності для допустимих режимів $\mu_k(T^0)=0,2$.

Відповідно до критерію оцінки каталітичних характеристик проводиться розрахунок ступені належності системи до граничного стану по запасу каталізатора, згідно (20).

Оцінка ступеню належності системи до граничного стану по запасу каталізатора складає:

$$\mu_k(Q) = \frac{Q_k - Q_{k \min}}{Q_{k \max} - Q_{k \min}} = 0,043.$$

Розрахунок глобального критерію, що відображає ефективність та допустимість роботи, виконується згідно (16):

$$\mu(p^*(t)) = \min(\mu_k(T^0), \mu_k(Q)) = \mu_k(T^0). \quad (21)$$

Висновки. Досліджено ТП знешкодження відходів хлороорганічного синтезу в умовах невизначеності параметрів керування як складний багатозв'язний об'єкт керування. Наведено структурну схему та взаємозв'язок основних параметрів ТП.

Проведено декомпозицію процесу на підсистеми та виділено основні задачі автоматизації керування за рахунок регулювання температури, частоти вібрації, амплітуди коливань реактора, стехіометричного співвідношення реагентів в заданих межах та компенсації збурень з метою забезпечення максимального питомого виходу цільового продукту та повної відсутності хлору у вихідних продуктах [8].

Відзначено доцільність використання для автоматизації керування методу динамічного програмування, що дозволяє розбити загальну задачу керування ТП на n задач, в кожній з яких визначається лише одна змінна керування.

Показано, що ефективність кожної підсистеми може бути оцінена скалярною величиною, заданою у вигляді функції від технологічних параметрів підсистеми та застосованого в ній керування. Загальна оцінка ефективності ТП в цілому визначена як адитивна функція результатів отриманих від кожної підсистеми. Сформульовано задачу знаходження оптимальної стратегії керування, яка максимізує таку глобальну функцію.

Згідно з проведеною декомпозицією зазначена необхідність створення відповідних каналів керування, за допомогою яких здійснюється вплив на стан ТП [9, 10].

За результатами дослідження каталітичної підсистеми можна зробити наступні висновки:

– при стабілізації параметрів ТП кількісна оцінка відхилення параметрів показує, що найгіршим випадком є втрата активності каталізатора;

– розроблена модель дозволяє при ТП враховувати вплив збурення каталітичної системи шляхом організації контролю по запасам каталізатора;

– при значному збільшенні температури виникає незворотний процес спікання каталізатора.

Вчасний контроль параметрів та вибір допустимих температурних режимів роботи системи дозволяє скоротити розхід реагентів і час на спроби відновлення параметрів за рахунок зупинки та перезапуску ТП.

Література

1. Кардашук В. С. Керування технологічним процесом аерозольного нанокаталізу у віброзрідженному шарі в умовах стохастичної невизначеності / В. С. Кардашук // Стратегія якості в промисловості і освіті : матеріали V міжнар. конф., 6-13 черв. 2009 р., Варна, Болгарія : матеріали у 2 т. – Дніпропетровськ, 2009. – Т. 2. – С. 567 – 569.
2. Гликин М. А. Оксидегидрохлорирование отходов. Аэрозольный нанокаталіз с утилизацией хлора / М. А. Гликин, Л. А. Баранова, И. Н. Сологуб // Хімічна промисловість України. – 2006. – № 2. – С. 19–25.
3. Рязанцев О. І. Керування процесом аерозольного нанокаталізу в умовах невизначеності по запасам каталізатора / Рязанцев О. І., Кардашук В. С. // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля. – 2010. – № 6 (148), ч. 2. – С. 94–98.
4. Орловский С. А. Проблемы принятия решений при нечеткой исходной информации. / С. А. Орловский – М. : Наука, 1981. – 208 с.
5. Рязанцев О. І. Побудова математичної моделі технологічного процесу аерозольного нанокаталізу у віброзрідженному шарі для організації керування / Рязанцев О. І., Кардашук В. С. // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля. – 2009. – № 6 (136), ч. 1. – С. 274–279.
6. Рязанцев О. І. Математичне моделювання процесу аерозольного нанокаталізу / Рязанцев О. І., Кардашук В. С. // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля. – 2011. – № 10 (164), ч. 2. – С. 142–149.
7. Рязанцев О. І. Застосування методу динамічного програмування для реалізації задачі оптимізації технологічного процесу аерозольного нанокаталізу у віброзрідженному шарі / Рязанцев О. І., Кардашук В. С. // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля. – 2009. – № 12 (142), ч. 2. – С. 109–116.
8. Рязанцев О. І. Моделювання впливу параметру фільтру на швидкість виміру аналогового сигналу для процесу аерозольного нанокаталізу / О. І. Рязанцев, В. С. Кардашук // Комп'ютерно-інтегровані технології : освіта, наука, виробництво. – 2011. – № 6. – С. 216–220.

9. Рязанцев О. И. Методы та програмно-технічні засоби автоматизації керування процесом аерозольного нанокаталізу / Рязанцев О. И., Кардашук В. С. // Радиоэлектроника, информатика, управління. – 2011. – № 1 (24). – С. 164–171.
10. Рязанцев А. И. Функциональная и структурная организация системы автоматизации управления процессом аерозольного нанокаталіза / Рязанцев А. И., Иванов А. Н., Кардашук В. С. // Межвузовский сборник научных трудов ФГБОУВПО "Воронежский государственный технический университет". – Воронеж, 2011. – С. 140-145.

References

1. Kardashuk V. S. Keruvannya tehnologichnim procesom aerezolnogo nanokatalizu u vibrozridzhenomu shari v umovah stohastichnoi nevyznachenosti / V. S. Kardashuk // Strategija jakosti v promyslovosti i osviti : materialy V mizhnarodnoi konf., 6-13 cherv. 2009 r., Varna, Bolgarija : materialy u 2 t. – Dnipropetrovsk, 2009. – T. 2. – S. 567 – 569.
2. Glikin M.A. Oksidegidrohlorirovanie othodov. Ajerazolnyj nanokataliz s utilizaciej hlora / M. A. Glikin, L. A. Baranova, I. N. Sologub // Himichna promislivost Ukrainy. – 2006. – № 2. – S. 19–25.
3. Ryazantsev O. I. Keruvannya procesom aerezolnogo nanokatalizu v umovah nevyznachenosti po zapasam katalizatora / Rjazancev O. I., Kardashuk V. S. // Visnyk Shidnoukrainskogo nacionalnogo universytetu im. Volodymyra Dalja. – 2010. – № 6 (148), ch. 2. – S. 94–98.
4. Orlovskij S. A. Problemy prinjatija reshenij pri nechetkoj ishodnoj informacii. / S. A. Orlovskij– M. : Nauka, 1981. – 208 s.
5. Ryazantsev O. I. Pobudova matematichnoi modeli tehnologichnogo procesu aerezolnogo nanokatalizu u vibrozridzhenomu shari dlja organizacii keruvannya / Ryazantsev O. I., Kardashuk V. S. // Visnyk Shidnoukrainskogo nacionalnogo universytetu im. Volodymyra Dalja. – 2009. – № 6 (136), ch. 1. – S. 274–279.
6. Ryazantsev O. I. Matematichne modeljuvannya procesu aerezolnogo nanokatalizu / Ryazantsev O. I., Kardashuk V. S. // Visnyk Shidnoukrainskogo nacionalnogo universytetu im. Volodymyra Dalja. – 2011. – № 10 (164), ch. 2. – S. 142–149.
7. Ryazantsev O. I. Zastosuvannya metodu dinamichnogo programuvannya dlja realizacii zadachi optimizacii tehnologichnogo procesu aerezolnogo nanokatalizu u vibrozridzhenomu shari / Ryazantsev O. I., Kardashuk V. S. // Visnyk Shidnoukrainskogo nacionalnogo universytetu im. Volodymyra Dalja. – 2009. – № 12 (142), ch. 2. – S. 109–116.
8. Ryazantsev O. I. Modeljuvannya vplyvu parametru filtru na shvidkodiju vymiru analogovogo sygnalu dlja procesu aerezolnogo nanokatalizu / O. I. Ryazantsev, V. S. Kardashuk // Kompjuterno-integrovani tehnologii : osvita, nauka, vyrobnyctvo. – 2011. – № 6. – S. 216–220.
9. Ryazantsev O. I. Metody ta programno-tehnichni zasoby avtomatizacii keruvannya procesom aerezolnogo nanokatalizu / Ryazantsev O. I., Kardashuk V. S. //

Radioelektronika, informatyka, upravlinnja. – 2011. – № 1 (24). – S. 164–171.

10. Ryazantsev A. I. Funkcionalnaja i strukturnaja organizacija sistemy avtomatizacii upravlenija processom ajerazolnogo nanokataliza / Ryazantsev A. I., Ivanov A. N., Kardashuk V. S. // Mezhvuzovskij sbornik nauchnyh trudov FGBOUVPO "Voronezhskij gosudarstvennyj tehničeskij universitet". – Voronezh, 2011. – S. 140-145.

Кардашук В. С., Рязанцев А. И. Управление технологическим процессом утилизации отходов хлорорганического синтеза в условиях неопределенности параметров

В статье приведены результаты исследования управления технологическим процессом утилизации отходов хлорорганического синтеза в условиях неопределенности параметров. Технологический процесс представлен в виде подсистем для каждой из которых ставятся задачи управления по локальному критерию. Для решения задачи управления при ограниченном наборе параметров наблюдения использована стратегия учета наилучшего нарушенного ограничения.

Ключевые слова: технологический процес, параметр, управление, функция принадлежности, вектор состояния.

Kardashuk V. S, Ryazantsev A. I. Process control waste organochlorine synthesis under conditions of uncertainty parameters.

The paper presents the results of a study of technological processes waste organochlorine synthesis conditions of uncertainty parameters. The technological process is presented in the form of subsystems for each of which sets the task management on local criteria. To solve the problem with a limited set of control parameters used surveillance strategy taking into account the worst violations of limitations. There were determined the main tasks of automation control by maintaining the values of variables such as temperature, vibration frequency, amplitude of the reactor, the stoichiometric ratio of reagents in predetermined limits, disturbance compensation. The mathematical model of aerosol nanocatalysis was developed. To solve the problems of the optimization process a method of dynamic programming which based on the grid variables were proposed.

Keywords: technological processes, parameter management, membership function, the state vector.

Кардашук Володимир Сергійович – к.т.н., доцент, доцент кафедри комп'ютерної інженерії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), kardashuk@mail.ru

Рязанцев Олександр Іванович – д.т.н., професор, завідувач кафедри комп'ютерної інженерії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), a_ryazantsev@mail.ru

Рецензент: Соколов В. І. – д.т.н., професор

УДК 661.872.23-13; 543.573

КІНЕТИКА ТЕРМОРОЗКЛАДАННЯ ЖОВТОГО ОКСИДУ ЗАЛІЗА**Корчуганова О.М., Абузарова К.Р.****KINETICS OF YELLOW IRON OXIDE THERMODESTRUCTION****Korchuganova O., Abuzarova K.**

У статті викладено результати кінетичних досліджень терморозкладання оксигідроксиду заліза $\alpha\text{-FeOOH}$ (гетиту) термогравіметричним методом. Визначено, що процес сушки має проводитись при температурі не вище $130\text{ }^\circ\text{C}$, бо підвищення температури призводить до хімічних перетворень зразка $\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та зміни кольору з жовтого на червоний, що може бути небажаним у виробництві пігментів. Процес одержання червоного оксиду заліза рекомендовано проводити при температурах $160\text{-}170\text{ }^\circ\text{C}$. Процес терморозкладання протікає в кінетичній області і описується рівнянням, зазначеним як модель з фронтальним переміщенням зони реакції, енергія активації 55 кДж/моль . Результати досліджень можуть бути використані при розрахунках обладнання для проведення процесів сушки та прожарювання у виробництві пігментів та каталізаторів.

Ключові слова: кінетика терморозкладання, термогравіметричний аналіз, оксигідроксид заліза (III), сушка, константа швидкості, енергія активації.

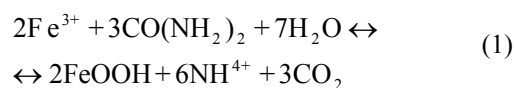
Вступ. Оксиди заліза є одним з найбільш важливих оксидів перехідних металів технологічного значення. На сьогоднішній день відомі шістнадцять кристалічних фаз оксидів та оксигідроксидів заліза. Ці оксиди можуть бути синтезовані за допомогою методів «мокрої» хімії (wet chemistry), але адаптувати діапазон розмірів і морфології частинок до конкретної області застосування все ще залишається складною задачею [1]. Оксиди заліза знаходять застосування в якості каталізаторів, сорбентів, пігментів, флокулянтів, покриттів, газових сенсорів, іонообмінників та ін. Нанорозмірні оксиди заліза можуть застосовуватися для виготовлення магнітних пристроїв зберігання даних, тонерів і чорнил для ксерографії, матеріалів для проведення магнітно-резонансної томографії, та інших, пов'язаних з медициною, галузях.

Жовтим окисом заліза називають кристалічний моногідрат хімічного складу FeOOH або $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, якому властивий жовтий колір з відтінками від лимонно-жовтого до жовтогарячого. Відтінок пігменту залежить, загалом, від його дисперсності: розмір частинок світло-жовтого кольору

найменший, а жовтогарячого – найбільший. При нагріванні вище $180\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ жовтий оксид заліза починає втрачати гідратну воду й переходить в червоний оксид заліза [2]. У виробництві пігментів такий процес може вважатися небажаним, бо перегрів FeOOH приведе до зміни кольору пігменту. Червоний залізооксидний пігмент одержують саме терморозкладанням FeOOH . Такі характеристики залізооксидних пігментів, як нетоксичність, високі експлуатаційні показники та відносно низька вартість обумовлюють постійно зростаючий попит на оксиди заліза (III).

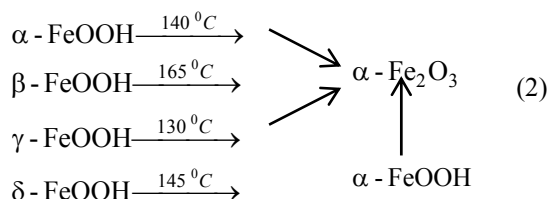
Задля оптимізації процесів прожарювання та сушки з метою проведення керованого процесу доцільно провести дослідження кінетики терморозкладання оксигідроксиду заліза (жовтого оксиду заліза) в в ізотермічних умовах – за даними термогравіметричного аналізу. Процес термообробки гідроксидів заліза – це типовий топохімічний процес, що протікає за схемою $A_{\text{тв.}} = A_{\text{тв.}} + B_z$ та характеризується складністю закономірностей кінетики. Саме тому важливим є питання визначення кінетичних параметрів цих процесів та оцінка механізмів їх перебігу.

Викладення основного матеріалу. Для дослідження кінетики та механізмів процесів терморозкладання було одержано зразки FeOOH осадженням карбамідом в умовах великого надлишку осаджувача 15-45 %.



За допомогою рентгенографічного аналізу визначено, що зразки є гідроксидом заліза кристалічної модифікації $\alpha\text{-FeOOH}$, їх розмір становить 20-40 нм.

Згідно з даними опублікованих досліджень [3] процес терморозкладання моногідрату оксиду заліза у повітрі протікає відповідно до схеми перетворень:



Отже, дегідратація починається при температурі 130-165°C, в залежності від кристалічної модифікації FeOOH.

Результати досліджень та їх обговорення. Для вибору оптимальних умов процесу та підбору кінетичних рівнянь було проведено дослідження терморозкладання зразків FeOOH в ізотермічних умовах, вибір температур для дослідження процесу здійснено згідно схеми перетворень (2) таким чином, щоб було охоплено весь вказаний діапазон температур. Досліджуваний температурний діапазон складав 120 – 180 °C [2] із шагом 10 °C.

Термогравіметричні дослідження проводилися на установці, зображеній на рис. 1.

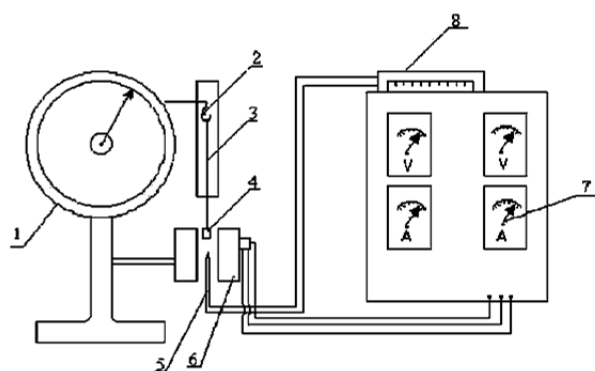
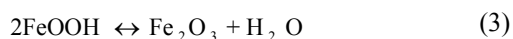


Рис. 1. Експериментальна установка для вивчення кінетики сушки оксигідроксиду заліза: 1 – торсіонні ваги ВТ-500, 2 – гачок коромисла, 3 – подовжувач гачка, 4 – тигель, 5 – термопара, 6 – електрична піч, 7 – електричний щит, 8 – терморегулятор

Основним елементом установки є торсіонні ваги 1. На жорстко закріпленій гачок коромисла 2 з подовжувачем 3 підвішується тигель 4 з наважкою досліджуваного зразка. Під час дослідження тигель опускається в електричну пічку 6, що оснащена термопарою 5. Нагрів печі регулюється електричним щитом 7, регулювання температури здійснюється за допомогою регулятора температури 8 з точністю $\pm 1^\circ\text{C}$. Реєстрація зміни маси зразка відбувалася через кожні 30 сек. до тих пір, доки маса не ставала постійною.

Кінетичні криві термічного розкладання в координатах представлені на рис. 2.

Ступінь розкладання зразка розраховувалася відносно можливої втрати ваги при перетворенні $\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ за хімічним рівнянням:



$$\alpha = \frac{\Delta m \cdot 2 \cdot M_{\text{FeOOH}}}{m_{\text{зр}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} = 9,89 \frac{\Delta m}{m_{\text{зр}}} \quad (4)$$

де Δm – втрата ваги, мг; $m_{\text{зр}}$ – маса зразку, мг.

Цілком логічною є поведінка кривих при температурах 120 – 170 °C: швидкість терморозкладання зростає зі збільшенням температури. Як видно з нахилу кінетичних кривих, швидкість при температурі 150 та 160°C є найбільшою та майже однаковою, терморозкладання повне. При температурі 120-130°C процес терморозкладання більш повільний, досягається ступінь розкладання невеликий навіть при тривалому нагріві, при 120°C не перевищує 20%, при температурі 130°C – 30 %. При температурі 180 °C зменшення швидкості, яка спостерігається, пояснюється утворенням досить великого шару $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на поверхні частинок FeOOH, і як наслідок гальмуванням відведення водяної пари.

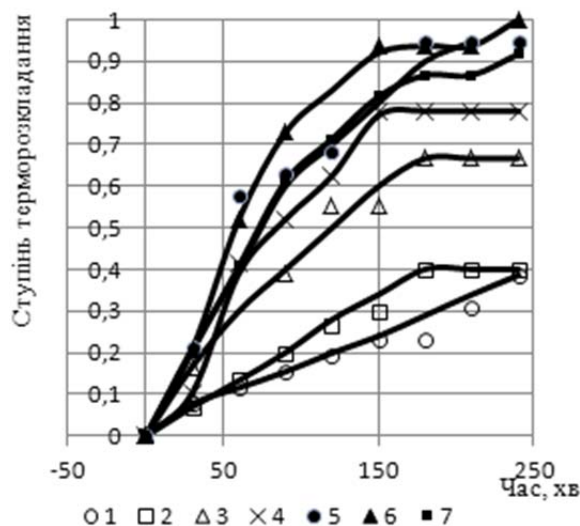


Рис. 2. Кінетичні криві розкладання гетиту: 1 – 120, 2 – 130, 3 – 140, 4 – 150, 5 – 160, 6 – 170, 7 – 180°C

Для визначення механізму процесу терморозкладання було апробовано декілька можливих рівнянь, які характеризують такі механізми топохімічних реакцій [4]:

- випадок, коли вся поверхня кристалу вкрита зародками таким чином, що утворюється суцільний шар твердого продукту, який описують рівнянням:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau \quad (5)$$

- випадок, який характеризується зміною концентрації одного з реагентів на поверхні взаємодії

$$(1 - \alpha)^{-2/3} - 1 = k\tau \quad (6)$$

Т а б л и ц я

Оцінка точності кінетичних моделей зразка гетиту α -FeOOH

Температура, К	Точність апроксимації за рівняннями				k, константа швидкості з рівняння (5), сек ⁻¹
	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau$	$(1 - \alpha)^{-2/3} - 1 = k\tau$	$(1 - \alpha)^{2/3} - 1 = k\tau$	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k\tau$	
393	0,97	0,98	0,91	0,94	0,0006
403	0,99	0,96	0,96	0,82	0,0008
413	0,97	0,97	0,97	0,88	0,0017
423	0,98	0,97	0,94	0,86	0,0025
433	0,91	0,95	0,94	0,79	0,0030
443	0,95	0,91	0,96	0,83	0,0036
453	0,99	0,57	0,93	0,93	0,0028

- випадок, який характеризується лімітуванням швидкості процесу швидкістю утворення зародків:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k\tau \quad (7)$$

- випадок терморозкладання сферичних часток, швидкість якого лімітується дифузією:

$$(1 - \alpha)^{2/3} - 1 = k\tau \quad (8)$$

Виходячи з розрахованого значення коефіцієнту детермінації, цілком достовірно процес терморозкладання гетиту в температурному діапазоні 120-170 °С описує рівняння (5), яке характерне для терморозкладання гідроксидів металів.

Виходячи із значень констант швидкостей, що одержані при різних температурах для рівняння (5), було визначено енергію активації E_a та передекспоненційний множник K_0 рівняння Арреніуса графічним методом:

$$K = K_0 \cdot \exp(-\frac{E_a}{RT})$$

де K_0 – передекспоненційний множник; R – універсальна газова стала; T – температура, К.

За результатом графічного визначення одержано значення $E_a = 55$ кДж, $K_0 = 14328$.

Таким чином, кінетика процесу терморозкладання гетиту описується наступним рівнянням:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 14328 \cdot e^{-6661/T} \cdot \tau$$

Значення енергії активації 55 к Дж засвідчує, що процес проходить в кінетичній області (>41,9 кДж) при температурах 120-170 °С. При 180 °С процес наймовірніше переходить в дифузійну область перебігу процесу і потребує опису іншим рівнянням. Такий перехід може бути обумовлений швидким утворенням Fe_2O_3 у поверхневому шарі твердих частинок та уповільненням виділення водяної пари з нижче розташованих шарів FeOOH.

Висновки. У роботі досліджено кінетику терморозкладання нанорозмірного гетиту при температурах 120 – 180°С. У дослідженому інтервалі температур процес протікає в кінетичній області, про що свідчить найбільш підходящий механізм, що найбільш точно описує процес терморозкладання, та значення енергії активації, запропоновано кінетичну модель процесу.

Оптимальні температури для проведення досліджуваного процесу слід рекомендувати відповідно до його цільового призначення. Для одержання жовтого залізооксидного пігменту температура не повинна перевищувати 130°С, це дозволить зберегти стійкий колір пігменту під час сушки, терморозкладання та зміна кольору відбувається в цьому температурному інтервалі з маленькою швидкістю. Для одержання червоного залізооксидного пігменту достатньо температури 160-170°С, при подальшому підвищенні температури зменшується видима швидкість процесу, що може бути пов'язано зі спіканням часток та зменшенням дисперсності кінцевого продукту.

Л і т е р а т у р а

1. M. Mohapatra and S. Anand, "Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review", *International Journal of Engineering, Science and Technology*, vol. 2, no. 8, 2010, pp. 127-146.
2. Беленький Е. Ф. Химия и технология пигментов / Беленький Е. Ф., Рискин И. В. – Л. : Химия, 1974. – 656 с.
3. Чалый В.П. Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства) / Чалый В.П. – К. : Наукова думка, 1972. – 141 с.
4. Розовский А.Я. Кинетика топокхимических реакций. – М.: Химия. – 1974. – 224 с.

R e f e r e n c e s

1. M. Mohapatra and S. Anand, "Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review", *International Journal of Engineering, Science and Technology*, vol. 2, no. 8, 2010, pp. 127-146.
2. Belenkii E. F. Khimiia i tekhnologiiia pigmentov / Belenkii E.F., Riskin I.V. – L. : Khimiia, 1974. – 656 s.
3. Chalyi V.P. Gidrookisi metallov (Zakonomernosti obrazovaniya, sostav, struktura i svoistva) / Chalyi V.P. – K. : Naukova dumka, 1972. – 141 s.
4. Rozovskii A.YA. Kinetika topokhimicheskikh reaktsii. – M.: Khimiia. – 1974. – 224 s.

Корчуганова Е. Н., Абузарова К. Р. Кинетика терморазложения желтого оксида железа

В статье изложены результаты кинетических исследований терморазложения оксигидроксида железа α -FeOOH (гетита) термогравиметрическим методом. Определено, что процесс сушки должен проводиться при температуре не выше 130 °С, так как повышение температуры приводит к химическим превращениям образца α -FeOOH \rightarrow α -Fe₂O₃ и изменению цвета с желтого на красный, что может быть нежелательным в производстве пигментов. Процесс получения красного оксида железа рекомендуется проводить при температурах 160-170 °С. Процесс терморазложения протекает в кинетической области и описывается уравнением, указанным как модель с фронтальным перемещением зоны реакции, энергия активации 55 кДж/моль. Результаты исследований могут быть использованы при расчетах оборудования для проведения процессов сушки и прокаливания в производстве пигментов и катализаторов.

Ключевые слова: кинетика терморазложения, термогравиметрический анализ, оксигидроксид железа (III), сушка, константа скорости, энергия активации.

Korchuganova O., Abuzarova K. Kinetics of yellow iron oxide thermodestruction

The article presents the results of iron oxyhydroxide α -FeOOH (goethite) thermodestruction kinetic studies by thermogravimetric method. It is determined that the drying process has to be conducted at temperatures above 130 °C, because the temperature increasing leads to chemical reactions like α -FeOOH \rightarrow α -Fe₂O₃ and to color changes from yellow to red, which may not be desirable in the pigments production. The process of red iron oxides obtaining is recommended to at temperatures 160-170 °C. The thermodestruction process takes place in the kinetic region and described by the specified model with a front reaction zone moving, the activation energy is 55 KJ/mol. The research results can be used in the calculation of equipment for drying and calcining processes in pigments and catalysts production.

Keywords: thermodestruction kinetics, thermogravimetric analysis, iron (III) oxyhydroxide, drying, rate constant, activation energy.

Корчуганова Елена Николаївна – к.т.н, доцент, доцент кафедри загальної та фізичної хімії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєвєродонецьк)

Абузарова Каміла Рамилівна – аспірант кафедри загальної та фізичної хімії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєвєродонецьк)

Рецензент: **Суворін О. В.** – д.т.н., доцент.

Статья подана 23.11.2014

УДК 661.715.7

**ПРЯМОЕ ВВЕДЕНИЕ АМИНОГРУППЫ В АРОМАТИЧЕСКОЕ ЯДРО III.
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПРЯМОГО АМИНИРОВАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ
В КИСЛОЙ СРЕДЕ**

Кулыгина З.П., Исак А.Д., Шипидченко М.В.

**DIRECT INTRODUCTION OF THE AMINO GROUP IN THE AROMATIC NUCLEUS III.
A STADI OF THE DIRECT AMINATION OF ALKYL BENZENES IN ACIDIS MEDIUM**

Kulygina Z.P., Isak A.D., Shipidchenko M.V.

Статья посвящена прямому введению первичной аминогруппы в алкилзамещенные бензола. Это оказалось возможным при использовании в качестве аминирующего агента гидроксилamina и проведения реакции в среде безводной фосфорной кислоты. В качестве субстратов использованы толуол и этилбензол. Предложен механизм прямого введения аминогруппы с использованием гидроксилamina в кислой среде.

Ключевые слова: толуол, толуидины, гидроксилamin, 2-, 3- и 4-аминоэтилбензолы, аминирование, свободные радикалы, механизм.

Ароматические амины, начиная со времен открытия известной реакции Н.Зинина, с каждым годом приобретают все большее значение. Их широко используют как интермедиаты в качестве промежуточных полупродуктов в самых различных отраслях химической промышленности: химии синтетических красителей и гетероциклических соединений, биологически активных соединений, медицинских препаратов, препаратов для сельского хозяйства и др. Однако, существующие способы получения ароматических аминов имеют ряд недостатков: многостадийность, низкий выход конечных продуктов, большие объемы сточных вод, содержащих ядовитые соединения.

При возрастающих масштабах синтеза органических соединений повышаются экономические и экологические требования, предъявляемые к технологиям химических производств. В связи с этим актуальными являются вопросы развития теории органического синтеза, совершенствования на ее основе существующих и поиска новых конкурентоспособных путей получения требуемых органических соединений.

В случае аминов, недостатки промышленных методов синтеза которых хорошо известны, наиболее значительные успехи последних лет в области разработки альтернативных способов их

получения связаны с процессами, в которых ключевую роль играют ионы переходных металлов.

Одним из таких процессов, предоставляющим принципиальную возможность прямого одnoreакторного синтеза первичных, вторичных и третичных аминов в относительно мягких условиях, является процесс радикального аминирования органических соединений с помощью систем $Mn^{+}-R_2NX$, где Mn^{+} – ион переходного металла (одноэлектронный восстановитель), $R = H, Alk, X = Hlg, OH, OSO_3H$. Генерируемый в системах аминирующий реагент, аминорадикал [1], протонируясь в кислых средах, приобретает ярко выраженные электрофильные свойства и может селективно атаковать различные непредельные и ароматические соединения. При этом использование N-хлордиалкиламинов, например в качестве источника аминорадикалов, позволяет осуществлять высокоэффективный синтез третичных аминосоединений [2,3]. В работе [4] изучено влияние природы соли гидроксилamina на выход и региоселективность аминирования толуола. Наиболее эффективной для этих целей солью оказался сульфат гидроксилamina в присутствии 10%-ного избытка хлорида алюминия. Для электрофильного аминирования относительно успешно использовались и другие производные гидроксилamina, такие как алкилгидроксилamины [5] и гидроксилamin-O-сульфокислоты [6].

Так, при аминировании толуола гидроксилamin-O-сульфокислотой сообщается об образовании смеси *n*- и *o*-толуидинов с выходом 40% в расчете на аминирующий агент [6]. Выход на исходный толуол составил около 4%. При более детальном изучении реакции (количество катализатора, время реакции, растворитель) оказалось, что наряду с *n*- и *o*-толуидином, которые образуются приблизительно в равных количествах

или немного преобладает *o*-изомер, образуется *m*-толуидин в количестве от 11 до 13%.

Применение алкилгидроксиламинов позволило напрямую ввести в молекулу арена amino- и диалкиламиногруппу [4]. Как и при использовании гидроксиламин-*O*-сульфокислоты в случае толуола образуется смесь всех изомеров, но в этом случае преобладает *para*-изомер. В некоторых случаях его содержание в реакционной смеси достигает 60%. Существуют работы, в которых в качестве аминирующего реагента использовался *N*-фенилгидроксиламин с полифосфорной кислотой (ПФК) или с трифторуксусным ангидридом в трифторуксусной кислоте.

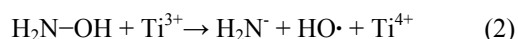
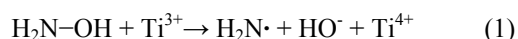
Замещение атома водорода в ароматическом кольце на аминогруппу обычно является двухстадийным процессом, который включает введение промежуточной функциональной группы или атома. Классическим вариантом этих процессов является последовательность: нитрование с последующим восстановлением нитрогруппы.

Другая двухстадийная последовательность реакций включает азосочетание с последующим восстановлением образовавшегося азосоединения.

Одной из первых работ, посвященных аминированию аренов с использованием гидроксиламина и его производных опубликована Гребе еще в 1901 году. В работе описано аминирование бензола и алкилбензолов с использованием в качестве аминирующего агента гидроксиламина в присутствии хлорида алюминия. В случае толуола с выходом около 2% образуется смесь *n*- и *o*-толуидина в соотношении 9 : 1.

На примере толуола и этилбензола исследован одностадийный синтез аминов ароматических соединений путем прямого аминирования в ядро. Этот способ синтеза ариламинов очень заманчивый с практической точки зрения и интересный в теоретическом отношении.

Установлено, что аминирование действием соли гидроксиламина в присутствии каталитического количества пятиоксида ванадия V_2O_5 представляет собой свободнорадикальную реакцию, в которой атакующим радикалом является $H_2N\cdot$. И действительно, Дэвис, Эванс и Хиггинсон [7], проводя реакцию в системе $H_2NOH - Ti^{3+}$ (III), установили, что в данной системе протекает реакция (1) с образованием радикала $H_2N\cdot$ и не проходит реакция (2) с образованием радикала $HO\cdot$:



Недостатком и ограниченностью использования в качестве инициатора этих реакций галогенидов титана, алюминия заключается в том, что Ti^{4+} не восстанавливается гидроксиламином до Ti^{3+} , который является инициатором в образовании свободного радикала $H_2N\cdot$. Для получения свободных радикалов требуется применять эквиволярное по отношению к гидроксиламину

количество соли трехвалентного титана, что, конечно, является недостатком метода.

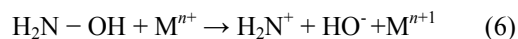
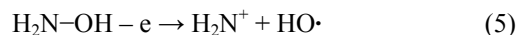
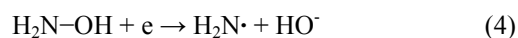
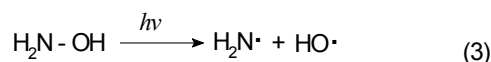
Свободные радикалы в свободном состоянии обладают небольшой продолжительностью «жизни», они трудно поддаются обнаружению и исследованию. Поэтому были разработаны методы спектроскопического обнаружения и исследования свободных радикалов после превращения их в «замороженные» радикалы, обладающие большей продолжительностью «жизни», путем улавливания их соответствующими веществами-матрицами [8]. В результате физико-химического исследования таких «замороженных» радикалов (исследования с помощью методов ультрафиолетовой спектроскопии, электронно-спиновой резонанса), с применением вещества-матрицы (аргона), также было установлено присутствие свободного радикала $H_2N\cdot$.

Из сказанного выше ясно, что в соответствующих условиях можно выделить свободный радикал $H_2N\cdot$. В связи с этим, по-видимому, можно осуществить одностадийный синтез ароматических аминов в ходе реакции ароматического соединения ArH с полученным таким образом свободным радикалом $H_2N\cdot$:



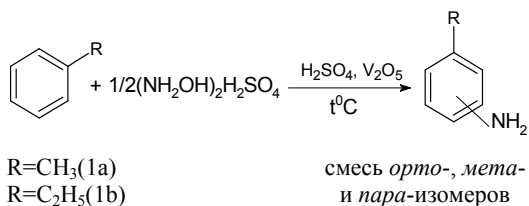
Уотерс с сотрудниками в результате подробного исследования опытов Дэвиса показали, что, кроме дифенила, в этой реакции образуется анилин с выходом менее 1,3% (в расчете на вещество-матрицу), а при использовании вместо бензола толуола образуется *n*-толуидин с выходом около 1% [9].

В молекуле гидроксиламина имеется связь $N-O$, которая, в зависимости от условий, может претерпевать различные способы разрыва:



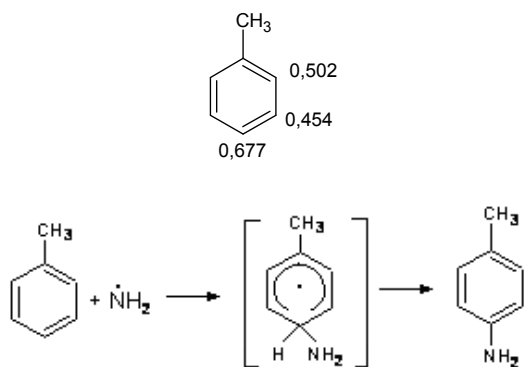
В случае реакции 3 наряду с аминированием с таким же успехом возможна и реакция гидроксилирования ароматического ядра. В продуктах аминирования не обнаружено присутствия фенольного гидроксила. В реакционной массе обнаружены только ариламины.

Исходя из ориентации заместителей в реакции аминирования толуола и этилбензола установлено, что данная реакция аминирования сводится к атаке ароматического ядра свободным радикалом $H_2N\cdot$. При этом образуется смесь изомерных толуидинов с преобладанием *n*-толуидина.



Как показано [10], при взаимодействии гидроксилamina с бензолом в среде концентрированной серной кислоты в присутствии каталитических количеств пятиокси ванадия образуется метаниловая кислота. На примере бензола, толуола и этилбензола нами показано, что в условиях реакции аминирования по реакции Турского используемые алкилбензолы (1a,b) вступают в реакцию сульфирования с образованием арилсульфокислот. Только уже после сульфирования проходит реакция аминирования. Нами показано, что, во избежание реакции сульфирования ароматического ядра, для аминирования аренов, вместо концентрированной серной кислоты с успехом можно использовать безводную фосфорную кислоту, предварительно прогретую до 175 °С, или использовать полифосфорную кислоту. Однако, как в среде серной так и в среде фосфорной кислоты при 127-130 °С начинается очень бурная экзотермическая реакция с резким повышением температуры реакционной массы, что свидетельствует о цепном свободнорадикальном механизме.

Реакция начинается с атаки свободного аминильного радикала и образования промежуточного соединения. Причем, основными продуктами являются *пара*-аминотолуол (50-55% на вступивший толуол) и *пара*-аминоэтилбензол (55-58%). В меньшей степени образуются *орто*-аминотолуол и этилбензол (соответственно 25-32% и 30-40%). Более низкий выход *о*-толуидина по сравнению с *о*-этиланилином можно объяснить значительным *орто*-эффетом объемистой метильной группы в сравнении с этил-радикалом. Ориентация заместителя в реакции аминирования определяется значениями свободной валентности различных положений в ионрадикалах толуола:



С целью избежания реакции сульфирования, которая легко протекает при нагревании бензола и

его алкилзамещенных вместо концентрированной серной кислоты использовали обезвоженную фосфорную кислоту с т. кип. 170-180 °С. Наиболее эффективно реакция прямого аминирования аренов и гетаренов проходит при температуре 120-125 °С. При температуре 127-130 °С во всех случаях аминирования аренов, содержащих активирующие группы, реакции протекали с резким повышением температуры (вплоть до закипания серной кислоты). Аналогичная картина наблюдалась и в случае применения фосфорной кислоты. Это возможно только при цепной свободнорадикальной реакции взаимодействия с H₂N•. Все это свидетельствует о том, что при прямом введении аминогруппы, реакция протекает по свободнорадикальному механизму, с образованием моноаминозамещенных бензола и его алкилзамещенных.

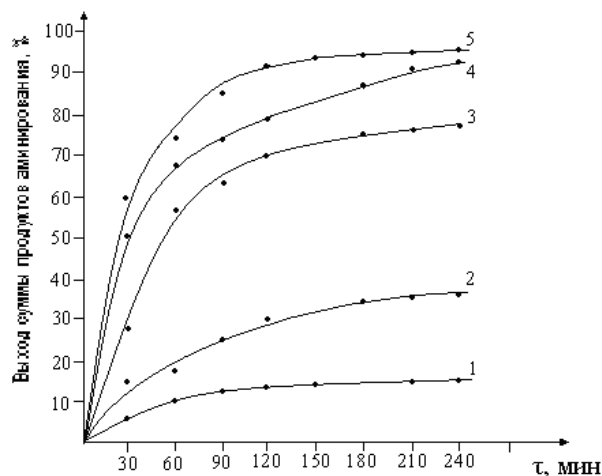


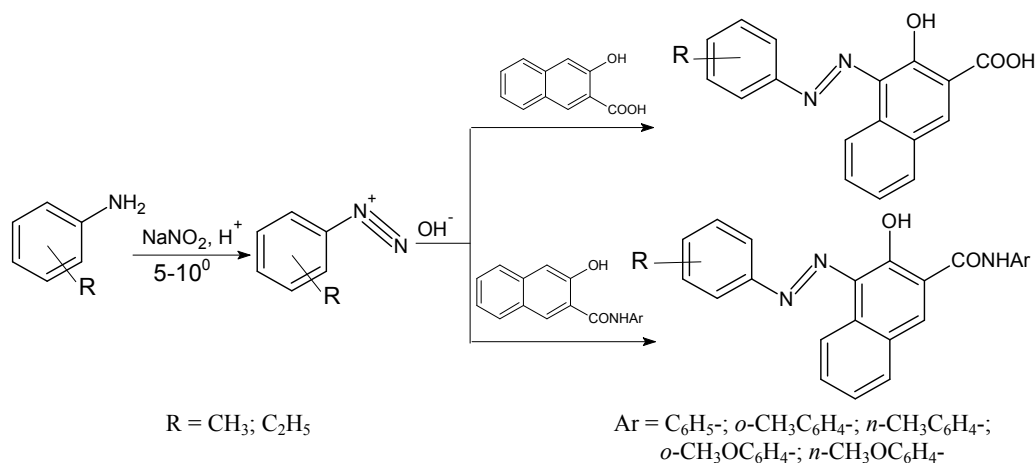
Рис. Выход (%) суммы продуктов прямого аминирования толуола (кривые 1, 3, 4) и этилбензола (кривые 2, 5): кривые 1, 2 – при температуре 100-105 °С; 3 – при температуре 110-115 °С; 4, 5 – при температуре 120-125 °С

При температуре 100-105 °С накопления продуктов прямого аминирования как толуола, так и этилбензола проходит довольно медленно. С повышением температуры наблюдается быстрое накопление продуктов аминирования. Так, уже через 30 мин при граничной температуре (120-125 °С) толуол на 50%, а этилбензол на 59% превращаются в смесь изомерных аминосоединений. В случае толуола соотношение изомерных аминов *n* : *м* : *о* – 7 : 0,5 : 2,5, а в случае этилбензола это соотношение составляет 6,5 : 0,5 : 3.

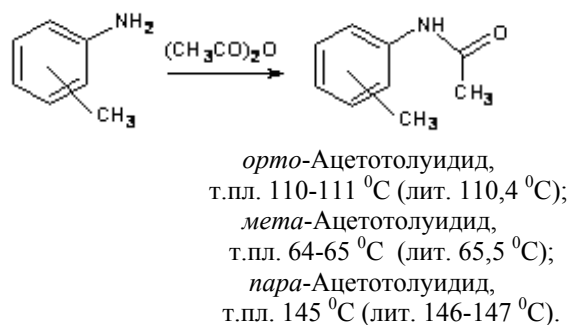
Определение содержания суммы аминов в реакционной массе. Через определенные промежутки времени отбирали навеску, разбавляли водой и при охлаждении (5 - 10 °С) диазотировали раствором нитрита натрия. При этом установлено, что с нитритом натрия в кислой среде реагирует гидроксилamin, не вступивший в реакцию, и только после полного разрушения гидроксилamina, начинает диазотироваться амин. Количество образовавшейся соли диазония определяли сочетанием с щелочным раствором β-

оксиафтойной кислоты (БОН-кислоты) или с азотолами в тех же условиях. Нитрит натрия легко реагирует с фенолами, образуя нитрозосоединения, при этом блокирует реакционные центры

азосоставляющей. Избыток нитрита натрия удаляли с помощью мочевины или сульфаминовой кислоты.



Для установления количественного соотношения изомерных аминов, реакционную массу нейтрализовали оксидом кальция и экстрагировали этилацетатом. Экстракт пропускали через колонку с окисью алюминия [11]. Для подтверждения строения выделенных толуидинов их превращали в N-ацетилпроизводные, для которых характерны определенные т.пл.



Таким образом показано:

1. Возможность прямого введения аминогруппы в ароматическое ядро.
2. При взаимодействии моноалкилбензолов с гидроксиламином в среде фосфорной кислоты образуется смесь изомерных толуидинов с преобладанием *пара*-толуидина.
3. Реакция протекает по свободнорадикальному механизму.
4. Разработаны доступные методы анализа продуктов аминирования.

Литература

1. Кулигіна З. П. Шляхи введення аміногрупи в ароматичне кільце / Кулигіна З. П., Ісак О. Д. // Матеріали ХХІІІ Української конференції з органічної хімії. - Чернівці, 16-20 вересня, 2013.- Д-38.

2. Minisci F. A new highly selective, type of aromatic substitution. Homolytic amination of phenolic ethers / Minisci F., Galli R. // Tetrahedron Letters. – 1965. - № 8, - P. 433-436.
3. Мельников Б.В. Электрохимическое аминирование. I. Возможность синтеза ароматических аминов / Мельников Б.В., Лисицин Ю.А., Каргин Ю.М. // ЖОХ. – 1992. - 62(12). - С. 2745.
4. Kovacic P. Aromatic amination with hydroxylammonium salts / Kovacic P., Bennet R.P., Foote J.I. // J. Am. Chem. Soc. – 1962. - V. 84 № 5. – P. 759-763.
5. Kovacic P. Aromatic amination with alcihydroxylamins / Kovacic P., Foote J.I. // J. Am. Chem. Soc. – 1961. - V. 83 № 3. – P. 743-747.
6. Kovacic P. Aromatic amination studies with N – benzoxypiridin and hidrazin / Kovacic P., Bennet R.P. // J. Org. Chem. Soc. – 1961. – V. 26 № 8. – P. 3031-3014.
7. Davies D. Some oxidation-reduction reactions of hydroxylamine / Davies D. Evans M.G., Higginson W.C.E. // J. Chem. Soc. – 1951. – P. 2556-2567.
8. Иосида Дзэнъити. Прямое аминирование бензойной кислоты при помощи свободного аминорадикала / Иосида Дзэнъити, Мацумото Тосихико, Ода Рёхей // РЖХим. – 1963. - 13Ж149.
9. Seaman H., Taylor P.J., Waters W.A. // J. Chem. Sec. – 1954. – P. 4690.
10. Препаративная органическая химия : [под ред. Вульфсона]. – М.: Химия, 1964. - С. 283.
11. Ісак О. Д. Хімія природних сполук / Ісак О. Д., Бальон Я. Г., Ісак В. О. – Луганськ : Ноулідж, 2012. - С.25.

References

1. Kuligina Z. P. Shljahi vvedennja aminogrupi v aromaticne kil'ce / Kuligina Z. P., Isak O. D. // Materiali ХХІІІ Ukrain's'koї konferencії z organichnoi хімії. - Черnivci, 16-20 veresnja, 2013.- D-38.
2. Minisci F. A new highly selective, type of aromatic substitution. Homolytic amination of phenolic ethers / Minisci F., Galli R. // Tetrahedron Letters. – 1965. - № 8, - P. 433-436.
3. Mel'nikov B. V. Jelektrohicheskoe aminirovanie. I. Vozmozhnost' sinteza aromaticeskikh aminov / Mel'ni-kov

- B.V., Lisicin Ju.A., Kargin Ju.M. // *ZhOH.* – 1992. – 62(12). – S. 2745.
4. Kovacic P. Aromatic amination with hydroxylammonium salts / Kovacic P., Bennet R.P., Foote J.I. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – V. 84 № 5. – P. 759-763.
 5. Kovacic P. Aromatic amination with alcihydroxylamins / Kovacic P., Foote J.I. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1961. – V. 83 № 3. – P. 743-747.
 6. Kovacic P. Aromatic amination studies with N – benzoxypyridin and hidrazin / Kovacic P., Bennet R.P. // *J. Org. Chem. Soc.* – 1961. – V. 26 № 8. – P. 3031-3014.
 7. Davies D. Some oxidation-reduction reactions of hydroxylamine / Davies D. Evans M.G., Higginson W.C.E. // *J. Chem. Soc.* – 1951. – P. 2556-2567.
 8. Iosida Dzjen'iti. Prjamoe aminirovanie benzojnoj kisloty pri pomoshhi svobodnogo aminoradikala / Io-sida Dzjeniti, Macumoto Tosihiko, Oda Rjohej // *RZhHim.* – 1963. – 13Zh149.9. Seaman H., Taylor P.J., Waters W.A. // *J. Chem. Sec.*, 1954 P4690
 9. Seaman H., Taylor P.J., Waters W.A. // *J. Chem. Sec.* – 1954. – P. 4690.
 10. Preparativnaja organicheskaia himija : [pod red. Vu-l'fsona]. – M.: Himija, 1964. – S. 283.
 11. Isak O.D. Himija prirodnihi spoluk / Isak O.D., Ba-l'on Ja.G., Isak V.O. – Lugans'k : Noulidzh, 2012. – S.25.

Кулигіна З. П., Ісак О. Д., Шипідченко М. В.
Пряме введення аміногрупи в ароматичне ядро. III.
Дослідження реакції прямого амінування алкілбен-
золів в кислому середовищі

Стаття присвячена прямому введенню первинної аміногрупи в алкілзаміщені бензолу. Це виявилось можливим при використанні в якості амінуючого агента гідроксиламіну і проведення реакції в середовищі безводної фосфорної кислоти. В якості субстратів використані толуол і етилбензол. Запропоновано механізм

прямого введення аміногрупи з використанням гідроксиламіну в кислому середовищі.

Ключові слова: толуол, толуїдини, гідроксиламін, 2-, 3- і 4-аміноетлбензоли, амінування, вільні радикали, механізм.

Kulygina Z. P., Isak A. D., Shipidchenko M. V.
Direct introduction of the amino group in the aromatic nucleus. III. A study of the direct amination of alkylbenzenes in acidic medium

The article is devoted to the direct introduction of the primary amino group in the alkyl-substituted benzene. It has appeared possible by using a hydroxylamine as an aminating agent and by carrying out the reaction in a medium of anhydrous phosphoric acid. The toluene and ethylbenzene are used as substrates. A mechanism of the direct introduction of the amino group with the using of hydroxylamine under acidic conditions has been proposed.

Keywords: toluene, toluidines, hydroxylamine, 2-, 3- and 4-aminoethylbenzoly, amination, free radicals, mechanism.

Ісак Олександр Дем'янович – к.х.н., доцент кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне), Isak_ad@ukr.net.

Кулигіна Зоя Павлівна – асистент кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне), kulyginazp@mail.ru

Шипідченко Марина Володимирівна – інженер I категорії кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне), martik77@i.ua

Рецензент: Суворін О. В. – д.т.н., доцент

Стаття подана 17.11.2014

УДК 621.9.048

ПОВЫШЕНИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА ИЗГОТОВЛЕНИЯ АБРАЗИВНЫХ ГРАНУЛ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕМ КОНСТРУКЦИИ ФОРМООБРАЗУЮЩИХ УСТРОЙСТВ

Шумакова Г.А.

IMPROVING THE PRODUCTIVITY OF MANUFACTURING OF ABRASIVE GRANULES PROCESS BY IMPROVING THE CONSTRUCTION OF THE FORMERS

Shumakova G.

В статье проанализированы виды применяемого при вибрационной обработке инструмента и установлено, что для операций виброшлифования наиболее эффективными являются гранулы в форме двухсторонних пирамид, в поперечном сечении которых лежит невыпуклый шестиугольник. Проанализированы методы и устройства для автоматизированного производства абразивных гранул определённой геометрической формы. Предложены пути усовершенствования конструкции формообразующих устройств для гранул в форме двухсторонних пирамид, в поперечном сечении которых лежит невыпуклый шестиугольник, позволяющие повысить производительность процесса их изготовления.

Ключевые слова: формообразующее устройство, абразивная гранула, повышение производительности, автоматизирование процесса производства.

1. Введение. Абразивные гранулы являются неотъемлемой и важной частью процесса вибрационной, виброшпиндельной галтовочной, и виброцетробежной отделочно-зачистной обработки. Правильный выбор инструмента позволяет обеспечить высокую эффективность производства и повышение качества обрабатываемых изделий [1-3]. На сегодняшний день остро стоит проблема отсутствия на территории Украины предприятия, выпускаемого инструмента, для обработки деталей в среде свободных абразивов. Решению этой проблемы может способствовать разработка метода и конструкции устройств, для формования абразивных гранул высокой производительности.

2. Анализ последних исследований и публикаций. Согласно классификации, приведенной в работах [1, 2] различают два вида абразивных гранул: естественные и искусственные. К естественным абразивным инструментам авторы [1, 2] относят: кварцевые породы, байкалит, базальт, гранит, мрамор, диабаз, кальциты, морская галька и др. Перечисленные материалы характеризуются дешевизной, доступностью и достаточно высокой абразивной способностью.

Гранулы из этих материалов получают путем измельчения на камнедробилках, при этом они имеют произвольную геометрическую форму с наличием острых кромок, требующих последующего многочасового притупления в вибрационных станках. Обработка деталей в этот период не рекомендуется, поскольку может приводить к значительному увеличению шероховатостей обработанных поверхностей, что является их большим недостатком. Использование абразивных гранул естественного происхождения имеющих произвольную форму гранул не всегда возможно и при обработке сложнопрофильных деталей, поскольку, как показывает практика, они часто застревают в отверстиях и труднодоступных местах (всевозможных пазах и карманах). Способность естественных абразивных материалов интенсивно изнашиваться также ограничивает область их применения.

Искусственные абразивные гранулы в зависимости от способа получения имеют произвольную или правильную геометрическую форму. На операциях виброшлифования применяют специально изготовленные абразивные гранулы правильной геометрической формы, включающие в себя абразивные частицы, материалом которых является зерно или шлифовальный порошок внедренные в связующий материал [1, 2].

Многообразие технологических операций, выполняемых в вибрационных станках, большая номенклатура обрабатываемых деталей с разной степенью сложности и изготавливаемых из различных материалов поставили перед исследователями задачу создания специально изготавливаемых абразивных гранул определенных геометрических форм, обладающих хорошими режущими свойствами, высокой износостойкостью, и исключали бы заклинивание в отверстиях и труднодоступных местах деталей.

В последние годы значительно активизировались научно-исследовательские работы по созданию

абразивних гранул определенной геометрической формы для вибрационной обработки. Такие работы ведутся, в частности в Российской Федерации на Московском абразивном заводе (рис. 1), в Германии фирмой Rosler и Walther Trowal (рис. 2), на Тайване фирмой Chii Long, в Дании фирмой MultiFinish и др. Их продукция широко известна, признана, но является дорогостоящей, кроме этого, при изготовлении гранул, в некоторых случаях, используются токсичные и опасные (по санитарным нормам) компоненты, а это препятствует их широкому распространению.



Рис. 1. Примеры гранул, производимых Московским абразивным заводом: а – гранулы на керамической связке; б – гранулы из пластиков

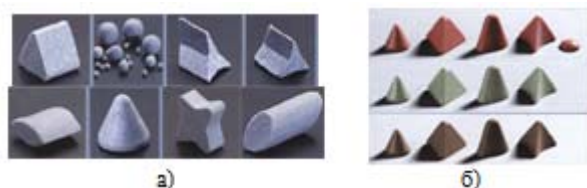


Рис. 2. Примеры гранул, производимых фирмой RÖSLER: а – гранулы на керамической связке; б – гранулы из пластиков

На сегодняшний день важной также является задача нахождения наиболее производительного метода формования абразивных гранул и разработка эффективных конструкций устройств для их изготовления.

Исследования абразивных гранул в форме тетраэдра, представленные автором работы [2] показывают, что именно эта форма является наиболее производительной. Автором работ [2, 3] также предложено и устройство по изготовлению этих гранул, представленное на рис. 3. Данное устройство позволяет получить гранулу тетраэдральной формы, осуществив полный цикл ее изготовления, начиная от загрузки смеси в фильеру приводного ножа, до сушки и выгрузки готовых гранул. Описанный в [4] метод получения гранул является попыткой создания устройства для автоматизированного получения абразивных гранул заданной формы. Недостатком описанного устройства является то, что угол при вершине заостренного диска равен $\arccos 1/3$, что составляет $70,5^\circ$. Данная величина угла является не технологичной и, кроме того, гранулы, выполненные с углом при вершине более $45-60^\circ$, по результатам исследований, приведенных в [5] не позволяют обеспечить качественную обработку деталей.

Существуют и другие работы, описывающие автоматизированное получение гранул определенной геометрической формы (рис. 4). Так, например, в работе [6] были представлены такие методы получения абразивных гранул как: капельный (рис. 4 а), процесс непрерывного литья в отпечатки (рис. 4 б) и процесс литья в бумагу (рис. 4 в).

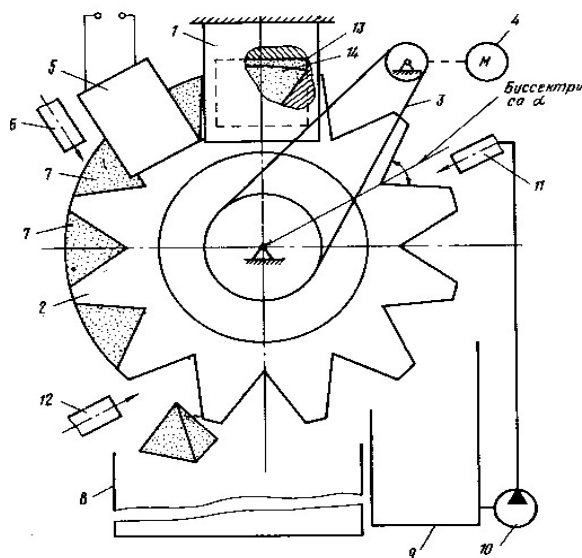


Рис. 3. Схема работы устройства для прессования абразивных гранул преимущественно в форме тетраэдра [4]: 1 – фильера; 2 – приводной нож; 3 – клиноременная передача; 4 – электродвигатель; 5 – индуктор ТВЧ; 6 – форсунка; 7 – гранулы; 8 – бункер; 9 – бак с смазывающим материалом; 10 – насос; 11, 12 – форсунки; 13 – основная полость; 14 – дополнительная коническая полость

Капельный метод, как указывает автор работы [6], осуществляется с помощью регулирования стекания смеси на конвейер для получения относительно постоянной формы. Процесс практически не используется, поскольку не обеспечивает получения правильной геометрической формы гранул.

Известен также метод непрерывного литья рабочей смеси в отпечатки (оттиск), состоящий в следующем: на конвейере расположены матрицы, выполненные из гибкого материала [6]. При перемещении матриц по конвейеру гранулы обдуваются горячим воздухом, за счет чего осуществляется их сушка. Как указывает автор [6] при подходе к краю конвейера матрицы изгибаются, высвобождая гранулы. Данный метод позволяет получить абразив хорошего качества, однако является малопродуктивным, поскольку матрицы, подверженные давлению конвейера, ломаются и кроме этого не всегда все гранулы извлекаются из матриц, в результате чего возможен брак и простой производства.

Процесс литья в бумагу, описанный в [6], заключается в непрерывной заливке в бумажные канавки V-образной формы, которые непрерывно развёртываются. Длина ленты соответствует области затвердения, в конце которой обеспечивается отрезание ленты полученного абразива. Процесс

более экономичный с точки зрения капитальных вложений в оборудование, чем, например, метод отпечатков, но позволяет осуществить только производство абразивов постоянного сечения, кроме того гранулы после изготовления нуждаются в дополнительной разрезке и очистке от бумаги. Производительность такого процесса невысокая, поскольку бумага может не только проседать в процессе заливки смеси, но и обрываться при ее натяжении.

В работе [6] так же предложен эффективный метод изготовления гранул оттиском (рис. 5). Описанный метод заключается в резке подаваемой ленты абразива вращающимся приводным ножом [7] и позволяет получить правильную геометрическую форму гранул, однако также непродуктивен, поскольку автором не учтен факт перерасхода дорогостоящей абразивной смеси. Перерасход происходит за счет того, что после выдавливания отпечатка лишняя смесь остается на приводном ноже и конвейерной ленте. При этом барабан засоряется, а смесь, оставшаяся на ленте, попадает в накопительный бункер, что также делает процесс изготовления гранул нетехнологичным из-за необходимости осуществления дополнительной операции сепарации гранул.

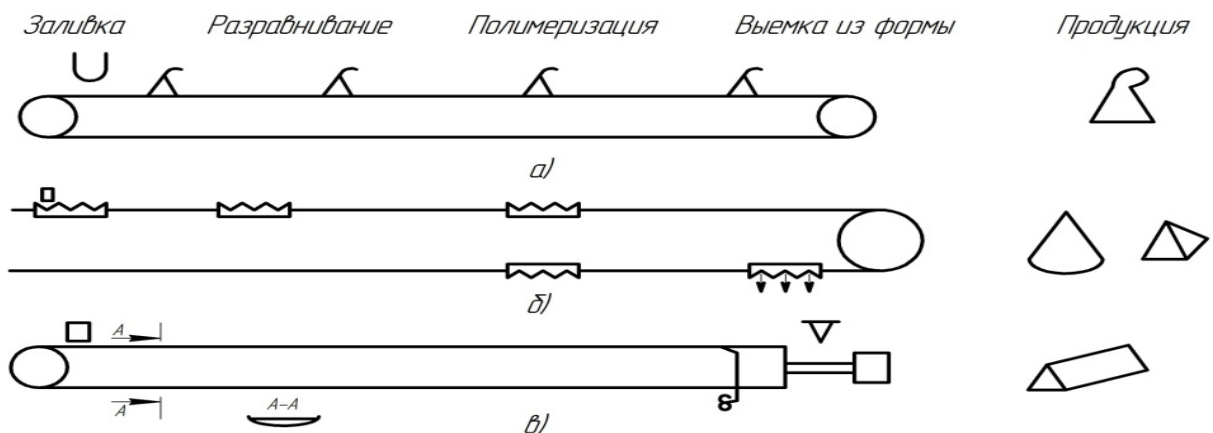


Рис. 4. Схемы методов получения абразивных гранул [6]: а – капельный; б – непрерывного литья в отпечатки; в – литья в бумагу

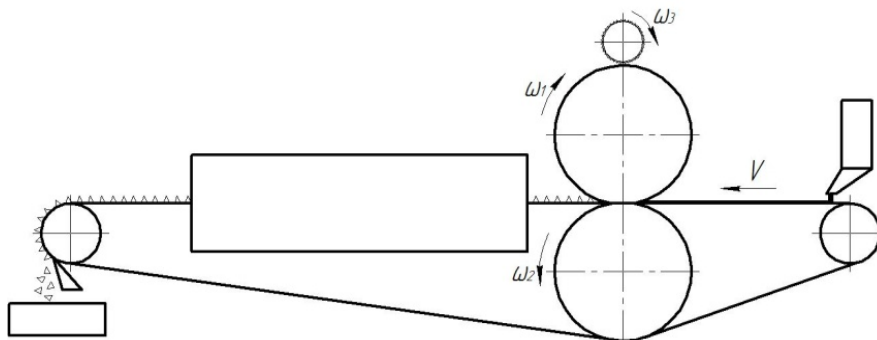


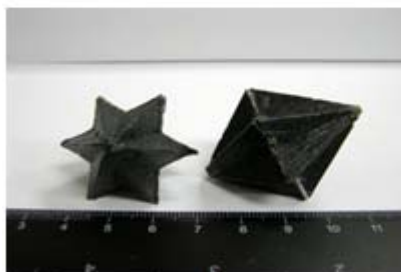
Рис. 5. Схема работы устройства, позволяющего получать абразивные гранулы методом оттиска [7]

3. Материалы и результаты исследования конструкции формообразующих устройств, позволяющих повысить производительность процесса изготовления абразивных гранул. В работе [8] предложено устройство для изготовления абразивных гранул (рис. 6) в форме двухсторонних пирамид, в поперечном сечении которых лежит невыпуклый шестиугольник (П12).

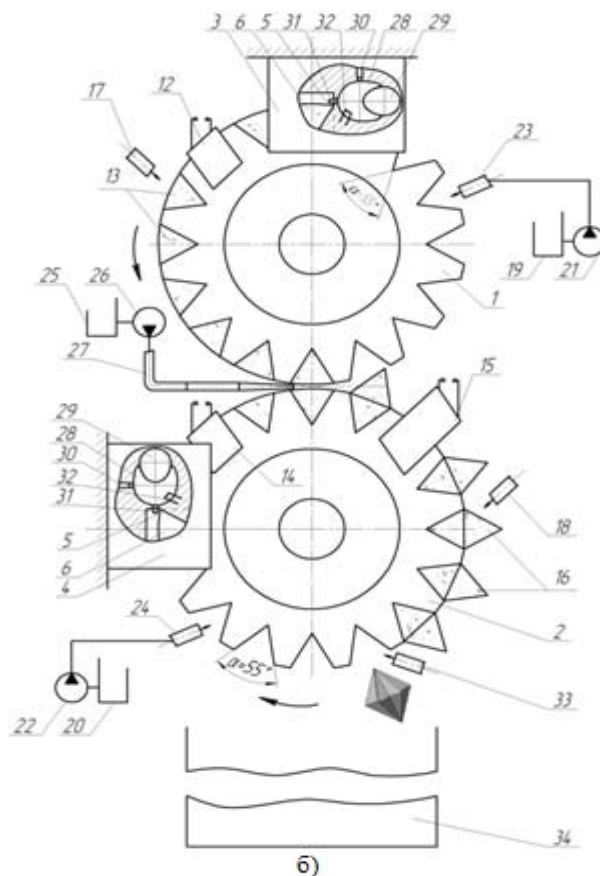
Данная форма гранул была выбрана в связи с тем, что именно эта форма имеет высокие режущие способности и в процессе работы изнашивается равномерно, сохраняя при этом свою первоначальную форму. Это обеспечивает постоянно высокий съём металла с обрабатываемой поверхности, и как следствие, повышение производительности используемого инструмента на всём промежутке времени его работы [9]. Выше перечисленные факты позволяют рекомендовать гранулы в форме П12 как производительный инструмент для выполнения операций вибрационного шлифования, очистки, удаления

заусениц и округления острых кромок деталей. Устройство для формования гранул, описанное в работе [10], состоит из двух приводных ножей-барabanов, вращающихся навстречу друг другу, двух фильер, для заливки смеси, устройств принудительной дозировки и подачи смеси в фильеры, устройства подачи склеивающего материала, индукторов ТВЧ для сушки гранул, систем подачи смазки, бункера-накопителя (рис. 6).

Прототипом данного устройства является изобретение [4] описанное выше. Главной задачей усовершенствования являлось изменение угла при вершине заострённого диска, поскольку гранулы с углом при вершине равном 55° являются более производительными и износостойкими. Кроме этого данное устройство позволяет изготавливать гранулы в форме двухсторонних пирамид, что было невозможным при использовании описанных выше устройств.



а)



б)

Рис. 6: Гранулы в форме П12 и устройство для их формования: а – внешний вид абразивных гранул П12; б – схема работы устройства для изготовления абразивных гранул в форме двухсторонних пирамид [10], где 1, 2 – приводные ножи; 2,4 – фильеры; 5 – основная полость; 6 – дополнительная коническая полость; 7 – электродвигатель; 8 – клиноременная передача; 9 – ведущий вал; 10 – ведомый вал; 11 – цилиндрическая зубчатая передача; 12, 14, 15 – индукторы ТВЧ; 13, 16 – гранулы; 17, 18 – форсунки; 19, 20 – бак со смазывающим материалом; 21, 22 – насосы для подачи смазки; 23, 24 – форсунки для распыления смазки; 25 – бак с склеивающим материалом; 26 – насос; 27 – форсунка для подачи склеивающего материала; 28 – эластичный бак; 29 – кулачок; 30, 31 – форсунки; 32 – ТЭНы для нагрева смеси; 33 – форсунка; 34 – бункер-накопитель

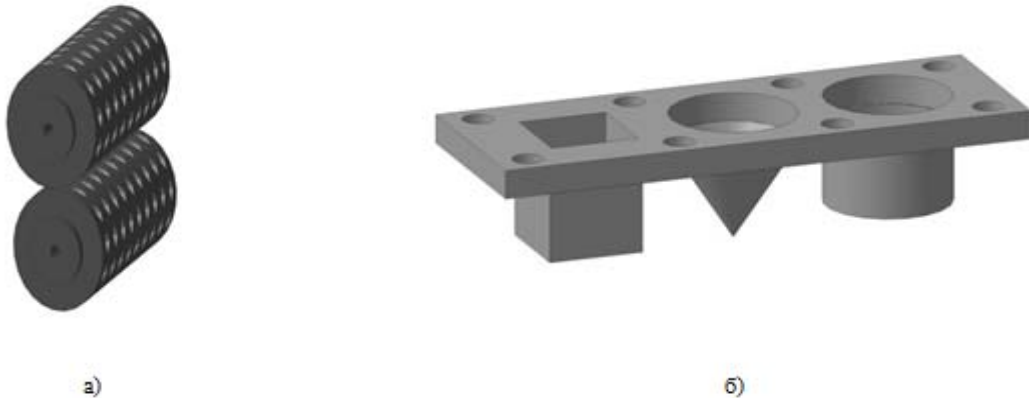


Рис. 7. Возможные усовершенствования конструкции приспособления для изготовления абразивных гранул:
а – внешний вид барабанов в форме цилиндров; б – сменные полости для заливки смеси в устройство

Эффективность применения данного устройства обеспечивается за счет:

- возможности регулирования объема подачи дорогостоящей абразивной смеси;
- автоматический контроль изготовления;
- отсутствие на территории Украины предприятий занимающихся автоматизированным и эффективным изготовлением абразивных гранул;
- универсальность оборудования, позволяющего, при помощи технологической оснастки (сменных пуансонов) и изменении программы выпуска, изготавливать абразивный инструмент различных форм;
- осуществление полного и непрерывного процесса изготовления абразивного инструмента, начиная от загрузки смеси, заканчивая упаковкой в коробки.

Не смотря на явные преимущества данное устройство возможно усовершенствовать, например, путём увеличения ширины барабанов. Данное усовершенствование позволит повысить производительность процесса изготовления гранул за счет увеличения количества изготавливаемых гранул, поскольку на большей длине барабана, возможно, расположить большее количество конических полостей для заливки смеси (рис. 7 а). Кроме этого конические полости возможно изготовить сменными, с механическим креплением группы полостей собранных на ленте. Это позволит при помощи одного и того же устройства изготавливать гранулы различных форм (рис. 7 б).

Данные усовершенствования формообразующего устройства для изготовления гранул позволят добиться повышения производительности процесса изготовления абразивных гранул определённой геометрической формы, поскольку не требуют значительного изменения конструкции, материальных затрат и вместе с тем позволяют расширить его технологические возможности.

Описанное выше формообразующее устройство рекомендуется для изготовления абразивных гранул в условиях крупносерийного и массового производств.

4. Выводы. В результате анализа существующих форм абразивных гранул, описанных в литературных источниках и авторских свидетельствах, установлено, что наиболее производительной и износостойкой является гранула в форме двухсторонней пирамиды, в поперечном сечении которой лежит невыпуклый шестиугольник (П12).

Выявлено, что на сегодняшний день в Украине отсутствует предприятие, которое серийно выпускает абразивные гранулы. Не найдено также информации о существовании устройства для их автоматизированного серийного выпуска. Описанные в источниках методы изготовления в большинстве ручные, крайне трудоемки, затратные и зачастую носят экспериментальный характер.

Описанные в статье усовершенствования формообразующего устройства для изготовления гранул, описанное в работе [8] позволят добиться повышения производительности процесса изготовления абразивных гранул определённой геометрической формы, не требуя значительных изменений конструкции и материальных затрат.

Л и т е р а т у р а

1. Обработка деталей свободными абразивами в вибрирующих резервуарах / И. Н. Карташов, М. Е. Шаинский, В. А. Власов, Б. П. Румянцев и др. – К.: Высшая школа, 1975. – 179 с.
2. Венцкевич Гж. Влияние некоторых параметров абразивного наполнителя на эффективность процесса шлифования в вибрирующих резервуарах: дис... кандидата техн. наук: 05.02.08 / Венцкевич Гжегож. – Одесса, 1986. – 175 с.
3. Mamalis A. G. Mathematical simulation of motion of working medium at finishing–grinding treatment in the oscillating reservoir [Text] / A. G. Mamalis, A. V. Mitsyk, A. I. Grabchenko, V. A. Fedorovich // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2013. – Vol. 70. Issue 1-4. – P. 1–14. doi: [10.1007/s00170-013-5257-6](https://doi.org/10.1007/s00170-013-5257-6).
4. А.с. 1183401 МКИ В 30 В 15/02 СССР Способ прессования абразивных гранул преимущественно в форме тетраэдра и устройство для его осуществления / Г. С. Венцкевич, М. Е. Шаинский и Ю. Н. Букаранов (СССР). – 3758852/25-27; Заявл. 03.05.84; Оpubл. 07.10.85., Бюл. № 37.

5. А.с. 1650403 СССР МКИ В 24 В 31/14. Гранулы наполнителя для объемно-абразивной обработки / Г. И. Дмитриева, М. М. Томенчук, Л. М. Крушинская и З. А. Гнида (СССР). – 4495315/08; Заявл. 19.08.88; Опубл. 23.05.91., Бюл. №23.
6. Бойко М. А. Повышение технологических характеристик абразивных гранул для виброабразивной обработки: дис. кандидата техн. наук: 05.02.08 / Бойко Марина Александровна. – Ростов-на-Дону, 2000. – 165 с.
7. Костенков С. А. Повышение работоспособности галтовочных тел на основе применения зерен с контролируемой формой: автореф. дис. на соискание науч. степени канд. техн. наук: 05.03.01 «Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки» / С. А. Костенков – Томск, 2007. – 21 с.
8. Шумакова Т. А. Повышение производительности обработки деталей в вибрирующих контейнерах путем выбора формы инструмента: дис. кандидата техн. наук: 05.03.01 / Шумакова Татьяна Александровна. – Харьков, 2010. – 244 с.
9. Калмыков М. А. Инструмент для обработки деталей свободными абразивами: монография / М. А. Калмыков, Т. А. Шумакова, В. Б. Струтинский, Л. М. Лубенская. – Луганск: издательство «Ноулидж», 2010. – 214 с.
10. Декларационный патент на корисну модель № 64694 МПК В24Д 18/00, В30В 15/02. Пристрій для виготовлення абразивних гранул / Лубенська Л. М., Шумакова Т. О., Калмиков М. О. Заявл. 19.05.2011; Опубл. 10.11.2011, Бюл. №21.

References

1. Kartashov Y. N. Obrabotka detaley svobodnyimi abrazivamy v vybryuyushchykh rezervuarakh / Y. N. Kartashov, M. E. Shainskiy, V. A. Vlasov, B. P. Rumyantsev i dr. – К.: Vysshaya shkola, 1975. – 179 s.
2. Ventskevych Hzh. Vliyanie nekotorekh parametrov abrazivnogo napolnyatelya na effektivnost' protsessa shlifovaniya v vybryuyushchykh rezervuarakh: dys kandidata tekhn. nauk: 05.02.08 / Ventskevych Hzhhezh. – Odessa, 1986. – 175 s.
3. Mamalis A. G. Mathematical simulation of motion of working medium at finishing–grinding treatment in the oscillating reservoir [Text] / A. G. Mamalis, A. V. Mitsyk, A. I. Grabchenko, V. A. Fedorovich // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2013. – Vol. 70. Issue 1-4. – P. 1–14. doi: [10.1007/s00170-013-5257-6](https://doi.org/10.1007/s00170-013-5257-6).
4. А.с. 1183401 МК YV 30 В 15/02 SSSR Sposob pressovaniya abrazivnykh hranul preimushchestvenno formetetradiustroystvodya choosushchestvleniya / H. S. Ventskevich, M. E. Shainskiy, Yu. N. Bukaranov (SSSR). – 3758852/25-27; Заявл. 03.05.84; Опубл. 07.10.85., Byul. № 37.
5. А.с. 1650403 SSSR МК YV 24 В 31/14. Hranuly napolnyatelya dlya obemno-abrazivnoy obrabotky / H. Y. Dmytryeva, M. M. Tomenchuk, L. M. Krushinskaya i Z. A. Hnyda (SSSR). – 4495315/08; Заявл. 19.08.88; Опубл. 23.05.91., Byul. № 23.
6. Boyko M. A. Povysheniye tekhnolohicheskyykh kharakterystyk abrazivnykh hranul dlya vibroabrazivnoy obrabotky: dys. kandydata tekhn. nauk: 05.02.08 / Boyko Maryna Aleksandrovna. – Rostov-na-Donu, 2000. – 165 s.
7. Kostenkov S. A. Povysheniye rabotosposobnosti haltovochnykh tel na osnove pryumeneniya zeren s

kontrolyruemoy formoy: avtoref. dys. na soyskaniye nauch. stepeny kand. tekhn. nauk: 05.03.01 «Tekhnolohyy i oborudovaniye mekhanicheskoy i fyzyko-tekhnicheskoy obrabotky» / S. A. Kostenkov – Tomsk, 2007. – 21 s.

8. Shumakova T. A. Povysheniye proyzvodytel'nosti obrabotky detaley v vibryuyushchykh konteynerakh putem vybora formyinstrumenta: dys. kandydata tekhn. nauk: 05.03.01 / Shumakova Tat'yana Aleksandrovna. – Khar'kov, 2010. – 244 s.
9. Kalmykov M. A. Instrument dlya obrabotky detaley svobodnyimi abrazivamy: monohrafiya / M. A. Kalmykov, T. A. Shumakova, V. B. Strutynskiy, L. M. Lubenskaya. – Luhansk: yzdatel'stvo «Noulydzh», 2010. – 214 s.
1. Deklaratsionnyy patent na korysnu model' № 64694 МПК В24Д 18/00, В30В 15/02. Prystriy dlya vyhotovlennya abrazivnykh hranul / Lubenskaya L. M., Shumakova T. O., Kalmykov M. O. Заявл. 19.05.2011; Опубл. 10.11.2011, Byul. №21.

Шумакова Т. О. Підвищення продуктивності процесу виготовлення абразивних гранул удосконаленням конструкції формоутворюючих пристроїв

У статті проаналізовано види інструменту, що застосовується при вібраційній обробці і встановлено, що для операції віброшліфування найбільш ефективними є гранули у формі двосторонніх пірамід, у поперечному перерізі яких лежить неопуклі шестикутник. Проаналізовано методи та пристрої для автоматизованого виробництва абразивних гранул певної геометричної форми. Запропоновано шляхи удосконалення конструкції формоутворюючих пристроїв для гранул у формі двосторонніх пірамід, у поперечному перерізі яких лежить неопуклі шестикутник, що дозволяють підвищити продуктивність процесу їх виготовлення.

Ключові слова: формоутворюючий пристрій, абразивна гранула, підвищення продуктивності, автоматизація процесу виробництва.

Shumakova T. Improving the productivity of manufacturing of abrasive granules process by improving the construction of the formers

The article analyzes the types used for vibration processing tool and found that for operations vibrosieve most effective are granules in the form of a double-sided pyramids, cross-section which is non-convex hexagon. Analyzed methods and devices for automated production of abrasive granules of a particular geometric shape. Ways to improve the design forming device for pellets in the form of a double-sided pyramids, cross-section which is non-convex hexagon, allowing to improve the performance of their production process.

Keywords: shape-forming device, the abrasive grains, increasing productivity, streamlining of production.

Шумакова Тетяна Олександрівна – к.т.н., доцент кафедри машинобудування, верстатів та інструментів, Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, shumakovatatyana@yandex.ua

Рецензент: Суворін О.В. – д.т.н., доцент

Статья подана 26.11.2014

УДК 66.096.5-932.2

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ КАТАЛІТИЧНОГО КРЕКІНГУ АЕРОЗОЛЬНИМ НАНОКАТАЛІЗОМ

Алахмад Алмоу К.

THE MATHEMATICAL MODEL OF CATALYTIC CRACKING BY THE AEROSOL NANOCATALYSIS

Alahmad Almou K.

У роботі розроблена модель процесу каталітичного крекінгу аерозольним нанокаталізом на основі теорії реологічних перетворень. Показано, що реологічні переходи в процесі крекінгу описуються імпульсними функціями. Отримана нелінійна математична модель цього процесу у вигляді системи диференціальних рівнянь та її аналітичне рішення методом нульового градієнта.

Ключові слова: каталітичний крекінг, аерозольний нанокаталіз, дифузія, моделювання.

Вступ. В даний час каталітичний крекінг є найбільш перспективним і важливим серед процесів переробки нафти. Здійснення каталітичного крекінгу за технологією аерозольного нанокаталізу з віброзрідженим шаром є перспективним напрямком розвитку нафтопереробних виробництв. Автоматизація процесів каталітичного крекінгу вакуумного газойлю з використанням технології аерозольного нанокаталізу потребує створення адекватних математичних моделей, що дозволяють застосовувати сучасні методи оптимального керування [1-3]. Реактор крекінгу за технологією аерозольного каталізу, що розглядається в даній роботі, можна віднести до апаратів з віброзрідженим шаром. Особливістю таких апаратів, як і реакторів з механічним перемішуванням, барботажних апаратів та реакторів із псевдозрідженим шаром, являється стохастичний характер руху дискретної фази в об'ємі апарату і інтенсивні флуктуації різних типів [4-6]. Математичне моделювання таких процесів здійснюється з метою їх оптимізації, побудови автоматичних систем управління та обчислення оптимальних налаштувань регуляторів.

Таким чином, метою даної статті є побудова моделі процесу каталітичного крекінгу аерозольним нанокаталізом з врахуванням дисперсного багатозфазного характеру середовища у реакторі.

Виклад основного матеріалу. Технологічні процеси в хімічній технології супроводжуються реологічними переходами, в основі яких є

перенесення кількості маси, енергії та руху [7, 8]. Як показано в [9-11] наявність того чи іншого реологічного переходу призводить до зміни сталих часу перехідних процесів, а відповідно до зміни ефективності технологічного процесу. Тому підвищення ефективності роботи реактору каталітичного крекінгу вакуумного газойлю за рахунок використання теорії реологічних переходів при розробці математичної моделі є важливою науковою задачею.

В реактор каталітичного крекінгу за технологією аерозольного нанокаталізу подається вакуумний газойль та каталізатор, останній піддається безперервній механохімічній активізації *in situ* шляхом примусових механічних коливань інертного диспергуючого матеріалу - скляних кульок розміром 0,8 - 1,2 мм. Відбувається постійне подрібнення скоагульованих частинок каталізатора до нанорозмірів (10^{-8} - 10^{-10} м) та підтримання їх високої активності протягом необмеженого часу [12-14]. Утворена частинка каталізатору виконує роль кислотного каталізатора для крекінгу вакуумного газойлю, в результаті якого отримується високооктанова бензинова фракція а також дизельна, газова фракції та кокс. Продукти реакції та каталізатор виводяться з зони МХА, каталізатор відділяється та направляється на регенерацію та рециркуляцію, а продукти реакції відправляються на ректифікацію.

Виходячи з характеру процесу та умов його реалізації для побудови моделей доцільно використовувати результати моделювання, викладені в [15].

Розглянемо основний елемент реактора – циліндричну частину (патрубок), в яку поступає вакуумний газойль та каталізатор. Нижня частина наполовину наповнена диспергуючим матеріалом (рис.1).

Згідно [15] перенесення матеріального потоку F в деякому розглядуваному об'ємі V реактору з

урахуванням дифузії \bar{q} описується співвідношенням

$$\frac{\partial Q}{\partial \theta} + \text{div}(Q\bar{v}) = \text{div}\bar{q} + \gamma, \quad (1)$$

де Q – концентрація, θ – час перенесення, $\bar{v}(\bar{r}, \theta)$ – поле швидкостей, \bar{r} – вектор направленості руху перенесення; γ – вектор стоку.

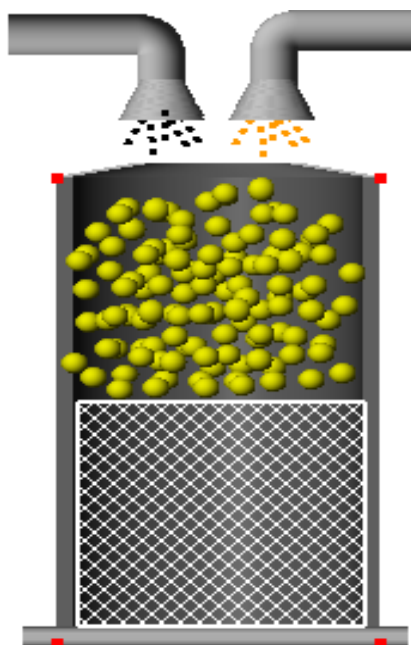


Рис. 1. Вигляд частини реактора, в якій проходить реакція каталітичного крекінгу

Процес крекінгу аерозольним каталізом здійснюється в умовах взаємодії двох речовин – вакуумного газойлю та каталізатора в аерозольній формі, виходячи з цього запишемо вираз (1) для кожного потоку:

$$\frac{\partial Q_i}{\partial \theta} + \text{div}(Q_i v) = \text{div}(D_i \nabla Q_i) + \gamma_i, \quad i=1,2. \quad (2)$$

Тут v – лінійна швидкість масоперенесення; Q_i – концентрація i -ої речовини; D_i – ефективний коефіцієнт масоперенесення i -ої речовини; γ_i – стік i -ої речовини за одиницю часу.

Розглядаючи рух в одиничному об'ємі і вважаючи коефіцієнти дифузії сталими, рівняння (2) приводиться до наступної форми

$$\frac{\partial Q_i}{\partial \theta} = D_i \nabla Q_i + \gamma_i. \quad (3)$$

Процес каталітичного крекінгу в умовах аерозольного каталізу здійснюється значною мірою за рахунок дифузії. Враховуючи результати досліджень [15-19] будемо розглядати дифузійну

область як об'єкт, що описується імпульсною дельта-функцією Дірака. Умовна плівка на границі розділу двох речовин [20], яка, по суті, є зоною перетворення, має товщину практично $\delta = 0$, тобто зміна маси реагуючої речовини на цій поверхні буде змінюватися стрибком, відповідно до ступінчастої дельта-функції. Припинення хімічної реакції згідно такого підходу відповідає припиненню стоку створеної речовини із зони перетворення.

Будемо розглядати реакційний процес який характеризується тим, що продукти хімічного перетворення постійно виводяться із реакційної зони. Тоді [15, 20]

$$\frac{\partial Q_i(\delta, \theta)}{\partial \theta} + D_i \frac{\partial^2 Q_i(\delta, \theta)}{\partial \delta^2} + v \frac{\partial Q_i(\delta, \theta)}{\partial \delta} = \gamma_{iP}(\delta, \theta) - \gamma_C(x, t), \quad (4)$$

де $\gamma_C(x, t)$ – стік створеної речовини із реакційної зони, $\gamma_{iP}(\delta, \theta) = k_{P0} f[Q_i(\delta, \theta)]$ – стік реагуючих компонентів у реакційній зоні.

З іншого боку швидкість стоку можна визначити

$$\dot{\gamma}_{iP}(\delta, \theta) = \tau_{2P}^2 \frac{d^3 Q_i(\delta, \theta)}{d\theta^3} + \tau_{1P} \frac{d^2 Q_i(\delta, \theta)}{d\theta^2} + \frac{dQ_i(\delta, \theta)}{d\theta}, \quad (5)$$

де τ_{1P}, τ_{2P} – сталі часу стоку i -х компонентів.

Тоді стік для кожного компоненту буде дорівнювати:

- для першого реагуючого компоненту

$$\gamma_{1P}(\delta, \theta) = \tau' \frac{d^2 Q_1(\delta, \theta)}{d\theta^2} + \frac{dQ_1(\delta, \theta)}{d\theta} + Q_2(\delta, \theta); \quad (6)$$

- для другого реагуючого компоненту

$$\gamma_{2P}(\delta, \theta) = \tau'' \frac{d^2 Q_2(\delta, \theta)}{d\theta^2} + \frac{dQ_2(\delta, \theta)}{d\theta}, \quad (7)$$

де τ' і τ'' – сталі часу перенесення компонентів з концентрацією Q_1 і Q_2 відповідно.

Фізична модель цих процесів наведена на рис.2. Таким чином, сталі часу в рівнянні (11) дорівнюють: $\tau_{1P} = \tau' + \tau''$, а $\tau_{2P}^2 = \tau' \tau''$. Стік створюваної речовини [22]:

$$\gamma_C(x, t) = \tau_C \frac{d^2 Q_P(x, t)}{dt^2} + \frac{dQ_P(x, t)}{dt}, \quad (8)$$

де τ_C – стала часу стоку створюваної речовини.

Після деяких математичних перетворень отримаємо наступну систему лінійних диференціальних рівнянь:

$$\frac{D_i}{2v^2} \cdot \frac{\partial Q(\theta)}{\partial \theta} + Q(\theta) = 0; \quad (9)$$

$$\tau_c \frac{dQ_{gas}(t)}{dt} + Q_{gas}(t) = 0. \quad (10)$$

Рівняння (9, 10) описують відповідно процес одночасного перенесення маси реагуючих компонентів і процес стоку готового продукту. Враховуючи, що в процесі хімічного перетворення побічних продуктів не створюється, то кількість маси реагуючих компонентів буде пропорційною кількості маси готового продукту. Тобто можемо записати наступну рівність: $Q(\theta) = k \cdot Q_{gas}(t)$.

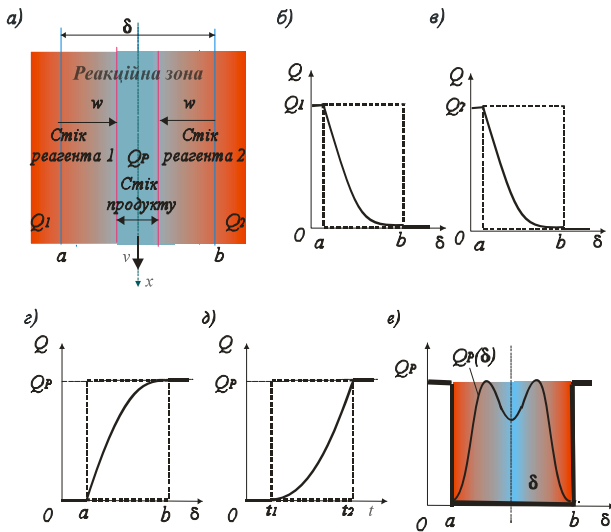


Рис. 2. Фізична модель (а) і графіки незворотного реологічного переходу (НРП) для хімічного перетворення зі стоком: б) графік НРП концентрації Q_1 з реагента 1 до реагента 2; в) графік НРП концентрації Q_2 з реагента 2 до реагента 1; г) графік незворотного реологічного створення концентрації Q_p нової речовини; д) графік незворотного реологічного стоку нової речовини; е) графік інтегральної імпульсної δ – функції Дірака для реологічного переходу при хімічному перетворенні зі стоком

Припускаючи, що часткова похідна при таких умовах дорівнює повній похідній, рівняння (9) набуде такої форми

$$\tau_1 \frac{dQ_{gas}(\theta)}{d\theta} + Q_{gas}(\theta) = 0, \quad (11)$$

де $\tau_1 = \frac{D_i}{2v^2}$ – стала часу процесу хімічного перетворення.

Початковими умовами для розв'язку рівняння (10) будуть: при $t = 0$ $Q_{gas}(0) = 0$, а при $t = \infty$

$Q_{gas}(\infty) = Q_{gas0}$ і $\frac{dQ_{gas}(\infty)}{dt} = 0$, де Q_{gas0} – максимальна концентрація результуючого нафтопродукту. Тоді отримуємо таке аналітичне рішення рівняння (10)

$$Q_{gas}(t) = Q_{gas0} [1 - \exp(-t/\tau_c)]. \quad (12)$$

Початковими умовами для рівняння (11) будуть: при $\theta = 0$ $Q_{gas}(0) = 0$, а при $\theta = \infty$

$Q_{gas}(\infty) = Q_{gas}(t)$, $\frac{dQ_{gas}(\infty)}{d\theta} = 0$. Тоді рішенням цього рівняння буде

$$Q_{gas}(\theta) = Q_{gas}(t) [1 - \exp(-\theta/\tau_1)]. \quad (13)$$

Підставивши (12) у рівняння (13), отримуємо математичну модель процесу каталітичного крекінгу аерозольним нанокаталізом в такій формі

$$Q_{gas}(\theta) = Q_{gas0} [1 - \exp(-t/\tau_c)] [1 - \exp(-\theta/\tau_1)]. \quad (14)$$

Прийемо до уваги, що процес хімічного перетворення та стоку протікають практично одночасно. Тоді, приймаючи, що $\theta \approx t$, після відповідних перетворень отримуємо

$$Q_{gas}(t) = Q_{gas0} \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \left[1 + \exp\left[\frac{t}{\tau_1}(1-k)\right] \right] + \exp\left[-\frac{t}{\tau_1}(1+k)\right] \right\}, \quad (15)$$

де $k = \frac{\tau_1}{\tau_c} = \frac{D_i \cdot F_{gas}}{2v^3}$ – коефіцієнт відношення сталей часу процесу масоперенесення;

D_i – ефективний коефіцієнт процесу

перенесення нафтопродукту;

F_{gas} – об'ємна витрата газойлю.

З рівняння (15) випливає, що ефективність технологічного процесу каталітичного крекінгу аерозольним нанокаталізом залежить від сталей часу процесу масоперенесення та коефіцієнта їх відношення, які характеризують власне процес хімічного перетворення та стік нафтопродукту, тому для забезпечення найбільшої керованості об'єкта управління їх доцільно використати як доповнюючі для управління процесом нейтралізації. Окрім того, з метою керування процесом каталітичного крекінгу аерозольним нанокаталізом можна використовувати лінійну швидкість v масоперенесення у реакторі.

Висновки. Для описання процесу каталітичного крекінгу аерозольним нанокаталізом використано теорію реологічних переходів і перетворень. Розроблена математична модель процесу нейтралізації на основі теорії реологічних перетворень з використанням методу нульового градієнта. Результати досліджень можуть бути використані для вирішення завдань контролю, управління та оптимізації цим процесом.

Література

1. Lee J. Chemical Automation: A Part of the Well-Centric Production Optimization Loop / J. Lee, G. Vachon, P. Vega // Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, 5-8 November 2006. – Abu Dhabi, UAE, 2006. – p. 76-81.
2. Astrom K. J. Adaptive Control / K. J. Astrom B. Wittenmark. – Addison-Wesley, 1989. – 123 p.

3. Willis M.J. Advanced Process Control / M.J. Willis, M.T. Tham. – <http://lorien.ncl.ac.uk/ming/advcontrl/apc.htm>
4. Стенцель Й. І. Математичне моделювання технологічних об'єктів керування / Й. І. Стенцель. – К.: ІСДО, 1993. – 328 с.
5. Syomin D. Vortex executive devices in control systems of fluid mediums. / D. Syomin, V. Pavljuchenko, Y. Maltsev // An International journal on motorization, vehicle, operation, energy efficiency and mechanical engineering “TEKA Commission of motorization and Energetics in Agriculture”. – 2009. – № 9, V. III, – P. 57–62.
6. Golubenko A. Features of diagrams of phases and anomaly of structures of dynamic systems during degradation of their properties / A. Golubenko, D. Marchenko // An International journal on motorization, vehicle, operation, energy efficiency and mechanical engineering “TEKA Commission of motorization and Energetics in Agriculture”. – 2008. – № 9, V. III, – P. 77–81.
7. Таганов И. Н. Моделирование процессов массо- и энергопереноса / И. Н. Таганов. – Л.: Химия, 1979. – 203 с.
8. Берд Р. Явления переноса / Р. Берд, В. Стьюарт, Е. Лайтфут. – М.: Химия, 1974. – 688 с.
9. Стенцель Й. І. Математичне моделювання хімічних процесів на основі теорії реологічних переходів / Й. І. Стенцель // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2007. – № 5 (111), ч.2. – С. 91–96.
10. Поркуян О. В. Реологічні моделі технологічного контролю параметрів з внутрішніми зв'язками у виробництві аміачної селітри / О. В. Поркуян, Й. І. Стенцель, О. І. Проказа // Вісник національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Збірник наукових праць. «Електроенергетика і преобразовательная техника». – 2010. – № 12. – С. 21–28.
11. Pilipenko V. Mathematical model-building of reological and thermodynamical processes in modified concrete mix at vibro impact compact method of compression / V. Pilipenko // TEKA Commission of Motorization and Energetics in Agriculture. – 2012. – Vol. 12, Issue 4. – P. 204–209.
12. Соу С. Гидродинамика многофазных систем / С. Соу. – М.: Мир, 1971 – 536 с.
13. Гликин М. А. Аэрозольный катализ / М. А. Гликин // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430–434.
14. Гликина И. М. Исследование аэрозольного нанокатализа в виброожигенном слое / И. М. Гликина, В. С. Новицкий, Н. Ф. Тюпало, М. А. Гликин // Хімічна промисловість України. – 2003. – № 3. – С. 24–29.
15. Поркуян О.В. Моделювання дифузійних процесів в реакторі крекінгу аэрозольним нанокатализом / Поркуян О.В., Проказа О.І., Алахмад Алмоу К. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2014. – № 9(216). – С. 132–136.
16. Stentsel I. Researches of the system of neutralization process control in the production of ammonium nitrate on the basis of rheological transitions principles / I. Stentsel, O. Porquian, E. Prokaza // An International journal on motorization, vehicle, operation, energy efficiency and mechanical engineering “TEKA Commission of motorization and Energetics in Agriculture”. – 2012. – Vol. 12, Issue 4. – P. 274–278.
17. Гораздовский Т.Я. Научные основы реологии: монография / Т.Я. Гораздовский – Луганск: Вид-во СХУ ім. В.Даля, 2009. – 699 с.
18. Эккерт Э.Р. Теория тепло- и массообмена / Э. Р. Эккерт, Р. М. Дрейк. – М.: Госэнергоиздат, 1962. – 562 с.
19. Астарида Д. Массоперенос с химической реакцией / Д. Астарида. – М.: Химия, 1971. – 493 с.
20. Methods for the calculation of physical effects. ‘Yellow Book’. CPR 14E (Part 1). Sdu Uitgevers. Third edition, 1997. – Chapter 3. – P. 23–117. – № 1, 2009. – P. 2–9.

References

1. Lee J. Chemical Automation: A Part of the Well-Centric Production Optimization Loop / J. Lee, G. Vachon, P. Vega // Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, 5-8 November 2006. – Abu Dhabi, UAE, 2006. – p. 76–81.
2. Astrom K. J. Adaptive Control / K. J. Astrom B. Wittenmark. – Addison-Wesley, 1989. – 123 p.
3. Willis M.J. Advanced Process Control / M.J. Willis, M.T. Tham. – <http://lorien.ncl.ac.uk/ming/advcontrl/apc.htm>
4. Stencil' J. I. Matematichne modeljuvannja tehnologichnih ob'ektiv keruvannja / J. I. Stencil'. – К.: ISDO, 1993. – 328 s.
5. Syomin D. Vortex executive devices in control systems of fluid mediums. / D. Syomin, V. Pavljuchenko, Y. Maltsev // An International journal on motorization, vehicle, operation, energy efficiency and mechanical engineering “TEKA Commission of motorization and Energetics in Agriculture”. – 2009. – № 9, V. Sh, – R. 57–62.
6. Golubenko A. Features of diagrams of phases and anomaly of structures of dynamic systems during degradation of their properties / A. Golubenko, D. Marchenko // An International journal on motorization, vehicle, operation, energy efficiency and mechanical engineering “TEKA Commission of motorization and Energetics in Agriculture”. – 2008. – № 9, V. Sh, – R. 77–81.
7. Taganov I. N. Modelirovanie processov masso- i jenergoperenosa / I. N. Taganov. – L.: Himija, 1979. – 203 s.
8. Berd R. Javlenija perenosa / R. Berd, V. St'juart, E. Lajtfut. – М.: Himija, 1974. – 688 s.
9. Stencil' J. I. Matematichne modeljuvannja himichnih procesiv na osnovi teorii reologichnih perehodiv / J. I. Stencil' // Visnik Shidnoukrains'kogo nacional'nogo universitetu imeni Volodimira Dalja. – 2007. – № 5 (111), ch.2. – S. 91–96.
10. Porkujan O. V. Reologichni modeli tehnologichного kontrolju parametriv z vnutrishnimi zv'jaskami u virobniectvi amiachnoї selitri / O. V. Porkujan, J. I. Stencil', O. I. Prokaza // Visnik nacional'nogo tehničnogo universitetu «Harkiv'skij politehničnij institut». Zbirnik naukovih prac'. «Jelektrojenergetika i preobrazovatel'naja tehnika». – 2010. – № 12. – S. 21 – 28.
11. Pilipenko V. Mathematical model-building of reological and thermodynamical processes in modified concrete mix at vibro impact compact method of compression / V. Pilipenko // TEKA Commission of Motorization and Energetics in Agriculture. – 2012. – Vol. 12, Issue 4. – P. 204–209.
12. Sou S. Hidrodinamika mnogofaznyh sistem / S. Sou. – М.: Mir, 1971 – 536 s.

13. Glikin M. A. Ajerozol'nyj kataliz / M. A. Glikin // Teoreticheskie osnovy himicheskoj tehnologii. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430-434.
14. Glikina I. M. Issledovanie ajerozol'nogo nanokataliza v vibroozhizhennom sloe / I. M. Glikina, V. S. Novickij, N. F. Tjupalo, M. A. Glikin // Himichna promislovist' Ukraini. – 2003. – № 3. – С. 24-29.
15. Porkujan O.V Modeljuvannja difuzijnih procesiv v reaktori krekingu aerazol'nim nanokatalizom / Porkujan O.V., Prokaza O.I., Alahmad Almou K. // Visnik Shidnoukraïns'kogo nacional'nogo universitetu imeni Volodimira Dalja. – 2014. – № 9(216). – С. 132-136.
16. Stentsel I. Researches of the system of neutralization process control in the production of ammonium nitrate on the basis of rheological transitions principles / I. Stentsel, O. Porkujan, E. Prokaza // An International journal on motorization, vehicle, operation, energy efficiency and mechanical engineering “TEKA Commission of motorization and Energetics in Agriculture”. – 2012. – Vol. 12, Issue 4. – R. 274–278.
17. Gorazdovskij T.Ja. Nauchnye osnovy reologii: monografija / T.Ja Gorazdovskij – Lugans'k: Vid-vo SNU im. V.Dalja, 2009. – 699 s.
18. Jekkert Je.R. Teorija teplo- i massobmena / Je. R. Jekkert, R. M. Drejk. – M.: Gosjenergoizdat, 1962. – 562 s.
19. Astarida D. Massoperenos s himicheskoj reakciej / D. Askarida. – M.: Himija, 1971. – 493 s.
20. Methods for the calculation of physical effects. ‘Yellow Book’. CPR 14E (Part 1). Sdu Uitgevers. Third edition, 1997. – Chapter 3. – P. 23-117. – № 1, 2009. – P. 2-9.

Алахмад Алмоу К. Математическая модель процесса каталитического крекинга аэрозольным нанокатализом

В работе разработана модель процесса каталитического крекинга аэрозольным нанокатализом на основе теории реологических преобразований. Показано, что реологические переходы в процессе крекинга описываются импульсными функциями. Получена нелинейная математическая модель этого процесса в виде системы дифференциальных уравнений и ее аналитическое решение методом нулевого градиента.

Ключевые слова: каталитический крекинг, аэрозольный нанокатализ, диффузия, моделирование.

Alahmad Almou K. The mathematical model of a catalytic cracking process by the aerosol nanocatalysis

The model of a catalytic cracking process aerosol nanocatalysis based on the theory of rheological changes is given in this paper. It is shown that the rheological transitions in the cracking described pulse functions. The resulting nonlinear mathematical model of the process has the form of the system of differential equations and analytical solution by zero gradient is given.

Keywords: catalytic cracking, nanokataliz aerosol diffusion modeling .

Алахмад Алмоу Кутайба – аспірант кафедри комп'ютерно-інтегрованих систем управління, Технологічний інститут Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), OLGA.PORKUIAN@gmail.com

Рецензент: **Соколов В. І.** – д.т.н., професор

Стаття подана 24.11.2014

УДК 665.637.5

ПЕРЕРАБОТКА МАЗУТА В УГЛЕВОДОРОДЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА

Леоненко С.В., Кудрявцев С.А., Кутакова Д.А.

FUEL OIL CONVERSION TO HYDROCARBONS TECHNOLOGY AEROSOL

Leonenko S.V., Kudryavtsev S.A., Kutakova D.A.

В статье приведены результаты исследований крекинга мазута по технологии аэрозольного нанокатализа. Рассмотрена возможность проведения данного процесса на цеолитсодержащем катализаторе тип (Y) с начальным размером частиц от 0,04 до 0,1 мкм. Приведены существующие методы переработки мазута, описание лабораторной установки, схема лабораторной установки, методы определения светлых нефтепродуктов. При температуре 550 °С выход светлых нефтепродуктов составил 70 – 80 % масс., а при такой же температуре на установке УКМ-600 составляет 44 % масс.

Ключевые слова: каталитический крекинг, мазут, катализатор.

1. Введение. Нефтеперерабатывающая промышленность на сегодняшний день занимает важное экономическое и стратегическое значение в мире. С каждым годом повышается потребность в моторных топливах и смазочных материалах. Поэтому в промышленности применяются вторичные процессы, такие как каталитический крекинг, гидрокрекинг, коксование, изомеризация, алкилирование, риформинг и другие процессы, но и при существующих процессах ведутся поиски новых технологий для увеличения глубины переработки на НПЗ и мини НПЗ.

Мазут получают после первичной разгонки в атмосферной трубчатке, материальный баланс атмосферной трубчатки представлен в табл. 1 [5].

Таблица 1

Материальный баланс блока АТ

Нефть поступило, %		- 100
Получено, % на нефть		
Газ и нестабильный бензин: Фракции:	Н.К. – 180 ⁰ С	- 19.1
	180 – 220 ⁰ С	- 7.4
	220 – 280 ⁰ С	- 11.0
	280 – 350 ⁰ С	- 10.5
Мазут:		- 52.0

Исходя из представленных данных, было решено исследовать мазут как целевое сырье, так как после первичной переработки нефти его остается более 50 % масс.

Мазут до конца XIX века выбрасывали в виде отходов производства. В настоящее время мазут применяют как топливо для котлов или используют его как сырье. Мазут представляет собой смесь углеводородов, нефтяных смол, асфальтенов, карбенов, карбонидов и органических соединений, содержащих металлы (V, Ni, Fe, Mg, Na, Ca). Физико-химические свойства мазута зависят от химического состава исходной нефти и степени отгона дистиллятных фракций. В основном мазут является основным продуктом для вакуумной дистилляции, что позволяет увеличить выход фракций, пригодных для переработки в моторные топлива, масла, парафины церезины и другую продукцию нефтепереработки.

Углубление переработки нефти, с одной стороны, позволяет решить проблему увеличения ресурсов моторных топлив, а с другой — обуславливает сокращение выработки котельных топлив.

На сегодняшний день на НПЗ топливного профиля мазут направляют на вакуумный блок, где преимущественно получают вакуумные газойли, которые в дальнейшем направляют на вторичные процессы, благодаря которым повышается глубина переработки нефти. На НПЗ масляного профиля после вакуумной разгонки получают газойлевые фракции, а также масляные дистилляты, которые используются в производстве смазочных материалов и т.д.

В настоящее время мазут могут перерабатывать на установке гидровисбрекинга [9], а если установка комбинированная, то продукты висбрекинга далее проходят гидроочистку и подвергается крекингу.

При глубокой вакуумной перегонке мазута получают обычно три продукта: легкий вакуумный газойль, углеводородный газ и гудрон. Легкий вакуумный газойль после гидроочистки

используется как компонент дизельного топлива, а углеводородный газ и гудрон перерабатываются в моторные топлива по различным направлениям.

В целом же, в подавляющем большинстве вариантов глубокой переработки мазута является каталитический крекинг газойлевых фракций как наиболее оптимальный процесс использования внутренних ресурсов водорода.

Особенно благоприятно сочетание гидроочистки и легкого гидрокрекинга с каталитическим крекингом, так как это увеличивает внутренние ресурсы водорода в сырье каталитического крекинга, что позволяет получить хорошее дизельное топливо на стадии легкого гидрокрекинга.

Из-за сложности проведения процессов гидровисбрекинга и висбрекинга, которые проводятся при высоких температурах и давлениях, дают возможность для изучения и развития нового процесса крекинга мазута в условиях аэрозольного нанокатализа.

2. Цель и задачи исследования. Целью данного исследования является разработка нового процесса крекинга мазута в условиях аэрозольного нанокатализа.

Задачи исследования:

- разработка лабораторной установки и выяснение фракционный состав мазута;
- обусловить влияние температуры на крекинг мазута без катализатора и диспергирующего материала;
- определить влияние температуры и частоты на крекинг мазута в условиях аэрозольного нанокатализа с применением цеолитсодержащего катализатора тип (Y);
- провести сравнение с действующей установкой крекинга мазута УКМ-600.

3. Методология экспериментальных исследований и аналитического контроля продуктов реакции. Исследования проводились на лабораторной установке, рис. Данная схема похожа на лабораторную установку крекинга вакуумного газойля в условиях аэрозольного нанокатализа [8].

Сырье (мазут) шприцевым дозатором (1) подается в реактор (5), обогреваемый печью (11). В реакторе проходят реакции крекинга. Температура в зоне реакции измеряется с помощью термопары (9) и поддерживается блоком управления (10). Для того, чтобы катализатор не уносился из зоны реакции, предусмотрен металловолокнистый фильтр (6). После реактора продукты поступают в холодильник (7), охлажденный продукт поступает в сборник (8), а газы крекинга поступают в барбатер (8). Реактор совершает возвратно-поступательные движения с помощью виброустройства (4), частота колебаний задается и контролируется с помощью блока управления (2).

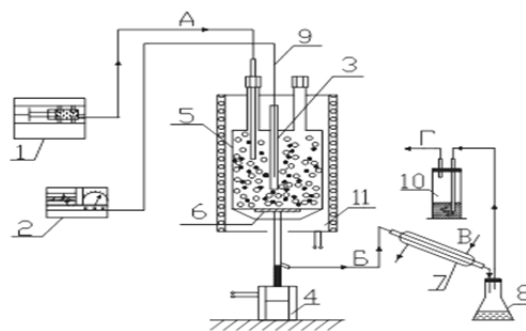


Рис. Схема лабораторной установки процесса крекинга мазута с применением технологии аэрозольного нанокатализа. А – мазут; Б – продукты крекинга; В – вода на охлаждение; Г – газы; 1 – шприцевой дозатор; 2 – блок управления; 3 – карман термопары; 4 – виброустройство; 5 – реактор; 6 – металловолокнистый фильтр; 7 – холодильник; 8 – сборник; 9 – термопара; 10 – барбатер; 11 – печь

Разгонка жидких продуктов крекинга проводилась на лабораторной вакуумной разгонной установке по ГОСТ 11011-85 [7] при давлении 2 кПа до 350 °С широкой фракции (температура кипения при атмосферном давлении), а затем на разгонном аппарате УЛАВ-1-42А [8] отбирается фракция с температурой начала и конца кипения 35–180 °С (бензиновая фракция).

Газовая фаза анализировалась с помощью хроматографа ЛХМ-8 (условия: сорбент - уголь активированный СКТ; длина колонки 1 метр; температура колонки 120 °С; температура детектора 160 °С; ток моста 90 мА). Бензиновая фракция анализировалась на хроматографе Кристалл 5000 (условия: капиллярная колонка; длина колонки 100 метров; температура колонки от 40 – 170 °С; температура детектора 200 °С).

4. Экспериментальная часть. Исследование крекинга мазута в условиях аэрозольного нанокатализа начали проводить на цеолитсодержащем катализаторе тип (Y) с начальным размером частиц от 0,04 до 0,1 мм. На начальной стадии исследования были получены довольно высокие показатели по выходу светлых нефтепродуктов, при этом концентрация катализатора составляет всего 1 г/м³ реактора. Результаты проведенных экспериментов и результаты промышленного крекинга мазута (установка УКМ-600, применяемая на мини-НПЗ) представлены в таблице 2.

Из экспериментальных данных в таблице 2 видно, что при контрольной разгонке в мазуте содержится до 54 % масс. широкой фракции с температурой кипения до 350 °С. При изучении влияния температуры на крекинг мазута показано снижение выхода светлых нефтепродуктов с увеличением температуры, как видно из таблицы 2: при температуре 200 °С выход светлых нефтепродуктов составил 49 % масс., при повышении температуры до 400 °С выход снизился

Таблиця 2

Фракционный состав продуктов крекинга.Объем реактора 38 см³, расход сырья 0,4 мл/мин, амплитуда колебаний 10 мм, объем диспергирующего материала 20 см³

№ п/п	T°С	частота, Гц	фр. н.к. – 180 % масс	фр. 180. – 350 % масс	Газ, % масс	Остаток, % масс	X _{св} % масс	Ф % масс	R кг/м ³ × час
Контрольная разгонка мазута									
2	20	-	-	54	5	41	54	-	-
Данные лабораторных исследований без добавления катализатора (термический крекинг)									
3	200	-	-	49	4	47	49	53	848
4	300		-	51	2	47	51	53	883
5	400		-	48	10	42	48	52	831
Данные лабораторных исследований на цеолитсодержащем катализаторе тип (Y)									
6	400	3	-	62	-	38	62	63	1004
7	450		3	78	2	17	81	85	1316
8	500		-	61	4	35	61	67	987
9	550		-	57	8	35	57	66	918
10	400	4	11	73	1	15	84	85	1342
11	450		6	69	2	23	75	78	1215
12	500		10	66	1	23	76	78	1229
13	550		9	72	4	15	81	86	1311
Результаты, полученные на установке УКМ-600 [6]									
14	550	-	9	35	6	50	44	50	1200

X_{св} – суммарный выход светлых нефтепродуктов

R – производительность реактора

Ф – селективность

на 1 % масс., а при температуре 500 °С процесс провести не удалось из-за постоянной закупорки коксом фильтра на выходе из реактора, что характеризуется сильной коксуемостью из-за протекающих реакций уплотнения. Также из таблицы 2 видно, что применение катализатора при частоте 3 Гц и температуре 450 °С, выход светлых нефтепродуктов составил 81 % масс., а при температурах 400 и 550 °С выход составляет от 57 до 62 % масс.. При частоте 4 Гц и температурой 400 °С получили бензиновую фракцию в количестве 11 % масс. и дизельной фракции в количестве 73 % масс. При температурах 450 – 550 °С выход светлых нефтепродуктов составил от 75 – 81 % масс., что соответственно выше, чем на действующей промышленной установке УКМ–600.

5. Выводы. Был представлен новый процесс крекинга мазута в условиях аэрозольного нанокатализа.

1. Разработана и представлена принципиальная схема лабораторной установки, а так же определен фракционный состав мазута, который составил 54 % масс. светлых нефтепродуктов.

2. Проведение процесса в условиях термического крекинга показало снижение выхода светлых нефтепродуктов, как показано в табл. 2, до 48 % масс.

3. Проведение процесса крекинга с использованием цеолитсодержащего катализатора

тип (Y) позволит увеличить выход светлых нефтепродуктов в зависимости от температуры и частоты с 48 до 84 % масс.

4. На действующей промышленной установке УКМ–600 выход светлых нефтепродуктов составляет 50 % масс., что значительно ниже, чем в предлагаемой технологии. Так же технология аэрозольного нанокатализа позволяет снизить температуру процесса, что не возможно в действующей промышленной установке крекинга мазута. Внедрение технологии аэрозольного нанокатализа позволяет уменьшить энергосатраты, а при этом увеличить глубину нефтепереработки, что приведет к положительному экономическому эффекту.

Литература

1. Гликин М. А. Аэрозольный катализ / М. А. Гликин // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430–434.
2. Аэрозольный нанокатализ. Исследование процесса крекинга высококипящих фракций нефти / Гликин М. А., Кудрявцев С. А., Гликина И. М., Мамедов Б. Б. // Хімічна промисловість України. – 2006. - № 1. – С. 24–29.
3. Каталитический крекинг. Интенсификация процесса с применением технологии аэрозольного нанокатализа / Глікін М. А., Глікіна І. М., Кудрявцев С. О. // Хімічна промисловість України. – 2008. - № 1. – С. 26–30.

4. Кудрявцев С. А. Основы технологии получения бензиновой фракции и этилена аэрозольным нанокатализом : дисс. канд. техн. наук: 05.17.07. – Львів, 2006. – 160 с.
5. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов. – Уфа : Гилем, 2002. – 672 с.
6. Группа компаний «РЕФ – ОИЛ» проектирование мини заводов по переработке нефти. [Установка УKM-600](http://www.ptk96.ru/Albom2_tkm_500/Albom_tkm_500.htm) [Электрон. ресурс] / Группа компаний «РЕФ – ОИЛ» проектирование мини заводов по переработке нефти // МИНИ НПЗ. Режим доступа : http://www.ptk96.ru/Albom2_tkm_500/Albom_tkm_500.htm
7. Нефть и нефтепродукты. Метод определения фракционного состава в аппарате АРН-2 : ГОСТ 11011 – 85. – Введен с 01.01.86. – К : [Б. и.]. – 23 с. – (Межгосударственный стандарт).
8. Кудрявцев С. О. Каталитичний крекінг вакуумного газойлю на ZRO₂ – SIO₂ каталізаторі (лабораторний зразок А-69-1) в умовах аерозольного нанокаталізу / Кудрявцев С. О., Філіпс Т. Ч. // Вісник СХУ ім. В. Даля. - 2014. - №9 [216]. – С. 102-107.
9. Аминский Э. Ф. Глубокая переработка нефти веществ [Электрон. ресурс] / Аминский Э. Ф. // Библиотека Нефть – Газ. Режим доступа к книге : <http://www.himi.oglib.ru/bgl/1406/71.html>
8. Kudrjavcev S. O. Katalitichnij kreking vakuumnogo gazojlju na ZRO₂ – SIO₂ katalizatori (laboratornij zrazok A-69-1) v umovah aerezol'nogo nanokatalizu / Kudrjavcev S. O., Filips T. C. // Visnik SNU in. V. Dalja. - 2014. - №9 [216]. – S. 102-107.
9. Aminskij J. F. Glubokaja pererabotka nefi veshhestv [Elektron. resurs] / Aminskij J. F. // Biblioteka Neft' – Gaz. Rezhim dostupa k knige : <http://shshshshh.himi.oglib.ru/bgl/1406/71.html>

**Леоненко С. В., Кудрявцев С. О., Кутакова Д. О.
Переробка мазуту в вуглеводні за технологією аерозольного нанокаталізу**

У статті наведені результати досліджень крекінгу мазуту за технологією аерозольного нанокаталізу. Розглянуто можливість проведення процесу на цеолітвмісному каталізаторі тип (Y) з початковим розміром часток від 0,04 до 0,1 мм. Наведено існуючі методи переробки мазуту, опис лабораторної установки, схема лабораторної установки, методи визначення світлих нафтопродуктів. При температурі 550 °С вихід світлих нафтопродуктів склав 70 - 80% мас. Що при цих показниках на установці УKM-600 становить 44% мас.

Ключові слова: каталітичний крекінг, мазут, каталізатор.

**Leonenko S. V., Kudryavtsev S. A., Kutakova D. A.
Fuel oil conversion to hydrocarbons technology aerosol nanokataliza**

The paper presents the results of research on cracking heavy oil by aerosol nanocatalysis technology. The possibility of carrying out this process on zeolite catalysts type (Y) with initial particle size of 0.04 to 0.1 mm. Given the existing methods of processing oil and the description of the laboratory setup, vacuum distillation, the methods for the determination of light oil. The output at 550 °C light product yield was 70 - 80% by weight. and at the same temperature for installation UCM-600 is 44 wt%.

Keywords: catalytic cracking, oil, catalyst

Леоненко Сергій Володимирович – аспірант кафедри технології органічних речовин палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), leonenko.2307@gmail.com

Кудрявцев Сергій Олександрович – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), koodryavthev@mail.ru

Кутакова Діана Олексіївна – к.т.н., доцент, провідний науковий співробітник, ДП «ІАП» (м. Северодонецьк), leonenko.2307@gmail.com

Рецензент: **Суворін О. В.** – д.т.н., доцент

Стаття подана 21.11.2014

References

1. Glikin M. A. Ajerozol'nyj kataliz / M. A. Glikin // Teoreticheskie osnovy himicheskoy tehnologii. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430-434.
2. Ajerozol'nyj nanokataliz. Issledovanie processa krekinga vysokokipjashhh frakcij nefi / Glikin M. A., Kudrjavcev S. A., Glikina I. M., Mamedov B. B. // Himichna promislovist' Ukraїni. – 2006. - № 1. – С. 24 -29.
3. Katatliticheskij kreking. Intensifikacija processa s primeneniem tehnologii ajerozol'nogo nanokataliza / Glikin M. A., Glikina I. M., Kudrjavcev S. O. // Himichna promislovist' Ukraїni. – 2008. - № 1. – С. 26-30.
4. Kudrjavcev S. A. Osnovy tehnologii poluchenija benzinovoj frakcii i jetilena ajerozol'nyim nanokatalizom : diss. kand. tehn. nauk: 05.17.07. – L'viv, 2006. – 160 s.
5. Ahmetov S. A. Tehnologija glubokoj pererabotki nefi i gaza: ucheb. posobie dlja vuzov. – Ufa : Gilem, 2002. – 672 s.
6. Gruppy kompanij «REF – OIL» proektirovanie mini zavodov po pererabotke nefi. Ustanovka UKM-600 [Elektron. resurs] / Gruppy kompanij «REF – OIL» proektirovanie mini zavodov po pererabotke nefi // MINI NPZ. Rezhim dostupa : http://shshshshh.ptk96.ru/Albom2_tkm_500/Albom_tkm_500.htm
7. Neft' i nefteprodukty. Metod opredelenija frakcionnogo sostava v apparate ARN-2 : GOST 11011 – 85. – Vveden s 01.01.86. – K : [B. i.]. – 23 s. – (Mezhgosudarstvennyj standart).

УДК 66.084.2: 661.7

АЭРОЗОЛЬНЫЙ НАНОКАТАЛИЗ ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ СЛОЕ. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ КИНЕТИКИ НА ПРИМЕРЕ ТЕСТ-РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Медведев Е.Е., Шершнев С.А., Гликин М.А.

AEROSOL NANOCATALYSIS IN ROTATING BED. INVESTIGATIONS OF PROCESS KINETICS ON EXAMPLE OF ACETIC ACID OXIDATION

Medvedev E.E., Shershnev S.A., Glikin M.A.

В статье предложен и описан новый способ реализации базовых принципов технологии аэрозольного нанокатализа — вращающийся реактор, создана новая лабораторная установка. Проведен первичный анализ эффективности предлагаемой технологии на примере тест-экспериментов, отмечены высокие значения производительности реакционного объема и предельной нагрузки на катализатор. Изучена политермия процесса глубокого окисления уксусной кислоты, влияние скорости вращения реактора на кинетику процесса.

Ключевые слова: аэрозольный нанокатализ, механохимическая активация, глубокое каталитическое окисление, вращающийся слой.

1. Введение. Абсолютное большинство химических превращений, осуществляемых в крупнотоннажном химическом производстве, является газофазными гетерогенно-каталитическими процессами. При эксплуатации каталитических систем в промышленности сталкиваются с целым рядом трудностей и ограничений, связанных с использованием носителей. Поиск и производство новых катализаторов и носителей является наукоемкой и дорогостоящей задачей. Разработка принципиально новых методов осуществления технологических процессов является одной из приоритетных задач современной химической технологии [1]. Одним из таких направлений является проведение гетерогенно-каталитических превращений по технологии аэрозольного нанокатализа (AnC - Aerosol nanoCatalysis), основы которого были разработаны советскими учеными под руководством Гликина М. А. в Северодонецком отделении ГИАП [2]. В основе технологии AnC лежат механохимические эффекты, возникающие при постоянном механическом воздействии на каталитически активное вещество. Каталитическая система в технологии AnC представляет собой движущийся диспергирующий материал (ДМ), поверхность которого покрыта каталитически

активным веществом, подбираемым для заданного класса превращений. В процессе непрерывного движения диспергирующего материала, постоянных ударов и трения происходит механохимическая активация (МХА) катализатора, которая приводит к изменению термодинамических потенциалов активируемого вещества, возникают дефекты поверхности, измельчение до наноразмерного состояния [3].

Главной целью исследования является создание основ технологии нанокатализа во вращающемся слое каталитической системы на базе технологии AnC, которая может быть осуществлена при решении типичных задач, возникающих при изучении новой организации процессов с протеканием химических превращений:

- создание и усовершенствование лабораторной установки и реализация базовых принципов технологии аэрозольного нанокатализа при переходе к вращающемуся слою диспергирующего материала;

- доказательство протекания каталитических процессов в установке нового типа на примере тест-реакций с целью отработки методики эксперимента и изучения основных закономерностей протекания каталитического процесса в новых условиях;

- переход к отработке в лабораторных условиях промышленных процессов основного органического и нефтехимического синтеза.

В качестве первой тест-реакции было выбрано глубокое окисление уксусной кислоты с использованием катализатора - оксида железа III. Именно эта реакция является одной из первых и наиболее изученных реакций в условиях технологии AnC, по результатам исследования которой были сформулированы первые выводы о перспективности новой организации технологии [4].

2. Анализ современного уровня исследований в области AnC. Реализация

каталитических процессов в условиях технологии AnC приводит к снижению количества каталитически активного вещества (до 10^6 раз), а также снимает все ограничения, связанные с применением носителя [4]. Первоначально технология аэрозольного нанокатализа была реализована в аппарате кипящего слоя, в котором МХА катализатора осуществлялась за счет псевдооживления диспергирующего материала. Лабораторные установки были громоздкими, а эксперимент трудоемок. В этом варианте технология требовала значительных расходов реагентов и соблюдения узких газодинамических режимов. По этим причинам для моделирования процессов в кипящем слое было предложено проводить исследования на установках с виброударным или виброоживленным слоем, где МХА катализатора осуществляется за счет вертикальных возвратно-поступательных движений лабораторного реактора и каталитической системы, находящийся внутри него [5]. Производительность реактора с виброударным слоем оказалась выше, чем реактора с кипящим, кроме того, появились новые возможности управления кинетикой процессов [6]. Однако при масштабировании возникают определенные трудности, связанные с колебанием больших масс каталитической системы, что затрудняет переход к промышленной реализации разработанных процессов.

В то же время, для измельчения сырья (например угля на ТЭС) в промышленности уже давно применяются шаровые мельницы. Они являются одними из наиболее простых с инженерной точки зрения, а также энергоэффективных машин измельчения. Для обжига сырья (корунд), в производстве цемента и для сжигания отходов применяются вращающиеся печи. Это хорошо освоенные и широко распространенные простые агрегаты. Создание новых или реконструкция старых печей или мельниц позволит реализовать технологию нанокатализа во вращающемся слое, используя базовые принципы AnC, в промышленности, что, несомненно, повысит технико-экономические показатели реакционного узла.

3. Материалы и результаты исследования.

Вращающийся реактор (рис.1) — инженерное

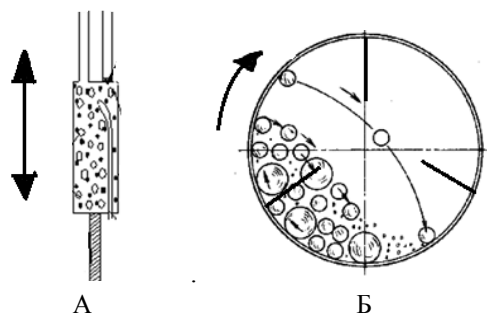


Рис. 1. «А» — реактор с виброударным (виброоживленным) слоем. «Б» — вращающийся реактор
Стрелкой указано направление движения

решение, позволяющие реализовать принципы аэрозольного виброударного слоя в простом конструкторском решении: совместить машину измельчения — шаровую мельницу и химический реактор в одном аппарате. Данное решение было предложено в работе [7] в качестве альтернативы существующим реакторам, используемым в технологии AnC.

В процессе реализации этого решения в лабораторном масштабе первоочередной задачей являлось доказательство протекания каталитических процессов в реакторе подобного типа, а также устойчивости и воспроизводимости показателей во времени. Измеряемым параметром — функцией отклика для реакции глубокого окисления уксусной кислоты является объемная доля углекислого газа в газовой пробе. При прочих равных условиях (температура $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, время пребывания $0,3\text{ сек.}$), отбирались пробы при подаче сырья в:

- пустой реактор;
- реактор, заполненный только диспергирующим материалом;
- в реактор, заполненный каталитической системой, подготовленной по отработанной в AnC методике запыления (ДМ, предварительно запыленный катализатором с навеской свободного катализатора). На протяжении этой серии экспериментов скорость вращения реактора составляла 1 об/сек. Результат считался удовлетворительным при трехкратном повторении (рис. 2).



Рис. 2. Результаты тест-экспериментов по окислению уксусной кислоты. Зависимость объемной доли углекислого газа в газовой пробе от времени опыта

Стабильность и удовлетворительная воспроизводимость результатов свидетельствуют о герметичности узлов и соединений реактора. Резкое отличие процентного содержания углекислого газа в экспериментах на пустом реакторе и реакторе, заполненном каталитической системой, свидетельствует о протекании каталитических процессов.

Способ, интенсивность и количество механического воздействия являются одним из

специфических управляющих параметров технологии. Для целого ряда превращений удалось управлять кинетикой и селективностью процессов, изменяя режим МХА регулировкой скорости вращения реактора, выполненного в форме барабана, объемом 90 мл (рис. 3).

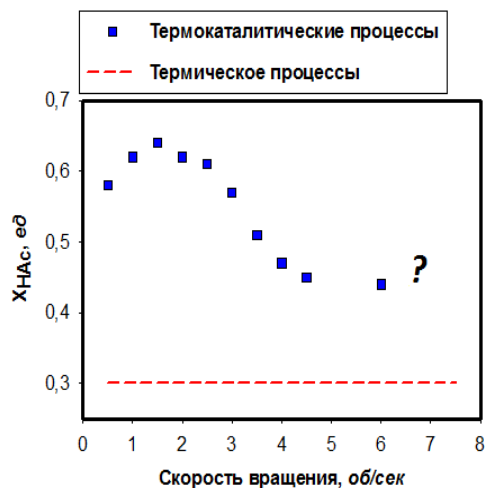


Рис. 3. Влияние скорости вращения реактора на степень конверсии уксусной кислоты

Влияние скорости вращения на степень превращения имеет кажущийся бессистемный характер. Объяснение подобных явлений не является первоочередной задачей исследования. Большее значение на данном этапе имеет решение задачи по нахождению оптимальной величины интенсивности воздействия, при которой достигается максимальная степень превращения сырья в заданных условиях.

При заданных условиях эксперимента наибольшей степени превращения и, как следствие, скорости реакции удалось достигнуть при скорости вращения 3 об/сек. Исходя из этого, дальнейшие эксперименты по исследованию влияния прочих управляющих параметров на скорость окисления будут осуществляться именно при такой скорости вращения. Линеаризация уравнения позволяет рассчитать методом наименьших квадратов коэффициенты уравнения и порядок реакции по скорости вращения: $k_{кат} = k_i \cdot 10,2 \cdot N^{-0,94}$ (рис.4)

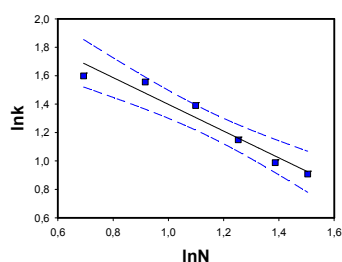


Рис. 4. Влияние скорости вращения реактора на константу скорости в координатах линейной анаморфозы

Исследование температурных зависимостей (рис. 5) позволяет рассчитать кажущиеся энергии

активации термического и каталитического процесса (рис. 6).

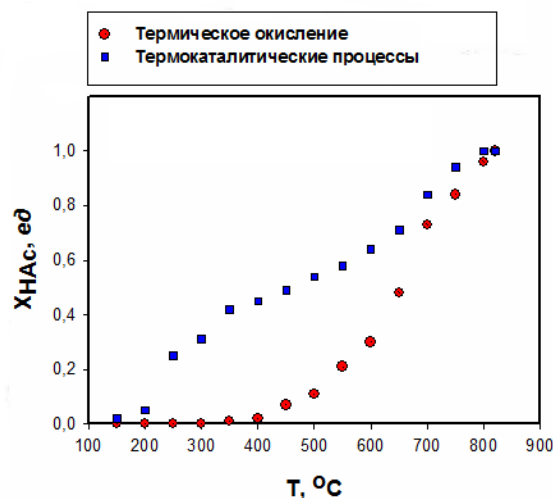


Рис. 5. Политермия процесса глубокого окисления уксусной кислоты: термические и термокаталитические превращения

Степень превращения, а следовательно, и скорость процессов закономерно возрастают с ростом температуры. Температура самовоспламенения уксусной кислоты составляет 450 °С, температура зажигания каталитического процесса — 250 °С. Таким образом, катализатор снижает активационный барьер процесса. После достижения температуры самовоспламенения скорость каталитического процесса заметно превышает скорость горения за счет исключения периода индукции, необходимого для воспламенения, что, возможно, связано с изменением механизма реакции.

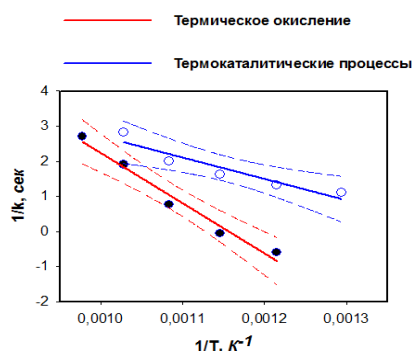


Рис. 6. Уравнение Аррениуса в координатах линейной анаморфозы

Рассчитанная кажущаяся энергия активации термического процесса соответствует 120 кДж/моль, каталитического — 50 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса во внешнекинетической или внешнедиффузионной областях и исключении внутридиффузионных стадий, характерных для традиционного катализа на носителе.

4. Экспериментальная часть. На рис. 7 представлена принципиальная схема для осуществления рассматриваемого процесса в лабораторных условиях.

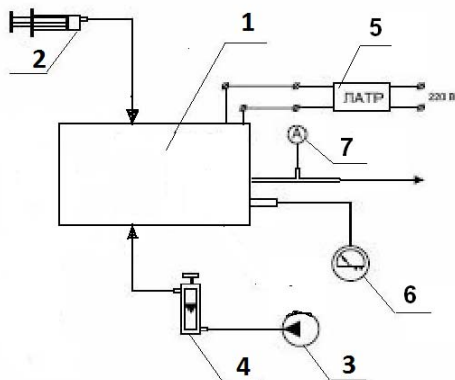


Рис. 7. Схема лабораторной установки

Для экспериментальной работы был изготовлен новый реакционный аппарат (1), в котором предусмотрена возможность непрерывной подачи сырья во вращающийся реактор, находящийся внутри камеры, и отвод продуктов реакции. Герметичность обеспечивалась многочисленными уплотнениями с использованием граффлекса и двумя сальниковыми узлами, вращение осуществлялось при помощи электродвигателя с регулировкой скорости вращения. Ледяная уксусная кислота шприцевым дозатором (2), смешиваясь с воздухом, который нагнетался компрессором (3), расход которого контролируется ротаметром (4), попадала в реактор. Корпус реакционного аппарата нагревался при помощи электроспираль, интенсивность нагрева регулировалась ЛАТР (5), температура в зоне реакции контролировалась термометром (6). Отбор газовых проб осуществляется через пробоотборник (7). Объем реакционной зоны барабана составляет 90 мл.

Каталитическая система, состоящая из стеклянных шариков (диаметром 0,8-1 мм) и свободного катализатора с концентрацией в реакционной зоне 10 г/м^3 , готовилась по стандартной методике [8]. Каталитическая система занимает 50% объема реакционной зоны. Жидкий реагент — уксусная кислота — подавалась со скоростью 40 г/час, воздух — 210-220 л/час, время пребывания составляло порядка 0,29-0,35 сек., температурный интервал исследования — 150-800 °С. Газовая проба анализировалась на хроматографе «ЛХМ».

5. Выводы.

1. На основании предложенного в работе [7] альтернативного варианта осуществления химических превращений, а также в результате его последующего анализа и конструкторской проработки были приняты инженерные решения, позволившие создать новый тип реактора — реактор

с вращающимся слоем каталитической системы, работающий по принципам технологии AnC.

2. Отработаны основы методики проведения экспериментов: достигнута герметичность установки, бесперебойная подача сырья и воспроизводимость результатов.

3. Производительность реакционного объема при температуре 600 °С и скорости вращения 3 об/сек. достигла $240 \text{ кг/м}^3\text{час}$, что более чем в 2,5 раза превышает лучший результат, полученный на установке виброударного слоя [5], и в 2 раза превышает продуктивность установки аэрозольного нанокатализа с кипящим слоем [4].

4. Предельная нагрузка на свободный катализатор составила $7 \cdot 10^5 \text{ кг/кг-час}$, что в 10^6 раз превышает эксплуатационные показатели катализаторов на носителе и сопоставимо с результатами, полученными в аппарате кипящего слоя, однако на 10 порядков уступает результатам, полученным в виброреакторе [4,5,9].

Таким образом, нанокатализ во вращающемся слое обладает всеми базовыми преимуществами, которые присущи технологии AnC, по сравнению с традиционным катализом на носителе. Объединив в себе достоинства аэрозольного нанокатализа в кипящем и виброударном слое, вращающийся реактор решает трудности с инженерным оформлением процесса при масштабировании.

Следующим этапом исследований планируется изучение влияния специфических управляющих параметров (концентрации свободного катализатора, размеров и типа диспергирующего материала, его объемной доли в реакционном объеме и др.) на примере тест-реакции окисления метана, а также промышленного процесса пиролиза пропан-бутановой фракции.

Л и т е р а т у р а

1. Агабеков В. Е. Нефть и газ: технологии и продукты переработки / Агабеков В. Е., Косяков В. К. — Ростов н/Д. : Феникс, 2014. — 300 с.
2. Пат. 2081695 Российская Федерация, МКИ В 01 J 8/08, 8/32. Способ осуществления газофазных химических процессов (аэрозольный катализ) / Гликин М. А., Пихтовников Б. И., Новицкий В. С., Мемедляев З. Н, Кутакова Д. А., Викс И. Н., Принь Е. М.; заявитель и патентообладатель ООО «НИТРОХИМ». - № 94011388 ; заявл. 1.04.94.
3. Молчанов В. В. Механохимия катализаторов / Молчанов В. В., Буянов Р. А. // Успехи химии — 2000. — № 69. — Вып. 5. — С. 476-493.
4. Гликин М. А. Аэрозольный катализ/ Гликин М. А. // Теоретические основы химической технологии — 1996. — Т. 30. — № 4. — С. 430-435.
5. Глікіна І. М. Основи технології аерозольної нанокаталітичної переробки органічних сполук у віброрідженому шарі : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец 05.17.04 «Технологія продуктів органічного синтезу» / І. М. Глікіна. — Львів, 2005.— 20 с.
6. Аэрозольный нанокатализ. Изучение процесса крекинга n-пентана до олефинов / Гликин М. А., Кудрявцев С. А., Гликина И. М., Мамедов Б. Б. //

Хімічна промисловість України. – 2005. — № 4. – С. 30-38.

7. Шершнів С. А. Получение углеводородов из синтез-газа по технологии аэрозольного нанокатализа : дисс... канд. техн. наук: 05.17.04. / Шершнів Сергей Анатольевич – Луганск, 2012. – 129 с.
8. Кудрявцев С. А. Основы технологии получения бензиновой фракции и этилена аэрозольным нанокатализом : дис. ...канд. техн. наук : спец 05.17.07 / С. А. Кудрявцев. — Л., 2006. — 160 с.

References

1. Agabekov V. E. Neft I Gaz: tekhnologii I produkty pererabotki / Agabekov V. E., Kosyakov V. K. – Rostov n/D, Fenix, 2014. – 300 s.
2. Pat. 2081695 Rossiyskaya Federatsiya, MKI B 01 J 8/08, 8/32. Sposob osushchestvleniya gazofaznykh khimicheskikh protsessov (aerozol'nyy kataliz) / Glikin M. A., Pikhovnikov B. I., Novitskiy V. S., Memedlyayev Z. N., Kutakova D. A., Viks I. N., Prin' E. M. ; zayavitel' i patentoobladatel' OOO «NITROKhim» . — № 94011388 ; zayavl. 1.04.94.
3. Molchanov V. V. Mekhanokhimija katalizatorov / Molchanov V. V., Bujanov R. A. // Uspekhi khimii – 2000, —№ 69—Вып 5. – S. 476-493.
4. Glikin M. A. Aerosolnij kataliz / Glikin M. A. // Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii — 1996. - T 30.— № 4.— S. 430-435.
5. Glikina I. M. Osnovi tekhnologii aerozol'noї nanokatalitichnoї pererobki organichnikh spoluk u vibrozridzhenomu shari : avtoref. dis. na zdobuttya nauk. stupenya kand. tekhn. nauk : spets 05.17.04 «Tekhnologiya produktiv organichnogo sintezu» / I. M. Glikina. — L., 2005.— 20 s.
6. Aerozolnyj nanokataliz. Izuchenije processa krekinga n-pentana do olefinov / Glikin M. A., Kudryavtsev S. A., Glikina I. M., Mamedov B. B. // Khimichna promislivost Ukrainy. — 2005. — № 4. – S. 30-38.
7. Shershnev S. A. Polucheniye uglevodorodov iz sintez-gaza po tekhnologii aerozalnogo nanokataliza. Diss... kand. tekhn. nauk: 05.17.04. / Shershnev Sergey Anatolyevich – Lugansk, 2012. – 129 s.
8. Kudryavtsev S. A. Osnovy tekhnologii polucheniya benzinovoy fraktsii i etilena aerozol'nym nanokatalizom : diss. ...kand. tekhn. nauk : spets 05.17.07 / S. A. Kudryavtsev. — L., 2006. — 160 s.

Медведєв Є. Є., Шершнів С. А., Глікін М. А. Нанокатализ у шарі, що обертається. Дослідження елементів кінетики на прикладі тест-реакції окиснення оцтової кислоти.

У статті запропонований та описаний новий спосіб реалізації базових принципів технології аерозольного нанокаталізу — реактор, що обертається, сконструйована нова лабораторна установка. Проведено первинний аналіз запропонованої технології на прикладі тест-експериментів, отримано високі значення продуктивності реакційного об'єму та навантаження на катализатор. Досліджено політермію процесу глибокого окиснення оцтової кислоти та вплив швидкості обертання на кінетику процесу.

Ключові слова: аерозольний нанокатализ, механохімічна активація, глибоке каталітичне окиснення, шар, що обертається.

Medvedev E. E., Shershnev S. A., Glikin M. A. Aerosol nanocatalysis in rotating bed. Investigations of process kinetics on example of acetic acid oxidation

Principles of aerosol nanocatalysis technology using rotary reactor are investigated, was construction a new laboratory facility. The primary screening test experiment was conducted. A high yield of the reaction volume and high ultimate load on the catalyst was obtained. The effect of temperature on the process of deep oxidation of acetic acid and the influence of the rotational speed of the reactor on the kinetics of the process was studied. Preliminary results of investigations are brought.

Keywords: aerosol nanocatalysis, mechanochemical activation, deep catalytic oxidation.

Медведєв Євген Євгенович – аспірант кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), forzamedvedev@i.ua

Шершнів Сергій Анатолійович – к.т.н., старший викладач кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), asp-sti@yandex.ru

Глікін Марат Аронович – д.т.н., професор, завідуючий кафедрою технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Рецензент: Суворін О.В. – д.т.н., доцент.

Стаття подана 27.11.2014

УДК 551.435.82

ОЦЕНКА И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УГЛЕКИСЛОТНОЙ АГРЕССИИ КАРСТОВЫХ ВОД В ЗОНАХ ВЛИЯНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Мохонько В.І.

THE ESTIMATION AND FORECASTING CARBON DIOXIDE AGGRESSION KARST WATERS IN INFLUENCE ZONES INDUSTRIAL FACILITIES

Mokhonko V.I.

В статье на основании экспериментальных исследований скорости растворения карбоната кальция предложен метод оценки углекислотной агрессии карстовых вод, позволяющий прогнозировать развитие мело-мергельного карста на территориях с высокой техногенной нагрузкой. По методу Ланжелье проведена оценка углекислотной агрессии карстовых вод в зонах влияния химического предприятия и накопителя промышленных отходов.

Ключевые слова: мело-мергельный карст, активизация, скорость растворения, карбонат кальция, техногенная нагрузка, углекислотная агрессия, индекс Ланжелье.

Введение. Активизация экзогенных геологических процессов в условиях высокой техногенной нагрузки на геологическую среду создает значительные трудности при хозяйственном освоении и использовании территорий их развития, а также требует разработки и применения новых методов наблюдения, оценки и прогнозирования. На территории Украины наиболее широкое распространение получил карстовый процесс – процесс растворения и выноса горных пород подземными водами, приводящий к формированию особых карстовых форм рельефа – пещер, воронок и т.п., охватывающий отложения разного возраста и состава на площади, занимающей более 60% территории Украины, в том числе более 60% территории Луганской области.

Геолого-экологическая роль карста и особенности развития карстовых регионов характеризуются большим разнообразием в зависимости от условий и факторов карстогенеза и их проявления в конкретной геологической обстановке. Активизация карстовых процессов, зачастую вызванная промышленным освоением регионов их развития, способствует ухудшению и истощению ресурсов подземных и поверхностных вод, деградации растительных сообществ, изменению ландшафтов. Кроме того, техногенная активизация карстовых процессов на территориях с

высоким уровнем промышленного освоения создает потенциальную угрозу для устойчивости гидротехнических сооружений, фундаментов зданий, инженерных коммуникаций и может привести не только к значительному материальному ущербу, но и к катастрофическим последствиям вследствие аварий на промышленных предприятиях, расположенных на закарстованных территориях.

1. Анализ методов определения интенсивности карбонатной агрессии карстовых вод. При организации мониторинга карстового процесса необходимо решать целый ряд вопросов, одним из которых является оценка и прогнозирование агрессивных свойств карстовых вод по отношению к вмещающим породам при техногенном изменении их состава.

При развитии карбонатного карста преобладающим является гидрокарбонатное растворение CaCO_3 , обусловленное присутствием в природной воде различных форм угольной кислоты ($\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$), соотношение между которыми контролируют величину pH раствора. В природных водах диапазон $6,4 < \text{pH} < 10,3$ отвечает полю преобладающей активности гидрокарбонат-иона HCO_3^- ; при $\text{pH} < 6,3$ доминирующей становится активность недиссоциированных молекул H_2CO_3 ; при $\text{pH} > 10,3$ преобладающей формой становится карбонат-ион CO_3^{2-} [1].

Концентрация в природных водах недиссоциированных молекул H_2CO_3 составляет обычно лишь доли процента от общего количества свободной углекислоты, под которой понимают сумму $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$. Поэтому без заметной погрешности можно принять, что концентрация свободной углекислоты соответствует концентрации CO_2 . Свободная углекислота, находящаяся в растворе в концентрации, превышающей равновесную, является агрессивной углекислотой. Соответственно, воду, содержащую CO_2 в

концентрации, превышающей равновесную, называют агрессивной.

Таким образом, угольная кислота в присутствии CaCO_3 может находиться в водном растворе одновременно в виде:

- 1) гидрокарбоната кальция;
- 2) добавочной, или равновесной, уголекислоты, необходимой для поддержания концентрации гидрокарбоната кальция в растворе;
- 3) избыточной (агрессивной) уголекислоты, способствующей растворению CaCO_3 и определяющей интенсивность карбонатной агрессии.

Как отмечалось в монографии Д. С. Соколова [2], введенное И. Тильмансом и О. Геблейном понятие агрессивной уголекислоты как показателя агрессивности вод по отношению к карбонатным соединениям является общепринятым, однако, используемый для ее определения метод Гейера позволяет установить карбонатную агрессию природных вод лишь для условий закрытых равновесных систем и неприменим для открытых систем. Главной же задачей при прогнозировании карбонатного карстонега является оценка агрессивности карстовых вод с учетом многообразия условий, существующих в открытых системах как в природной, так и в техногенно измененной обстановке.

Склонность растворов к растворению или осаждению CaCO_3 при различной температуре и химическом составе можно установить, определив концентрацию равновесной уголекислоты по формуле И.Э. Апелцина [1]:

$$[\text{CO}_2]_{\text{равн}} = \frac{K_2}{K_1 \cdot \text{ПП}_{\text{CaCO}_3}} \cdot f_{\text{HCO}_3^-}^2 \cdot f_{\text{Ca}} \cdot [\text{HCO}_3^-]^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}], \quad (1)$$

где K_1, K_2 – термодинамические константы первой и второй степени диссоциации угольной кислоты; $\text{ПП}_{\text{CaCO}_3}$ – произведение растворимости карбоната кальция; $f_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ и f_{Ca} – коэффициенты активности соответствующих ионов; $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{Ca}^{2+}]$ – концентрации соответствующих ионов, определенные аналитически.

Возможность качественного определения склонности воды к растворению или осаждению CaCO_3 дает сравнение равновесной концентрации CO_2 с концентрацией, определенной аналитически или вычисленной по формуле:

$$[\text{CO}_2] = \frac{a\text{H}^+ \cdot [\text{HCO}_3^-] \cdot f_{\text{HCO}_3^-}}{K_1}, \quad (2)$$

где $a\text{H}^+$ – активность ионов водорода.

Учитывая вышеизложенное, при прогнозировании карбонатного карстонега предлагается в качестве показателя карбонатной агрессии карстовых вод использовать индекс Ланжелье (J), который широко применяется на практике как показатель интенсивности карбонатной агрессии вод хозяйственно-питьевых и

производственных водопроводных систем и как индикаторный параметр, характеризующий агрессивность воды наряду с концентрацией O_2 и суммой концентраций хлоридов и сульфатов [3].

Оценка отклонения уголекислотной системы воды от равновесного состояния по методу Ланжелье производится путем сравнения измеренной (фактической) величины pH с величиной $\text{pH}_S - \text{pH}$ равновесного насыщения:

$$J = \text{pH} - \text{pH}_S. \quad (3)$$

При $\text{pH} < \text{pH}_S$ ($J < 0$) вода склонна к растворению карбонатных отложений (агрессивна), при $\text{pH} > \text{pH}_S$ ($J > 0$) вода склонна к образованию карбонатных отложений, при $\text{pH} = \text{pH}_S$ ($J = 0$) вода не склонна ни к одному из этих процессов, то есть стабильна.

Величина pH_S может быть определена по формуле, представленной И. Э. Апелциным символически в следующем виде [1]:

$$\text{pH}_S = f_1(t) - f_2(\text{Ca}^{2+}) - f_3(\text{Щ}) + f_4(P), \quad (4)$$

где $f_1(t) = \text{p}K_2 - \text{p} \text{ПП}_{\text{CaCO}_3}$ – функция температуры воды; $f_2(\text{Ca}^{2+}) = \lg(\text{Ca}^{2+})$ – функция содержания в воде катионов кальция; $f_3(\text{Щ}) = \lg(\text{Щ})$ – функция щелочности воды; $f_4(P) = 2,5 \sqrt{\mu}$ – функция общего солесодержания.

2. Материалы и результаты исследований.

С целью установления возможности использования индекса Ланжелье в качестве показателя карбонатной агрессии была определена корреляционная зависимость наблюдаемых констант скорости растворения CaCO_3 в загрязненных отходами содового производства подземных водах от индекса насыщения Ланжелье.

В качестве модельных растворов использовались природная вода, отобранная из верхнемелового мело-мергельного горизонта (проба 1), фильтрат дистиллерной суспензии из накопителей предприятия по производству кальцинированной соды ОАО «Лиссода» (проба 5) и смеси природной воды и дистиллерной суспензии в соотношении 9:1, 3:1 и 1:3 (пробы 2, 3, 4 соответственно). Соотношение природной воды и фильтрата дистиллерной суспензии подбиралось таким образом, чтобы состав модельных растворов был близок к составу проб воды, отобранных из наблюдательных скважин ОАО «Лиссода».

Определение констант скорости растворения модельных растворов проводилось следующим образом. В термостатированные стаканы опускались вырезанные из мела пластины диаметром 0,033 м и высотой 0,005 м, затем в них приливались модельные растворы объемом 0,00005 м³ в соотношении жидкое:твердое – 10:1. Через равные промежутки времени (15 минут) растворы перемешивались, отбиралась проба, в которой по стандартной методике определялась концентрация ионов Ca^{2+} . По результатам измерений вычислялись приращения концентрации ионов Ca^{2+} во времени.

Исследования проводились при температуре 18°C. Результаты измерений обрабатывались по известным кинетическим уравнениям [4]. По результатам обработки экспериментальных данных строились графические зависимости значения аппроксимирующей функции от времени. По тангенсу угла наклона аппроксимирующих прямых к оси t определялось численное значение наблюдаемых констант скоростей соответствующих механизмов растворения.

Константы скорости растворения CaCO_3 в модельных растворах, полученные для температуры 18 °С, и результаты расчета индекса Ланжелье по формулам (3, 4) приведены в таблице, а зависимость константы скорости растворения CaCO_3 от индекса насыщения Ланжелье – на рис.

Т а б л и ц а
Константы скорости растворения CaCO_3
и индексы Ланжелье (J) модельных растворов

Номер пробы	Численное значение константы k , с^{-1}	Индекс Ланжелье J
1	$3,1 \cdot 10^{-7}$	-0,06
2	$6,41 \cdot 10^{-7}$	-0,36
3	$1,49 \cdot 10^{-6}$	-2,67
4	$1,36 \cdot 10^{-6}$	-2,09
5	$3,83 \cdot 10^{-7}$	-0,17

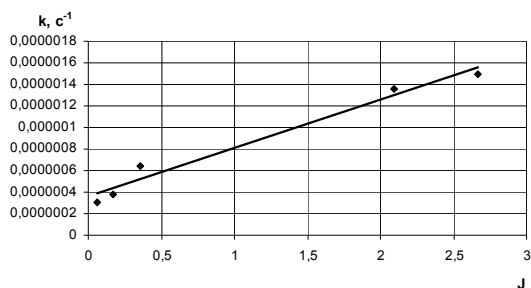


Рис. Зависимость константы скорости растворения CaCO_3 от индекса Ланжелье

3. Обсуждение результатов. Прямая корреляционная зависимость численных значений индекса Ланжелье от рассчитанных констант растворения (отклонение экспериментальных данных от аппроксимирующей прямой составляет 97,5%) (рис. 1) позволяет использовать индекс Ланжелье в качестве показателя, характеризующего карбонатную агрессию карстовых вод

Численные значения индекса Ланжелье (см. табл. 1) показывают, что наиболее агрессивными по отношению к мело-мергельным породам являются пробы 3 и 4, представляющие собой смеси фильтрата дистиллерной суспензии и природной воды в соотношении 1:3 и 3:1. Содержание углекислоты в пересчёте на HCO_3^- составляет в этих пробах 261,5 мг/л и 760,5 мг/л соответственно и значение pH равно соответственно 7,43 и 7,89 (слабощелочная реакция). Природная вода

верхнемелового горизонта, имея значение pH = 6,95 и низкую концентрацию ионов HCO_3^- , слабо склонна к растворению карбонатов. Фильтрат дистиллерной жидкости содержит большую концентрацию (1010 мг/л) угольной кислоты в пересчёте на HCO_3^- , но значение pH = 9,37 (щелочная) и, следовательно, также обладает незначительной агрессией по отношению к мело-мергельным породам.

С целью подтверждения полученных результатов, а также с целью оценки и прогнозирования развития карстового процесса в мело-мергельных отложениях Северодонецкой равнины на территории Рубежанско-Северодонецкой агломерации было проведено определение карбонатной агрессии карстовых вод мело-мергельного горизонта по методу Ланжелье в зонах влияния химического предприятия ЧАО «Северодонецкое объединение Азот» и накопителя жидких отходов производства кальцинированной соды ОАО «Лиссода». Индекс Ланжелье рассчитывался по данным гидрохимических анализов проб воды, отобранных из девяти наблюдательных скважин ОАО «Лиссода», расположенных в зоне влияния накопителя, четырнадцати наблюдательных скважин ЧАО «Северодонецкое объединение Азот», а также водозаборной скважины, расположенной вне зон влияния указанных промышленных объектов.

Результаты расчетов карбонатной агрессии подземных вод по методу Ланжелье показали, что практически на всей территории влияния накопителей жидких отходов производства кальцинированной соды «Лиссода» вода мело-мергельного водоносного горизонта агрессивна по отношению к вмещающим породам. Исключение составляют пробы воды, отобранные из скважин 86К и 1449н, расположенных в непосредственной близости от очагов фильтрации жидких отходов из накопителей, и практически не отличающиеся по составу от дистиллерной суспензии. Из четырнадцати скважин, расположенных на промышленной площадке ЧАО «Северодонецкое объединение Азот» в шести скважинах вода стабильна, в четырех - агрессивна и в четырех - склонна к образованию карбонатных отложений. Такие различия в характеристике карбонатной агрессии карстовых вод на промышленной площадке ЧАО «Северодонецкое объединение Азот» могут быть объяснены тем, что скважины расположены на территориях влияния отдельных цехов предприятия, сточные воды которых имеют разный химический состав и, соответственно, различные агрессивные свойства по отношению к карбонатным отложениям. Вода из водозаборной скважины, расположенной за пределами зон влияния промышленных объектов, характеризуется как стабильная.

Выводы. Использование метода Ланжелье позволяет с достаточно высокой степенью

достоверности оценивать и прогнозировать агрессивные свойства карстовых вод по отношению к вмещающим породам при техногенном изменении их состава, а также оконтуривать площади техногенной активизации карстового процесса, вызванной поступлением в карстовые горизонты промышленных сточных вод.

Литература

1. Кучеренко Д. И. Обратное водоснабжение (системы водяного охлаждения) / Д. И. Кучеренко, В. А. Гладков. – М. : Стройиздат, 1980. – 168 с.
2. Соколов Д. С. Основные условия развития карста / Д. С. Соколов. – М. : Госгеолтехиздат, 1962. – 322 с.
3. Аксельруд Г. А. Растворение твердых тел / Г. А. Аксельруд, А. Д. Молчанов. – М. : Химия, 1977. – 272 с.
4. Гуринович А. Д. Системы питьевого водоснабжения с водозаборными скважинами: Планирование, проектирование, строительство и эксплуатация: Монография / А. Д. Гуринович. – Минск : УП «Технопринт», 2004. – 244 с.

References

1. Kucherenko D. I. Oborotnoe vodosnabzhenie (sistemi vodyanogo ohlazhdeniya) / D. I. Kucherenko, V. A. Gladkov. – M. : Stroyizdat, 1980. – 168 s.
2. Sokolov D. S. Osnovnie usloviya razvitiya karsta / D. S. Sokolov. – M. : Gosgeoltekhizdat, 1962. – 322 s.
3. Akselrud G. I. Rastvorenie tverdykh tel / G. I. Akselrud, A. D. Molchanov. – M. : Himiya, 1977. – 272 s.
4. Gurinovich A. D. Sistemi pityevogo vodosnabzheniya s vodozabornimi skvazhinami : Planirovanie, proektirovanie, stroitelstvo i ekspluatatsiya : Monografiya / A. D. Gurinovich. – Minsk : UP «Tehnoprint», 2004. – 244 s.

Мохонько В.І. Оцінка і прогнозування вуглекислотної агресії карстових вод у зонах впливу промислових об'єктів

У статті на підставі експериментальних досліджень швидкості розчинення карбонату кальцію запропоновано метод оцінки вуглекислотної агресії карстових вод, що дозволяє прогнозувати розвиток крейдо-мергельного карсту на територіях з високим рівнем техногенного навантаження. За методом Ланжельє проведена оцінка вуглекислотної агресії карстових вод у зонах впливу хімічного підприємства і накопичувача промислових відходів.

Ключові слова: крейдо-мергельний карст, активізація, швидкість розчинення, карбонат кальцію, техногенне навантаження, вуглекислотна агресія, індекс Ланжельє.

Mokhonko V.I. The estimation and forecasting carbon dioxide aggression karst waters in influence zones industrial facilities

In this paper on the basis experimental studies of the dissolution rate of calcium carbonate a method of estimation the aggression of the carbonate karst water is suggested. The method allows predicting the development of the chalk-marly karst in areas with high technogenic load. The carbon dioxide aggression karst waters in the zones of influence of the chemical enterprise and industrial waste storage been evaluated by the method of Langelier.

Keywords: chalk-marly karst, intensification, dissolution rate, calcium carbonate, technogenic load, carbon dioxide aggression, index Langelier.

Мохонько Вікторія Іванівна – к. геол. н, доцент кафедри технології неорганічних речовин, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), maxvika@rambler.ru

Рецензент: Суворін О.В. – д.т.н., доцент

Стаття подана 19.11.2014

УДК 667.2: 628.54

ДОСЛІДЖЕННЯ ПО ВИКОРИСТАННЮ ШЛАКІВ ТЕС ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВИРОБНИЦТВ ОРГАНІЧНИХ НАПІВПРОДУКТІВ І БАРВНИКІВ

Назаренко О.С., Зайцева С.О.

STUDY ON USING THE SLAG TPP SEWAGE PRODUCTION OF ORGANIC INTERMEDIATES AND DYESTUFF

Nazarenko E.S. Zaitseva S.O.

В роботі вивчена можливість очистки промислових стічних вод із накопичувачів хімічного комбінату «Рубіжанський Краситель». Дослідження проводили з використанням відходів промисловості - виносу золи і шлаку від спалювання вугілля. Встановлено, що при контакті виносу золи із стічними водами проходить їх нейтралізація, а також очистка від органічних речовин за рахунок адсорбції та коагуляції. Ступінь знебарвлення стічних вод складає 91,4-96,7 %, а кількість органічних речовин у стічних водах (по ХСК) зменшується на 45-50 %. Запропоновано заповнювати накопичувачі золою та шлаком – відходами при спалюванні вугілля на ТЕС заводу «Заря» для рекультивації накопичувачів з одночасною очисткою стічних вод, які в них акумульовані.

Ключові слова: виробництво барвників, накопичувачі, стічні води, зола-виніс, знебарвлення, рекультивація.

1. Вступ. Технологія виробництва органічних напівпродуктів і барвників пов'язана із утворенням значної кількості високо мінералізованих, сильно забруднених високотоксичними органічними речовинами промислових стічних вод. Очищення таких стічних вод проводять на локальних та загально заводських очисних спорудах. Частину промислових стічних вод хімічного комбінату «Рубіжанський Краситель» довгий час акумулювали в накопичувачах. Це високо мінералізовані стічні води, які також вміщують сульфо-, нітро- та амінопохідні нафталінового, антрахінонового ряду, пластифікатори.

Накопичувачі промислових стічних вод на даний час являються основним джерелом забруднення довкілля у місті Рубіжне. Об'єм накопичувачів складає 1400 млн. м³, площа дзеркала 30 га, їх глибина складає 6,7 м. У літній період із поверхні накопичувачів проходить випаровування летких з парами води органічних речовин. Завдяки цьому карти накопичувачів №3 і №4 практично осушені. За даними державної санітарно-епідеміологічної служби у 2012 році питома вага проб, які перевищують гранично-допустимі

концентрації для атмосферного повітря населених місць, в місті Рубіжне складала: по двоокису азоту - 5,3 %, по сірчаній кислоті - 6,4 %, хлористому водню - 0,96 %, фенолу – 8 %, по аніліну та нітрохлорбензолу (речовини з канцерогенним впливом) – відповідно 6,9 % та 9,8 % [1]. Забруднення атмосферного повітря в місті призводить до зростання захворюваності населення. Захворюваність дітей у місті новоутвореннями в 2010 році перевищувала середній по області показник у 1,8 рази, районний - у 4,5 рази [2].

Накопичувачі бувшого ВАТ «Рубіжанський Краситель» розташовані на території заплавної тераси ріки Сіверський Донець, де знаходиться основне родовище підземних артезіанських вод. За 70 років акумуляції промислових стічних вод накопичувачі стали основним джерелом забруднення підземних вод органічними та неорганічними компонентами. Загальна площа забруднення підземних вод верхньокрейдяного водоносного горизонту фенолами у 2012 р. складала 9,9 км². Площа забруднення підземних вод алювіального водоносного горизонту аміно- і нітропродуктами становила 5,4 км² [1]. Тому проблема ліквідації та рекультивації накопичувачів промислових стічних вод є дуже актуальною.

2. Метою даної роботи було вивчення можливості використання виносної золи і шлаку від спалювання вугілля на ТЕС в якості адсорбентів і коагулянтів для очищення стічних вод із накопичувачів від органічних забруднюючих речовин. Використання золошлакових матеріалів у промисловості, будівельній індустрії та сільському господарстві - один із стратегічних шляхів вирішення екологічної проблеми в зоні роботи ТЕС [3]. Відомо, що золу і шлаки ТЕС можна використовувати для освітлення води [4]. Запатентований спосіб отримання залізо-алюмінієвого коагулянту із золи ТЕС або глини, який включає вилуговування оксидів металів

розчином сірчаної кислоти і хлориду натрію з подальшим його використанням для очищення стічних вод [5]. Встановлені оптимальні умови одержання змішаного коагулянту із металургійного шлаку для подальшої очистки стічних вод, забруднених нафтопродуктами [6].

В даній роботі використовували золу і шлак теплоелектростанції хімічного заводу «Зоря». Процес спалювання вугілля марки АШ складається із стадій підготовки, спалювання пиловидного вугілля, уловлювання виносу золи, видалення шлаку. Відходами є зола-виніс (кількість 5 т/добу) і шлак (кількість 3 т/добу). Такі відходи потребують утилізації або розміщення на полігонах.

3. Основні матеріали та результати досліджень. Проведено відбір і аналіз проб стічних вод із різних карт накопичувачів. Стічні води аналізували на реакцію середовища (по значенню рН), забарвленість їх визначали фотокolorиметричним методом в градусах біхроматно-кобальтової шкали. Вміст органічних речовин визначали по хімічному споживанню кисню (ХСК), вміст суми органічних і неорганічних речовин – по сухому залишку, вміст неорганічних речовин - по залишку після прожарювання. Аналізи проводили згідно стандартних методик [7]. В таблиці 1 приведені результати аналізів стічних вод із карт накопичувачів 1,2,5.

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники забруднення промислових стічних вод із накопичувачів

№ карти накопичувача	рН, одиниці	Забарвленість, градуси	ХСК, мгО ₂ /дм ³	Сухий залишок, г/дм ³	Залишок після прожарювання, г/дм ³
1	2,93	3937	2160	62,0	53,6
2	3,88	2850	1920	55,8	48,3
5	5,60	1313	1626	33,1	28,9

Із приведених результатів аналізів можна зробити висновки, що стічні води у різних картах накопичувачів значно відрізняються по фізико-хімічному складу. У 1-ій і 2-ій картах накопичувачів знаходяться кислі промислові стічні води, які необхідно нейтралізувати. Всі стічні води мають підвищену забарвленість - від 1313 до 3937 градусів, концентрація в них органічних речовин (по ХСК) складає від 1626 до 2160 мгО₂/дм³, мінеральних речовин (по залишку після прожарювання) - від 28,9 до 53,6 г/дм³. Таким чином, для зменшення забруднення довкілля (повітря і підземних вод) такі води слід очистити.

У даній роботі були проаналізовані зола-виніс і шлак ТЕС хімічного заводу «Зоря». Зола – виніс (пиловидне вугілля - проба №1) характеризувалася такими показниками: середня зольність 29,6 %; насипна щільність 0,7 г/см³; у шлаку вугільного (проба №2), який представляє собою остекловані оксиди кремнію і інших металів, середня зольність

складала 92 %. Згідно технічних показників марки вугілля АШ (розміром 0-13 мм) у його золі міститься 0,9 % оксидів натрію, 2 % оксидів калію, 0,75 % оксидів кальцію, 0,99 % оксидів магнію всього - 4,75 % оксидів лужних і лужно - земельних металів; вміст SiO₂ - 50,7 %, Fe₂O₃ - 11,4 %, Al₂O₃ - 28,3 % [3].

Методика проведення експерименту була такою: у конічні колби вносили по 100 см³ стічних вод з накопичувачів, певну кількість твердих відходів, витримували таку суміш протягом деякого часу, періодично аналізуючи водну фракцію. Вивчали вплив доз твердих відходів, а також часу контактування їх із стічними водами на ступінь очищення від органічних речовин. Були проведені досліди для співставлення ефективності дії пиловидного вугілля (золи-виносу №1) і шлаку (№2) при їх дозі 1:1 (по масі по відношенню до кількості стічних вод). На рис. 1 приведені данні по ступеню знебарвлення стічних вод із різних карт накопичувачів.

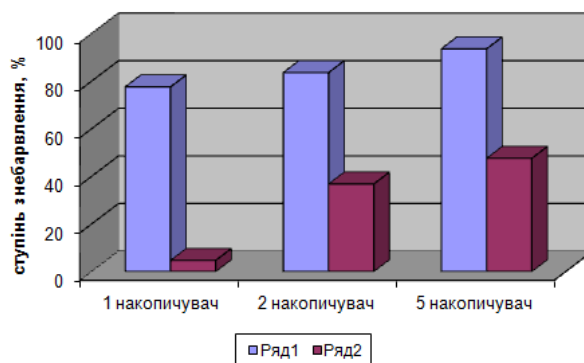


Рис. 1. Величини ступеню знебарвлення стічних вод для проб золи № 1 (ряд 1) і шлаку №2 (ряд2) при тривалості контакту - 12 діб

Із одержаних даних можна зробити висновок, що ступінь знебарвлення стічних вод золою-виносом (№1) майже в 2 рази вище ніж шлаком (№2). Зола-виніс - це частково активоване вугілля за рахунок видалення з нього легких органічних речовин при знаходженні в зоні високої температури. Була визначена адсорбційна ємність проб золи №1 і шлаку №2 в статичних умовах (перемішували 10 г золи з 100 см³ водного розчину о-нітроаніліну концентрацією 0,25 г/дм³). Ємність для золи №1 складала - 0,00865 г/г, для шлаку №2 - 0,000096 г/г, що у 90 разів менше.

Ступінь очищення також залежить від концентрації забруднюючих речовин у стічних водах. Кращі результати досягнуті при обробці стічних вод із карти №5 накопичувача, де концентрація забруднень найменша. В таблиці 2 приведені результати цієї серії дослідів.

Т а б л и ц я 2

Показники промислових стічних вод із накопичувачів після контакту з золою №1 і шлаком №2, доза 1:1

Показник	Карта №1		Карта №2		Карта №5	
	Зола №1	Зола №2	Зола №1	Зола №2	Зола №1	Зола №2
рН, одиниці	7,38	4,75	7,71	4,34	7,84	7,08
Ступінь знебарвлення, %	77,6	4,7	83,6	36,8	93,6	47,6
Ступінь очистки по ХСК, %	23	18,3	37,8	19,7	39,7	27,8

При контакті стічних вод із вугільною золою проходить процес нейтралізації кислот, які в них містяться. Як видно із наведених даних, зола №1 має більш лужні властивості у порівнянні із шлаком №2, за рахунок вмісту в ній оксидів лужних та лужно-земельних металів. На рисунку 2 приведена динаміка зміни рН стічних вод карти №2 накопичувача при тривалому контакті з золою №1.

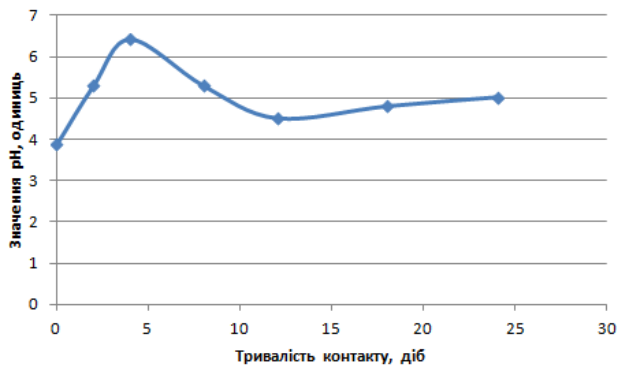


Рис. 2. Зміна величини рН стічних вод карти №2 накопичувача в процесі контакту із золою №1

Як видно із рисунка 2 величина рН збільшується від 3,88 до 6,4 одиниць за перші 4 доби. В процесі подальшого контакту величина рН стічних вод знижується (мінімальне значення - 4,5 одиниць), що може бути пояснено гідролізом сульфатів і хлоридів заліза а також алюмінію, отриманих у процесі нейтралізації оксидів металів золи. Процес гідролізу солей супроводжується виділенням сильних кислот та зниженням, при цьому, величини рН.

На рисунку 3 представлені данні по зміні забарвленості стічних вод при контакті з золою №1 (для цього досліді).

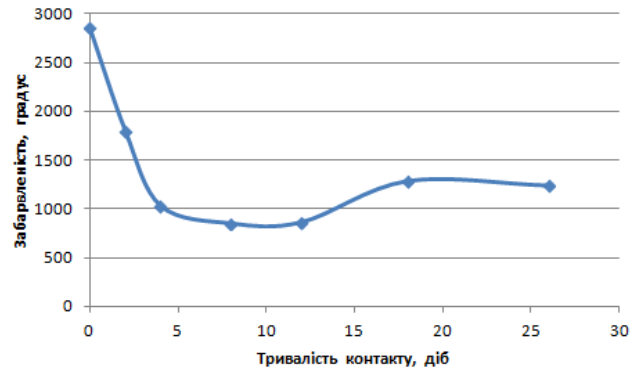


Рис. 3. Зміна забарвленості стічних вод карти №2 накопичувача в процесі контакту із золою №1

Із отриманих даних можна зробити висновок, що за перші чотири доби ступінь знебарвлення стічних вод досягає 65 %. В цей час проходить процес адсорбції основної частини органічних речовин із стічних вод. В подальшому (через 12) діб інтенсивність знебарвлення додатково знижується, ступінь очищення досягає 77,6 % через 12 діб. При цьому проходить процес коагуляційної очистки стічних вод з видаленням забруднюючих речовин в осад із гідроксидами заліза та алюмінію. При подальшому контакті(більше 12 діб) спостерігається незначне збільшення забарвленості стічних вод, що може бути зв'язано з утворенням комплексів органічних речовин із іонами заліза.

В роботі також вивчали вплив кількості доданої золи №1 на ступінь очищення стічних вод. Результати представлені на рисунку 4.

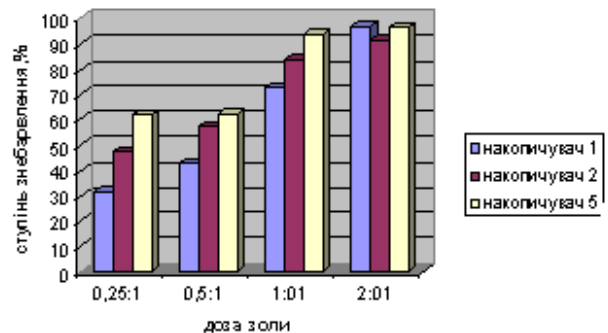


Рис. 4. Вплив кількості золи №1 на ступінь знебарвлення стічних вод

Отримані результати дозволяють зробити висновок, що зі збільшенням кількості доданої золи збільшується ступінь очищення води, яка досягала максимального значення при дозі 2:1 (по масі по відношенню до кількості стічних вод). Ступінь знебарвлення становить для стічних вод із різних карт накопичувачів 91,4-96,7 %, ступінь очищення по ХСК-45-50,5 %. В таблиці 3 наведені фізико-хімічні показники забруднення промислових стічних вод із карт накопичувачів після контакту із золою №1.

Таблиця 3

Фізико-хімічні показники промислових стічних вод із накопичувачів після контакту з золою №1 при дозі 2:1 (по масі по відношенню до кількості стічних вод)

№ карти	pH, одиниці	Забарвленість, градуси	ХСК, мгО ₂ /дм ³	Сухий залишок, г/дм ³
1	7,54	131	1188	58,3
2	7,16	244	1008	53,3
5	7,49	47	805	28,8

Із отриманих даних можна зробити висновок, що при додаванні 2-кратної, по відношенню до кількості стічних вод, дози золи №1 проходить ефективно знебарвлення стічних вод. Факт зменшення концентрації органічних речовин у стічних водах підтверджується зменшенням втрат сухого залишку при прожарюванні при температурі 700 °С. Відношення прожареного залишку до сухого залишку у стічних водах до обробки становило 86,4-87,3 %, а після такої обробки становить 91-91,3 %.

На основі отриманих даних можна запропонувати вносити у стічні води накопичувачів золу і шлак від спалювання вугілля на ТЕС заводу «Зоря». При тривалому контакті цих фаз проходить процес очистки стічних вод від органічних речовин, а також їх знебарвлення.

З метою визначення кількості органічних і мінеральних речовин, які можуть бути вилучені із твердих відходів після контакту із стічними водами накопичувача проводили наступну серію дослідів. Тверді відходи (адсорбенти) після відстоювання із стічними водами протягом 52 діб, відфільтрували, заливали 5-ти кратною кількістю дистильованої води. Суспензію відстоювали на протязі 60 діб, відфільтровували золу, а водний витяг аналізували на вміст сухого і прожареного залишку. Визначено, що кількість органічних і мінеральних речовин, які вилучуються із твердих відходів після контакту із стічними водами незначна. Середня величина вмісту сухого залишку складає: для золи №1 - 1,41 г/дм³, для шлаку №2 - 0,645 г/дм³. Середнє значення прожареного залишку складає: для золи №1 - 1,12 г/дм³ (79,4 % від сухого залишку), для шлаку №2 - 0,47 г/дм³ (73 % від сухого залишку). У водну витяжку із золи №1 переходить невелика кількість адсорбованих органічних речовин, тому що для повної регенерації адсорбенту (видалення адсорбованих речовин) потрібно підвищення температури або використання органічних розчинників.

Під час тривалого контакту золи - шлаку із кислими стічними водами спостерігається процес подрібнення великих часток шлаку. Кількість дрібної фракції з розміром частинок менше 1 мм для шлаку становить 15 %. Наявність таких дрібних фракцій у ложі накопичувача призведе до зменшення його фільтраційних властивостей ґрунтового ложа за рахунок кольматації пор подрібненої фракцією золи і зменшить забруднення підземних вод стічними водами з накопичувачів.

4. Висновки і рекомендації. На основі проведених досліджень і отриманих результатів пропонується наступна схема поетапної рекультивації накопичувачів з одночасною очисткою акумульованих в них стічних вод. Така схема передбачає складування у накопичувачах відходів ТЕС, наприклад заводу «Зоря», а саме: золи-виносу (пиловидне вугілля) та шлаку вугільного. При тривалому контакті таких відходів проходить процес очистки промислових стічних вод від органічних речовин, а також їх знебарвлення. Це дозволить знизити забруднення повітря нітро- та аміносполуками ароматичного ряду за рахунок зменшення їх випаровування із водяною парою з накопичувачів. При обробці золою - виносом проходить їх нейтралізація, утворюються солі сірчаної, соляної і азотної кислот, що дозволить запобігти видаленню в повітря кислих газів. Використання вугільних шлаків і золи для очищення стічних вод накопичувачів дозволить заощадити площі земель, які необхідні для складування відходів ТЕС, а також утилізувати такі відходи, наприклад хімзаводу «Зоря», що також значно зменшить техногенне навантаження на навколишнє середовище.

Література

1. Екологічний паспорт регіону. Луганська область. – Луганськ, 2013. - 93с.
2. Аналіз еколого-гігієнічної та санітарно-епідемічної ситуації у Луганській області : за матеріалами санітарно-епідеміологічних установ Луганської області та даними статистичної звітності. - Луганськ : Знання, 2011. - 186 с.
3. Анализ состояния и перспективы использования золошлаковых отходов тепловых электростанций / Путилов В. Я., Борисов К. П., Вишня Б. Я., Микушевич В. М. // Энергетик. - 1997. - № 9. - С. 12-13.
4. Ковальчук В. И. Осветление добавочной воды золой / Ковальчук В. И., Лапчинская И. В. // Труды Одесского политехнического университета. – 2008. - Вып. 2 (30). - С. 110-113.
5. Пат. 2436855(13)СІ, Российская Федерация МПК 7:С22В7.С22В3/06. Способ извлечения алюминия и железа из золошлаковых отходов / Прохоров К. В., Александрова Т. Н. ; 2010144752/02 ; заявл. 01.11.2010.
6. Руденко Т. М. Разработка эффективной технологии очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.23.04 /Т.М. Руденко - Новосибирск, 2008. - 40с.
7. Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в природных и сточных водах / Госуправление охраны окружающей природной среды Минприроды Украины по Донецкой области. - Донецк, 1994. - 269с.

References

1. Ekologichnyy passport region. Lugansk region – Lugansk, 2013. - 93s.
2. Analysis of ecological and hygienic and sanitary-epidemiological situation in the region Luganskiy: Based

- on the sanitary-epidemiological institutions Lugansk region and to statistics. - Lugansk: Knowledge, 2011. - 186s.
3. Analiz state and prospects of ash waste heat power / Putilov V.J., Borisov K.P., Cherry B.J., Mikushevich V.M. // Energy. - 1997. - № 9. - S. 12-13.
 4. Kovalchuk V.I., I.V. Lapchinskii Lighten up water ash // Proceedings of Odessa Polytechnic University. - 2008 - Vol. 2 (30). - S.110-113.
 5. Pat. RF 2436855 (13) CI, IPC 7: S22V7.S22V3/06. The method of extraction of iron and aluminum from ash waste. Prokhorov K.V., Alexandrova T.N. Application 2010144752/02, 01.11.2010.
 6. Rudenko T.M. Developing an effective treatment technology of wastewater containing oil: Author. PhD Thesis. tehn. Sciences: 05.23.04 / Novosibirsk, 2008. - 40s.
 - a. Collection of techniques to determine the concentrations of pollutants in natural and waste waters. State Department of Environmental Protection, Ministry of Natural Resources of Ukraine in Donetsk domain, Donetsk, 1994. - 269s.

Назаренко Е. С., Зайцева С. О. Исследование по использованию шлаков ТЭС для очистки сточных вод производства органических полупродуктов и красителей

В работе исследована возможность очистки промышленных сточных вод из накопителей химического комбината «Рубежанский Краситель». Опыты проводили с использованием отходов промышленности - выноса золы и шлака от сжигания угля. Установлено, что при контакте выноса золы со сточными водами происходит их нейтрализация, а также очистка от органических соединений за счет процессов адсорбции и коагуляции. Степень обесцвечивания сточных вод составляет 91,4-96,7 %, а количество органических

веществ (по ХПК) уменьшается на 45-50 %. Для проведения рекультивации накопителей с одновременным удалением органических веществ предложено засыпать в накопители золы - отходы при сжигании угля на ТЭС завода «Заря».

Ключевые слова: *производство красителей, накопители, сточные воды, зола-вынос, обесцвечивание, рекультивация.*

Nazarenko E. S., Zaitseva S. O. Study on using the slag TPP sewage production of organic intermediates and dyestuff

This paper investigated the possibility of sewage treatment plant with nakopychuvachiv himichnoho "Rubezhansky Krasitel." Experiments were performed using industrial waste - ash and slag from coal combustion. When contacting ash removal from wastewater passes neutralization of acids and purification of organic compounds by adsorption and coagulation. Degree of bleaching wastewater is 91,4-96,7 %. The amount of organic matter in sewage water is reduced by 45-50 % for COD. To remove organic substances offered to fill in the ash storage - wastes with coal combustion boiler plant "Dawn".

Keywords: *manufacture of dyes, storage, waste water, ash-ruled, discoloration, reclamation.*

Назаренко Олена Семенівна – к.х.н., доцент, доцент кафедри екології, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне). el-nazarenko@mail.ru
Зайцева Світлана Олегівна – студентка, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне).

Рецензент: Глікін М. А. – д. т. н., професор

Стаття подана 04.12.2014

УДК 681.2.66 (0754.8)

ДОСЛІДЖЕННЯ ТОЧНОСТІ СИСТЕМ КОНТРОЛЮ ТРЕТЬОГО ПОРЯДКУ МЕТОДОМ КВАДРАТУР

Проказа О.І.

THE RESEARCH OF ACCURACY OF SYSTEMS CONTROL THE THIRD ORDER BY THE METHOD OF QUADRATURES

Prokaza E.

Сучасні методи розрахунку перехідних процесів складних систем контролю є наближеними, що призводить до значних похибок. Для розрахунку перехідних процесів та їх дослідження пропонується використати метод квадратур, з допомогою котрого складні динамічні системи ідентифікуються до другого порядку з новими сталими часу. Описані методи визначення сталих часу ідентифікованої системи. Показано, що сталі часу такої системи повністю визначаються дійсною та уявною частотними характеристиками.

Ключові слова: *перехідний процес, система, контроль, квадратура, рівняння, точність.*

Вступ. Інформаційно-вимірвальні системи (ІВС) широко використовуються в комп'ютерно-інтегрованих системах контролю та управління (КІСКУ) різноманітними технологічними процесами, а також в системах обліку матеріальних і теплових потоків, у тому числі газу та нафти в магістральних трубопроводах, при їх споживанні, бензину на заправочних станціях тощо. Такі об'єкти контролю працюють у динамічному режимі роботи, тобто їх вихідні координати як витрати, рівень та інші є змінними в часі. Так як об'єкти контролю у більшості випадків є інерційними, то їх зміна призводить до порушення стану рівноваги, інформація про такий стан реєструється з запізненням, що призводить до похибки вимірвального контролю. Більшість систем вимірвального контролю розроблені для їх використання в статичному режимі роботи, коли перехідний процес об'єкту практично закінчується, і надто мало є таких систем, котрі використовують динамічні властивості як технологічного об'єкту контролю та управління (ТОКУ), так і ІВС. Якщо той чи інший технологічний параметр змінюється досить повільно, то при швидкодіючій системі контролю інерційністю останньої можна знехтувати, наприклад, при повільній зміні рівня рідини у резервуарах великих об'ємів. В інших випадках, наприклад у технологічних апаратах, трубопроводах

тощо, в яких процеси є швидкоплинні, невраховування інерційності ІВС призводить іноді до значних похибок вимірвального контролю. Тому розробка методів і систем вимірвального контролю, заснованих на динамічних властивостях ТОКУ, з метою підвищення точності є важливою науково-прикладною задачею.

Мета статті і постановка досліджень. Метою статті є дослідження методу квадратур для розрахунку перехідних процесів ІВС і розробка способу підвищення їх точності. Як відомо [1-5], при вимірвальному контролі технологічних параметрів відбуваються реологічні перетворення, котрі описуються градієнтними диференціальними рівняннями перенесення імпульсу енергії, маси та кількістю руху. Результатом такого перенесення є отримання нових енергетичних чи матеріальних потоків з новими параметрами, наприклад при контролі температури матеріального потоку термоелектричним перетворювачем теплова енергія перетворюється в термоелектрорушійну силу (термоЕРС), при контролі витрати матеріального потоку методом змінного перепаду тиску, об'ємна швидкість потоку перетворюється в перепад тиску, але при цьому ще проявляється й термодинамічний режим. Матеріальний чи енергетичний потік, який створюється в зоні реологічного переходу, створює своєрідний стік, а швидкість накопичення є інерційним процесом. Окрім того, сигнал вимірвальної інформації з первинного вимірвального перетворювача зазнає відповідних перетворень в проміжних перетворювачах, у яких теж мають місце реологічні перетворення, наприклад термоЕРС термопари за рахунок уведення енергії нового джерела перетворюється в нормований струмовий сигнал 4-20 мА. Якщо цей струм проходить через електричний опір, то він перетворюється в напругу, але при цьому цей опір нагрівається, тобто має місце реологічне перетворення сили струму в напругу та

температуру. Окрім того потрібно враховувати, що сигнал вимірювальної інформації в КІСКУ запам'ятовується, обробляється за відповідним програмним алгоритмом і тільки після цього поступає на засоби індикації та реєстрацію. Враховуючи, що дія впливових факторів теж є інерційною, в ІВС можуть виникати резонансні режими, що призводять до різкої зміни вихідної координати, а відповідно - до появи похибки вимірювального контролю. Задача дослідження полягає в тому, щоб використати самі перехідні процеси для зменшення цієї похибки.

Розробка оптимальної динамічної моделі перехідного процесу ІВС. У сучасних КІСКУ технологічними процесами, до складу котрих входять й ІВС, розрахунок перехідних процесів у більшості випадків виконується за методом зворотного перетворення Лапласа [6, 7]. Оскільки цей метод вимагає знання коренів характеристичного рівняння ІВС, то з метою оптимізації часу обробки вимірювальної інформації їх кількість зменшують до трьох або чотирьох, причому, як правило, обмежуються тільки дійсними коренями. За рахунок цього точність розрахунку перехідного процесу може зменшуватися до 40%. При цьому час чистого запізнення, як правило, не враховується. За рахунок цього цей метод у багатьох сучасних КІСКУ не використовується для розрахунку оптимальних налаштувань регуляторів систем автоматичного регулювання (САР) чи зменшення похибки вимірювального контролю.

Виконаємо дослідження перехідних процесів ІВС третього порядку методом квадратур [8-9] і покажемо можливість його використання для збільшення їх точності. Згідно з методом квадратур лінійне диференціальне рівняння високого порядку приводиться до системи диференціальних рівнянь другого порядку. Нехай ІВС описується диференціальним рівнянням четвертого порядку типу:

$$\tau_4 \frac{d^4 y}{dt^4} + \tau_3 \frac{d^3 y}{dt^3} + \tau_2 \frac{d^2 y}{dt^2} + \tau_1 \frac{dy}{dt} + y = kx, \quad (1)$$

де $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ - сталі часу; y, x - вихідна та вхідна координати відповідно; t - час перехідного процесу; k - коефіцієнт передачі.

Згідно з методом квадратур незалежно від характеру коренів (дійсних чи комплексних) рівняння (1) можна представити системою наступних незалежних лінійних диференціальних рівнянь другого порядку:

$$\tau_{21}^2 \frac{d^2 y_1}{dt^2} + \tau_{11} \frac{dy_1}{dt} + y_1 = kx; \quad (2)$$

$$\tau_{22}^2 \frac{d^3 y_2}{dt^3} + \tau_{12} \frac{d^2 y_2}{dt^2} + \frac{dy_2}{dt} = 0, \quad (3)$$

де $\tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{21}, \tau_{22}$ - нові сталі часу; y_1, y_2 - змінна першої та другої квадратури відповідно.

Характерним для методу квадратур є те, що амплітуда кожної наступної квадратури зменшується у квадратичній залежності. Таким чином, як показують результати досліджень, у багатьох випадках з достатньою точністю можна обмежуватися тільки першою квадратурою, тобто рівнянням (2). Нехай ІВС описується наступним диференціальним рівнянням третього порядку без запізнення:

$$\tau_3 \frac{d^3 y}{dt^3} + \tau_2 \frac{d^2 y}{dt^2} + \tau_1 \frac{dy}{dt} + y = kx, \quad (4)$$

де τ_1, τ_2, τ_3 - сталі часу; y, x - вихідна та вхідна координати відповідно; k - коефіцієнт передачі; t - час перехідного процесу.

Передавальна функція такої системи має вигляд:

$$W(s) = k \frac{1}{\tau_3^3 s^3 + \tau_2^2 s^2 + \tau_1 s + 1}, \quad (5)$$

де s - оператор Лапласа.

У частотній області передавальна функція приймає таку форму:

$$W(j\omega) = k \left[\frac{(1 - \tau_2^2 \omega^2)}{(1 - \tau_2^2 \omega^2)^2 - (\tau_1 \omega - \tau_3^3 \omega^3)^2} + j \frac{(\tau_1 \omega - \tau_3^3 \omega^3)}{(1 - \tau_2^2 \omega^2)^2 - (\tau_1 \omega - \tau_3^3 \omega^3)^2} \right]$$

$$W(j\omega) = k \left[\frac{(1 - \tau_2^2 \omega^2)}{(1 - \tau_2^2 \omega^2)^2 - (\tau_1 \omega - \tau_3^3 \omega^3)^2} + j \frac{(\tau_1 \omega - \tau_3^3 \omega^3)}{(1 - \tau_2^2 \omega^2)^2 - (\tau_1 \omega - \tau_3^3 \omega^3)^2} \right], \quad (6)$$

де

$$\operatorname{Re}(\omega) = k \frac{(1 - \tau_2^2 \omega^2)}{(1 - \tau_2^2 \omega^2)^2 - (\tau_1 \omega - \tau_3^3 \omega^3)^2} \quad (7)$$

- дійсна частотна характеристика (ДЧХ);

$$\operatorname{Im}(\omega) = k \frac{(\tau_1 \omega - \tau_3^3 \omega^3)}{(1 - \tau_2^2 \omega^2)^2 - (\tau_1 \omega - \tau_3^3 \omega^3)^2} \quad (8)$$

- уявна частотна характеристика (УЧХ);

$$C(\omega) = 1 - \tau_2^2 \omega^2;$$

$$B(\omega) = (1 - \tau_2^2 \omega^2)^2 - (\tau_1 \omega - \tau_3^3 \omega^3)^2;$$

$$D(\omega) = \tau_1 \omega - \tau_3^3 \omega^3 - \text{поліноми.}$$

Рівняння (3) запишемо таким чином:

$$W(j\omega) = k \left(\frac{C(\omega)}{B(\omega)} + j \frac{D(\omega)}{B(\omega)} \right) = k \left[\frac{B(\omega) + K(\omega)}{B(\omega)} + j \frac{D(\omega)}{B(\omega)} \right] = (9)$$

$$= k \left[\left(1 + \frac{K(\omega)}{B(\omega)} \right) + j \frac{D(\omega)}{B(\omega)} \right],$$

де

$$K(\omega) = C(\omega) - B(\omega) = \omega^2 \left[(\tau_2^2 + \tau_1^2) - (\tau_2^4 + 2\tau_1 \tau_3^3) \omega^2 + \tau_3^6 \omega^4 \right]$$

- різницевий поліном.

З рівняння (7) виділимо ДЧХ і запишемо її в такій формі:

$$\operatorname{Re}(\omega) = 1 + K(\omega) / B(\omega) = 1 + \omega^2 N_2(\omega), \quad (10)$$

де

$$N_2(\omega) = \frac{(\tau_2^2 + \tau_1^2) - (\tau_2^4 + 2\tau_1\tau_3^3)\omega^2 + \tau_3^6\omega^4}{(1 - \tau_2^2\omega^2)^2 - (\tau_1\omega - \tau_3^3\omega^3)^2} \quad (11)$$

- визначальна функція для ДЧХ.

З [10, 11] відомо, що для об'єктів другого та вищого порядку ДЧХ перетинає частотну вісь у деякій точці $\omega = \omega_{\Pi}$, коли $\operatorname{Re}(\omega = \omega_{\Pi}) = 0$. Тоді з (10) маємо: $1 + \omega_{\Pi}^2 N_2(\omega_{\Pi}) = 0$. Звідки

$$N_2(\omega_{\Pi}) = 1 / \omega_{\Pi}^2. \quad (12)$$

З аналізу рівняння (12) випливає, що при частоті переходу ω_{Π} функція $N_2(\omega_{\Pi})$ описує сталу часу, яка є множником біля другої похідної ідентифікованого диференціального рівняння або першої квадратури, яка описується рівнянням (2). Таким чином, приймаючи, що $N_2(\omega_{\Pi}) = \tau_{2M}^2$, рівняння першої квадратури має наступну форму:

$$\tau_{2M}^2 \frac{d^2 y}{dt^2} + \tau_{1M} \frac{dy}{dt} + y = kx, \quad (13)$$

де τ_{1M}, τ_{2M} - сталі часу першої квадратури.

Як показали дослідження, стала часу τ_{1M} повністю визначається УЧХ системи:

$$\operatorname{Im}(\omega) = \frac{D(\omega)}{B(\omega)} = \omega N_1(\omega), \quad (14)$$

де

$$N_1(\omega) = \frac{(\tau_1 - \tau_3^3\omega^2)}{(1 - \tau_2^2\omega^2)^2 - \omega^2(\tau_1 - \tau_3^3\omega^2)^2} \quad (15)$$

- функція, котра характеризує УЧХ.

З рівняння (15) видно, що функція $N_1(\omega)$ має розмірність часу та пов'язана з функцією $\operatorname{Re}(\omega)$ таким чином:

$$N_1(\omega) = [1 - \operatorname{Re}(\omega)] \frac{(\tau_1 - \tau_3^3\omega^2)}{k(1 - \tau_2^2\omega^2)}. \quad (16)$$

При $k = 1$, а $\tau_1 = \tau_3$ приходимо до такого співвідношення: $N_1(\omega) = \tau_1 [1 - \operatorname{Re}(\omega)]$. Або відношення частотних характеристик $N_1(\omega) / [1 - \operatorname{Re}(\omega)]$ є сталою величиною і повністю визначається сталою часу τ_1 . Якщо $\tau_1 \neq \tau_3$, то маємо:

$$\frac{N_1(\omega)}{[1 - \operatorname{Re}(\omega)]} = \tau_1 \frac{1 - (\tau_3^3 / \tau_1)\omega^2}{1 - \tau_2^2\omega^2}. \quad (17)$$

З (17) видно, що умова $N_1(\omega) / [1 - \operatorname{Re}(\omega)] = \text{const}$ тільки тоді, коли для рівняння (4) виконується така умова: $\tau_2 = \tau_3 \sqrt{\tau_3 / \tau_1}$. Так як ДЧХ згідно з методом квадратур $\operatorname{Re}(\omega) = 1 + \omega^2 N_2(\omega)$, то підставивши це рівняння в (16), отримуємо:

$$\frac{N_1(\omega)}{N_2(\omega)} = \omega^2 \frac{(\tau_1 - \tau_3^3\omega^2)}{k(1 - \tau_2^2\omega^2)}. \quad (18)$$

Так як відношення (18) є нічим іншим як відношенням сталих часу ідентифікованої системи другого порядку, то при $\omega = \omega_{\Pi}$ для сталої часу τ_{1M} маємо

$$\tau_{1M} = \omega_{\Pi}^2 \tau_{2M}^2 \frac{(\tau_1 - \tau_3^3\omega_{\Pi}^2)}{k(1 - \tau_2^2\omega_{\Pi}^2)}. \quad (19)$$

Оскільки у точці переходу ДЧХ частотної вісі $\omega_{\Pi}^2 \tau_{2M}^2 = 1$, то рівняння (19) має наступний вигляд:

$$\tau_{1M} = \tau_1 \left[\frac{1 - (\tau_3^3 / \tau_1)\omega_{\Pi}^2}{k(1 - \tau_2^2\omega_{\Pi}^2)} \right]. \quad (20)$$

Якщо прийняти, що функція $N_1(\omega)$ є деяким часом, залежним від кутової частоти ω , то при $\omega = \omega_{\Pi}$ вона являтиме деякий час, за яким можна визначити сталу часу τ_{1M} при першій похідній ідентифікованого диференціального рівняння першої квадратури. У цьому випадку сталу часу можна визначити за наступною формулою:

$$\tau_{1M} = \frac{(1 - \tau_2^2\omega_{\Pi}^2)^2 - \omega_{\Pi}^2(\tau_1 - \tau_3^3\omega_{\Pi}^2)^2}{\omega_{\Pi}^2(\tau_1 - \tau_3^3\omega_{\Pi}^2)}. \quad (21)$$

Приймаючи, що $\omega_{\Pi} = 1 / \tau_{2M}$, рівняння (21) набуває такої форми:

$$\tau_{1M} = \tau_{2M}^2 \frac{(1 - \tau_2^2 / \tau_{2M}^2)^2 - (1 / \tau_{2M}^2)(\tau_1 - \tau_3^3 / \tau_{2M}^2)^2}{(\tau_1 - \tau_3^3 / \tau_{2M}^2)}. \quad (22)$$

Рівняння (22) можна дещо спростити, якщо прийняти, що $\tau_2 \approx \tau_{2M}$. У результаті маємо:

$$\tau_{1M} = \tau_1 \left(1 - \tau_3^3 / \tau_1 \tau_{2M}^2 \right). \quad (23)$$

З рівняння (23) видно, що ідентифікована стала часу τ_{1M} визначається сталими часу τ_1 і τ_3 реальної ІВС та сталою часу τ_{2M} . Окрім того, стала часу τ_{1M} дорівнює або є меншою від τ_1 .

Висновки. Показано, що складну систему вимірального контролю чи автоматичного регулювання, яка складається з лінійних динамічних елементів та описується диференціальним рівнянням високого порядку, можна привести до систем другого порядку (квадратур). Причому перша квадратура є основною і може бути використана для розрахунку перехідного процесу.

Доказано, що сталі часу ідентифікованого диференціального рівняння першої квадратури визначаються за дійсною та уявною частотними характеристиками реальної складної системи вимірювального контролю чи регулювання. За ДЧХ реальної системи визначається стала часу, яка є множителем другої похідної цього рівняння, а за УЧХ – стала часу, яка є множителем першої похідної. Окрім того показано, що ступінь загасання коливальної системи визначається поліномом УЧХ. Так як криві перехідних процесів, які розраховані за методом квадратур, завжди мають точку максимального руху технологічного параметра, то за її положенням можна визначити точність вимірювального контролю чи регулювання, що є важливим при розробці прикладного програмного забезпечення процесів обробки вимірювальної інформації в комп'ютерно-інтегрованих системах контролю та управління технологічними процесами.

Література

1. Поркуян О. В. Реологічні моделі технологічного контролю параметрів з внутрішніми зв'язками у виробництві аміачної селітри / О. В. Поркуян, Й. І. Стенцель, О. І. Проказа // Вісник національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – 2010. – № 12. – С. 21–28.
2. Нелінійні моделі багатопараметричних хімічних об'єктів керування з реологічними перетвореннями / Й. І. Стенцель, О. В. Поркуян, О. І. Проказа, О. В. Кузнецова. // Матеріали 6-ї Міжнародної науково-практичної конференції “Розвиток наукових досліджень-2010”, Полтава, 22-24 листопада 2010 р. – Полтава, 2010. - С. 108-110.
3. Поркуян О. В. Дослідження математичної моделі апарату нейтралізації у виробництві аміачної селітри / О. В. Поркуян, Й. І. Стенцель, О. І. Проказа // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2010. – № 5/6 (47). – С. 19-21.
4. Стенцель Й. І. Дослідження вимірювального контролю технологічних параметрів при реологічних перетвореннях хімічних процесів / Й. І. Стенцель, О. В. Поркуян, О. І. Проказа // Вісник національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – 2011. – № 19. – С. 31–36.
5. Стенцель Й. І. Основи теорії багатопараметричних об'єктів керування з реологічними переходами / Й. І. Стенцель, О. В. Поркуян, О. І. Проказа // Технологічні комплекси. – 2010. – № 2. – С. 46–51.
6. Фельбаум А. А. Методы теории автоматического управления / А. А. Фельбаум, А. Г. Бутковский. – М. : Наука, 1971. – 743 с.
7. Макаров И. М. Линейные автоматические системы / И. М. Макаров, Б. М. Менский. – М. : Машиностроение, 1982. – 504 с.
8. Стенцель Й. І. Автоматизація технологічних процесів хімічних виробництв / Й. І. Стенцель. – К. : ІСДО, 1995. – 360 с.
9. Стенцель Й. І. Розрахунок перехідних процесів складних систем регулювання методом квадратур / Й. І. Стенцель, І. Є. Киричук, О. В. Савельєва // Науково-технічний збірник «Автоматизація технологічних процесів та промислової екології». – Вип. 1. – 1997. – С. 2-5.
10. Воронов А. А. Основы теории автоматического управления / А. А. Воронов. – М. : Энергия, 1980. – Т.1. – 312 с.
11. Иващенко Н. Н. Автоматическое регулирование / Н. Н. Иващенко. – М. : Машиностроение, 1978. – 736 с.

References

1. Porkujan O. V. Reologichni modeli tehnologichnogo kontrolju parametriv z vnutrishnimi zv'язkami u virobniцtvi amiachnoi selitri / O. V. Porkujan, J. I. Stencil', O. I. Prokaza // Visnik nacional'nogo tehnicnogo universitetu «Harkivs'kij politehnicnij institut». – 2010. – № 12. – S. 21–28.
2. Nelinijni modeli bagatoparametricnihniihimicnih ob'ektiv keruvannja z reologichnimi peretvorennjami / J. I. Stencil', O. V. Porkujan, O. I. Prokaza, O. V. Kuznecova. // Materiali 6-i Mizhnarodnoi naukovo-prakticnoi konferencii “Rozvitok naukovih doslidzhen-2010”, Poltava, 22-24 listopada 2010 r. – Poltava, 2010. - S. 108-110.
3. Porkujan O. V. Doslidzhenja matematichnoi modeli aparatu nejtralizacii u virobniцtvi amiachnoi selitri / O. V. Porkujan, J. I. Stencil', O. I. Prokaza // Shidno-Evrops'kij zhurnal peredovih tehnologij. – 2010. – № 5/6 (47). – S. 19-21.
4. Stencil' J. I. Doslidzhenja vimirjuval'nogo kontrolju tehnologichnih parametriv pri reologichnih peretvorennjah himicnih procesiv / J. I. Stencil', O. V. Porkujan, O. I. Prokaza // Visnik nacional'nogo tehnicnogo universitetu «Harkivs'kij politehnicnij institut». – 2011. – № 19. – S. 31–36.
5. Stencil' J. I. Osnovi teorii bagatoparametricnih ob'ektiv keruvannja z reologichnimi perehodami / J. I. Stencil', O. V. Porkujan, O. I. Prokaza // Tehnologichni kompleksi. – 2010. – № 2. – S. 46–51.
6. Fel'baum A. A. Metody teorii avtomaticheskogo upravlenija / A. A. Fel'baum, A. G. Butkovskij. – M. : Nauka, 1971. – 743 s.
7. Makarov I. M. Linejnye avtomaticheskie sistemy / I. M. Makarov, B. M. Menskij. – M. : Mashinostroenie, 1982. – 504 s.
8. Stencil' J. I. Avtomatizacija tehnologichnih procesiv himicnih virobniцtv / J. I. Stencil'. – K. : ISDO, 1995. – 360 s.
9. Stencil' J. I. Rozrahunok perehidnih procesiv skladnih sistem reguljuvannja metodom kvadratur / J. I. Stencil', I. E. Kirichuk, O. V. Savel'eva // Naukovo-tehnicnij zbirnik «Avtomatizacija tehnologichnih procesiv ta promislova ekologija». – Vip. 1. – 1997. – S. 2-5.
10. Voronov A. A. Osnovy teorii avtomaticheskogo upravlenija / A. A. Voronov. – M. : Jenergija, 1980. – T.1. – 312 s.
11. Ivashhenko N. N. Avtomaticheskoe regulirovanie / N. N. Ivashhenko. – M. : Mashinostroenie, 1978. – 736 s.

Проказа Е. И. Исследование точности систем контроля третьего порядка методом квадратур

Современные методы расчета переходных процессов сложных систем контроля и регулирования являются приближенными, что приводит к значительным погрешностям измерительного контроля и автоматического регулирования. Для расчета переходных процессов и их исследования предлагается использовать метод квадратур, с помощью которого сложные динамические системы идентифицируются до второго порядка с новыми постоянными времени. Описаны

методы определения постоянных времени идентифицированной системы. Показано, что постоянные времени такой системы полностью определяются действительной и мнимой частотными характеристиками.

Ключевые слова: переходный процесс, система, контроль, квадратура, уравнение, точность.

Prokaza E. The research of accuracy of systems control the third order by the method of quadratures

Modern methods of calculation of transients of complex systems control and regulation are approximate, which leads to significant errors of measuring control and automatic regulation. For the calculation of transients and their research are encouraged to use the method of quadratures by which complex dynamic systems are identified up to the second order with a new time constants. Describes methods

for determining the time constant of the identified system. It is shown that the time constants of the system are completely determined by the real and imaginary frequency characteristics.

Keywords: transient, system, control, quadrature, equation, accuracy.

Проказа Олена Іванівна – к.т.н., доцент кафедри комп'ютерно-інтегрованих систем управління, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), kafKISU.Elena@gmail.com

Рецензент: Суворін О.В. – д.т.н., доцент

Стаття подана 27.11.2014

УДК 681.2.66 (0754.8)

ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕХІДНИХ ПРОЦЕСІВ ІНФОРМАЦІЙНО-ВИМІРЮВАЛЬНИХ СИСТЕМ ВИСОКОГО ПОРЯДКУ МЕТОДОМ КВАДРАТУР

Рябіченко А.В.

THE RESEARCH OF TRANSIENTS OF INFORMATION-MEASURING SYSTEMS OF HIGH ORDER BY THE METHOD OF QUADRATURES

Ryabichenko A.

Сучасні методи розрахунку перехідних процесів є наближеними, що призводить до значних похибок вимірювального контролю. Показано, що підвищити точність інформаційно-вимірювальних систем, їх швидкодю та забезпечити оптимальний режим роботи можна шляхом використання методу квадратур для розрахунку перехідних процесів. Досліджується система четвертого порядку з дійсними та від'ємними коренями, а також частотні характеристики методу квадратур. Описані способи визначення сталих часу квадратур.

Ключові слова: метод, перехідний процес, інформація, контроль, квадратура, рівняння, точність.

Вступ. Для контролю за технологічними параметрами в хімічній, нафтопереробній, харчовій, енергетичній та інших галузях промисловості [1-3] використовуються інформаційно-вимірювальні системи (ІВС), котрі за своїм характером дії відносяться до динамічних. Особливу роль ІВС відіграє в сучасних комп'ютерно-інтегрованих системах контролю та управління (КІСКУ). Інерційність ІВС залежить не тільки від кількості елементарних динамічних ланок, котрі характеризують вимірювальні та проміжні перетворювачі вхідних сигналів, але й способу реологічного перетворення контрольованої величини технологічного процесу в іншу форму, наприклад електричну [4, 5]. У залежності від швидкості зміни контрольованого технологічного параметра вихідна величина ІВС може приймати як аперіодичний, так і коливальний характер, а в деяких випадках ставати нестійкою, що призводить до необґрунтованого рішення щодо протікання технологічного процесу. Особливо це стосується ситуацій, коли ІВС використовуються в системах автоматичного регулювання. Кожна ІВС складається з технологічного об'єкта контролю (ТОК), первинного вимірювального перетворювача (ПВП), нормуючого та проміжних вимірювальних перетворювачів. Якщо ТОК характеризується значним часом перехідного процесу, який

перевищує приблизно в 100 разів еквівалентний час перехідного процесу ІВС, то інерційністю останньої можна знехтувати. У протилежному випадку інерційність ІВС потрібно враховувати, так як вона може суттєво впливати на точність вимірювального контролю. Як правило, технологічні параметри змінюються в часі за тим чи іншим законом, тому їх зміна впливає на точність перетворення, викликаючи тим самим відповідні динамічні відхилення як за амплітудою, так і за фазою. Складні технологічні об'єкти у першому наближенні описуються лінійними диференціальними рівняннями високого порядку [6, 7], котрі мають як дійсні, так і комплексні корені. Як вказується в [8-10], практично всі ПВП (за винятком рН-метрів), котрі використовуються для вимірювального контролю технологічних параметрів в хімічній промисловості, є інерційними та описуються лінійними диференціальними рівняннями першого або другого порядку. До інерційних відноситься й значна кількість проміжних вимірювальних перетворювачів. Таким чином, у загальному випадку ІВС може описуватися лінійним диференціальним рівнянням четвертого й вищого порядку. У сучасних КІСКУ до прикладних задач програмного забезпечення входить розрахунок перехідних процесів ІВС з метою визначення їх динамічної точності та розробки відповідних заходів для її зменшення, наприклад за рахунок використання відповідних фільтрів. У більшості випадків для розрахунку перехідних процесів ІВС та систем автоматичного регулювання використовується метод зворотного перетворення Лапласа [11, 13]. Практика з експлуатації КІСКУ хіміко-технологічними процесами показує, що при швидкодіючих процесах можуть виникати коливальні процеси, при котрих точність розрахунку перехідних процесів різко зменшується, що призводить до прийняття неправильних рішень щодо управління такими процесами. Аналіз такого

фактора показує, що метод зворотного перетворення Лапласа можна використовувати для розрахунку перехідних процесів об'єктів, котрі описуються лінійними диференціальними рівняннями і мають тільки дійсні від'ємні корені. У протилежному разі, наприклад коли в технологічний об'єкт поступає впливовий фактор, котрий призводить до коливання контрольованого параметра, якісні показники вимірювального контролю погіршуються. Таким чином, розробка та дослідження методів, котрі забезпечують високу точність і швидкодію розрахунку перехідних процесів, є важливою науково-практичною задачею.

Мета статті і постановка досліджень. Метою статті є дослідження точності розрахунку перехідних процесів ІВС хіміко-технологічних процесів, котрі описуються лінійними диференціальними рівняннями високого порядку, за методом квадратур. Розрахунок перехідних процесів складних систем автоматичного регулювання методом квадратур був описаний в [14]. Згідно з цим методом частотну передавальну функцію лінійного диференціального рівняння будь-якого порядку можна розкласти на квадратури, тобто частотну передавальну функцію другого порядку з залежними від кутової частоти функціями, котрі є новими ідентифікованими сталими часу лінійних диференціальних рівнянь другого порядку. Як показано в [15], основною є перша квадратура, для котрої стала часу при похідній другого порядку визначається за формулою: $\tau_2 = 1/\omega_{\Pi}$, де ω_{Π} - частота переходу дійсної частотної характеристики (ДЧХ) через частотну вісь. Задача дослідження полягає у використанні методу квадратур для розрахунку перехідних процесів ІВС, які описуються лінійними диференціальними рівняннями високого порядку.

Принцип розкладання передавальної функції лінійного диференціального рівняння четвертого порядку на квадратури. Нехай ІВС описується наступним диференціальним рівнянням високого порядку:

$$\begin{aligned} \tau_{y,n} \frac{d^n y}{dt^n} + \tau_{y,n-1} \frac{d^{n-1} y}{dt^{n-1}} + \dots + \tau_{y,i} \frac{d^i y}{dt^i} + \dots + \tau_{y,2} \frac{d^2 y}{dt^2} + \\ + \tau_{y,1} \frac{dy}{dt} + y = k(\tau_{x,m}^m \frac{d^m x}{dt^m} + \tau_{x,m-1}^{m-1} \frac{d^{m-1} x}{dt^{m-1}} + \dots \\ + \tau_{x,j}^j \frac{d^j x}{dt^j} + \dots + \tau_{x,2}^2 \frac{d^2 x}{dt^2} + \tau_{x,1} \frac{dx}{dt} + x), \end{aligned} \quad (1)$$

де $\tau_{y,1}, \tau_{y,2}, \dots, \tau_{y,i}, \dots, \tau_{y,n-1}, \dots, \tau_{y,n}$ - сталі часу за зміною вихідної координати y за часом t ; $\tau_{x,1}, \tau_{x,2}, \dots, \tau_{x,i}, \dots, \tau_{x,n-1}, \dots, \tau_{x,n}$ - сталі часу за зміною вхідної координати x за часом t ; k - коефіцієнт передачі; $n=1, 2, \dots, i, m=1, 2, \dots, j$ - показники ступеню відповідних поліномів.

Передавальна функція такої системи має вигляд:

$$\begin{aligned} W(s) = \frac{Y(s)}{X(s)} = k((\tau_{y,n}^n s^n + \tau_{y,n-1}^{n-1} s^{n-1} + \dots + \tau_{y,i}^i s^i + \dots \\ + \tau_{y,2}^2 + \tau_{y,1} s + 1) / (\tau_{x,m}^m s^m + \tau_{x,m-1}^{m-1} s^{m-1} + \dots \\ + \tau_{x,j}^j s^j + \dots + \tau_{x,2}^2 s^2 + \tau_{x,1} s + x)). \end{aligned} \quad (2)$$

Частотна передавальна функція ІВС:

$$\begin{aligned} W(j\omega) = k \frac{\text{Re}_y(\omega) + j \text{Im}_y(\omega)}{\text{Re}_x(\omega) + j \text{Im}_x(\omega)} = \\ = \frac{[\text{Re}_y(\omega)\text{Re}_x(\omega) + \text{Im}_y(\omega)\text{Im}_x(\omega)]}{\text{Re}_x^2(\omega) + \text{Im}_x^2(\omega)} + \\ - j \frac{\text{Re}_y(\omega)\text{Im}_x(\omega) - \text{Re}_x(\omega)\text{Im}_y(\omega)}{\text{Re}_x^2(\omega) + \text{Im}_x^2(\omega)} = \text{Re}(\omega) - j \text{Im}(\omega), \end{aligned} \quad (3)$$

де $\text{Re}_y(\omega) = 1 - \tau_{y,2}^2 \omega^2 + \tau_{y,4}^4 \omega^4 - \dots$ - дійсна частотна характеристика (ДЧХ) лівого полінома; $\text{Im}_y(\omega) = \omega(\tau_{y,1} - \tau_{y,3}^3 \omega^2 + \tau_{y,5}^5 \omega^4 - \dots)$ - уявна частотна характеристика (УЧХ) лівого полінома; $\text{Re}_x(\omega) = 1 - \tau_{x,2}^2 \omega^2 + \tau_{x,4}^4 \omega^4 - \dots$ - ДЧХ правого полінома; $\text{Im}_x(\omega) = \omega(\tau_{x,1} - \tau_{x,3}^3 \omega^2 + \tau_{x,5}^5 \omega^4 - \dots)$ - УЧХ правого полінома; $\text{Re}(\omega) = [\text{Re}_y(\omega)\text{Re}_x(\omega) + \text{Im}_y(\omega)\text{Im}_x(\omega)] / [\text{Re}_x^2(\omega) + \text{Im}_x^2(\omega)]$ - ДЧХ ІВС; $\text{Im}(\omega) = [\text{Re}_y(\omega)\text{Im}_x(\omega) - \text{Re}_x(\omega)\text{Im}_y(\omega)] / [\text{Re}_x^2(\omega) + \text{Im}_x^2(\omega)]$ - УЧХ системи; ω - кутова частота.

У рівнянні (3) уведемо наступні позначення:

$$W(j\omega) = \text{Re}(\omega) - j \text{Im}(\omega) = \frac{A(\omega)}{B(\omega)} - j \frac{D(\omega)}{B(\omega)}, \quad (4)$$

де $A(\omega), B(\omega), D(\omega)$ - відповідні поліноми.

У рівняння (4) уведемо додатковий поліном $K(\omega) = B(\omega) - A(\omega)$. Як показують дослідження, поліном $K(\omega)$ завжди має множителем квадрат частоти, тобто $K(\omega) = \omega^2 H(\omega)$. Тоді, позначивши $N_2(\omega) = H(\omega) / B(\omega)$, для ДЧХ системи отримуємо:

$$\text{Re}(\omega) = \frac{A(\omega)}{B(\omega)} = \frac{B(\omega) - K(\omega)}{B(\omega)} = 1 - \frac{K(\omega)}{B(\omega)} = 1 - \omega^2 N_2(\omega). \quad (5)$$

Поліном $D(\omega)$ УЧХ має спільним множителем частоту ω . Тому, позначивши, що $D(\omega) = \omega N_1(\omega)$, маємо:

$$\text{Im}(\omega) = \frac{D(\omega)}{B(\omega)} = \omega N_1(\omega). \quad (6)$$

Підставивши (5) і (6) у рівняння (4), отримуємо передавальну функцію системи в такій спрощеній формі:

$$W(j\omega) = k \left\{ [1 - \omega^2 N_2(\omega)] - j \omega N_1(\omega) \right\}. \quad (7)$$

Якщо розглянемо систему, яка описується диференціальним рівнянням другого порядку:

$\tau_{21}^2 \frac{d^2 y}{dt^2} + \tau_{11} \frac{dy}{dt} + y = kx$, де τ_{11}, τ_{21} - сталі часу, то її частотна передавальна функція має такий вигляд:

$$W_1(j\omega) = k \left\{ \left[1 - \omega^2 \tau_{21}^2 \right] - j\omega\tau_{11} \right\}. \quad (8)$$

Порівнюючи рівняння (7) і (8), приходимо до наступного важливого висновку: рівняння (8) є передавальною функцією складної ІВС другого порядку зі змінними ідентифікованими сталими часу, котрі залежать від частоти ω та інших відомих сталих часу динамічних ланок ІВС. Таким чином, рівняння (8) є рівнянням квадратур, згідно з котрим частотну передавальну функцію складної ІВС можна розкласти на відповідну суму елементарних квадратур другого порядку, а перехідний процес такої системи можна визначити за сумою перехідних процесів всіх квадратур.

Методика визначення сталих часу квадратур. Якщо розрахувати ДЧХ системи за рівнянням (3), то стала часу τ_{21} першої квадратури визначається з умови, що $\text{Re}(\omega) = 0$. Така умова має місце тоді, коли $\omega = 0$ або $1 - \omega^2 N_2(\omega) = 0$. Звідки $N_2(0) = 1/\omega_{\Pi}^2 = \tau_{21}^2$, де ω_{Π} - частота переходу ДЧХ системи через вісь ω . Рівняння (8) запишемо таким чином:

$$W(j\omega) = k \left\{ \left[-\omega\sqrt{N_2(\omega)} \right] \left[\omega\sqrt{N_2(\omega)} - jK(\omega) \right] \right\}, \quad (9)$$

де $K(\omega) = N_1(\omega)/\sqrt{N_2(\omega)}$ - коефіцієнт співвідношення.

Для першої квадратури аналогічно запишемо:

$$\begin{aligned} W_1(j\omega) &= k \left[1 - (\omega\tau_{21}) \left((\omega\tau_{21}) - j\frac{\tau_{11}}{\tau_{21}} \right) \right] = \\ &= k \left[1 - \omega\tau_{21} (\omega\tau_{21} - jK_1) \right], \end{aligned} \quad (10)$$

де $K_1 = \tau_{11}/\tau_{21}$ - коефіцієнт співвідношення сталих часу першої квадратури.

Як відомо [16, 17], для об'єктів другого порядку за співвідношенням сталих часу визначається характер перехідного процесу. Так, наприклад, при $\tau_{11}/\tau_{21} > 2$ перехідний процес є аперіодичним і визначається за рівнянням:

$$y_1(t) = kx \left(1 - \frac{p_2}{p_2 - p_1} \exp(p_1 t) + \frac{p_1}{p_2 - p_1} \exp(p_2 t) \right), \quad (11)$$

де $p_{1,2} = -\frac{\tau_{11}}{2\tau_{21}} \pm \sqrt{\left(\frac{\tau_{11}}{2\tau_{21}} \right)^2 - \frac{1}{\tau_{21}^2}}$ - корені

характеристичного рівняння; t - час перехідного процесу.

Коливальний перехідний процес розраховується за формулою:

$$y(t) = kx \left\{ 1 - \exp(\alpha t) \left[\cos(\omega_0 t) + (\alpha/\omega_0) \sin(\omega_0 t) \right] \right\}, \quad (12)$$

де $\alpha = -\tau_{11}/2\tau_{21}$ - ступінь загасання перехідного процесу; $\omega_0 = \sqrt{\left(1/\tau_{21}^2 \right) - \left(\tau_{11}/2\tau_{21} \right)^2}$ - частота власних коливань.

Таким чином, сталу часу τ_{11} першої квадратури можна визначити за формулою: $\tau_{11} = K_1 \tau_{21}$. Сталу часу τ_{11} можна визначити також за умови мінімуму площин між реальною та ДЧХ першої квадратури.

Дослідження перехідних процесів, котрі описуються лінійними диференціальними рівняннями високого порядку, показують, що точність розрахунку цих кривих тільки за першою квадратурою коливається від 2 до 10 %, що у багатьох випадках є сприйнятливою для практичних задач. Дослідження рівняння (9) показує, що частота переходу другої квадратури систем без запізнення, як правило, співпадає з частотою переходу першої квадратури. Тобто стала часу другої квадратури $\tau_{22} = \tau_{21} = 1/\omega_{\Pi}$, а стала часу τ_{12} можна визначити за вище приведеною методикою. При використанні двох перших квадратур точність розрахунку не перевищує 2-5 %.

Дослідження частотних характеристик ІВС методом квадратур. Розглянемо ІВС, котра складається з наступних елементів:

- технологічного об'єкта контролю, передавальна функція котрого

$$W_1(s) = k_1 / (\tau_{21}^2 s^2 + \tau_{11} s + 1) = 1 / (225 s^2 + 35 s + 1);$$

- первинного вимірювального перетворювача з передавальною функцією

$$W_2(s) = k_2 / (\tau_{22}^2 s^2 + \tau_{12} s + 1) = 1 / (81 s^2 + 25 s + 1).$$

Прийmemo, що інші вимірювальні перетворювачі є практично безінерційними. Так як динамічні ланки ІВС з'єднані послідовно, то еквівалентна передавальна функція системи матиме вигляд:

$$\begin{aligned} W_C(s) &= k_C / (\tau_{21}^2 \tau_{22}^2 s^4 + (\tau_{21}^2 \tau_{12} + \tau_{11} \tau_{22}^2) s^3 + (\tau_{21}^2 + \\ &+ \tau_{22}^2 + \tau_{11} \tau_{12}) s^2 + (\tau_{11} + \tau_{12}) s + 1), \end{aligned}$$

де $\tau_4^2 = \tau_{21}^2 \tau_{22}^2 = 18225$, $\tau_3^2 = \tau_{21}^2 \tau_{12} + \tau_{11} \tau_{22}^2 = 8460$, $\tau_2^2 = \tau_{21}^2 + \tau_{22}^2 + \tau_{11} \tau_{12} = 1181$, $\tau_1 = \tau_{11} + \tau_{12} = 60$ - сталі часу; $k_C = k_1 k_2 = 1$ - коефіцієнт передачі ІВС.

Тоді частотна передавальна функція набуває вигляду:

$$W_C(j\omega) = \frac{k_C A_C(\omega)}{B_C(\omega)} - j \frac{k_C D_C(\omega)}{B_C(\omega)}, \quad (13)$$

де $A_C(\omega) = 1 - (\tau_{21}^2 + \tau_{22}^2 + \tau_{11} \tau_{12}) \omega^2 + \tau_{21}^2 \tau_{22}^2 \omega^4$;

$$\begin{aligned} B_C(\omega) &= \left[1 - (\tau_{21}^2 + \tau_{22}^2 + \tau_{11} \tau_{12}) \omega^2 + \tau_{21}^2 \tau_{22}^2 \omega^4 \right]^2 - \\ &- \omega^2 \left[(\tau_{11} + \tau_{12}) + (\tau_{21}^2 \tau_{12} + \tau_{11} \tau_{22}^2) \omega^2 \right] \end{aligned}$$

$$D_C(\omega) = \omega \left[(\tau_{11} + \tau_{12}) + (\tau_{21}^2 \tau_{12} + \tau_{11} \tau_{22}^2) \omega^2 \right].$$

Тоді для досліджуваної ІВС маємо:

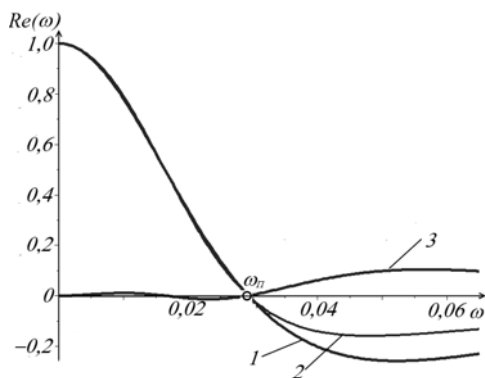
$$W_C(j\omega) = \frac{(1-1181\omega^2 + 18225\omega^4)}{(1-1181\omega^2 + 18225\omega^4)^2 + 3600\omega^2(1-141\omega^2)^2} - j\omega \frac{60(1-141\omega^2)}{(1-1181\omega^2 + 18225\omega^4)^2 + 3600\omega^2(1-141\omega^2)^2} = \text{Re}_C(\omega) - j\text{Im}_C(\omega),$$

де

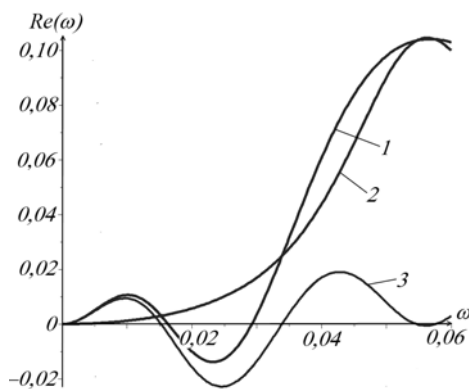
$$\text{Re}_C(\omega) = (1-1181\omega^2 + 18225\omega^4) / ((1-1181\omega^2 + 18225\omega^4)^2 + 3600\omega^2(1-141\omega^2)^2); \tag{14}$$

$$\text{Im}_C(\omega) = \omega(60(1-141\omega^2)) / ((1-1181\omega^2 + 18225\omega^4)^2 + 3600\omega^2(1-141\omega^2)^2). \tag{15}$$

На рис. 1 приведені ДЧХ реальної ІВС і першої квадратури (а) та другої квадратури (б).



а



б

Рис. 1. ДЧХ реальної ІВС і першої квадратури (а) та другої квадратури (б) відповідно

Поліноми:

$$A_C(\omega) = (1-1181\omega^2 + 18225\omega^4);$$

$$B_C(\omega) = (1-1181\omega^2 + 18225\omega^4)^2 - 3600\omega^2(1-141\omega^2)^2;$$

$$D_C(\omega) = 60\omega(1-141\omega^2).$$

Знайдемо:

- додатковий поліном:

$$K(\omega) = -\omega^2(4781-24282 \cdot 10^4 \omega^2 + 11462 \cdot 10^6 \omega^4 - 3,32 \cdot 10^8 \omega^6)$$

$$K(\omega) = -\omega^2(4781-24282 \cdot 10^4 \omega^2 + 11462 \cdot 10^6 \omega^4 - 3,32 \cdot 10^8 \omega^6)$$

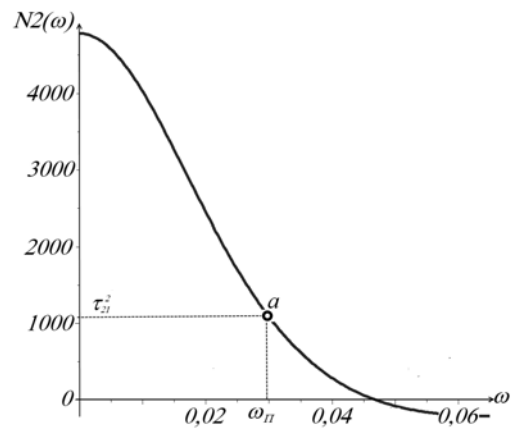
- функцію $N_2(\omega)$:

$$N_2(\omega) = \frac{4781 - 242,82 \cdot 10^4 \omega^2 + 114,62 \cdot 10^6 \omega^4 - 3,32 \cdot 10^8 \omega^6}{(1-1181\omega^2 + 18225\omega^4)^2 + 3600\omega^2(1-141\omega^2)^2};$$

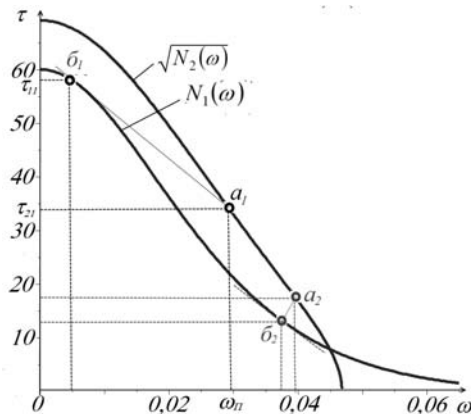
- функцію $N_1(\omega)$:

$$N_1(\omega) = \frac{60(1-141\omega^2)}{(1-1181\omega^2 + 18225\omega^4)^2 + 3600\omega^2(1-141\omega^2)^2}.$$

На рис. 2 приведені функції $N_2(\omega)$ (а) та функції $\sqrt{N_2(\omega)}$ і $N_1(\omega)$ (б).



а

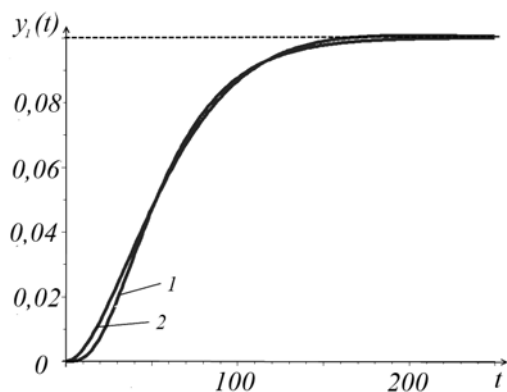


б

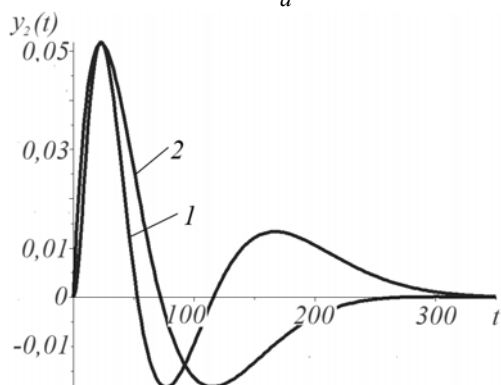
Рис. 2. Графіки функцій $N_2(\omega)$ (а) та функцій $\sqrt{N_2(\omega)}$ і $N_1(\omega)$ (б)

На рис. 2,а точка «а» відповідає умові, при котрій ДЧХ реальної ІВС $\text{Re}(\omega) = 0$, $1 = \omega_{\pi}^2 N_2(\omega_{\pi})$, а стала часу $\tau_{21} = \sqrt{N_2(\omega_{\pi})}$. Якщо вважати, що функція $N_1(\omega)$ характеризує сталі часу $\tau_{1i} = f(\omega_{\tau_{1i}})$, а $\sqrt{N_2(\omega)}$ - сталу часу $\tau_{2i} = f(\omega_{\tau_{2i}})$, де i – номер квадратури, то корені першої квадратури відповідають точкам «а₁, б₁», а для другої – відповідно точкам «а₂, б₂» (рис. 2,б). З рис. 2,б можна зробити попередні висновки про те, що між сталими часу квадратур існують відповідні

умови. Так, наприклад, якщо між точками « a_1 » і « b_1 » першої квадратури провести пряму лінію, то в точці « b_1 » ця лінія є дотичною до кривої $N_1(\omega) = f(\omega)$. Якщо провести лінію між точками « a_2 » і « b_2 » другої квадратури, то ця лінія є перпендикуляром до дотичної кривої $N_1(\omega) = f(\omega)$ у точці « b_2 ». Таким чином, можна стверджувати, що при відомих сталих часу τ_{2i} можна визначити сталі часу τ_{1i} методом дотичної. Сталу часу τ_{1i} першої квадратури можна визначити розрахунковим шляхом з рівності: $B(\omega) = \frac{d^2 N_1(\omega)}{d\omega^2} = 0$.



а



б

Рис. 3. Криві перехідних процесів ІВС, розраховані за методом квадратур (а), і перехідні процеси другої квадратури (б)

Перехідні процеси реальної та ідентифікованої квадратурами ІВС. Згідно з [16-18], перехідний процес системи регулювання, яка складається з двох послідовно з'єднаних динамічних ланок, складається із суми перехідних процесів окремих динамічних ланок. Так як досліджувана ІВС складається з двох динамічних ланок другого порядку з передавальними функціями $W_1(s) = 1/(225s^2 + 35s + 1)$ і $W_2(s) = 1/(81s^2 + 25s + 1)$, то перехідний процес такої системи дорівнюватиме: $y_C = y_1 + y_2$. Оскільки для двох динамічних ланок відношення сталих часу $\tau_{1i} / \tau_{2i} > 2$, де $i=1, 2$, то

перехідний процес кожної ланки є аперіодичним і розраховується за формулою:

$$y_i(t) = 1 \cdot \left[1 - \frac{p_{2i}}{p_{2i} - p_{1i}} \exp(p_{1i}t) + \frac{p_{1i}}{p_{2i} - p_{1i}} \exp(p_{2i}t) \right], \quad (16)$$

де p_{1i}, p_{2i} – корені відповідних динамічних ланок.

Криві перехідних процесів динамічних ланок та ІВС приведені на рис. 3.

На рис. 3,а приведені криві перехідних процесів ІВС, розраховані за зворотним перетворенням Лапласа (крива 1) та для першої квадратури, а на рис. 3,б – різниця між попередніми кривими перехідних процесів (крива 1) і крива другої квадратури (крива 2) відповідно. З останнього рисунка видно, що різниця між перехідним процесом першої квадратури та отриманим за зворотним перетворенням Лапласа не перевищує 5%.

Висновки. Показано, що перехідний процес складної інформаційно-вимірювальної системи, яка складається з лінійних динамічних елементів другого порядку, з достатньо високою точністю можна розрахувати за методом квадратур з двома квадратурами. Оскільки друга квадратура є незначною, то в багатьох практичних задачах нею можна знехтувати. Приведені перехідні процеси ІВС, розраховані за методом квадратур і зворотного перетворення Лапласа. Показано, що різниця між цими кривими не перевищує 5%, що дозволяє зробити висновок про практичну ефективність досліджуваного методу. До основних якостей методу квадратур належить розрахунок перехідних процесів за аналітичними формулами, котрі використовуються для диференціальних рівнянь другого порядку. Приведені частотні характеристики методу квадратур і способи визначення сталих часу квадратур. Особливо цінним є використання методу квадратур для програмного забезпечення сучасних комп'ютерно-інтегрованих систем управління технологічними процесами, у котрих, як правило, використовується наближений і складний метод зворотного перетворення Лапласа, особливо при наявності коливальних процесів.

Література

1. Перов В. Л. Управление химико-технологическими системами / В. Л. Перов, А. Ф. Егоров, А. Ю. Хабарин. – М. : МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1981. – 52 с.
2. Обновленский П. А. Основы автоматизации химических производств / П. А. Обновленский, П. А. Коротков, А. Л. Гуревич – М.-Л. : Химия, 1965. – 608 с.
3. Анисимов И. В. Основы автоматического управления технологическими процессами нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности / И. В. Анисимов. – Л. : Химия, 1967. – 123 с.
4. Стенцель Й. І. Автоматизація технологічних процесів хімічних виробництв / Й. І. Стенцель, О. В. Поркуян. – Луганськ : Вид-во СНУ ім. В. Даля, 2010. – 300 с.
5. Таганов И. Н. Моделирование процессов массо- и энергопереноса / И. Н. Таганов. – Л. : Химия, 1979. – 203 с.

6. Стенцель Й. І. Математичне моделювання технологічних об'єктів керування / Й. І. Стенцель – К. : ІСДО, 1993. – 328 с.
7. Химико-технологические системы. Синтез, оптимизация и управление / под ред. Е. Г. Мухленова. – Л. : Химия, 1986. – 424 с.
8. Стенцель Й. І. Вимірювання в хімічній технології: підручник / Й. І. Стенцель, О. Б. Целіщев, М. Г. Лорія. – Луганськ : Вид-во СНУ ім. В. Даля, 2007. – 480 с.
9. Кулаков М. В. Технологические измерения и приборы для химических производств / М. В. Кулаков. – М. : Машиностроение, 1983. – 424 с.
10. Фарзани Н. Г. Технологические измерения и приборы / Н. Г. Фарзани, Л. В. Ильясов, А. Ю. Азим-заде. – М. : Высш. шк., 1989. – 456 с.
11. Макаров И. М. Линейные автоматические системы / И. М. Макаров, Б. М. Менский. – М. : Машиностроение, 1982. – 504 с.
12. Фельбаум А. А. Методы теории автоматического управления / А. А. Фельбаум, А. Г. Бутковский. – М. : Наука, 1971. 743 с.
13. Гноевский Л. С. Математические основы теории управляемых систем / Л. С. Гноевский, Г. А. Каменский, Л. Э. Эльсгольц. – М. : Наука, 1969. 512 с.
14. Стенцель Й. І. Автоматизація технологічних процесів хімічних виробництв / Й. І. Стенцель. – К. : ІСДО, 1995. – 360 с.
15. Стенцель Й. І. Розрахунок перехідних процесів складних систем регулювання методом квадратур / Й. І. Стенцель, І. С. Киричук, О. В. Савельєва // Науково-технічний збірник «Автоматизація технологічних процесів та промислова екологія». – 1997. – Вип. 1. – С. 2-5.
16. Бесекерский В. А. Теория систем автоматического регулирования / В. А. Бесекерский, Е. П. Попов – М. : Наука, 1972. – 768 с.
17. Воронов А. А. Основы теории автоматического управления / А. А. Воронов. – М. : Энергия. – 1980. – Т. 1. – 312 с.
18. Нетушил А. В. Теория автоматического управления / под ред. А. В. Нетушила. – М. : Высш. шк., 1983. – 488 с.
8. Stencel' J. I. Vimirjuvannja v himichnij tehnologii: pidruchnik / J. I. Stencel', O. B. Celishhev, M. G. Lorija. – Lugans'k : Vid-vo SNU im. V. Dalja, 2007. – 480 s.
9. Kulakov M. V. Tehnologicheskie izmerenija i pribory dlja himicheskikh proizvodstv / M. V. Kulakov. – M. : Mashinostroenie, 1983. – 424 s.
10. Farzane N. G. Tehnologicheskie izmerenija i pribory / N. G. Farzane, L. V. Iljasov, A. Ju. Azim-zade. – M. : Vyssh. shk., 1989. – 456 s.
11. Makarov I. M. Linejnye avtomaticheskie sistemy / I. M. Makarov, B. M. Menskij. – M. : Mashinostroenie, 1982. – 504 s.
12. Fel'baum A. A. Metody teorii avtomaticheskogo upravlenija / A. A. Fel'baum, A. G. Butkovskij. – M. : Nauka, 1971. 743 s.
13. Gnoevskij L. S. Matematicheskie osnovy teorii upravljaemyh sistem / L. S. Gnoevskij, G. A. Kamenskij, L. Je. Jel'sgol'c. – M. : Nauka, 1969. 512 s.
14. Stencel' J. I. Avtomatizacija tehnologichnih procesiv himichnih virobniectv / J. I. Stencel'. – K. : ISDO, 1995. – 360 s.
15. Stencel' J. I. Rozrahnok perehidnih procesiv skladnih sistem reguljuvannja metodom kvadratur / J. I. Stencel', I. C. Kirichuk, O. V. Savel'eva // Naukovo-tehnichnij zbirnik «Avtomatizacija tehnologichnih procesiv ta promislova ekologija». – 1997. – Vip. 1. – S. 2-5.
16. Besekerskij V. A. Teorija sistem avtomaticheskogo regulirovanija / V. A. Besekerskij, E. P. Popov – M. : Nauka, 1972. – 768 s.
17. Voronov A. A. Osnovy teorii avtomaticheskogo upravlenija / A. A. Voronov. – M. : Jenergija. – 1980. – T. 1. – 312 s.
18. Netushil A. V. Teorija avtomaticheskogo upravlenija / pod red. A. V. Netushila. – M. : Vyssh. shk., 1983. – 488 s.

References

1. Perov V. L. Upravlenie himiko-tehnologicheskimi sistemami / V. L. Perov, A. F. Egorov, A. Ju. Habarin. – М. : МНТИ им. Д. И. Менделеева, 1981. – 52 с.
2. Obnovlenskij P. A. Osnovy avtomatiki i avtomatizacii himicheskikh proizvodstv / P. A. Obnovlenskij, P. A. Korotkov, A. L. Gurevich – М.-Л. : Himija, 1965. – 608 с.
3. Anisimov I. V. Osnovy avtomaticheskogo upravlenija tehnologicheskimi processami neftehimicheskoi i neftepererabatyvajushhej promyshlennosti / I. V. Anisimov. – L. : Himija, 1967. – 123 с.
4. Stencel' J. I. Avtomatizacija tehnologichnih procesiv himichnih virobniectv / J. I. Stencel', O. V. Porkujan. – Lugans'k : Vid-vo SNU im. V. Dalja, 2010. – 300 с.
5. Taganov I. N. Modelirovanie processov masso- i jenergoperenosa / I. N. Taganov. – L. : Himija, 1979. – 203 с.
6. Stencel' J. I. Matematichne modeljuvannja tehnologichnih ob'ektiv keruvannja / J. I. Stencel' – K. : ISDO, 1993. – 328 с.
7. Himiko-tehnologicheskie sistemy. Sintez, optimizacija i upravlenie / pod red. E. G. Muhlenova. – L. : Himija, 1986. – 424 с.

Рябиченко А. В. Исследование переходных процессов информационно-измерительных систем высокого порядка методом квадратур

Современные методы расчета переходных процессов являются приближенными, что приводит к существенным погрешностям измерительного контроля. Показано, что повысить точность информационно-измерительных систем, их быстродействие и обеспечить оптимальный режим работы можно путем использования метода квадратур для расчета переходных процессов. Исследуется система четвертого порядка с действительными и отрицательными корнями, а также частотные характеристики метода квадратур. Описаны способы определения постоянных времени квадратур.

Ключевые слова: метод, переходный процесс, информация, контроль, квадратура, уравнение, точность.

Ryabichenko A. The research of transients of information-measuring systems of high order by the method of quadratures

Modern methods of calculation of transients are approximate, which leads to significant errors of measuring control. It is shown that increase the accuracy of information-measuring systems, their performance and ensure optimum operation may be achieved by use of the method of quadratures for the calculation of transients. The system of the fourth order with real and negative roots, as well as the frequency characteristics of the quadrature method is

researching. Describes methods for determining the time constant of the quadratures.

Keywords: *method, transient, information, control, quadrature, equation, accuracy.*

Рябіченко Антон Вікторович – к.т.н., с.н.с. кафедри комп'ютерно-інтегрованих систем управління,

Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), kafKISU.Elena@gmail.com

Рецензент: **Суворін О. В.** – д.т.н., доцент

Стаття подана 24.11.2014

УДК 681.3.06

ВИКОРИСТАННЯ ВЕБ-ТЕХНОЛОГІЙ В СИСТЕМАХ КЕРУВАННЯ**Рязанцев О.І., Щербаков Є.В., Щербакова М.Є.****THE USE OF WEB TECHNOLOGIES IN CONTROL SYSTEMS****Ryazantsev O.I., Shcherbakov E.V., Shcherbakova M.E.**

Розглянуті сучасні мови розмітки, стилізації і програмування веб – додатків та проаналізована ефективність програм та візуальних інтерфейсів, розроблених з їх використанням. Показано, що можливостей цих мов та засобів їх реалізації достатньо для розробки основних підсистем робочих станцій систем керування технологічними процесами. Досліджені особливості планування та запуску задач, які функціонують на робочих станціях комп'ютерних систем керування. Для задач верхнього рівня керування розроблені методика і алгоритм диспетчеризації задач, який враховує для кожної задачі відразу декілька показників, наприклад, її важливість, час вирішення задачі, інтенсивність роботи задачі з базами даних і т. п. Запропонований алгоритм диспетчеризації задач використовується в диспетчері реального часу сучасної версії пакету „Кварц-2013”.

Ключові слова: HTML, CSS, JavaScript, веб – виконавці, комп'ютерна система керування, реальний вимір часу, диспетчеризація.

Вступ. В даний час мова гіпертекстової розмітки HTML, таблиці стилів CSS та мова програмування JavaScript стали настільки розповсюдженими, що багато операційних систем, зокрема, Windows 8, Firefox OS, Gnome та Chrome OS прийняли їх в якості основних засобів розробки додатків. Окрім того, мобільні пристрої на базі ОС iPhone та Android підтримують веб-представлення, що дозволяє включати функціональність HTML5 та JavaScript в їх рідні додатки. JavaScript також просувається в світ технічних засобів. Такі проекти, як Arduino, Tessel, Espruino і NodeBots в найближчому майбутньому передвіщають час, в якому JavaScript може стати спільною мовою для систем керування та робототехніки.

Метою роботи є розробка методу планування задач реального виміру часу з урахуванням багатьох їх характеристик та реалізація алгоритмів цього методу сучасними засобами веб – розробки.

Основні компоненти та ефективність засобів веб – розробки. Створення програми на JavaScript [1] таке ж просте, як редагування текстового файлу і відкриття його в браузері. Тут немає складних середовищ розробки, які потрібно завантажувати і

встановлювати, і не потрібно вивчати складні IDE. Крім того, мова JavaScript проста в освоєнні. Базовий синтаксис відразу знайомий будь-якому програмісту, який вже мав справу хоча б з однією з мов сімейства C. Жодна інша мова не може похвалитися таким низьким бар'єром входження, як JavaScript. В сучасних браузерах більшість коду JavaScript - це відкомпільований, добре оптимізований і виконуваний як машинний код, і тому швидкість виконання близька до програм, написаних на традиційних мовах програмування.

В даний час засоби веб - розробки на базі HTML 5, CSS 3 та JavaScript за своїми функціональними можливостями і швидкості виконання розроблених веб - додатків досягли рівня, достатнього для їх використання в системах керування, які працюють в режимі реального виміру часу. Дійсно, засоби швидкого відображення графічних і мультимедійних даних на базі Canvas API, веб - сокети для зв'язку робочих станцій і контролерів у реальному часі на базі протоколів Інтернет, технологія Web Storage для швидкого збереження даних у зовнішній пам'яті комп'ютера, механізми веб - виконавців HTML 5 для обробки інформації в паралельних потоках і, нарешті, істотний прогрес в обчислювальній ефективності алгоритмів, написаних на JavaScript, дають можливість застосовувати веб - технології практично для всіх підсистем верхнього рівня систем керування технологічними процесами і об'єктами.

З перелічених вище веб - технологій важливу роль відіграють веб - виконавці, оскільки саме вони дають можливість розробляти конкурентоздатні засоби диспетчеризації обчислювальних процесів у вузлах систем керування, які працюють в режимі реального виміру часу.

Веб - виконавці представляють собою ефективно працюючі потоки виконання [2]. Веб - виконавці живуть в автономному середовищі виконання, однак без доступу до об'єктів браузера Window або Document, і можуть спілкуватися з головним потоком тільки через механізм асинхронної передачі повідомлень. Це означає, що

паралельна модифікація об'єктної моделі документа (DOM) все ще неможлива, але разом з тим веб-виконавці дають можливість використовувати синхронні API і писати функції, які виконуються досить довго та при цьому не гальмують цикл обробки подій і не підвішують браузер. Створення нового виконавця не є великою операцією, такою, як відкриття нового вікна браузера. Але виконавці не найпростіші потоки з усіх, і тому не має сенсу створення нових виконавців для виконання тривіальних операцій. Для складних веб-додатків може виявитися корисним створювати десятки виконавців, але малоймовірно, що додатки з сотнями або тисячами виконавців будуть зустрічатися на практиці.

Як у будь-якому потоковому API, є дві частини визначення веб-виконавця. Першою частиною є об'єкт `Worker`: він визначає, як виконавець представляється ззовні, з боку потоку, який його створює. Другою частиною є `WorkerGlobalScope` - глобальний об'єкт для нового виконавця, який визначає, як потік виконавця виглядає з внутрішньої сторони, з коду виконавця.

Потік виконавця виконує свій код (і всі імпортовані сценарії) синхронно зверху вниз, а потім входить в асинхронну фазу, в якій він відповідає на події та таймери. Якщо виконавець зареєстрував обробник події `onmessage`, він не буде завершений ні за яких обставин до тих пір, поки є можливість надходження нових повідомлень. Але якщо виконавець не слухає повідомлень, він працюватиме лише до тих пір, поки існує невіршені завдання (такі як завантаження і обробка таймерів) і не будуть опрацьовані всі зворотні виклики, пов'язані з завданнями. Після того, як завершиться обробка всіх зареєстрованих зворотних викликів, у виконавця зникає можливість почати нове завдання і в цей час можна безпечно завершити роботу потоку.

Нижче на прикладі доволі складної підсистеми диспетчеризації задач робочих станцій систем керування буде показано, як можна використовувати описані вище веб-технології для програмування систем реального виміру часу.

Алгоритм диспетчеризації задач реального виміру часу за структурним критерієм. Особливістю управління обчислювальним процесом в режимі реального виміру часу є те, що для всіх задач, які підлягають виконанню, наперед відомі всі основні характеристики, а також системні ресурси, які використовуються під час їх роботи. Це дає можливість підвищити ефективну продуктивність системи, якщо для диспетчеризації задач будуть використовуватися алгоритми, що забезпечують у порівнянні з найпростішими алгоритмами диспетчеризації більш повне завантаження процесора і мінімізують втрати продуктивності через колізії, які виникають при одночасній роботі із загальними системними ресурсами.

Диспетчеризація задач, тобто вибір задач на виконання процесорами робочої станції, представляє собою серйозну проблему [3]. Доводиться враховувати, що одночасна робота декількох процесорів із загальними ресурсами системи, такими, як лінії зв'язку, таблиці даних, може призвести до значного зниження продуктивності.

Найпростішими і часто використовуваними дисциплінами обслуговування є добре відомі навіть з повсякденного побуту безпріоритетна дисципліна «першим прийшов - першим обслуговується» і дисципліна обслуговування в порядку старшинства пріоритетів. Стосовно дисципліни вибору задач на вирішення це означає, що вибирається задача, яка раніше за всіх прийшла в чергу або має вищий пріоритет. Така дисципліна вимагає лінійного впорядкування всіх задач, які підлягають виконанню, що для складних систем реального виміру часу, в яких для встановлення старшинства між задачами потрібно враховувати кілька не порівнюваних між собою показників, може виявитися недоцільним. У той же час можливість паралельного виконання в ОС Windows декількох задач дозволяє перейти від їх лінійного впорядкування по одному, скалярному критерію до структурного, тобто до диспетчеризації задач відразу за групою критеріїв [4]. При цьому черговість встановлюється не між окремими задачами, а між групами рівноцінних задач. Такий підхід не дає ніяких переваг, якщо для впорядкування черги задач є тільки один числовий показник, але відкриває нові можливості, якщо таких показників декілька.

Показниками, що характеризують задачу, можуть бути: період повторення задачі, об'єм оперативної пам'яті, зайнятої задачею, час її вирішення, інтенсивність роботи з таблицями баз даних, час зайнятості каналів зв'язку для отримання значень технологічних параметрів від OPC-серверів і т. д. Може бути встановлено порядок вирішення задач по кожному з показників, але інформація, необхідна для порівняння цих показників між собою, як правило, відсутня. Одна задача може вимагати багато часу для роботи з таблицями баз даних, мало часу зайнятості каналів зв'язку і середнього часу вирішення, інша - мало часу для роботи з таблицями баз даних, великого часу зайнятості каналів зв'язку і багато часу для вирішення. Як порівняти такі задачі?

Розглянемо методику порівняння задач, що характеризуються декількома числовими властивостями. Для кожної задачі помістимо значення всіх її властивостей у спеціальну структуру, звану блоком управління задачею (tcb). При цьому перелік всіх задач, що обробляються алгоритмом диспетчеризації, буде представлено масивом структур розмірності N ($tcb[N]$), де N - число всіх задач. Будемо вважати, що задача $tcb[i]$ має перевагу перед задачею $tcb[k]$, якщо задача $tcb[i]$

переважає задачу $tcn[k]$ хоча б за однією властивістю ($tcn[i].j > tcn[k].j$), а по всім іншим не гірша за неї. Наприклад, нехай задача $tcn[1]$ характеризується наступними властивостями: число звернень до таблиць бази даних історії - 12, час вирішення - 7 секунд, задача $tcn[2]$ - 12 і 5 секунд відповідно. І нехай «кращою» вважається та задача, в якій число звернень до таблиць баз даних та час вирішення менше. Тоді задача $tcn[2]$ буде мати перевагу перед задачею $tcn[1]$, оскільки за другою властивістю вона краща, а значення першої властивості в обох задач однакові.

Будемо вважати, що задачі $tcn[i]$ і $tcn[k]$ не порівнювані між собою, якщо задача $tcn[i]$ переважає задачу $tcn[k]$ за значеннями одних властивостей, а задача $tcn[k]$ переважає задачу $tcn[i]$ за значеннями інших. Наприклад, $tcn[1] = \{12, 7\}$ і $tcn[2] = \{16, 5\}$ не порівнювані між собою. Незалежно від того, вважається «кращим» більше значення властивості або менше, порівнювати ці задачі без додаткової інформації ми не можемо.

Відсутність вимоги лінійного впорядкування задач в списку дозволяє об'єднати деякі не порівнювані і еквівалентні задачі в одну групу і цій групі присвоїти номер (ранг), що визначає порядок виконання: чим менше номер, тим вище ранг групи задач.

В структуру, що представляє блок управління задачею, введемо набір однорозрядних полів, значеннями яких будуть булеві змінні $tcn[i].p[j]$ ($0 \leq j \leq N-1$). Поля p , що представляють ці булеві змінні в кожній структурі, в сукупності утворюють квадратну матрицю, елементами якої є змінні $tcn[i].p[j]$. З визначення $tcn[i].p[j]$ слідує, що одиниці в i -му рядку матриці визначають задачі $tcn[j]$, по відношенню до яких $tcn[i]$ віддається перевага. Тому якщо в j -му стовпці стоять всі нулі, то, значить, немає задачі, якій віддається перевага по відношенню до задачі $tcn[j]$. Розглянуті властивості задач і метод побудови матриці дозволяють здійснювати їх упорядкування. Розглянемо приклад.

Нехай у списку є дев'ять задач. Кожна задача характеризується трьома властивостями: часом вирішення, кількістю звернень до таблиць бази даних історії і часом використання каналів зв'язку для отримання оперативних даних. Значення властивостей задач наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Властивості задач		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Номер задачі		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Властивість 1 (час зайнятості каналів зв'язку, мсек)		3	1	2	6	7	2	4	2	9
Властивість 2 (час вирішення задачі, мсек)		15	10	17	7	28	16	19	17	11
Властивість 3 (число звернень до таблиць бази даних історії)		7	21	27	4	2	22	8	23	21

Побудуємо булеву матрицю з елементами $tcn[i].p[j]$ (табл. 2). Для цього значення властивостей задачі $tcn[i]$ будемо віднімати зі значень відповідних властивостей задачі $tcn[j]$.

Таблиця 2

Булева матриця для визначення рангів задач

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	1	0	0	0	1	0	1	0
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	1	0	0	0	0	0	0	0
7	1	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	1	0	0	0	1	0	0	0
9	0	1	0	1	0	0	0	0	0

В табл. 2 цифри першого стовпця і першого рядка позначають номери задач. Для того щоб визначити групу задач першого рангу, достатньо знайти стовпці, в яких стоять тільки нулі. Такими стовпцями будуть 3-й, 5-й, 7-й і 9-й. Задачі з цими номерами отримують ранг 1. Ці задачі й мають бути вибрані для виконання. Яка з цих чотирьох задач має йти раніше за інших, без додаткової інформації визначити не можна, тому такі задачі повинні виконуватися в режимі квантування.

Визначимо групу 2-го рангу. Викреслимо з матриці стовпці 3, 5, 7, 9 та відповідні їм рядки. В отриманій матриці знову знайдемо стовпці, що містять лише нулі. Задачам, що відповідають цим стовпцям, присвоїмо ранг 2. Так само визначається група задач рангу 3 і т.д.

Методика диспетчеризації за структурним критерієм з урахуванням несумісності задач по використовуваних ресурсах може бути реалізована за допомогою наступного простого алгоритму.

З метою запобігання одночасного запуску на виконання несумісних між собою задач, для всіх задач, що виконуються і готові до виконання, підтримується симетрична булева матриця, кожен елемент якої визначається наступним чином: $tcn[i].r[j] = 1$, якщо i -та задача сумісна по використовуваних ресурсах с j -ю задачею; 0 – в іншому випадку.

Процедура вибору задач на виконання полягає в наступному. Переглядаються рядки матриці сумісності задач, помічені номерами виконуваних задач. Відмічаються всі стовпці матриці, в яких у виділених рядках знаходяться одиничні значення. Номери цих стовпців визначають задачі, сумісні з виконуваними. Серед них і вибираються задачі з найвищим рангом для виконання. При завершенні виконання якої-небудь задачі з матриці сумісності задач видаляються відповідні рядок і стовпець, і для вільних процесорів вибираються задачі відповідно до відкоригованої матриці.

Застосування веб-технологій для реалізації алгоритму диспетчеризації задач за структурним критерієм. Алгоритм диспетчеризації за структурним критерієм, представлений вище, був

використаний при розробці диспетчера задач реального часу системи SCADA пакету «Кварц-2013» [5], основні компоненти якого розроблені з використанням програмних веб - технологій.

Диспетчер задач (рис.) забезпечує функціонування в багатозадачному режимі до 32-х задач відповідно до важливості кожної задачі, часу початкового запуску і/або періоду повторення задачі та інших характеристик, які встановлюються індивідуально для кожної задачі.

Диспетчер був розроблений як веб - додаток, який створює для кожної користувачької задачі окремий потік виконання. Для цього використовувалася технологія Web Workers [4], яка дозволяє при виконанні скрипта на стороні браузера створювати спеціальний об'єкт Worker, який виконує задані функції у фоновому потоці, а не потоці інтерфейсу користувача. Паралельне виконання задач поліщило пропускну здатність системи та дозволило краще використовувати можливості багатоядерних процесорів.

В своїй роботі задача може використовувати практично всі можливості ОС Windows і середовища програмування, використаного для розробки програми. Використовуючи OPC - сервери, в програмі можуть оброблятися практично всі технологічні дані пакету «Кварц-2013», включаючи первинні дані, які надходять від контролерів. В задачах, які функціонують під управлінням диспетчера, може використовуватися подієве управління виконанням програм, в тому числі відпрацювання тимчасових подій з точністю до часток секунди.

Кожна з задач, яка функціонує на робочій станції під управлінням диспетчера задач реального

часу, описується своїм блоком управління, який зберігає значення основних параметрів (характеристик) задачі. На рис. 1 блоки управління задачами представлені вертикальними панелями з номерами задач в верхній частині панелі. Одночасно у вікні диспетчера видно блоки управління тільки п'яти задач із суміжними номерами. Горизонтальна лінійка скролінгу в нижній частині вікна диспетчера забезпечує перегляд і роботу з блоками всіх 32-х задач. На панелі блоку управління кожної задачі є наступні поля і елементи управління задачею: номер задачі, файл запуску задачі, тип задачі, час початкового запуску, період повторення задачі, дата і час чергового запуску, поточний стан задачі та кнопка управління її станом. Незаповнена (пуста) панель блоку управління задачею містить тільки номер задачі і одну кнопку "Введення", яку слід натиснути, якщо потрібно задати характеристики нової задачі, яка буде виконуватися під керуванням диспетчера з пріоритетом, рівним номеру панелі.

Одним з найбільш визначальних критеріїв для кожної задачі, що функціонує на робочій станції під управлінням диспетчера задач реального часу, є її пріоритет, який задає її важливість серед інших паралельно виконуваних задач. Пріоритет задачі є цілим числом у діапазоні від 1 до 32, чим менше число, тим вищий пріоритет задачі. Пріоритет задачі задається номером у верхній частині панелі, на якій задаються та відображаються характеристики її блоку управління. Таким чином, у вікні диспетчера задач блоки управління задачами розміщуються зліва направо відповідно до убубання важливості (пріоритету) задач.

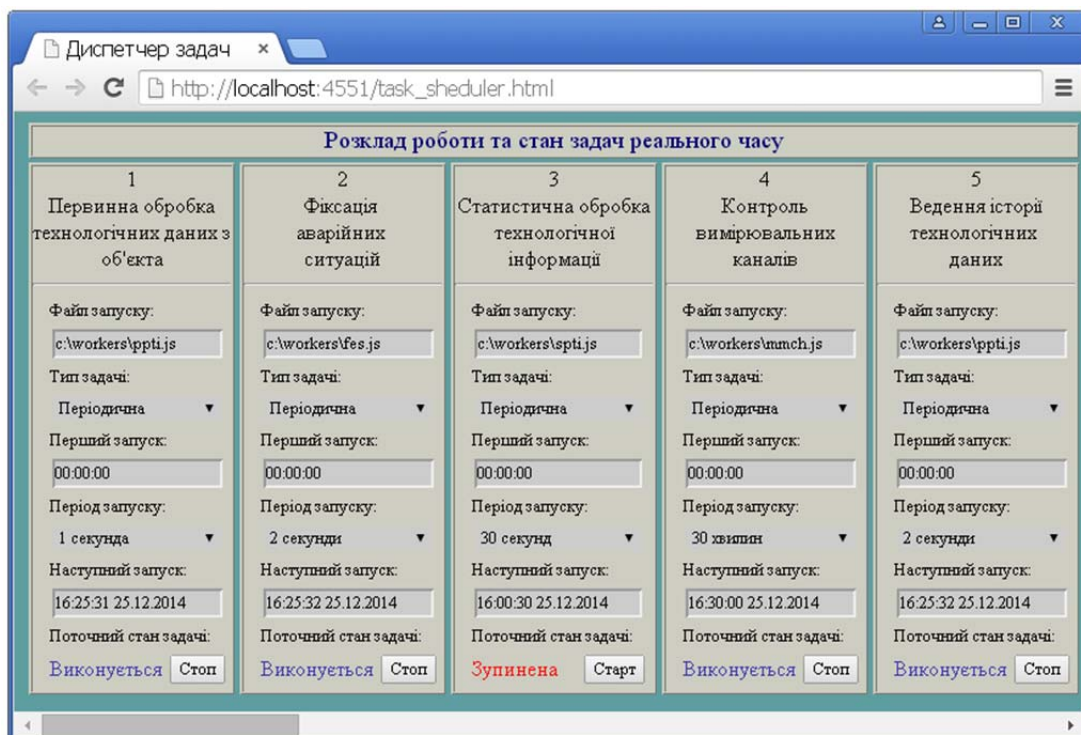


Рис. Диспетчер задач

Диспетчер дозволяє запускати на виконання як скрипти на мові JavaScript, так і виконувати файли з розширенням .exe. Створюваному для кожної задачі об'єкту Worker передається для виконання вказаний користувачем файл зі скриптом із розширенням .js, або, якщо користувач вибрав для виконання exe-файл, викликається спеціальна процедура на JavaScript, яка його запускає. Обраний користувачем програмний модуль буде запускатися на виконання на періодичній або разовій основі. Тип задачі визначає спосіб запуску програми функціонування задачі і задається методом вибору відповідного елемента зі списку, який з'являється після клацання мишею по стрілці в однойменному вікні блоку управління задачею.

Висновки. Використання веб-технологій, таких як мова гіпертекстової розмітки HTML, таблиці стилів CSS, мова програмування JavaScript, засоби відображення графічних даних на базі Canvas API, механізми веб - виконавців HTML 5 при розробці підсистеми диспетчеризації задач реального часу є ще одним підтвердженням їх ефективності для розробки підсистем верхнього рівня систем керування технологічними процесами і об'єктами. Використання цих технологій та методики диспетчеризації задач за структурним критерієм дало можливість скоротити втрати часу робочої станції на виконання задач верхнього рівня управління АСК ТП приблизно на 8 – 10 %. Це було досягнуто, в першу чергу, за рахунок зменшення непродуктивних простоїв задач в чергах очікування звільнення послідовно використовуваних ресурсів, таких як загальні таблиці баз даних технологічного процесу на диску, загальні канали зв'язку з контролерами і т. д. Використання технології Web Workers в диспетчері задач, реалізованому як веб - додаток, дозволило виконувати задачі з однаковим пріоритетом одночасно в різних потоках відповідно до розробленої дисципліни диспетчеризації.

Література

- Adam Freeman. The Definitive Guide to HTML5 / Adam Freeman. - New York : Springer Science+Business Media, 2012. – 1053 p.
- Web Workers. W3C Working Draft 13 March 2012 [Електронний ресурс]. - Режим доступу : <http://www.w3.org/TR/2012/WD-workers-20120313/>
- Winchester C. Developing OPC HMI for a Web Browser [Електронний ресурс] / Winchester C., Pocock N. - Режим доступу : ftp://ftp.softwaretoolbox.com/demodnld/webexes/OPC_HMI_to_web.pps
- Рязанцев А. И. Метод планирования задач для систем экологического мониторинга / А. И. Рязанцев, Е. В. Щербаков, М. Е. Щербакова // Вісник Східноукр. нац. ун-ту імені В. Даля. - 2012. - № 15 (186). - С. 146-151.
- Щербаков Е. В. Автоматизированное проектирование ППО КСУ на базе пакета программ "КВАРЦ" : монографія / Щербаков Е. В., Щербакова М. Е., Охрамович В. К. ; [под ред. А. Г. Руденко] - Луганск : Изд-во Восточноукр. нац. ун-та имени В. Даля, 2003. - 200 с.

References

1. Adam Freeman. The Definitive Guide to HTML5 / Adam Freeman. - New York : Springer Science+Business Media, 2012. – 1053 p.
2. Web Workers. W3C Working Draft 13 March 2012. - <http://www.w3.org/TR/2012/WD-workers-20120313/>
3. Winchester C. Developing OPC HMI for a Web Browser / Winchester C., Pocock N. - ftp://ftp.softwaretoolbox.com/demodnld/webexes/OPC_HMI_to_web.pps
4. Ryazantsev A. I. Task schedule method for ecological monitoring systems / A. I. Ryazantsev, E. V. Shcherbakov, M. E. Shcherbakova // Announcer of the Volodymyr Dahl East Ukrainian National University - 2012. - №15 (186). - С. 146-151
5. Shcherbakov E. V. Automated design of PS CCS on the base of program package "Kvarts" : monography / Shcherbakov E. V., Shcherbakova M. EY., Okhramovich V. K. ; [edited by O. G. Rudenko]. - Luhansk : [Publishing office of East Ukrainian Volodymyr Dahl National University], 2003. - 200 p.

Рязанцев А. И., Щербаков Е. В., Щербакова М. Е. Использование веб - технологий в системах управления

Рассмотрены современные языки разметки, стилизации и программирования веб – приложений, а также проанализирована эффективность программ и визуальных интерфейсов, разработанных с их использованием. Показано, что возможностей этих языков и средств их реализации достаточно для разработки основных подсистем рабочих станций систем управления технологическими процессами. Исследованы особенности планирования и запуска задач, которые функционируют на рабочих станциях компьютерных систем управления. Для задач верхнего уровня управления разработаны методика и алгоритм диспетчеризации задач, который учитывает для каждой задачи сразу несколько показателей, например, ее важность, время решения задачи, интенсивность работы задачи с базами данных и т. п. Предложенный алгоритм диспетчеризации задач используется в диспетчере реального времени современной версии пакета „Кварц-2013”.

Ключевые слова: HTML, CSS, JavaScript, веб - исполнители, системы управления, реальный масштаб времени, диспетчеризация.

Ryazantsev O. I., Shcherbakov E. V., Shcherbakova M. E. The use of Web technologies in control systems.

Considered the modern languages for styling, markup and programming Web applications, as well as the efficiency of programmes and visual interfaces developed using them. Shows that the capacity of these languages and their implementation is sufficient for the development of the main subsystems of the workstations of control systems of technological processes. Researched features of planning and running tasks that run on the workstations of computer control systems. For top-level management objectives developed the method and algorithm for scheduling tasks based on each task by several indicators, for example, its importance, time challenge, intensity of work tasks with database, etc. The proposed scheduling algorithm used in real-time task manager of modern version of the package "Quartz 2013".

Keywords: HTML, CSS, JavaScript, Web Worker, control systems, real-time, scheduling.

Рязанцев Олександр Іванович – д.т.н., професор, завідувач кафедри комп'ютерної інженерії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), ryzancev@mail.ru

Щербаков Євген Васильович – к.т.н., доцент, доцент кафедри комп'ютерної інженерії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), gkvarc@gmail.com

Щербакова Марина Євгенівна – к.т.н., доцент, доцент кафедри комп'ютерної інженерії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), ms432@mail.ru

Рецензент: Суворін О. В. – д.т.н., доцент

Стаття подана 27.11.2014

УДК 66.011:661.525

**РАЗРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО – СТАТИСТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ
ДЛЯ РЕАКТОРА СИНТЕЗА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ПЕРИОД ПУСКА**

Самойлова Ж.Г.

**DEVELOPMENT OF AN EXPERIMENTAL – STATISTICAL MODEL FOR THE REACTOR
ACETIC ACID SYNTHESIS DURING THE COMMISSIONING PERIOD**

Samojlova Zh.G.

В статье рассматривается реактор синтеза уксусной кислоты в период пуска в качестве объекта управления технологическим процессом производства уксусной кислоты. Были получены экспериментально - статистические модели объекта управления. В результате сравнения критериев адекватности моделей на различных этапах исследования получены модели с высокими показателями критериев адекватности.

Ключевые слова: объект управления, модель, критерий адекватности.

1. Введение. Для управления сложными системами необходимо построить модель, которая адекватно отображает свойства объекта управления. Во многих случаях параметры такой модели определяются непосредственно в процессе эксплуатации объекта, то есть осуществляется идентификация по случайным входным и выходным сигналам.

Для решения задач оптимального управления технологическими процессами химических производств необходимо по данным, в том числе нечетким и косвенным, об объектах управления восстановить как общую картину процесса взаимодействия с определением текущих значений функциональных характеристик и режимных параметров работы агрегатов, так и значения параметров полученного продукта как функций этих величин. Для реализации перечисленных целей используют математическое описание технологических процессов, которые протекают в аппаратах.

В тех случаях, когда информации о рассматриваемом процессе недостаточно или процесс настолько сложен, что невозможно составить его детерминированную модель, а также есть возможность его экспериментального исследования, прибегают к экспериментально-статистическим методам [1]. Выбор метода экспериментального исследования объекта управления определяется: характером поставленной

задачи, условиями проведения исследования, допустимыми по технологическим требованиям, отклонениями исследуемой величины, характером эксплуатационных возмущений и др. Получить необходимый материал можно путем пассивного и активного эксперимента.

Для построения более полной модели лучше использовать активный эксперимент, который ставится по заранее составленному плану (планирование эксперимента), при этом предусматривается одновременное изменение всех параметров, влияющих на процесс, что позволяет сразу установить силу взаимодействия параметров и на этом основании сократить общее число опытов.

Однако в производственных условиях для построения моделей, позволяющих использовать адаптивное управление, реальной альтернативой активному эксперименту будет пассивный эксперимент. Он подразумевает сбор исходного статистического материала в режиме нормальной эксплуатации на промышленном объекте. В этом случае обработка опытных данных для получения математической модели проводится методами классического регрессионного и корреляционного анализа.

2. Анализ последних исследований и публикаций. Экспериментально - статистические методы широко применяются для построения математических моделей в химической промышленности [2]. В частности на Новомосковском химическом комбинате для оценки качества аммиачной селитры в процессе грануляции был реализован полный факторный эксперимент [3], а применение метода активного эксперимента для получения математического описания производства карбамида [4] позволило получить адекватную модель, описывающую действующее производство.

Соотношения, исследуемые для явлений и процессов химической технологии далеко не всегда можно выразить линейными функциями, так как при этом могут возникать неоправданно большие

ошибки. В таких случаях используют криволинейное выравнивание, когда уравнение кривой после некоторых преобразований сводится к линейной функции.

При анализе нелинейных зависимостей между признаками особое значение приобретают выбор и обоснование типа уравнения, которое наиболее полно отразит имеющуюся связь. Эта задача решается с помощью тех же приемов, которые используются при обосновании линейной зависимости. Теоретическое представление о взаимодействии показателей является главным в решении вопроса о форме кривой, которая должна применяться в том или другом случае.

В практике криволинейного выравнивания широко распространены два вида преобразований: натуральный логарифм (\ln) и обратное преобразование ($1/x$). При этом, очевидно, возможно преобразование как зависимой переменной y , так и независимой x или одновременно и той и другой.

Для построения модели надежность моделей и их параметров в большинстве случаев принимается на уровне 95% (уровень значимости $\alpha=5\%$)

$$\mu = \frac{|r_{yx}| \times \sqrt{n-1}}{\sqrt{1-r_{yx}^2}}$$

где r_{yx} – парный коэффициент корреляции; n – количество наблюдений;

Факторы, для которых $\mu < 2$, не соответствуют выбранному уровню надежности в дальнейшем регрессионном анализе не рассматриваются.

Вместе с тем следует отметить, что литературный поиск для моделирования процесса получения уксусной кислоты в производстве в момент пуска не дал существенных результатов. Поэтому необходимо провести статистический анализ характеристик объектов управления для построения адекватной экспериментально-статистической модели, описывающей процесс получения уксусной кислоты в производстве в момент пуска.

3. Материалы и результаты исследования. В качестве объекта для моделирования был выбран реактор синтеза уксусной кислоты в момент пуска на Северодонецком ЧАО «Азот».

На этапе анализа технологического процесса как объекта управления [5] была получена структурно-логическая схема объекта управления – реактора синтеза уксусной кислоты в период пуска, с учетом технологических параметров, показанная на рис. 2

Входными параметрами для реактора синтеза уксусной кислоты в период пуска являются: расход метанола F_1 , расход оксида углерода F_2 , температура метанола T_1 , давление оксида углерода P_2 , температура оксида углерода T_2 . Выходными параметрами для реактора синтеза уксусной кислоты в период пуска являются: уровень реакционной

массы в реакторе L, давление реакционной массы в реакторе P, температура реакционной массы в реакторе T, концентрация уксусной кислоты на выходе реактора Q.

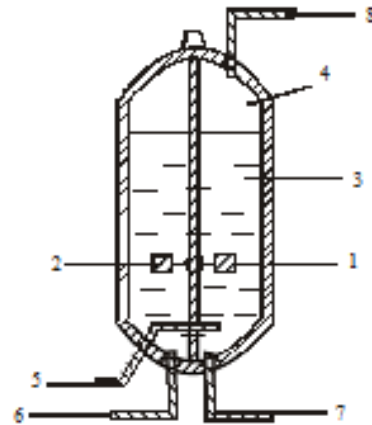


Рис. 1. Схема реактора синтеза уксусной кислоты в период пуска: 1 – корпус реактора, 2 – мешалка внутри реактора, 3 – реакционная масса, 4 – отдувочные газы, 5 – подвод оксида углерода в реактор, 6 – подвод метанола в реактор, 7 – отвод уксусной кислоты из реактора, 8 – отвод отдувочных газов

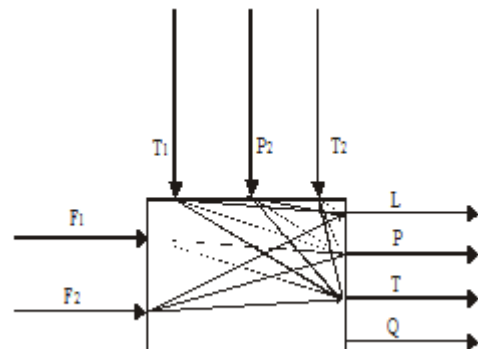


Рис. 2. Структурно-логическая схема реактора синтеза уксусной кислоты в период пуска

температура метанола T_1 , давление оксида углерода P_2 , температура оксида углерода T_2 . определяются предыдущими стадиями. Для рассматриваемой стадии они являются возмущающими воздействиями. Переменные, с помощью которых можно воздействовать на объект с целью управления, составляют вектор регулирующих величин.

Выходными величинами являются: уровень реакционной массы в реакторе L, давление реакционной массы в реакторе P, температура реакционной массы в реакторе T.

Для получения экспериментально-статистической модели был собран статистический материал в режиме пуска на промышленном объекте.

Исследуемые объекты – реактор уксусной кислоты в период пуска. В ходе работы анализировались результаты 49 измерений по 9

параметрам, и для удобства были приняты следующие обозначения:

— для входных переменных и параметров состояния:

X_1 – массовый расход метанола, кг/ч;
 X_2 – массовый расход оксида углерода, кг/ч;
 X_3 – температура метанола, °С,
 X_4 – давление оксида углерода, МПа,
 X_5 – температура оксида углерода, °С,

— для выходных переменных:

Y_1 – уровень реакционной массы в реакторе, %,
 Y_2 – давление реакционной массы в реакторе, МПа,
 Y_{3i} – температура реакционной массы в реакторе, °С.

Подача метанола и оксида углерода в реактор синтеза автоматически регулируется по массовым потокам в соотношении 1:1. Так как между расходом метанола и расходом оксида углерода существует прямая зависимость, то в исследовании целесообразно оценивать только оба входных параметра.

На основе полученных экспериментальных данных ставилась задача:

1. Провести многофакторный корреляционно-регрессионный анализ для получения наилучших зависимостей для оценки выходных величин для реактора синтеза уксусной кислоты в период пуска.
2. Для параметров, статистическое описание которых гарантирует заданную надежность, выполнить однофакторный регрессионный анализ.

Для безопасного ведения технологического процесса уровень реакционной массы в реакторе L , давление реакционной массы в реакторе P , температура реакционной массы в реакторе T являются важными факторами, которые должны контролироваться. Анализ технологического процесса [5] показывает, что уровень реакционной массы в реакторе L , давление реакционной массы в реакторе P , температура реакционной массы в реакторе T существенно зависят от других входных параметров, таких расход метанола F_1 , расход оксида углерода F_2 , температура метанола T_1 , давление оксида углерода P_2 , температура оксида углерода T_2 . Поэтому необходимо:

На каждом этапе исследований сравнить полученные зависимости для реактора синтеза уксусной кислоты в период пуска.

В данной работе кроме анализа линейной зависимости ставилась задача рассмотреть основанные на логарифмировании и обратном преобразовании семь возможных криволинейных зависимостей, полученных комбинацией из индивидуальных преобразований зависимой переменной и независимых переменных: степенная, экспоненциальная, гиперболическая модель I и II

типа, логарифмическая, S – образная и обратнологарифмическая модели.

Линеаризацию каждой кривой необходимо выполнить на одном и том же наборе данных, чтобы затем, сравнив по абсолютной величине значения коэффициентов корреляции, детерминации и дисперсию адекватности выбрать то преобразование, которому соответствует наиболее сильная линейная зависимость.

На первом этапе были получены результаты для трех зависимостей.

Была рассмотрена зависимость уровня реакционной массы в реакторе синтеза уксусной кислоты в период пуска от массового расхода метанола, массового расхода оксида углерода, температуры метанола. Проведенный анализ показал, что модель, соответствующая по типу выбранной наилучшей зависимости – гиперболическая кривая 2 типа. Для реактора массовый расход оксида углерода и температура метанола являются влияющими на выходной параметр. Значимость коэффициентов детерминации и корреляции самая лучшая в модели для гиперболической кривой 2 типа, а также дисперсия адекватности, а значит и отклонение расчетных значений выходной величины от реальных значений. Наряду с моделью гиперболической кривой 2 типа хорошо описывает зависимость уровня реакционной массы в реакторе синтеза уксусной кислоты в период пуска от массового расхода метанола, массового расхода оксида углерода, температуры метанола степенная и логарифмическая модели.

При исследовании зависимости давления реакционной массы в реакторе на выходе от входных параметров массового расхода метанола, массового расхода оксида углерода, давления оксида углерода получены следующие результаты. Модели, построенные для оценки давления реакционной массы в реакторе на выходе имеют наилучшие параметры по типу зависимости: гиперболическая модель II типа. Что касается наличия факторов, влияющих на выходной параметр, то имеется значительное отличие по количеству значимых факторов, включенных в модели. Значимость коэффициентов детерминации и корреляции немного лучше в модели для зависимости уровня реакционной массы в реакторе синтеза уксусной кислоты, а дисперсия адекватности, а значит и отклонение расчетных значений выходной величины от реальных значений также ниже в модели для зависимости давления реакционной массы в реакторе. Таким образом, модель для зависимости давления реакционной массы в реакторе более адекватная, хотя критерии адекватности достаточно низкие.

Также исследовалась зависимость температуры реакционной массы в реакторе от входных параметров. Модель, построенная для оценки зависимости температуры реакционной массы в

реакторе по типу выбранных наилучших зависимостей: степенная, имеет несколько входных параметров, влияющих на выходной параметр: X_2 , X_3 и X_5 . Значимость коэффициентов детерминации и корреляции немного лучше в данной модели для зависимости температуры реакционной массы в реакторе, а дисперсия адекватности, а значит и отклонение расчетных значений выходной величины от реальных значений значительно ниже, чем в модели для зависимости давления реакционной массы в реакторе. Следовательно, модель для зависимость температуры реакционной массы в реакторе более адекватная, имеет большее количество значимых факторов в модели, хотя критерии адекватности достаточно низкие.

Результаты многофакторного анализа зависимостей представлены в табл. 1.

На втором этапе исследований, исходя из выводов, полученных на предыдущем этапе, были найдены параметры, статистическое описание которых гарантирует выбранную надежность модели. Для этих параметров был выполнен однофакторный регрессионный анализ и получены результаты для шести зависимостей.

Исследовалась зависимость уровня реакционной массы в реакторе синтеза уксусной кислоты в период пуска от массового расхода метанола, массового расхода оксида углерода, температуры метанола. Проведенный анализ показал, что модель, соответствующая зависимости уровня реакционной массы в реакторе синтеза уксусной кислоты в период пуска от массового расхода метанола по типу выбранной наилучшей зависимости -линейная, а для массового расхода оксида углерода - степенная, простая экспоненциальная кривая, для температуры метанола- s-образная кривая. Таким образом

исследование данной зависимости для массового расхода метанола, массового расхода оксида углерода даёт одинаковые значимые коэффициенты детерминации, корреляции и дисперсия адекватности и разное значение относительной погрешности, что говорит о возможности их применения для прогнозирующего управления. Исследование зависимости для температуры подаваемого метанола показало, что значимость коэффициентов детерминации и корреляции достаточно низкая, что делает невозможным построить адекватную модель, соответствующую этой зависимости.

Была рассмотрена зависимость давления реакционной массы в реакторе на выходе от входных параметров массового расхода метанола, давления оксида углерода получены следующие результаты. Модель, построенная для оценки зависимости давления реакционной массы в реакторе от массового расхода метанола имеет сходство по типу выбранной наилучшей зависимости- простая экспоненциальная кривая с моделью, построенной для зависимости давления реакционной массы в реакторе от давления оксида углерода. Помимо вышеописанных моделей приемлемыми для зависимости давления реакционной массы в реакторе от массового расхода метанола является гиперболическая кривая 2 типа, а для зависимости давления реакционной массы в реакторе от давления оксида углерода приемлемой является линейная модель. Таким образом, модели для зависимости давления реакционной массы в реакторе на выходе от входных параметров массового расхода метанола, давления оксида углерода адекватные, хотя критерии адекватности достаточно низкие.

Т а б л и ц а 1

Результаты многофакторного анализа зависимостей

	Тип модели	Количество значимых факторов	Критерии адекватности
Y_1	Гиперболическая кривая 2 типа	2 (X_2, X_3)	$R=0,68$ $\sigma_{ad}^2 = 1,356$ Относит.погр.=0,018
Y_1	Степенная, обратногологарифмическая	3 (X_1, X_2, X_3)	$R=0,59$ $\sigma_{ad}^2 = 1,322$ Относит.погр.= 0,017
Y_2	Гиперболическая кривая 2 типа	2 (X_1, X_4)	$R=0,57$ $\sigma_{ad}^2 = 0,0009$ Относит.погр.=3,31E-05
Y_3	Степенная	3 (X_2, X_3, X_5)	$R=0,76$ $\sigma_{ad}^2 = 0,174$ Относит.погр.= 0,0009

Исследовалась зависимость температуры реакционной массы в реакторе синтеза уксусной кислоты в период пуска от массового расхода метанола, массового расхода оксида углерода, температуры метанола и температуры подаваемого оксида углерода. Проведенный анализ показал, что модель, соответствующая зависимости температуры реакционной массы в реакторе синтеза уксусной кислоты в период пуска от массового расхода метанола и массового расхода оксида углерода по типу выбранной наилучшей зависимости - Гиперболическая кривая 1 типа, для температуры метанола-линейная, а для температуры оксида углерода - степенная, простая экспоненциальная кривая, для температуры метанола- линейная, простая экспоненциальная кривая. Таким образом исследование данной зависимости для массового расхода метанола, массового расхода оксида углерода даёт одинаковые значимые коэффициенты детерминации, корреляции и дисперсия адекватности и разное значение относительной погрешности, что говорит о возможности их применения для прогнозирующего управления. Исследование зависимости для температуры подаваемого метанола и температуры оксида углерода показало, что значимость коэффициентов детерминации и корреляции достаточно низкая, что делает невозможным построить адекватную модель, соответствующую этой зависимости.

Это позволяет сделать вывод, что исследование данных зависимостей для реактора синтеза уксусной кислоты в период пуска говорит о возможности применения их для различных однотипных объектов. Однако критерии адекватности не позволяют утверждать, что все полученные модели достаточно точно описывают данный процесс, а значит, не все модели пригодны для прогнозирования.

Результаты однофакторного анализа зависимостей представлены в табл. 2.

4. Выводы. По итогам исследования установлено, что не все рассматриваемые входные параметры имеют сильную корреляцию с выходными параметрами, учитывая выбранный уровень надежности модели. Таким образом, часть информации, полученной экспериментально, оказалась недоступной для анализа классическими статистическими методами.

По итогам оценки надежности и значимости полученных моделей, можно сделать вывод: чем больше факторов, признанных значимыми, участвуют в модели, тем выше значимость критериев адекватности. Недостаточно значимые показатели для оценки адекватности моделей могут быть объяснены наличием в исследуемом процессе неучтенных факторов и случайных возмущений, которые не вошли в уравнения регрессии.

Таблица 2

Результаты однофакторного анализа зависимостей

		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
Y ₁	Тип модели	линейная	Степенная, Простая экспоненциальная кривая	s-образная кривая		
	Критерии адекватности	R=0,52 $\sigma_{ad}^2 = 1,725$ Относит.погр.= =0,023	R=0,52 $\sigma_{ad}^2 = 1,587$ Относит.погр.= 0,021	R=0,29 $\sigma_{ad}^2 = 1,817$ Относит.погр.= =0,024		
Y ₂	Тип модели	Простая экспоненциальная кривая, гиперболическая кривая 2 типа			Линейная, простая экспоненциальная кривая	
	Критерии адекватности	R=0,34 $\sigma_{ad}^2 = 0,001$ Относит.погр.= =4,21E-05			R=0,34 $\sigma_{ad}^2 = 0,001$ Относит.погр.= =4,21E-05	
Y ₃	Тип модели	Гиперболическая кривая 1 типа	Гиперболическая кривая 1 типа	линейная		Линейная, Простая экспоненциальная кривая
	Критерии адекватности	R=0,66 $\sigma_{ad}^2 = 0,226$ Относит.погр.= =0,001	R=0,69 $\sigma_{ad}^2 = 0,213$ Относит.погр.= 0,001	R=0,32 $\sigma_{ad}^2 = 0,362$ Относит.погр.= =0,002		R=0,30 $\sigma_{ad}^2 = 0,367$ Относит.погр.= =0,002

В результате сравнения критериев адекватности моделей на различных этапах исследования получены модели с высокими показателями критериев адекватности:

- для зависимости уровня реакционной массы в реакторе синтеза уксусной кислоты в период пуска от массового расхода оксида углерода, температуры метанола. получена модель гиперболическая кривая 2 типа:

$$Y_1 = \frac{10^6}{\sum_{i=1}^2 k_i \cdot Z_i + 16403}$$

где: $Z_1 = X_2$; $Z_2 = X_3$;

$$k_1 = -29; k_2 = -2,5.$$

- для зависимости давления реакционной массы в реакторе на выходе от входных параметров массового расхода метанола, давления оксида углерода получена гиперболическая модель 2 типа:

$$Y_2 = \frac{10^6}{\sum_{i=1}^2 k_i \cdot Z_i + 39047}$$

где: $Z_1 = X_1$; $Z_2 = X_4$;

$$k_1 = -0,4; k_2 = -95;$$

- для зависимости температуры реакционной массы в реакторе от массового расхода оксида углерода, температуры метанола и температуры оксида углерода:

$$Y_3 = 114,0758 \cdot \prod_{i=1}^3 Z_i^{k_i},$$

где: $Z_1 = X_2$; $Z_2 = X_3$; $Z_3 = X_5$;

$$k_1 = 0,045687; k_2 = -0,0045; k_3 = 0,026812.$$

При проверке адекватности полученных моделей на других экспериментально-статистических данных, для всех зависимостей относительная погрешность результатов не превысила 1,8 %, что подтверждает значимость полученных моделей и возможность их применения для прогнозирующего управления.

Необходимо отметить, что полученное экспериментально - статистическими методами математическое описание объекта невозможно применить к другим однотипным объектам.

Поэтому в процессе управления модель, на основе которой обеспечивается оптимальное адаптивное управление объекта необходимо строить или уточнять для каждого реактора с

использованием как статистических данных, так и другой информации.

Исходя из этого, нужно подобрать такой тип модели объекта, который позволил бы учитывать неконтролируемые возмущения, интервальный характер задания многих параметров и информацию об особенностях процесса в конкретном реакторе синтеза уксусной кислоты. Примером таких моделей могут быть комбинированные модели с элементами нечеткой логики.

Л и т е р а т у р а

1. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии / Кафаров В. В. – М. : Химия, 1985. – 448 с.
2. Солодовников В. В. Статистический анализ объектов регулирования / В. В. Солодовников, А. С. Усков – М. : Машгиз, 1966. – 131 с.
3. Планирование промышленного эксперимента в цехе аммиачной селитры/ [Вольберг А.А., Широков С.Г., Адлер Ю.П. и др.] - Химическая промышленность, 1976. – 33 с.
4. Кондратьев В. В. Применение метода активного эксперимента для получения математического описания производства карбамида / В. В. Кондратьев, Р. Я. Шебакпольская - Азотная промышленность, 1968.- № 3. – 65с.
5. Поркуян О. В. Проблемы и задачи оптимального управления процессом нейтрализации в производстве аммиачной селитры в условиях неопределенности / О. В. Поркуян, Е. И. Проказа - Вісник СНУ, 2009. - № 18. –178 с.
6. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности / [Иванов М. Е., Олевский В. М., Поляков Н. Н. и др.] – М. : Химия, 1990. – 228 с.

R e f e r e n c e s

1. Kafarov V. V. Metodi kibernetiki v himiji i himicheskoj tehnologii / Kafarov V. V. – М. : Himija, 1985. – 448 s.
2. Solodovnikov V. V. Statisticheskij analiz ob'ektov regulirovanija / V. V. Solodovnikov, A. S. Uskov – М. : Maschiz, 1966. – 131 s.
3. Planirovanije promischlennogo experimenta v cehe ammiachnoj selitri/ [Volberg A. A., Schirokov S. G., Adler Ju. P. i dr.] - Himicheskaja promischlennost - 1976. – 33 s.
4. Kondratjev V. V. Primenenije metoda aktivnogo experimenta dlja poluchenija matematicheskogo opisanija proizvodstva karbamida / V. V. Kondratjev, R. Ja. Shebakpolskaja - Asotnaja promishclennost – 1968 - № 3. – 65 s.
5. Porkujan O. V. Problemi I sadachi optimalnogo upravlenija procesom nejtralizaciji v proizvodstve ammiachnoj selitri v uslovijah neopredelennosti / O. V. Porkujan, E. I. Prokaza - Vestnik SNU - 2009. - № 18. – 178 s.
6. Proizvodstvo ammiachnoj selitri v agregatah bolshcoj edinichnoj moschnosti / [Ivanov M. E., Olevskij V. M., Poljakov N. N. i dr.] – М. : Himija - 1990. – 228 s.

Самойлова Ж. Г. Розробка експериментально-статистичних моделей для реактора синтезу оцтової кислоти в період пуску

У статті розглядається реактор синтезу оцтової кислоти в період пуску як об'єкт управління технологічним процесом виробництва оцтової кислоти. Були отримані експериментально - статистичні моделі об'єкту управління. В результаті порівняння критеріїв адекватності моделей на різних етапах дослідження отримані моделі з високими показниками критеріїв адекватності.

Ключові слова: об'єкт управління, модель, критерій адекватності.

Samojlova Zh. G. Development of an experimental - statistical model for the reactor acetic acid synthesis during the commissioning period.

The article discusses the acetic acid synthesis reactor during start-up as the object of the process control of production of acetic acid. The experimentally statistical models of control object have been obtained. The models with high rates adequacy criteria have been obtained on the base of comparison of adequacy models of criteria at different research stages.

Keywords: control object, model, adequacy criteria.

Самойлова Жанна Георгіївна – к.т.н., доцент, доцент кафедри електронних апаратів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк), en000935@mail.ru

Рецензент: **Суворін О. В.** – д.т.н., доцент

Стаття подана 05.12.2014

УДК 004.942

ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЙ КОМПЛЕКС ПОДДЕРЖКИ ДЕЙСТВИЙ ДИСПЕТЧЕРА ХИМИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ В АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЯХ. БАЗЫ ДАННЫХ

Сафонова С.А.

HARDWARE-SOFTWARE SYSTEM TO SUPPORT OPERATION SUPERVISOR IN EMERGENCY SITUATION. DATABASES

Safonova S.A.

Статья посвящена обеспечению поддержки действий диспетчера промышленного объекта повышенной опасности в условиях аварийной ситуации на основе автоматизации моделирования последствий аварий и поддержки принятия решений.

Разработаны: структурная схема взаимодействия программно-аппаратных средств; методы управления вычислительным процессом и форматами представления данных; базы данных, позволяющие реализовать информационную поддержку действий диспетчера.

Ключевые слова: объект повышенной опасности, аварийная ситуация, информационная технология, диспетчер предприятия, база данных.

1. Введение. Возникновение и развитие аварийных ситуаций на опасных промышленных объектах может приводить к существенным негативным последствиям, которые снижаются при профессиональных действиях обслуживающего персонала таких предприятий. При этом важную роль играют определенные мероприятия, которые основываются на быстром получении качественной и достоверной информации о масштабах и условиях развития чрезвычайных ситуаций.

Для получения достоверной прогнозной информации за приемлемое время необходимо иметь программно-аппаратные средства введения входной информации о расположении объектов, людей, опасных веществ, процессах, погодных условиях и определения расчетных данных, необходимых для принятия решений в условиях аварии.

Несмотря на наличие моделей и методов определения основных показателей угроз и их последствий, их практическое применение для оперативных действий диспетчера невозможно без разработки объединенной информационной технологии, удовлетворяющей требованиям моделирования достаточного качества, и унифицированной системы, которая могла бы быть использована для различных производств, на

которых возможны угрозы пожаров, взрывов, распространения парогазовой фазы опасных химических веществ в атмосфере.

Целью работы является разработка баз данных автоматизированной системы моделирования аварийных ситуаций для снижения негативных последствий аварий и обеспечения информационной поддержки принятия решений диспетчером промышленного предприятия повышенной опасности на основе анализа угроз, которые возникают при техногенных катастрофах [1].

2. Основная часть. На рис. 1 представлена структурная схема взаимодействия программных средств автоматизированной системы в составе модулей прикладной информационной технологии поддержки действий диспетчера.

Основой этих средств являются модуль управления, базы данных, программные средства ввода-вывода графической и текстовой информации и расчетные модули моделирования аварий и определения их последствий, основанные на моделях, представленных в соответствующей научной литературе, для которых проведена верификация и валидация [2-5]. Все представленные средства разработаны с использованием открытых форматов данных и доступных источников (open source) в соответствии с требованиями, изложенными в [6].

Программные средства и использование открытых унифицированных форматов данных позволяет использовать данную разработку в сочетании с другими программными средствами и может модифицироваться в пределах приведенных функциональных ограничений.

Базы данных, входящие в состав программного комплекса, имеют формат Microsoft Access 2000 (выбор Microsoft Access 2000 обусловлен незначительным объемом данных). Они включены в инсталляционный пакет и устанавливаются

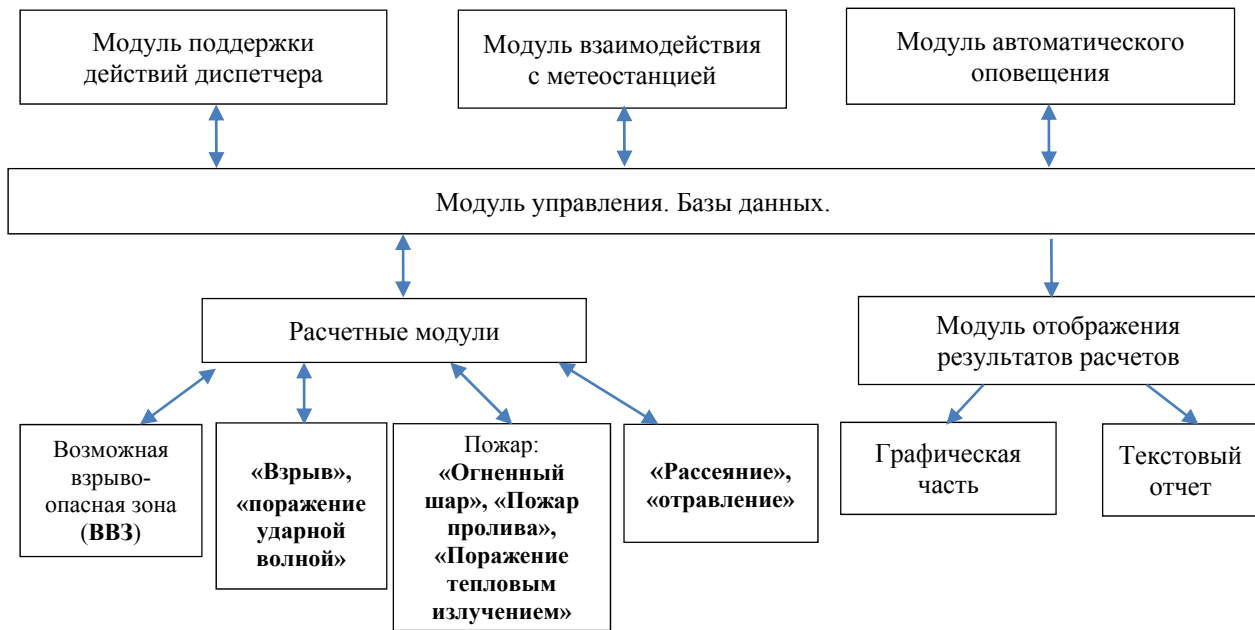


Рис. 1. Структура программного комплекса

совместно с модулями системы. В состав комплекса входят две отдельные базы данных:

- база данных по веществам (содержит информацию о физических и химических параметрах опасных веществ, используется расчетными модулями);
- база данных аварийных ситуаций (основная база данных системы) [7]

База данных по веществам (для задания входных опасных свойств веществ) поставляется пользователю с внесенным минимальным набором данных. Некоторые поля базы необязательны к заполнению. Если при вычислениях оказывается, что не хватает необходимых данных, система сообщит о невозможности вычислений. Все значения, используемые в вычислениях и зачитываемые из базы данных, представлены в расчетных модулях в редактируемых полях. Таким образом, пользователь может работать с расчетным модулем в обход базы данных, вручную подставляя значения параметров соответствующих полей при настройке расчетного модуля. С целью исключения субъективной ошибки пользователя рекомендуется пользоваться базой данных.

Основная база данных системы содержит список опасных объектов, векторные и растровые карты, координаты объектов, список возможных аварий, масштабы аварии, набор параметров для расчета последствий, звуковые файлы оповещения.

База данных состоит из таблиц, хранящих информацию о сущностях и связях между таблицами, обеспечивающих ссылочную целостность между определенными сущностями.

На рис. 2 представлены таблицы основной базы данных и связи между ними.

Ниже описаны все сущности и форматы таблиц.

Таблица «Место» хранит древовидную структуру мест, в которых возможны аварийные события. Каждая строка таблицы содержит название места и ссылку, указывающую на принадлежность данного места к другому месту из этой же таблицы.

Код – идентификатор места.

Название – текстовая строка, название места.

РКод – служебное поле для создания древовидной структуры. Содержит ссылку на родительское место. У корневых узлов дерева РКод=Код.

Таблица «Событие» хранит данные о событиях. Каждая строка таблицы содержит данные о месте возникновения события и возможных вариантах развития события (масштабах).

Код – идентификатор события.

Название – строка с названием события.

Карта – ссылка на карту, на которой нанесено место возникновения данного события.

X, Y – координаты на карте, указывающие точное положение места (точку) возникновения данного события.

Место – ссылка на место, к которому принадлежит событие.

Масштаб – ссылка на масштаб из дерева Масштабов для привязки события к определенному масштабу. Для корректной работы приложения привязку необходимо проводить к «листьям» дерева масштабов, т.е. к строкам масштаба, на которые не ссылаются другие строки масштаба.

Каждая запись в **таблице «Карты»** содержит: векторную карту, привязку векторной карты к растровой, смещение векторной карты относительно привязанной к ней растровой.

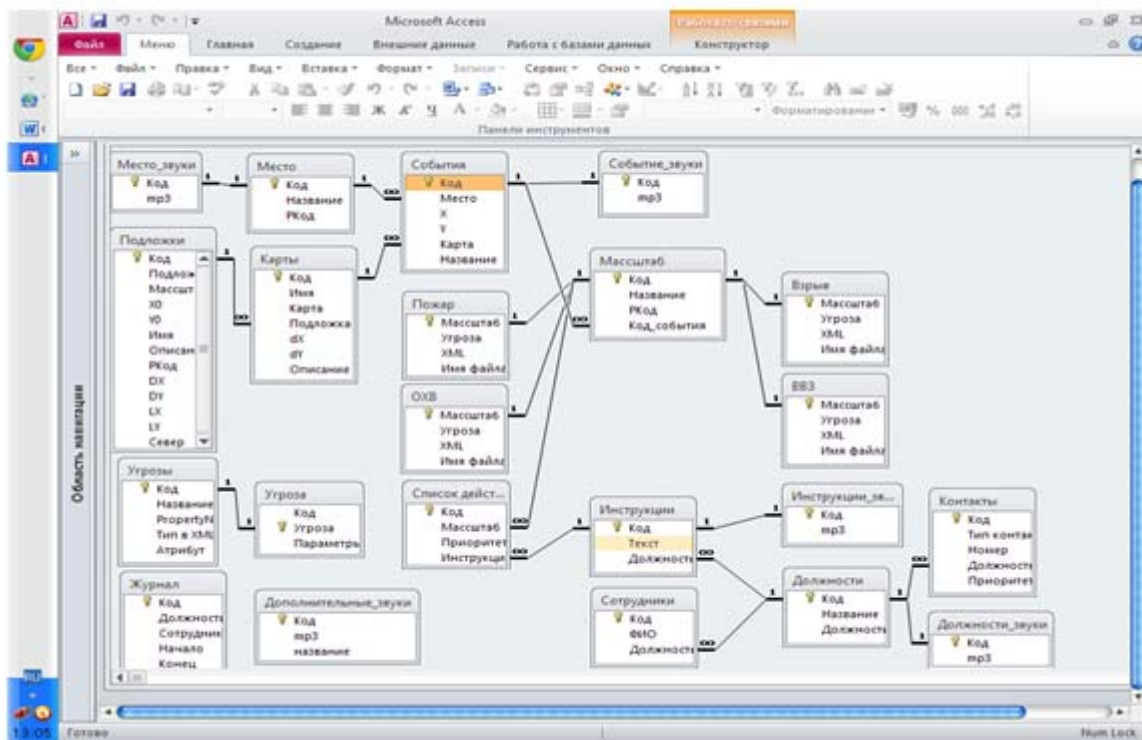


Рис. 2. Таблицы базы данных и связи между ними

Код – идентификатор векторной карты.

Имя – имя карты.

Карта – данные в двоичном формате, содержат векторную карту.

Подложка – ссылка на подложку (растровая карта) данной карты.

dX, dY – смещение начала отсчета векторной карты относительно начала отсчета растровой.

Таблица «Подложки» хранит подложки (растровые карты), их описание, направление севера на карте, масштаб и размер карты, а так же ссылки и смещения карт относительно друг друга.

Код – идентификатор карты.

Подложка – двоичные данные, содержащие растровое изображение карты в jpg формате.

Масштаб – коэффициент, показывающий соотношение между реальными размерами в метрах и размерами растрового изображения в пикселях.

Имя – имя карты.

X0, Y0 – координаты начала отсчета на растровой карте.

Описание – строка комментариев к карте.

PKод – ссылка на родительскую карту. Необходима для организации карт в древовидную структуру. Правило построения древовидной структуры следующее: карта с большим масштабом (изображающая большую поверхность местности) должна быть ближе к корню дерева, т.е. карты, показывающие более мелкие участки местности, расположенные внутри большей карты, находятся ниже в древовидной структуре.

DX, DY – смещение начала отсчета карты относительно начала отсчета родительской.

LX, LY – размер карты в метрах.

Север – угол в градусах, задающий направление на север для данной растровой карты (0 – направление вверх на карте, отображаемой на экране монитора; далее углы увеличиваются по часовой стрелке).

В таблице «Масштаб» хранятся описания масштабов аварии в виде текстовой строки понятной диспетчеру. Строка обычно состоит из параметров, которые можно получить с места аварийной ситуации (например: время перекрытия запорной арматуры, время срабатывания аварийной автоматики, масса вещества, находившегося в емкости в момент разгерметизации).

В зависимости от вида угрозы к масштабу аварии относится тот или иной вид параметров. Масштаб аварии задается текстовой строкой, соответствующей определенному диапазону количественных параметров моделирования. Текстовая строка формируется при проведении численного эксперимента. В таблице 1 приведены данные, соответствующие строке «Масштаб» и результаты расчетов для рассматриваемых угроз.

Существует возможность описания масштаба аварийной ситуации в виде длинной текстовой строки либо дробления описания масштаба на отдельные подстроки и организации их в древовидную структуру.

Код – идентификатор строки масштаба.

PKод – ссылка на масштаб для задания строки масштаба в виде дерева.

Название – часть строки либо строка масштаба.

Т а б л и ц а

Перечень основных входных и выходных данных угроз

Вид угрозы	Данные, соответствующие строке масштаб	Результаты расчетов
Распространение токсичных химических веществ	Масса выброса ОХВ	- Глубина зоны заражения по пороговому токсичному воздействию (в графические данные) для каждого окончания расчетного времени. - Угол раскрытия сектора заражения для заданной скорости ветра.
Возможная взрывоопасная зона	Масса выброса ОХВ	- Масса горючего вещества, находящаяся между верхним и нижним пределами взрываемости. - Глубина зоны загазованности. - Время существования опасной зоны.
Взрыв	Масса вещества, участвующая во взрыве	- Глубина зоны травмирования (разрушения барабанных перепонок). - Глубина зоны 1% смертельного поражения для каждого диапазона вычислений. - Глубина зоны 99% смертельного поражения для каждого диапазона вычислений.
Пожар	Масса сгораемого вещества для огненного шара или площадь пожара для пожара пролива	- Глубина зоны болевого порога (граница безопасности); - Глубина зоны ожога 1 степени; - Глубина зоны 1% смертельного поражения для каждого диапазона вычислений. - Глубина зоны 99% смертельного поражения для каждого диапазона вычислений.

Данные таблиц «Пожар», «Взрыв», «ВВЗ», «ОХВ» содержат файлы настроек расчетных моделей. В них хранятся количественные показатели масштабов (входных данных) аварийных ситуаций. Каждая таблица содержит настройки для расчета последствий одного из видов угроз («Огненный шар», «Пожар пролива», «Взрыв», «Отравление», «Рассеяние», «ВВЗ») и входные данные для них.

Масштаб – ссылка на масштаб (текстовую строку описания масштаба аварии), к которому привязаны данные настройки. К одному масштабу может быть привязано от 1 до 4 видов угроз. Для правильной работы программы настройки моделей должны привязываться к листьям дерева масштабов (узлам в дереве, не содержащим дочерних элементов).

Угроза – зарезервированное поле. В данный момент не используется. Предназначено для возможности расширения функций.

XML – данные в двоичном формате, содержащие настройки модели в формате XML.

Имя файла – имя файла, из которого были взяты настройки модели.

Таблица «Список действий» формирует списки оповещения для каждого конкретного масштаба.

Код – идентификатор строки списка действий.

Масштаб – ссылка на масштаб, для которого формируется список.

Инструкция – ссылка на инструкцию.

Приоритет – определяет очередность инструкций в списке.

Таблица «Инструкции» содержит приказы (инструкции) для должностей.

Код – идентификатор инструкции.

Текст – текстовая строка с инструкцией.

Должность – ссылка на должность, к которой относится данная инструкция.

Таблица «Должности» хранит название должностей предприятия.

Код – идентификатор должности.

Название – текстовая строка с названием должности.

Должность или ЛСО (локальная система оповещения) – признак - является ли текущая запись названием должности или идентификатором места в ЛСО.

Таблица «Сотрудники» хранит данные о сотрудниках предприятия.

Код – идентификатор сотрудника.

ФИО – фамилия, имя, отчество сотрудника.

Должность – ссылка на должность, которую занимает данный сотрудник.

Таблица «Контакты» содержит контакты должностей. У каждой должности может быть один или несколько контактов.

Код – идентификатор контакта.

Номер – строка, содержащая номер, который будет использован при активизации контакта.

Приоритет – задает порядок использования контактов для оповещения должностей.

Тип контакта – строка, описывающая тип контакта.

Должность – ссылка на должность, которой соответствует контакт.

Таблицы «Должности звуки», «Инструкции звуки», «События звуки», «Место звуки» хранят озвученные названия должностей, инструкций, аварийных событий, мест.

Код – идентификатор звука. Т. к. по этому полю осуществляется связь с файлом оповещения,

существует ограничение ссылочной целостности для этого поля (значение данного поля должно быть равно одному из значений поля Код в основной таблице).

mp3 - данные в двоичном формате, содержат звуковой файл в формате MP3.

Таблица «Дополнительные звуки» хранит суффиксы и префиксы звукового оповещения персонала.

Код – идентификатор звука.

mp3 – данные в двоичном формате, содержат звуковой файл в формате MP3.

Название – имя файла, из которого был загружен звук.

Таблица «Журнал» хранит данные о дежурствах.

Код – идентификатор записи.

Должность – ссылка на должность, для которой сформирована запись.

Сотрудник – ссылка на сотрудника, для которого сформирована запись.

Начало, Конец – данные о времени начала и конца смены.

В соответствии с основными задачами системы для проведения расчетов и выполнения поддержки действий диспетчера и оповещения необходимого круга лиц при возникновении аварийной ситуации в базу данных вносятся исходные данные и настройки параметров системы, полученные в результате анализа возможных аварийных ситуаций на производстве.

Кроме того, для наполнения базы данных программно-аппаратного комплекса от заказчика необходимо получить спецификацию – перечень функциональных требований, в которых, в частности, должны быть следующие данные:

- список и должностные функции пользователей, которые используют информацию, получаемую в результате прогнозирования (например: перечисляются должности служб спасения, руководители, которые должны получать специфическую информацию и состав этой информации для каждой должности);
- требования к форматам данных прогнозной части и способам ее получения;
- графическую информацию (карту зоны аварии и графические данные зон поражений и т. д.);
- метод и порядок (соответствующий уровню иерархии доступа к информации) рассылки;
- способ инициализации работы системы;
- метод формирования и управления списками оповещения при наличии автоматизированной связи с системой автоматического оповещения;
- информация, необходимая для разработки плана ликвидации аварийных ситуаций.

Необходимо учесть, что базы данных относятся к элементам коллективного пользования и внесение изменений в поля влечет за собой возможность внесения различных значений одних и тех же параметров различными пользователями. Поэтому рекомендуется организовать контролируемый доступ к редактированию баз данных и проверку значений вносимых параметров. При коллективном пользовании системой в локальной сети базы данных рекомендуется расположить на сервере предприятия и настроить пути к ним от каждого пользователя.

Базы данных открыты на чтение-запись всем пользователям системы, поэтому необходимо предусмотреть резервное копирование. Для возможности слияния баз данных, редактируемых в разных местах, предусмотрена процедура репликации.

Для редактирования базы данных и выполнения основных функций системы разработан специальный модуль, интерфейс которого позволяет редактировать базу данных и вносить в качестве исходных данных настроек следующую информацию:

- структурированный путь к месту аварии;
- вид опасного происходящего события;
- набор масштабов (логическая строка) опасного события;
- список должностей, действий, соответствующих каждой должности; фамилии, имена людей, занимающих данную должность; списки действий должностных лиц при возникновении аварии; списки действий диспетчера;
- текстовые данные, которые используются при автоматическом оповещении (могут снабжаться присоединенными звуковыми файлами);
- списки обязательного оповещения для каждой аварии;
- списки оповещения по громкоговорящей связи предприятия.

Кроме того, модуль позволяет настроить соответствующие исходные данные в расчетных модулях видов угроз; обеспечить привязку реальных координат источника опасности к электронным картам системы.

3. Выводы. Применение баз данных в составе программно-аппаратных средств поддержки принятия решений диспетчером химического предприятия в условиях аварии и недостатка времени позволяет:

1) получить за приемлемое время достоверную прогнозную информацию об ожидаемых угрозах и их последствиях, определить количество и расположение объектов и людей, для которых эти угрозы реализуются в процессе развития аварии;

2) провести автоматизированное оповещение должностных лиц и персонала предприятия о возникновении аварии параллельно по независимым

каналам зв'язи для збільшення швидкості оповіщення;

3) координувати дії служб по ліквідації аварії і коректувати прогнозну інформацію;

4) об'єктивізувати виконання функцій диспетчера в аварійних ситуаціях шляхом автоматизованої підтримки дій диспетчера потенціально небезпечного виробництва.

Литература

1. РД-03-26—2007. Методические указания по оценке последствий аварийных выбросов опасных веществ – М. : НТЦ «Промышленная безопасность», 2008. - 124 с. - Сер. 27. - Вып. 6.
2. Methods for the calculation of physical effects. 'Yellow Book'. CPR 14E (Part 1). Sdu Uitgevers. Committee for the Prevention of Disasters. Third edition 1997. Chapter 3.
3. Методики оценки последствий аварий на опасных производственных объектах : сб. док. – М. : Гос. унитарное предприятие «Научно-технический центр по безопасности в промышленности Госгортехнадзора России», 2004. – 208 с. - Сер. 27. - Вып. 2
4. ССБТ. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля : ГОСТ Р 12.3.047-98. – [Утвержденный от 1998-01-01]. – М. : Изд-во стандартов, 1998. – (Госстандарт России. Постановление)
5. Гельфанд Б. Е. Химические и физические взрывы. Параметры и контроль. / Б. Е. Гельфанд, М. В. Сильников. – СПб. : ООО «Изд-во Полигон», 2003. – 416 с.
6. ГОСТ 34.601-90. Информационная технология. Автоматизированные системы. Основные положения : сборник. – Москва : Стандартинформ, 2009. – 198 с.
7. Требования к созданию базы данных аварийно опасных химических веществ : метод. рекомендации № 2510/1290-02-34 / Простакишин Г. П. и др. - М. : ФГУ "Всерос. центр медицины катастроф "Защита", 2005. – 45 с.

References

1. RD-03-26—2007. Metodicheskije ukazanija po ocenke posledstvij avarijnyh vybrosov opasnyh vechestv – М.: NTC «Promyshlennaja bezopasnost», 2008. - 124 s. - Ser. 27. Vyp. 6.
2. Methods for the calculation of physical effects. 'Yellow Book'. CPR 14E (Part 1). Sdu Uitgevers. Committee for the Prevention of Disasters. Third edition 1997. Chapter 3.
3. Metodiki ocenki posledstvij avarij na opasnyh proizvodstvennyh objektah : sb. dok. – М. : Gos. unitarnoje predprijatije «Nauchno-tehnicheskij centr po bezopasnosti v promyshlennosti Gosgortehnadzora Rossii», 2004. – 208 s. - Ser. 27. Vyp. 2.

4. ССБТ. Pozharnaja bezopasnost tehnologicheskikh processov. Obchije trebovanija. Metody kontrolja : GOST R 12.3.047-98. – [Utverzhdenyj ot 1998-01-01]. – М. : Izd-vo standartov, 1998. – (Gosstandart Rossii. Postanovlenije)
5. Gelfand B. E. Himicheskije i fizicheskije vzryvy. Parametry i kontrol. / B. E. Gelfand, M. V. Silnikov. – SPb. : ООО «Izd-vo Poligon», 2003. – 416 s.
6. GOST 34.601-90. Informacionnaja tehnologija. Avtomatizirovannyje sistemy. Osnovnyje polozhenija : sbornik. – Moskva : Standartinform, 2009. – 198 s.
7. Trebovanija k sozdaniyu bazy dannyh avarijno-opasnyh himicheskikh vechestv : metod. rekomendacii № 2510/1290-02-34 / Prostokvashin G. P. i dr. - М. : FGU "Vseros. centr mediciny katastrof "Zachita", 2005. – 45 s.

Сафонова С. О. Програмно-апаратний комплекс підтримки дій диспетчера хімічного підприємства в аварійних ситуаціях. Бази даних

Стаття присвячена забезпеченню підтримки дій диспетчера промислового об'єкта підвищеної небезпеки в умовах аварійної ситуації на основі автоматизації моделювання наслідків аварій і підтримки прийняття рішень.

Розроблено: структурна схема взаємодії програмно-апаратних засобів; методи управління обчислювальним процесом і форматами представлення даних; бази даних, що дозволяють реалізувати інформаційну підтримку дій диспетчера.

Ключові слова: об'єкт підвищеної небезпеки, аварійна ситуація, інформаційна технологія, диспетчер підприємства, база даних.

Safonova S.A. Hardware-software system to support operation supervisor in emergency situation. Databases

The article is devoted to providing the support for operations of supervisor of dangerous industrial installation in emergency on the basis of simulating automation of emergency situations and decision making.

The structural scheme of organizing program modules of automated system; universal methods of data reporting, of computing process control; the automatic system, with a modular structure, databases that allow to realize the technology supporting supervisor operations have been developed.

Keywords: installation of high risk, emergency, information technology, plant supervisor, database.

Сафонова Світлана Олександрівна – к.т.н., доцент кафедри комп'ютерної інженерії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), safonovasa@ukr.net

Рецензент: **Суворін О. В.** – д.т.н., доцент

Стаття подана 20.11.2014

УДК 66.01.002.2.661.51

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ МЕХАНОХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ НА ПРОЦЕС ОКИСНЕННЯ SO_2 ДО SO_3

Сердюкова М.Г., Кудрявцев С.О., Глікiна I.M.

STUDY IMPACT MECHANOCHEMICAL ACTIVATION PROCESS OXIDATION OF SO_2 TO SO_3

Serdukova M.G., Kudryavcev S.O., Glikina I.M.

У даній статті наведені деякі теоретичні узагальнення і нове вирішення наукової задачі окиснення SO_2 до SO_3 у віброзрідженому шарі каталізатору за умов механоактивації, аргументовано її застосування для підвищення екологізації енергоагрегатів. Для експерименту використовуються газу, які моделюють димові газу ТЕС. Експерименти проводилися на лабораторній установці. Проаналізовано ряд існуючих методів окиснення, а також їх порівняння з запропонованим методом. Наведено таблицю експериментальних даних. Рекомендовані параметри технологічного процесу: $t=300^\circ C$, $f=3$ Гц.

Ключові слова: оксид сульфуру, механоактивація, каталізатор, віброзріджений шар.

1. Вступ. Захист атмосферного повітря є однією з найактуальніших проблем для всіх промислових регіонів, оскільки екологічні обмеження перешкоджають розвитку та розширенню потужностей промислових і енергетичних підприємств. Найбільша небезпека забруднення атмосфери пов'язана зі спалюванням енергетичного палива в котельнях. Головною проблемою, яка виникає через наявність в атмосфері шкідливих викидів, є прямий або опосередкований їхній вплив на біосферу та здоров'я людини.

Рідкі та тверді органічні палива, які використовують у теплоенергетиці, містять у своєму складі сірку [1].

У процесі згорання (окислення) палива утворюються оксиди сірки $SO_x=SO_2+SO_3$, які є одними із найшкідливіших забруднювачів атмосфери. Діоксиди сірки належать до першої групи шкідливих викидів, кількість яких у продуктах згорання палива мало залежить від технології його спалювання і досить точно може бути визначена за відомим складом і характеристиками палива і паливного пристрою. Як правило, об'ємна частка SO_2 складає 97 – 99%, а частка SO_3 – 1 – 3% від сумарного виходу SO_x .

Тому сумарну кількість викидів SO_x запропоновано визначати в перерахунках на діоксид сірки SO_2 .

У газоподібному паливі практично немає сполук сірки, а тому в продуктах згорання не міститься оксидів сірки. Через удорожчання цього виду палива, альтернативним паливом є кам'яне вугілля, вміст сірки в робочому складі якого може сягати до 2,8 – 3,1%. У разі заміни природного газу кам'яним вугіллем необхідно врахувати показник екологічної доцільності такої заміни. Таким показником може бути масова концентрація або питомий масовий викид SO_2 в разі спалювання одного кілограма палива (м, г/с).

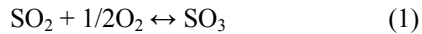
Недостатнє застосування засобів інструментального контролю концентрації шкідливих речовин у відхідних газах, зокрема SO_2 , а також необхідність її оцінки на стадіях проектування, реконструкції або модернізації паливовикористальних установок зумовило використання різноманітних розрахункових методів [2–6], застосування яких визначається різним ступенем точності та громіздкості.

Тому розроблення технології, яка дозволить знешкоджувати димові газу від оксидів сірки є актуальною. Науковою та технічною задачею є створення нової технології окиснення діоксиду сульфуру (SO_2) у віброзрідженому шарі з механохімічною активацією каталізатору. Експериментальне дослідження впливу основних параметрів ведення процесу: температури і частоти коливань віброреактору на ефективність протікання процесу окиснення, ступінь перетворення SO_2 до SO_3 , а також встановлення оптимальних умов проведення процесу.

2. Сучасний стан промисловості та процесів окиснення SO_2 до SO_3 . У наш час в промисловості окиснення сірчастого ангідриду в сірчаній проводять контактним методом. Процес протікає при надлишку кисню. Основним каталізатором окиснення SO_2 є каталізатор на основі оксиду

ванадію V₂O₅. Процес проводять при температурі 400-600⁰C.

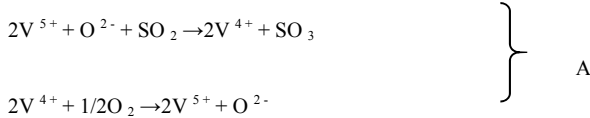
В промисловості окиснення сульфїтного ангїдриду в сульфатний ангїдрид відбувається в контактному апараті за наявності каталізатора і високої температури.



Назва методу «контактний» походить від того, що окиснення SO₂ в SO₃ киснем відбувається при контакті (дотику) обох газів на поверхні твердого каталізатора. Від цього і сам метод добування сульфатної кислоти одержав назву контактного.

Так як реакція окиснення SO₂ відноситься до типу екзотермічних, температурний режим її проведення повинен наближатися до лінії оптимальних температур. На вибір температурного режиму додатково накладаються два обмеження, пов'язані з властивостями каталізатора. Нижньою температурною межею є температура запалювання ванадієвих каталізаторів, яка становить у залежності від конкретного виду каталізатора і складу газу 400 - 440⁰C; верхня температурна межа становить 600 - 650⁰C і визначається тим, що вище цих температур відбувається перебудова структури каталізатора і він втрачає свою активність.

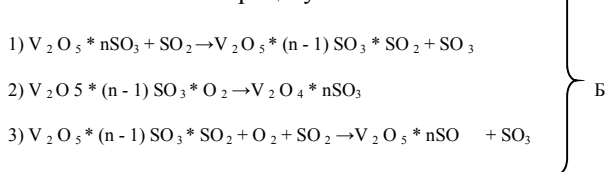
Схема процесу може бути сформульована таким чином:



У першій стадії досягається рівновага, друга стадія є повільною і визначає швидкість процесу.

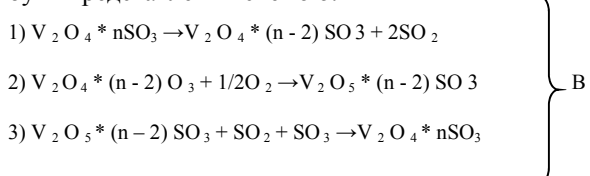
В області температур вище 420⁰C швидкість каталітичної реакції багато більше швидкості відновлення каталізатора. У зв'язку з цим вірогідний механізм, в якому процес протікає шляхом не пов'язаним зі зміною валентного стану ванадію.

Схема такого процесу:



У разі Б швидкість каталітичної реакції пропорційна частці активного компонента в окисненій формі. За цим механізмом реакція протікає в присутності триоксида сірки в газовій фазі.

Швидкість окиснення ванадію (IV) киснем і каталітичної реакції в присутності SO₃ близькі і при малих ступенях перетворення процес протікає по окислювально-відновного механізму, який може бути представлений схемою:



Швидкість реакції визначає стадія (2).

Таким чином, кінетичні закономірності досить складні.

На швидкість реакції впливає також внутрішня дифузія. У реальних умовах контактного процесу вплив зовнішньодифузійних факторів становить менше 3%. Дифузійний опір зменшується зі зростанням масової швидкості газового потоку при високих парціальних тисках реагентів, при малих значеннях швидкостей реакції і розміру зерна каталізатора.

Константа рівноваги реакції окислення оксиду сірки (IV) дорівнює:

$$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}} \quad (2)$$

де P_{SO₃}, P_{SO₂}, P_{O₂} – рівноважний парціальний тиск оксиду сірки (VI), оксиду сірки (IV) і кисню відповідно.

Ступінь перетворення оксиду сірки (IV) на оксид сірки (VI) або ступінь контактування, що досягається на каталізаторі, залежить від активності каталізатора, температури, тиску, складу газу, що контактує і часу контактування, і описується рівнянням:

$$X_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} + P_{SO_3}} \quad (3)$$

де P_{SO₃}, P_{SO₂} – ті ж величини, що й у формулі (2).

З рівнянь (2) і (3) випливає, що рівноважна ступінь перетворення оксиду сірки (IV) пов'язана з константою рівноваги реакції окислення: [8].

$$X_p = \frac{1}{K_p + \frac{1}{\sqrt{P_{O_2}}}} \quad (4)$$

3. Мета та завдання досліджень. Дослідження мають вирішити наступні завдання:

- експериментальне дослідження впливу температури, а також частоти коливань вібропристрою на активність оксидного каталізатору;
- встановлення оптимальних умов проведення процесу окиснення;
- на базі отриманих даних і аналізу існуючих технологій оцінити ефективність промислової реалізації даної технології.

4. Експериментальна частина. Експерименти проводилися на лабораторній установці представлений на рис. 1

Пропонується здійснювати процес окислення SO₂ до SO₃ при низьких температурах в апараті аерозольного нанокаталізу, використовуючи промисловий ванадієвий каталізатор, нанесений на скляні кульки.

Для експерименту використовуються гази, які моделюють димові гази ТЕС, з вмістом SO₂ від 800 до 1000ppm. Дана суміш надходить у реактор зверху. У реакторі знаходяться скляні кульки з

середнім діаметром 1-1,2 мм, запилені оксидом ванадію.

Температура підтримується електрообігрівачем. Активація каталізатора в реакторі здійснюється примусовими механічними коливаннями за допомогою вібропристрою. При русі реактора з певною частотою і амплітудою відбувається утворення віброзрідженого шару диспергуючих частинок і МХА поверхні каталізатора. Аналіз суміші газів здійснюється газоаналізатором «ОКСІ-5М-Н», який підключається періодично [8]. Експериментальні дані представлено в таблиці 1.

Змінюваними параметрами при проведенні експериментальних робіт були: температура і частота коливань вібропристрою. Таким чином обробивши експериментальні дані отримуємо наступні залежності:

На рис.2 наведений графік залежності ступеню перетворення від температури. Залежність ступеня перетворення від частоти вібрації при різних температурах в віброожіженому шарі каталізатора наведено на рис3.

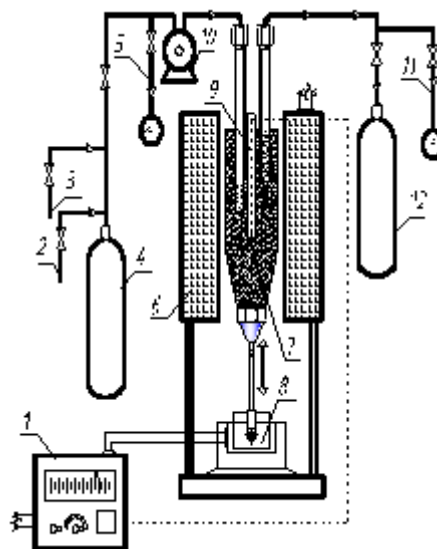


Рис. 1. Лабораторна установка аерозольного нанокаталізу з віброзрідженим шаром каталізатору.

- 1 – блок керування; 2 – обладнання дозування монооксиду вуглецю; 3 – обладнання для введення повітря; 4 – ємність із газовою сумішшю; 5,11 – крапки відбору газової суміші на аналіз; 6 – електрообігрівач; 7 – адсорбер; 8 – віброприлад; 9 – термокишеня; 10 – компресор; 12 – приймач адсорбованих газів

Таблиця 1

Експериментальні дані (Експерименти проводились в інтервалі температур 22-600 °С, об'єм реактора 8 см³, обсяг диспергуючого матеріалу 2 мл, маса вільного ванадієвого каталізатора 0,0004 г, обсяг газової проби 10 л, вміст діоксиду сірки межах 800-1000 мг/м³)

№ п/п	Температура а °С	Кількість		Частота коливань Гц	Концентрація ppm		Ступінь перетворення
		каталізатор, г	шарики, мл		поч.	кін.	
1	2	3	4	5	6	7	8
Термічний процес							
1	200	0	0	0	1116	1111	0,005
2	300	0	0	0	2893	2641	0,008
3	400	0	0	0	980	916	0,006
4	500	0	0	0	1482	1410	0,0049
5	150	0	0	1,2	563	518	0,008
6	200	0	0	1,2	4750	4230	0,1
7	300	0	0	1,2	2863	2672	0,006
Експеримент в умовах аерозольного нанокаталізу							
8	22	0,0005	2	1,2	845	429	0,499
9	22	0,0005	2	3	1026	499	0,501
10	150	0,0005	2	1,2	845	6	0,993
11	150	0,0005	2	2	882	324	0,633
12	150	0,0005	2	3	982	4	0,995
13	200	0,0005	2	1,2	600	163	0,728
14	200	0,0005	2	2	900	36	0,962
15	200	0,0005	2	3	648	14	0,978
1	300	0,0005	2	1,2	763	3	0,996
17	300	0,0005	2	2	860	106	0,878
18	300	0,0005	2	3	843	0	1
19	400	0,0005	2	1,2	488	8	0,984
20	400	0,0005	2	2	538	11	0,981
21	400	0,0005	2	3	721	0	1
22	500	0,0005	2	1,2	935	11	0,988
23	500	0,0005	2	2	920	65	0,9293

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
24	500	0,0005	2	3	1011	0	1
25	600	0,0005	2	1,2	503	42	0,917
26	600	0,0005	2	2	940	18	0,9809
27	600	0,0005	2	3	1020	0	1

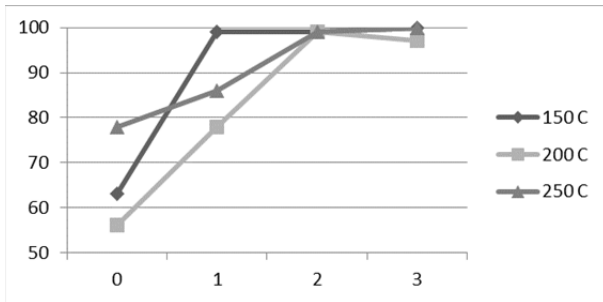


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення від температури при різних показниках частоти вібрації

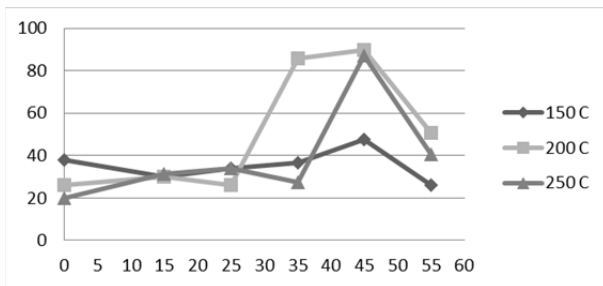


Рис. 3 Залежність ступеня перетворення від частоти вібрації при різних температурах

Обробивши отримані дані, можна зробити висновок, що процес окислення протікає зі ступенем перетворення 98-100% вже при $T = 250^{\circ}\text{C}$ із застосуванням незначною механохімічної активації.

Це дозволяє знизити витрати на енергоресурси для нагрівання системи, а також витрати на каталізатор, тому що утворилися активні центри на поверхні каталізатора, а відсутність носія і внутрішньодифузійних гальмувань призводить до збільшення активної поверхні каталізатора. Дані, які були отримані в стаціонарному шарі каталізатору при проведенні термічного процесу, не задовольняють вимоги до поставленого завдання. Так, було отримано ступінь перетворення 6-10%. Даний показник є нижчим, ніж показник, отриманий при вібрації і температурі процесу 220°C , ступінь перетворення складає близько 50%.

5. Порівняння промислового та запропонованого методу. Якщо порівняти проведення процесу окислення SO_2 до SO_3 у віброзрідженому шарі з механохімічною активацією каталізатора з окисненням в нерухливому шарі, можна зробити висновок, що механохімічна активація дозволяє знизити температуру процесу в 2-3 рази, тому що при температурі $200-300^{\circ}\text{C}$ процес протікає зі ступенем перетворення 98-100% (у промисловості ступінь перетворення при

температурі 480°C становить 97-98%). В таблиці 2 представлені переваги запропонованого методу.

Таблиця 2

Порівняльна характеристика промислового та запропонованого методу

t, °C	Ступінь перетворення	
	АпС	Промисловість
150	99%	Реакція не протікає
200	96%	Реакція не протікає
300	97%	Реакція не протікає
400	99%	96%
500	98%	98%
600	98%	99%

6. Висновки. Таким чином можна зробити висновок, що застосування навіть незначної механохімічної активації каталізатора призводить до зниження температури процесу в 2 рази, а ступінь перетворення відповідає промисловим вимогам.

Встановлено, що застосування механохімічної

- дає змогу проводити процес при температурі в 2 рази нижче в порівнянні зі стаціонарним шаром;

- рекомендовані параметри технологічного процесу: $t=300^{\circ}\text{C}$, $f=3$ Гц.

- знизити необхідну кількість каталізатору для проведення даного процесу.

- оптимальною для знешкодження скидних газів від оксидів сірки є технологічна схема, що включає в себе стадії окиснення та абсорбції.

Враховуючи вище наведені фактори, можна зробити висновок, що запропонована технологія має значні перспективи в порівнянні з вже існуючими. Таким чином, запропонований метод, який не має світових промислових аналогів і перевершує по ефективності всі відомі процеси стосовно до знешкодження окислів сірки, в перспективі може застосовуватися на всіх теплоелектростанціях України.

Література

1. Фелленберг Г. Загрязнение окружающей среды. Введение в экологическую химию / Фелленберг Г. ; [пер. с нем. Г. Фелленберг]. – М.: Мир, 1997. – 232 с.
2. Экологическая химия: пер. с нем. / [Корте Ф., Бахадир М., Клайн В. и др.] ; под ред. Ф. Корте. – М.: Мир, 1997. – 396 с.
3. Казакова Е. Е. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения /

- Е. Е. Казакова, О. Н. Скороходова. – М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2003. – 136 с.
- Логанина В. И. Стойкость защитно-декоративных покрытий наружных стен зданий / В. И. Логанина, Л. П. Орендлихер. – М.: АСВ, 2000. – 106 с.
 - Максимов С. В. Материалы для конструирования защитных покрытий / Максимов С. В., Комохов П. Г., Зверев В. Б.; под ред. С. В. Максимова. – М.: АСВ, 2000. – 180 с.
 - Елисеева В. И. Полимерные дисперсии / В. И. Елисеева. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
 - Платэ Н. А. Основы химии и технологии мономеров: учеб. пособие / Н. А. Платэ, Е. В. Сливинский. – М.: Наука: МАИК «Наука / Интерпериодика», 2002. – 696 с.
 - Де Векки Д. А. Каталитическое гидросилилирование в силоксановых системах: [обзор] / Д. А. де Векки, Н. К. Скворцов // ЖОХ. – 2009. – № 4 – С. 10-27.
 - Трофимов В. А. Химия высокомолекулярных соединений: учеб.-метод. пособие [для студентов хим.-биол. фак.] / В. А. Трофимов; Нижнетагильская гос. соц.-пед. акад. – Нижний Тагил, 2008. – 140 с.

References

- Teplovoj raschet kotlov. Normativnyj metod / [tehn. red. G. M. Kagan]. – Izd.-vo NPO CKTI, 1998. – 256 s.
- Bezgrshnov A. N. Raschet parovyh kotlov v primerah i zadachah / A. N. Bezgrshnov, Ju. M. Lipov. – М. : Jenergoatomizdat, 1991. – 240 s.
- Vnukov A. K. Zashhita atmosfery ot vybrosov jenergoob#ektov / A. K. Vnukov. – М. : Jenergoatomizdat, 1992. – 276 s.
- Rosljakov P. V. Raschet vrednyh vybrosov v atmosferu / Rosljakov P. V., Egorova L. E., Ionkin I. L. – М. : MJeI, 2002.–184 s.
- Rosljakov P. V. Metody zashhity okruzhajushhej sredy: uchebnik dlja vuzov / P. V. Rosljakov. – М. : MJeI, 2007. – 336 s.
- Boreskov G.K. Kataliz v proizvodstve sernoj kisloty / G.K. Boreskov. - М. : Goshimizdat, 1954. – 348 s.
- Kudrjavcev S.O. Doslidzhennja vplivu mehanohimaktivacii na kinetichni harakteristiki procesu vidualennja oksidiv nitroгену z dimovyh gaziv vid spaljuvannja vugillja v umovah aerosol'nogo nanokatalizu / S.O. Kudrjavcev // Visnik Shidnoukraїns'kogo nacional'nogo universitetu im. V. Dalja. Naukovij zhurnal. – 2012. – №17(188), chastina 1. – S. 39-43.
- Glikin M.A. Tehnologija ajerosol'nogo nanokataliza. Selektivnoe vosstanovlenie okislov azota ammiakom v dymovyh gazah szhiganiya uglja / Glikin M.A., Kudrjavcev S.A., Glikina I.M., Aleshko A.A. // Himichna promislivost' Ukraїni. – 2010. – №6. S. – 3–11.

Сердюкова М. Г., Кудрявцев С. А., Гликина И. М. Изучение влияния механоактивации на процесс окисления SO₂ в SO₃

В данной статье приведены некоторые теоретические обобщения и новое решение научной задачи окисления SO₂ до SO₃ в виброожигенном слое катализатора в условиях механоактивации. Аргументировано ее применения для повышения экологизации энергоагрегатов. Для эксперимента используются газы, моделирующие дымовые газы ТЭС. Эксперименты проводились на лабораторной установке. Проанализирован ряд существующих методов окисления, а также их сравнение с предложенным методом. Приведена таблица экспериментальных данных. Рекомендуемые параметры технологического процесса: $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $f = 3\text{ Гц}$.

Ключевые слова: оксид серы, механоактивация, катализатор, виброожигенный слой

Serdyukova M.G., Kudryavtsev S.A., Glikina I.M. Study the influence of mechanical activation on the oxidation of SO₂ to SO₃.

This article presents some theoretical generalization and new scientific problem solving oxidation of SO₂ to SO₃ in vibrozidzhenomu catalyst layer by mechanical activation conditions. Arguments for increasing the use of greening power units. For the experiment used gases simulating flue gases TPP Experiments were conducted in a laboratory setting. Analyzed a number of existing methods for oxidation, and their comparison with the proposed method. Is a table of experimental data. Recommended process parameters: $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $f = 3\text{ Hz}$.

Keywords: sulfur oxides, chemicalmechanical activation, catalyst, vibrating blow

Сердюкова Марина Геннадіївна – аспірант кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Кудрявцев Сергій Олександрович – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Глікіна Ірина Маратовна – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів Технологічного інституту Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Рецензент: **Суворін О. В.** – д. т. н., доцент

Стаття подана: 17.11.2014

УДК 620.197

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОРРОЗИИ СТАЛИ 12Х18Н10Т В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА АЗОЛДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Татарченко Г.О., Шаповалова И.Н., Бродский А.Л.

ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF STEEL CORROSION 12X18H10T IN THE SYNTHESIS PROCESS OF AZOLE-DECARBOXYLIC ACID

Tatarchenko G., Shapovalova I, Brodsky A.

Изучено электрохимическое поведение нержавеющей стали 12Х18Н10Т в изменяющейся реакционной массе синтеза азолдикарбонновых кислот с участием озона. Выявлено, что окисленные формы азолов – карбоновые кислоты, являясь дополнительными восстановителями, также способствуют ускорению растворения сталей и сплавов. Использование нержавеющей сталей типа 18-10 возможно только в реакциях окисления бензотриазола для изготовления неосновного химического производства.

Ключевые слова: озон, ингибитор, электрохимические характеристики, коррозия сталей.

Введение. Азолдикарбонновых кислоты широко используют в производстве продуктов тонкого органического синтеза - полимерных материалов, фармацевтических препаратов [1-2]. Современные методы их получения базируются на использовании сильных окислителей, в частности, озона. В технологических процессах синтеза с применением озона необходим коррозионный контроль используемого оборудования (чаще всего это нержавеющие стали) [3]. В связи с этим важными являются исследования влияния коррозионного и электрохимического поведения сталей не только под действием озона и других реагентов, но и в средах реальных реакционных массах. Особенно важными такие исследования представляются для периодических технологических процессов, в которых состав реакционных масс в ходе синтезов изменяется и, соответственно, изменяется коррозионная активность материалов. Оценивать такую активность удобно с помощью электрохимических параметров, таких как потенциал коррозии, критические токи и потенциалы пассивации, потенциал перепассивации, которые определяются из поляризационных кривых.

Цель. Основной целью данной работы является определение коррозионной стойкости нержавеющей стали 12Х18Н10Т на основе анализа основных электрохимических характеристик на

различных стадиях технологического процесса.

Методика эксперимента.

Потенциодинамические и потенциостатические исследования проводили в трехэлектродной стеклянной ячейке с помощью потенциостата П-5848 по стандартной методике со скоростью развертки потенциала 1,44В/ч, что позволяет рассматривать протекающие на электроде электрохимические процессы как квазистационарные (значения потенциалов пересчитаны относительно н.в.э).

В качестве рабочего электрода использовали образцы стали 12Х18Н10Т, перед снятием поляризационных кривых их катодно активировали током плотностью 10^3 А/м^2 в течение 3 мин. Рабочие растворы 30%-ный раствор серной кислоты, с добавками 1% бензимидазола или бензотриазола, а также 0,2%-тов катализаторов FeSO_4 или MnSO_4 . Исследования проводились при температурах 20 °С, 60 °С которая поддерживалась при помощи термостата с точностью $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Озонировали среды путем, пропускания через рабочий объем ячейки озono-воздушной смеси со скоростью 1л/мин. Концентрацию озона изменяли от нулевого значения до максимального $5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.

Скорость коррозии определяли гравиметрическим методом по пяти образцам свидетелям в фоновом (кислота) растворе, с добавками органики и реальных реакционных массах.

Результаты и обсуждение. Нержавеющая сталь 12Х18Н10Т, как известно [3], в кислых средах средних концентраций при $t=20^{\circ}\text{C}$ является абсолютно нестойкой. Введение бензимидазола (БИА) или бензотриазола (БТА) в 30% H_2SO_4 аэрируемые растворы при $t=20^{\circ}\text{C}$ снижает критические плотности тока пассивации $i_{кр}$ и тока растворения стали 12Х18Н10Т в пассивном состоянии $i_{п}$, т.е. органические добавки выступают

в качестве ингибиторов кислотной коррозии [4]. Присутствие БИА незначительно влияет на $E_{кор}$, а наличие БТА приводит к смене коррозии с водородной деполяризацией на кислородную, что существенно сказывается на скорости коррозии; с БТА она значительно снижается и составляет $0,01 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Ингибирующее действие БТА связано в основном с π - d - взаимодействием, которое приводит к снижению критической плотности тока, необходимой для пассивации стали 12X18H10T в растворах серной кислоты. БТА, действующий по блокировочному механизму, повышает долю кислородной деполяризации при не слишком больших заполнениях поверхности. За счет экранирования ингибитором наиболее активных центров корродирующей поверхности, увеличивается анодная поляризация, и сталь переходит в пассивное состояние.

С ростом температуры до 60°C в присутствии БИА $i_{кр}$, i_p (табл.) становятся практически одинаковыми и различаются только величиной «катодной петли». Потенциалы коррозии в 30÷40%-ных растворах серной кислоты с повышением температуры среды смещаются в положительную сторону (табл. 1). Таким образом, высокое защитное действие БТА позволяет использовать его как ингибитор кислотной коррозии стали 12X18H10T в агрессивной среде до 30% H_2SO_4 при температурах до 60°C .

Коррозионное поведение стали 12X18H10T при температуре 60°C в фоновых и модельных растворах, согласно электрохимическим характеристикам (табл.1), слабо зависит от процесса озонирования и сталь совершенно нестойка в 30% растворах H_2SO_4 , хотя в присутствии озона скорость коррозии немного снижается. Полученные выводы хорошо согласуются с результатами гравиметрических

исследований значений скоростей коррозии K_m стали (рис.1).

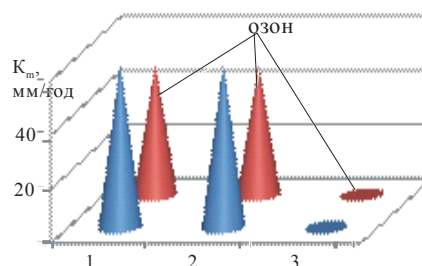


Рис. 1. Скорости коррозии K_m стали 12X18H10T, $t=60^\circ\text{C}$:
1 – 30% H_2SO_4 и в реакционных массах синтеза кислот:
2 – бензимидазолдикарбоновой;
3 – бензотриазалдикарбоновой

При введении БИА в озонируемый раствор скорость растворения остается очень высокой, поэтому использование стали 12X18H10T в таких условиях невозможно. В то же время, озонирование растворов с БТА, хоть и снижает ингибирующее действие добавки в 2-3 раза, но сталь остается коррозионно-стойкой и может быть использована как конструкционная. Снижение ингибирующего действия БТА при озонировании связано, прежде всего, со снижением концентрации добавки в результате ее окисления. На это указывает смещение потенциала коррозии на $\approx 0,05 \text{ В}$ отрицательнее в начальные 3÷5 мин синтеза (затем он устанавливался на значении $0,05 \text{ В}$), тогда как в среде без озона такого снижения не наблюдалось. Кроме того, окисление озона БИА и БТА приводит к образованию азолдикарбоновых кислот, которые обладают слабым ингибирующим действием, а чаще всего, являются стимуляторами коррозии.

Т а б л и ц а

Электрохимические параметры, характеризующие склонность стали 12X18H10T к пассивации в разных реакционных средах при 60°C

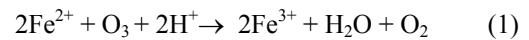
Среда	Критический потенциал пассивации $E_{п.кр}$, В		Плотность тока пассивации $i_{кр} \cdot 10^2$, А/м ²		Скорость растворения в пассивном состоянии i_p , А/м ²		Потенциал перехода в область перепассивации, $E_{п.п}$, В		Потенциал коррозии, $E_{кор}$, В	
	аэрир	озонир	аэрир	озонир	аэрир	озонир	аэрир	озонир	аэрир	озонир
30% H_2SO_4	-0,05	-0,03	30	50	11,5	9,3	1,15	1,15	-0,01	-0,08
30% H_2SO_4 +1%БИА	0,00	0,05	9	10	10,0	0,5	1,15	1,15	-0,09	0,05
30% H_2SO_4 +1%БТА	0,12	0,12	0,1	0,12	0,5	0,1	1,15	1,15	0,02	0,05
30% H_2SO_4 +1%БИА+0,2% Fe_2SO_4	-0,12	-	0,13	-	0,1	11,0	1,05	1,15	-0,10	0,75
30% H_2SO_4 +1%БТА+0,2% Fe_2SO_4	-0,10	-	1,1	-	0,2	0,9	1,00	1,20	-0,11	0,62
30% H_2SO_4 +1%БИА+0,2% Mn_2SO_4	-	-	-	-	1,2	5,3	1,20	1,30	0,15	1,05
30% H_2SO_4 +1%БТА+0,2% Mn_2SO_4	0,01	-	0,12	-	0,5	0,9	1,25	1,25	0,02	1,25

Чем ближе – COOH – группы к азоту, тем сильнее они отталкивают электроны от положительного заряженного азота, увеличивая π - дефицитность, тем меньше способность последнего присоединять ионы водорода и слабее их ингибирующий эффект.

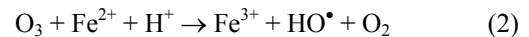
В реакциях с озоном реакционная способность ионизированных форм азолов существенно ниже, чем свободных оснований, за счет их протонирования и увеличения π - дефицитности, что приводит к росту скорости коррозии.

В условиях синтеза азолдикарбоновых кислот в присутствии катализаторов FeSO₄ (рис. 2а) или MnSO₄ (рис.2б) усиливаются катодные процессы. Окисляясь в растворе под действием озона, металлы переменной валентности (МПВ) железо и марганец восстанавливаются на поверхности электрода, ускоряя его растворение. Более активно эти процессы проходят в присутствии MnSO₄, при этом E_{корр} положительнее на ~ 0,4 В, чем с участием FeSO₄ (табл.1) и устанавливается он вблизи области перепассивации стали 12Х18Н10Т, что приводит к росту коррозии и питтингообразованию. Кроме того, E_{корр} в реакционной массе синтеза азолдикарбоновых кислот в присутствии MnSO₄ зависит от температуры среды, при изменении ее до 60⁰С потенциал коррозии смещается до 1,25 В (табл.1), тогда как с участием FeSO₄ он остается постоянным. Такое различие можно объяснить, прежде всего, различием на порядок в константах k₂₉₈ скорости реакций металлов с озоном. Для Fe²⁺ → Fe³⁺ в 40%Н₂SO₄ - k₂₉₈=4,2·10⁴ л·моль⁻¹·с⁻¹ [5], тогда как для Mn²⁺ → Mn³⁺ в 20%Н₂SO₄ k₂₉₈=1,8·10³ л·моль⁻¹·с⁻¹. В реакциях окисления ионов МПВ озон обычно

участвует одним атомом кислорода [6], поэтому окисление Fe²⁺ должно протекать по стехиометрическому уравнению:



Однако, при сопоставимых концентрациях озона и железа (II) в 0,1М растворе серной кислоты стехиометрический коэффициент озона не соответствует уравнению (1) и увеличивается при снижении концентрации Fe²⁺ и повышении концентрации озона [6]. В кислых средах окисление МПВ озоном сопровождается образованием гидроксильных радикалов:



что подтверждается следующими экспериментальными данными - увеличением стехиометрии озона при повышении кислотности среды; влиянием ингибиторов на стехиометрию озона.

В процессе окисления концентрация азолов снижается, а недостаточное количество ингибитора приводит к отсутствию непрерывного защитного слоя на поверхности металла, что может провоцировать коррозию и наиболее опасную – локальную, такие как питтинговая и межкристаллитная.

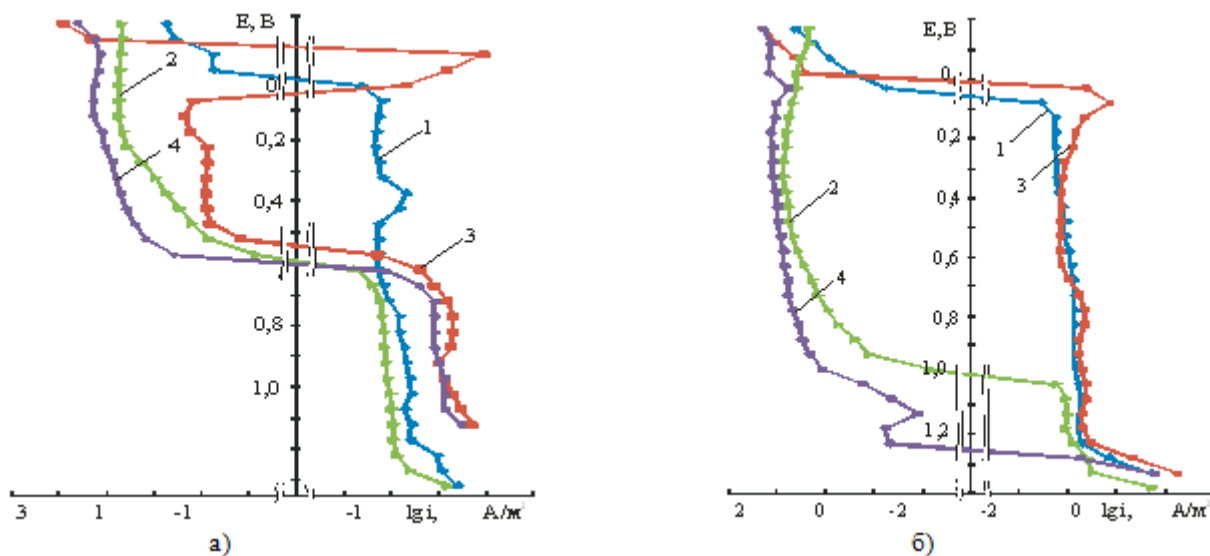


Рис. 2. Поляризационные кривые стали 12Х18Н10Т в реакционных массах синтеза бензотриазол-дикарбоновой кислоты при температурах: 1,2 – 20⁰ С; 3,4 – 60⁰ С; в присутствии катализаторов а) 0,2% FeSO₄; б) 0,2% MnSO₄. 1,3 –аэрированный, 2,4 – озонируемый растворы

В большинстве агрессивных сред межкристаллитная коррозия (МКК) нержавеющей стали протекает при потенциалах их активно-пассивного перехода и наличие «катодной петли» указывает на состояние неустойчивой пассивности стали и склонности ее к МКК. На поляризационных кривых стали 12X18H10T практически на всех этапах процесса окисления, а также при повышении температуры наблюдалось присутствие «катодной петли». Исследования образцов сварных соединений и сенсibilизированных стали 12X18H10T показали, что практически в четыре раза снижается защитное действие БТА по сравнению с основным металлом. Металлографический анализ образцов выявил, что поверхность подвержена коррозии, и она в большей степени сосредоточена на границах зерен и может провоцировать МКК. На данный факт следует обратить внимание при проектировании реакторов озонного синтеза, желательно использовать цельнолитые узлы аппаратов с возможностью их быстрой замены.

Исходя из полученных электрохимических характеристик (табл.1), для снижения риска усиления коррозии в аппарат-окислитель необходимо в воду сначала вводить БТА, потом необходимое количество серной кислоты (до 30%), увеличить температуру до 60°C, ввести катализатор, а затем начать озонирование.

Выводы. На основании проведенных исследований установлено, что в реакциях с озоном реакционная способность ионизированных форм азолов существенно ниже, чем свободных оснований, за счет их протонирования и увеличения π - дефицитности, что приводит к росту скорости коррозии. В процессе озонирования, за счет окисления бензозолов снижается их концентрация и концентрация озона, что ослабляет их ингибирующее влияние на коррозионные процессы. Окисленные формы азолов – карбоновые кислоты, являясь дополнительными восстановителями, также способствуют ускорению растворения сталей и сплавов.

В условиях синтеза азолдикарбоновых кислот в присутствии озона можно рекомендовать нержавеющие стали типа 18-10 и в, частности, сталь 12X18H10T для изготовления заменяемых узлов только в реакциях окисления бензотриазола в средах до 30% H₂SO₄ при температурах до t=60°C, где сталь и ее сварные соединения остается стойкими, присутствие «катодной петли» также свидетельствует о склонности к МКК.

Л и т е р а т у р а

1. Разумовський С. Д. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками / С. Д. Разумовський, Г. А. Галстян, М. Ф. Тюпало // Луганськ: вид. Вісник Східноукраїнського Державного університету.- 2000. – 144 с.

2. Тюпало Н.Ф. Исследование реакций озона с бензозолами / Н.Ф. Тюпало // Докл. АН УССР. – сер. Б. – 1980. - №1. – С. 58-61.
3. Химушин Ф.Ф. Нержавеющие стали. - М.: Металлургия – 1967. – 780с.
4. Татарченко Г. О. Ингибирующее действие бензимидазола и бензотриазола на коррозию стали 12X18H10T в серной кислоте / Г. О. Татарченко, Н. Ф. Тюпало, В. С.Кузуб, [и др] // Защита металлов – 1992, Т.28. - № 5. – С. 842—845 .
5. Тюпало Н.Ф. Реакции гетаренов с озоном: дисс. докт. хим. наук: 05.17.05 / Тюпало Николай Федорович. – М., 1987. – 212 с.
6. Тюпало Н.Ф. О механизме реакций озона с соединениями металлов переменной валентности / Н.Ф.Тюпало, О.И. Колбасина // Вісник Східноукраїнського Державного університету, Луганськ. -1999. - №4(20). -С.31-35.

References

1. Razymovsky S. D. Ozon ta yogo reakcij z alifaticnimi spolukami / S. D. Razymovsky, G. A. Galstjan , N. F. Tjuhalo // Lugansk: izd. Visnik Shidnoukrainskogo Dergavnogo universiteta. - 2000. – 144 s.
2. Tjuhalo N. F. Issledovanie reakcij ozona s benzolami / N. F. Tjuhalo // Dokl. AN USSR. – ser. B. – 1980. - №1. – S. 58-61.
3. Himyshin F.F. Nergaveucshie stali. - M.: Metallurgiya – 1967. – 780s.
4. Tatarchenko G. O. Ingibirujcshee dejstvie benzimidazola i benzotriazola na korroziju stali 12X18H10T v sernoj kislotе / G. O. Tatarchenko, N. F. Tjuhalo, V. S. Kuzub, [I dr] // Zacshita metallof– 1992, V.28. - № 5. – S. 842—845.
5. Tjuhalo N. F. Reakcij getarenov s ozonom: diss. dokt. him. nauk: 05.17.05 / Tjuhalo Nikolaj Fedorovich. – M., 1987. – 212 s.
6. Tjuhalo N. F. O mehanizme reakcij ozona s soedinenijami metallof peremennoj valentnosti / N. F. Tjuhalo, O.I. Kolbasina // Visnik Shidnoukrainskogo Dergavnogo universiteta, Lugaysk. -1999. - №4(20). -S.31-35.

Татарченко Г. О., Шаповалова І. М., Бродський О. Л. Електрохімічні характеристики корозії сталі 12X18H10T в процесі синтезу азолдикарбонових кислот

Вивчена електрохімічна поведінка нержавіючої сталі 12X18H10T в середовищі реакційної маси синтезу азолдикарбонових кислот за участю озону, що змінюється. Виявлене, що окиснені форми азолов – карбонові кислоти, будучи додатковими окиснювачем, також сприяють прискоренню розчинення сталей і сплавів. Використання нержавіючих сталей типу 18-10 можливо тільки в реакціях окиснення бензотриазолу для виготовлення замічних вузлів.

Ключові слова: озон, інгібітор, електрохімічні характеристики, корозія сталей.

Tatarchenko G., Shapovalova I, Brodsky A. Electrochemical characteristics of steel corrosion 12X18H10T in the synthesis process of azole-decarboxylic acid

Electrochemical behavior of stainless steel 12X18H10T was studied in the varying synthesis reaction mass azole-decarboxylic acid with ozone. Revealed that the oxidized forms of azoles (carboxylic acids) are further reducing and

also accelerate the dissolution of steels and alloys. Using stainless steel type 18-10 is only possible in oxidation reactions of benzotriazole for additional equipment of chemical production.

Keywords: *ozone, inhibitor, electrochemical characteristics, corrosion of steel.*

Татарченко Галина Олегівна – д.т.н., професор, професор кафедри математики, інформатики та фізики, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), tatarchenkogalina@gmail.com

Шаповалова Ірина Миколаєвна – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин та палива Технологічного інституту Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), shapovalova_in@rambler.ru

Бродський Олександр Львович – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедри математики, інформатики та фізики Технологічного інституту Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), Brodskyol@i.ua

Рецензент: **Суворін О. В.** – д.т.н., доцент

Стаття подана 01.12.2014

УДК 681.3.06

АНАЛІЗ БАЗОВИХ СТРУКТУР ДАНИХ СУЧАСНИХ МОВ ПРОГРАМУВАННЯ

Щербаков Є.В., Щербакова М.Є.

BASIC DATA STRUCTURE ANALYSIS FOR MODERN PROGRAMMING LANGUAGES

Shcherbakov E.V., Shcherbakova M.E.

Розглянуті особливості імперативних, функційних та скриптових мов програмування з точки зору використовуваних ними базових структур даних, таких як структури мови C або списки мови LISP, які відповідають покладеним в основу цих мов теоретичним моделям обчислень: машині Тюринга або лямбда-численню Черча. Проаналізований вплив використовуваних мовами програмування теоретичних моделей та базових структур даних на тривалість розробки та швидкість виконання програм, написаних на цих мовах. З урахуванням результатів цього аналізу окреслена підмножина мов програмування, які найбільш підходять для розробки сучасних додатків для різних обчислювальних пристроїв: C та C++ - для програмування робочих станцій та контролерів; Java, Objective-C та C# - для створення додатків настільних комп'ютерів, планшетів та смартфонів; JavaScript - для розробки Інтернет-базованих додатків для всіх комп'ютерних платформ.

Ключові слова: лямбда-числення, машина Тюринга, мова програмування, структура даних, асоціативний список, об'єктно-орієнтоване програмування, додаток.

Вступ. В 1936 році, у відповідь на формально-математичне питання (проблему розв'язності - Entscheidungsproblem), Алонсо Черч розробив лямбда-числення [1] - набір формальних засобів опису функцій і змінних, які призначені для використання в теоретичній кібернетиці при дослідженні визначень функцій, їх застосування та рекурсії. В 1937 році, у відповідь на те ж питання, Алан Тюринг описав формальну мову у вигляді машини зі стрічкою, що містить дані, і головкою, яка може переміщатися уздовж стрічки для читання і запису даних на стрічку [1]. Пізніше було показано, що лямбда-числення Черча та машина Тюринга є еквівалентними - будь-які обчислення, які можуть бути реалізовані за допомогою одного з цих формальних механізмів, можуть бути реалізовані і за допомогою іншого. Ці два підходи до організації обчислень збереглися до теперішнього часу, і конструкції Черча та Тюринга, як і раніше, лежать в основі структурування даних та алгоритмів в програмах. Відмінність між ними

полягає в тому, що лямбда-числення відповідає функціональній парадигмі визначення алгоритмів, а машина Тюринга, натомість — імперативній. Тобто, машина Тюринга має певний «стан» — перелік символів, що можуть змінюватись із кожною наступною інструкцією. На відміну від цього, лямбда-числення уникає станів, воно має справу з функціями, котрі отримують значення аргументів та повертають результати обчислень (можливо, інші функції), але не спричиняють зміни вхідних даних.

Метою роботи є аналіз особливостей базових структур даних мов програмування, їх вплив на час розробки та швидкість виконання програм, а також визначення на цій основі критеріїв вибору мови програмування при розробці додатків.

Імперативні мови програмування. В машині Тюринга пов'язана між собою інформація представляється структурою, для якої виділяється блок стрічки. Наприклад, якщо потрібно зберігати інформацію про людину, перші кілька елементів блоку будуть містити ім'я, декілька наступних елементів - вік і так далі. Майже через століття стрічка Тюринга як і раніше непогано описує комп'ютерну пам'ять і арифметику вказівників мови програмування [2], в якій для доступу до елементів структури використовується адресація база-плюс-зміщення. Використовуючи мову C, можна написати:

```
typedef struct {
    char * name;
    double age, height;
} person;
person Ivanov = {name="Іванов", .age=28,
.height=173};
```

Тут змінна Ivanov буде вказувати на блок пам'яті, а Ivanov.height буде вказувати на стрічку відразу ж після імені та віку (і після будь-яких додаткових елементів, які включаються з метою вирівнювання на межі слова).

В більш сучасних C-подібних мовах програмування, таких як C++, C# та Java, окрім

засобів процедурного програмування, запозичених практично без істотних змін з мови С, є також засоби об'єктно-орієнтованого програмування на основі класів [2]. Класи в цих мовах введені як природне продовження і розвиток стандартних структур `struct` мови С, які є типами користувача.

Тому при оголошенні класу створюється новий тип даних, який можна використовувати подібно до вбудованого типу. Проте, на відміну від вбудованих типів, класи містять як дані, так і функції. Клас дозволяє інкапсулювати всі функції та дані, необхідні для управління приватними компонентами програми (наприклад, вікном на екрані; малюнком, побудованим за допомогою графічної програми; пристроєм, підключеним до комп'ютера; завданням, виконуваним операційною системою).

Функційні мови програмування. Лямбда-числення покладається на іменовані списки. Наприклад, на лямбда-подібному псевдокоді наведена раніше інформація про людину може бути представлена у формі наступного списку:

```
(Ivanov (
  (name "Іванов")
  (age 28)
  (height 173)
))
```

Haskell, F# та інші LISP-подібні мови [3] базуються на лямбда-численні, так що іменовані списки є природним засобом реалізації структур. Щоб розширити список, потрібно просто додати до нього нові елементи. Як наслідок, функційні мови програмування мають ефективні структури даних високого рівня та прості, але ефективні засоби функційного та об'єктно-орієнтованого програмування.

Функційне програмування є способом створення програм, в яких основною дією є виклик функції, основним способом розбиття програми є створення нового імені функції та завдання для цього імені виразу, який обчислює значення функції, а основним правилом композиції є оператор суперпозиції функцій. Ширша концепція функційного програмування визначає набір спільних правил та тем замість переліку відмінностей від інших парадигм. До важливих концепцій функційного програмування також належать функції вищого порядку та функції першого класу: замикання та рекурсія. До інших поширених можливостей функційних мов програмування належать продовження, система типізації Хіндлі-Мілнера, нечіткі обчислення та монади.

Скриптові мови програмування. Сучасні скриптові мови програмування, такі як JavaScript та PHP [4], ввібрали в себе найбільш корисні можливості як імперативних, так і функціональних мов програмування. Базовою структурою даних

скриптової мови програмування JavaScript є об'єкт. Будь-яке значення, що не є рядком, числом, `true`, `false`, `null` або `undefined`, є об'єктом. Подібно функціональним мовам програмування, об'єкт – це асоціативний список, який зіставляє імена властивостей об'єкта їх значенням. Імена властивостей є рядками, тому можна говорити, що об'єкти відображають рядки в значення. Інформація про людину, яка наводилась в якості прикладу раніше при опису імперативних та функціональних мов програмування, на мові JavaScript може представлятися об'єктом - асоціативним списком:

```
var Ivanov = {
  name : "Іванов",
  age : 28,
  height : 173
};
```

Хоча JavaScript-об'єкти є динамічними, тобто властивості об'єктів можуть вільно додаватися і видалятися, вони, однак, можуть використовуватися і для моделювання статичних об'єктів та структур, характерних для імперативних мов програмування. Якщо ігнорувати значення властивостей, об'єкти також можуть бути використані для представлення множин.

Базова структура JavaScript, котра представляє собою асоціативний список, є основою всіх можливостей об'єктно-орієнтованого програмування мови JavaScript. JavaScript використовує модель прототипного спадкування, яке, звісно, відрізняється від спадкування класів в імперативних об'єктно-орієнтованих мовах програмування, таких як C++ або Java. В JavaScript, завдяки тому, що асоціативні списки, які представляють об'єкти, легко зв'язуються один з одним, замість класів використовуються прототипи об'єктів. Нові об'єкти автоматично успадковують методи та атрибути свого батьківського об'єкта через ланцюжок прототипів. Прототип об'єкта можна змінювати в будь-який момент, що робить JavaScript дуже гнучкою, динамічною мовою.

В даний час JavaScript є найбільш широко використовуваною мовою програмування. Майже всі, хто має комп'ютер або смартфон, має всі інструменти, необхідні для виконання вже наявних програм JavaScript та створення нових. Все, що для цього потрібно, - браузер і текстовий редактор.

Створення програми на JavaScript так само просто, як редагування текстового файлу та відкриття його в браузері. Тут немає складних середовищ розробки, які потрібно завантажувати і встановлювати, і не потрібно вивчати складні IDE. Крім того, мова JavaScript проста в освоєнні. Базовий синтаксис відразу знайомий будь-якому програмісту, який вже мав справу хоча б з однією мовою сімейства С. Жодна інша мова не може похвалитися таким низьким бар'єром входження, як JavaScript.

Аналіз базових структур даних. Основні відмінності між списковим підходом і використанням блоку пам'яті, а також вплив цих відмінностей на програми наступні:

- Якщо розглядати комп'ютери, то звернення по заданому зміщенню відносно деякої адреси все ще є однією з найбільш швидких операцій, які машина може виконувати. Компілятор C навіть допомагає в цьому, транслюючи мітки в зміщення під час компіляції. І навпаки, для знаходження чогось в списку потрібен пошук: якщо задана мітка "age", який елемент списку їй відповідає і де її дані в пам'яті? Кожна система має свої технічні прийоми, щоб зробити пошук таким швидким, наскільки це можливо, але пошук завжди буде вимагати більше роботи, ніж просте звернення база-плюс-зміщення.

- Додавання нового елемента до списку набагато простіше, ніж процес додавання до зафіксованої під час компіляції структури.

- Компілятор C може виявити під час компіляції, що мітка height є друкарською помилкою, тому що він може подивитися в визначення структури і побачити, що немає жодного елемента з таким іменем. Оскільки список є вільно розширюваним, не можна дізнатися, що в ньому немає елемента height, доки програма не запрацює і не виявить це, переглядаючи список.

- Позитивною стороною спискового підходу є те, що простим додаванням імені нового елемента досягається повна розширюваність. Негативною стороною цього підходу є те, що, на відміну від структурного підходу, не забезпечується контрольованість, і хоча за допомогою різних хитрощів можна покращити пошук по імені, все це далеко від швидкості звернення база-плюс-зміщення. Багато мов, які базуються на списках, мають систему визначення класів, так що з'являється можливість реєстрації деякого набору елементів списку і на цій основі можна контролювати, чи відповідають нові елементи вже визначеним. Це, якщо зробити все правильно, є гарним компромісом між контрольованістю і легкістю розширення.

Три останні пункти демонструють явне протиріччя: ми хочемо розширюваності, при якій можна легко додавати елементи в структуру; ми також хочемо контрольованості, при якій елементи, які не належать структурі, позначаються як помилки. Тут потрібно знаходити компромісне рішення, і тому контрольоване розширення існуючих списків в різних випадках реалізується по-різному.

Мови програмування C++, Java, Objective-C, C# та декілька інших мов з традиційними засобами об'єктно-орієнтованого програмування мають засоби для створення нового типу, що розширює наявний тип і наслідує всі елементи старого типу. При цьому швидкість звернень база-плюс-зміщення і виявлення синтаксичних помилок (контрольованість) під час компіляції залишаються

такими ж як і для мови C, хоча використання цих мов вимагає від програміста застосування великої кількості синтаксичних конструкцій; там, де мова C для оголошення структур обходиться одним ключовим словом struct та її дуже простими правилами видимості, в мові Java, наприклад, для створення нового типу використовуються конструкції implements, extends, final, instanceof, class, this, interface, private, public та protected.

Якщо повернутися до мови C, то її структури забезпечують найшвидший спосіб доступу до елементів структури, а також їх контрольованість під час компіляції, за що доводиться розплачуватися відсутністю розширюваності під час виконання. Якщо хочеться мати гнучкий список, який може зростати в міру необхідності під час виконання, необхідна спискова структура типу зв'язного списку list або асоціативного списку map з бібліотеки STL.

Що стосується мови програмування JavaScript, то завдяки оперативній компіляції (just-in-time compiling), яка застосовується в сучасних браузерах, більшість коду JavaScript - це відкомпільований, добре оптимізований і виконуваний як машинний код, і тому швидкість виконання близька до програм, написаних на C або C++. Звичайно, є ще накладні витрати, пов'язані з доступом до властивостей об'єктів, із збиранням сміття та динамічним зв'язуванням, так що, природно, можна робити деякі речі швидше; однак, різниця, як правило, не варта того, щоб з нею боротися до тих пір, поки не оптимізовано все інше. З Node.js (високопродуктивне, кероване подіями JavaScript-середовище на стороні сервера, побудоване на базі високо оптимізованого движка V8 JavaScript від Google) додатки JavaScript стають керованими подіями та не блокуючими, що, як правило, нівелює різницю в швидкості виконання коду JavaScript та програм, написаних на менш динамічних мовах програмування.

Висновки. У підсумку, якщо користуватися критерієм найбільшої кількості розроблених додатків в даний час, з усього різноманіття мов програмування можна виділити наступні: мови програмування C та C++ як найбільш ефективні по швидкості виконання програм використовуються для розробки системних програм та програмного забезпечення робочих станцій і контролерів систем управління, які працюють в режимі реального виміру часу; об'єктно-орієнтована мова програмування C# та мова розмітки візуальних інтерфейсів XAML - для розробки настільних та мобільних додатків для платформи .NET операційної системи Windows; об'єктно-орієнтована мова програмування Objective-C і мова розмітки XML (для зберігання та налаштування візуальних інтерфейсів) - для розробки мобільних додатків на базі операційної системи iOS [5]; об'єктно-орієнтована мова програмування Java та мова розмітки на базі XML - для розробки додатків для операційної системи Android [6]; скриптова мова

програмування JavaScript, мова розмітки веб-сторінок HTML та мова каскадних таблиць стилів CSS - для розробки HTML-сторінок мережі Інтернет та Інтернет-базованих додатків практично для всіх комп'ютерних платформ.

Література

1. Клини С. К. Математическая логика : пер. с англ. / Клини С. К. – М. : Мир, 1973. – 480 с.
2. Щербаков Є. В. Мовні засоби системного програмування: Навчальний посібник / Щербаков Є.В., Щербакова М.Є. – Луганськ : Вид-во СНУ ім. В. Даля, 2006. – 376 с.
3. Хендерсон П. Функциональное программирование. Применение и реализация : пер. с англ. / Питер Хендерсон. – М. : Мир, 1983. - 349 с.
4. Connolly R. Fundamentals of Web Development / Randy Connolly, Ricardo Hoar. - New Jersey : Pearson Education, Inc., 2015. – 1024 p.
5. Neuburg M. Programming iOS 7. Fourth Edition / Matt Neuburg. - Sebastopol : O'Reilly Media, Inc., 2014. – 929 p.
6. Gargenta M. Learning Android, Second Edition / Marko Gargenta, Masumi Nakamura. – Sebastopol : O'Reilly Media, Inc., 2014. – 288 p.

References

1. Stephen Cole Kleene. Mathematical Logic – John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967. – 479 p.
2. Shcherbakov E. V. Language means of system programming: Study Guide / Shcherbakov E. V., Shcherbakova M. E. – Publisher: EUNU named after V. Dahl, Luhansk, 2006. – 376 p.
3. Henderson P. Functional Programming. Application and Implementation Hardcover / Peter Henderson. – Prentice Hall, 1980. - 350 p.
4. Connolly R. Fundamentals of Web Development / Randy Connolly, Ricardo Hoar. - New Jersey : Pearson Education, Inc., 2015. – 1024 p.
5. Neuburg M. Programming iOS 7. Fourth Edition / Matt Neuburg. - Sebastopol : O'Reilly Media, Inc., 2014. – 929 p.
6. Gargenta M. Learning Android, Second Edition / Marko Gargenta, Masumi Nakamura. – Sebastopol : O'Reilly Media, Inc., 2014. – 288 p.

Щербаков Е. В., Щербакова М. Е. Анализ базовых структур данных современных языков программирования

Рассмотрены особенности императивных, функциональных и скриптовых языков программирования с точки зрения используемых ими базовых структур данных, таких как структуры языка С или списки языка LISP, которые соответствуют положенным в основу

этих языков теоретическим моделям вычислений: машине Тьюринга или лямбда-исчислению Черча. Проанализировано влияние используемых языками программирования теоретических моделей и базовых структур данных на продолжительность разработки и скорость выполнения программ, написанных на этих языках. С учетом результатов этого анализа очерчено подмножество языков программирования, которые наиболее подходят для разработки современных приложений для различных вычислительных устройств: С и С++ - для программирования рабочих станций и контроллеров; Java, Objective-C и С# - для создания настольных компьютеров, планшетов и смартфонов; JavaScript - для разработки Интернет-базированных приложений для всех компьютерных платформ.

Ключевые слова: лямбда-исчисление, машина Тьюринга, язык программирования, структура данных, ассоциативный список, объектно-ориентированное программирование, приложение.

Shcherbakov E. V., Shcherbakova M. E. Basic data structure analysis for modern programming languages

Considered the features of imperative, functional, and script programming languages in terms of their underlying data structures, such as the C structure or LISP lists that fit behind the theoretical models of computation: Turing machine or the lambda calculus Church. Analyzed the influence of the programming language used theoretical models and underlying data structures for the duration of the development and execution speed of programs written in these languages. Taking into account the results of this analysis outlines a subset of programming languages that are most suitable for the development of advanced applications for various computing devices: C and C++ - programming workstations and controllers; Objective-C, Java, and C# - to create applications for desktops, tablets and smartphones; JavaScript - for the development of Internet-based applications for all computer platforms.

Keywords: lambda calculus, Turing machine, programming language, data structure, an association list, object-oriented programming, application.

Щербаков Євген Васильович – к.т.н., доцент, доцент кафедри комп'ютерної інженерії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), gkvarc@gmail.com
Щербакова Марина Євгенівна – к.т.н., доцент, доцент кафедри комп'ютерної інженерії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), ms432@mail.ru

Рецензент: **Суворін О. В.** – д.т.н., доцент

Стаття подана 27.11.2014

УДК 681.3.06

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ОСОБЛИВОСТІ JAVASCRIPT-ДОДАТКІВ**Щербакова М.Є., Щербаков Є.В.****FUNCTIONAL FEATURES OF JAVASCRIPT-APPLICATIONS****Shcherbakova M.E., Shcherbakov E.V.**

Розглянуті базова структура та функціональні особливості додатків, які розробляються на мові програмування JavaScript з використанням мови гіпертекстової розмітки HTML та каскадних таблиць стилів CSS. В той час, як кожен додаток є унікальним, більшість з них поділяють деякі загальні елементи, такі як інфраструктура хостингу, управління ресурсами, представлення та поведінка користувача інтерфейсу. Проаналізовані особливості функціонування основних компонентів інфраструктури додатка. Досліджено вплив на роботу додатка таких елементів, як сховище даних, веб-сервіси, серверна та клієнтська частини додатка та мережа доставки контенту. Сформульовані основні критерії розробки на JavaScript і HTML чутливих, соціально значущих додатків з привабливими візуальними інтерфейсами.

Ключові слова: JavaScript, HTML, JSON, REST, Ajax, браузер, додаток, сховище даних, віртуальна приватна мережа.

Вступ. З появою на початку поточного десятиліття робочої версії HTML5 [1] цю мову розмітки почали використовувати не тільки як мову визначення вмісту веб-сторінок в мережі Інтернет, але і як мову розмітки візуальних інтерфейсів додатків в платформах розробки на базі мови програмування JavaScript [2]. Прикладами таких платформ програмування є система розробки для магазину додатків Windows 8.1 на базі JavaScript і HTML5, а також відкритий фреймворк PhoneGap, який дозволяє створювати додатки для мобільних пристроїв з використанням мов JavaScript і HTML5 без необхідності використання «рідних» мов програмування під всі мобільні операційні системи (Windows Phone, iOS, Android, Bada і т. д.). В даний час JavaScript є найбільш широко використовуваною мовою програмування. Майже всі, хто має комп'ютер або смартфон, має всі інструменти, необхідні для виконання та створення власних програм JavaScript. Все, що для початкового етапу розробки програм на JavaScript потрібно - браузер і текстовий редактор.

Метою роботи є аналіз функціональних особливостей сучасних додатків на мові

програмування JavaScript та визначення базових критеріїв оптимального програмування основних структурних частин додатків цього типу.

Анатомія типового сучасного JavaScript-дodatка. Протягом довгого часу не було ніяких засобів зовнішнього збереження даних за допомогою JavaScript. Якщо хотілося зберегти дані, потрібно було відправити форму на веб-сервер і чекати оновлення сторінки. Це перешкождало процесу створення швидких та динамічних веб-додатків. Однак у 2000 році компанія Microsoft почала поставки технології Ajax (Asynchronous Javascript and XML) [3] у складі Internet Explorer. Незабаром після цього програмну підтримку для всіх можливостей об'єкта XMLHttpRequest, який лежить в основі цієї технології, було додано і в інші браузери.

В 2004 році Google запустила додаток електронної пошти Gmail. Цьому з самого початку аплодували, тому що додаток надавав користувачам майже необмежене сховище для своєї електронної пошти. Gmail також ознаменував важливу революцію в функціональній структурі веб-додатків: пішло в минуле оновлення сторінок. В цілому, Gmail за рахунок використання нової технології Ajax являє собою односторінковий, швидкий і чутливий веб-додаток, який назавжди змінив спосіб проектування додатків цього типу. З тих пір веб-розробники створили додатки майже всіх типів, у тому числі повномасштабні, хмарні офісні пакети, соціальні API, подібні Facebook's JavaScript SDK, і навіть графічно напружені відеоігри.

JavaScript має дуже багаті об'єктно-орієнтовані (ОО) можливості. Стандарт JSON (JavaScript Object Notation), який використовується майже у всіх сучасних веб-додатках як для комунікацій, так і для збереження даних, є підмножиною чудової нотації об'єктних літералів JavaScript. JavaScript використовує модель прототипного спадкування. Замість класів використовуються прототипи об'єктів. Нові об'єкти автоматично успадковують методи та атрибути свого батьківського об'єкта

через ланцюжок прототипів. Прототип об'єкта можна змінювати в будь-який момент, що робить JavaScript дуже гнучкою, динамічною мовою. Прототипне спадкування набагато більш гнучке, ніж класичне спадкування, так що в JavaScript можна імітувати всі можливості моделі ОО та спадкування на основі класів C++ або Java, і в більшості випадків з меншою кількістю коду. Зворотнє не вірно. Всупереч загальноприйнятій думці, JavaScript підтримує такі можливості, як інкапсуляція, поліморфізм, множинне спадкування і композиція.

В той час як кожен додаток, написаний на JavaScript, є унікальним, більшість з них поділяють деякі загальні елементи, такі як інфраструктура хостингу, управління ресурсами, представлення та поведінка користувача інтерфейсу. Далі розглядається, де ці різні елементи знаходяться в додатку і загальні механізми, які дозволяють їм взаємодіяти [4].

Інфраструктура. Інфраструктура може мати багато особливостей і може мати багато різних механізмів кешування. Загалом, вона складається з наступних компонентів (справа наліво на рис. 1):

- Сховище даних (data store).
- Віртуальна приватна мережа (VPN) або брандмауер для захисту сховища даних від несанкціонованого доступу.
- Рівень сервісу: веб-сервіс Black Box JSON RESTful.
- Різні API сторонніх виробників.
- Серверна частина додатка або CMS для маршрутизації запитів і доставки сторінок клієнту.
- Мережа доставки статичного контенту (CDN - content delivery network) для кешованих файлів

(наприклад, зображень, сценаріїв JavaScript, таблиць стилів CSS і клієнтських шаблонів).

- Клієнт (браузер).

На рис. 1 показано, як це поєднується одне з одним.

Більшість з цих компонентів не потребують пояснень, але є деякі важливі моменти, які потрібно знати про зберігання та передачу даних додатків.

Сховище даних якраз те, як це звучить: місце для зберігання даних програми. Зараз це, як правило, реляційна система управління базами даних (РСУБД) з мовою структурованих запитів SQL в якості API. Але в останні роки зростає популярність рішень, які базуються на NoSQL (нереляційних) СУБД. У майбутньому, цілком імовірно, що багато програм будуть використовувати комбінацію реляційних та нереляційних рішень для зберігання даних як окремих програм, так і пов'язаних між собою комплексів різнопланових програм і додатків.

JSON (JavaScript Object Notation): Зберігання і передача даних. Об'єктна нотація JavaScript (JSON) є відкритим стандартом, розробленим Дугласом Крокфордом. JSON являє собою підмножину синтаксису об'єктних літералів JavaScript для використання в представленні, передачі та зберіганні даних. До появи специфікації JSON більшість клієнт-серверних комунікацій здійснювалися за допомогою набагато багатослівніших фрагментів на мові розмітки XML. Розробники програм на JavaScript використовують багато веб-сервісів, які використовують нотацію JSON і часто визначають внутрішні дані за допомогою синтаксису JSON.

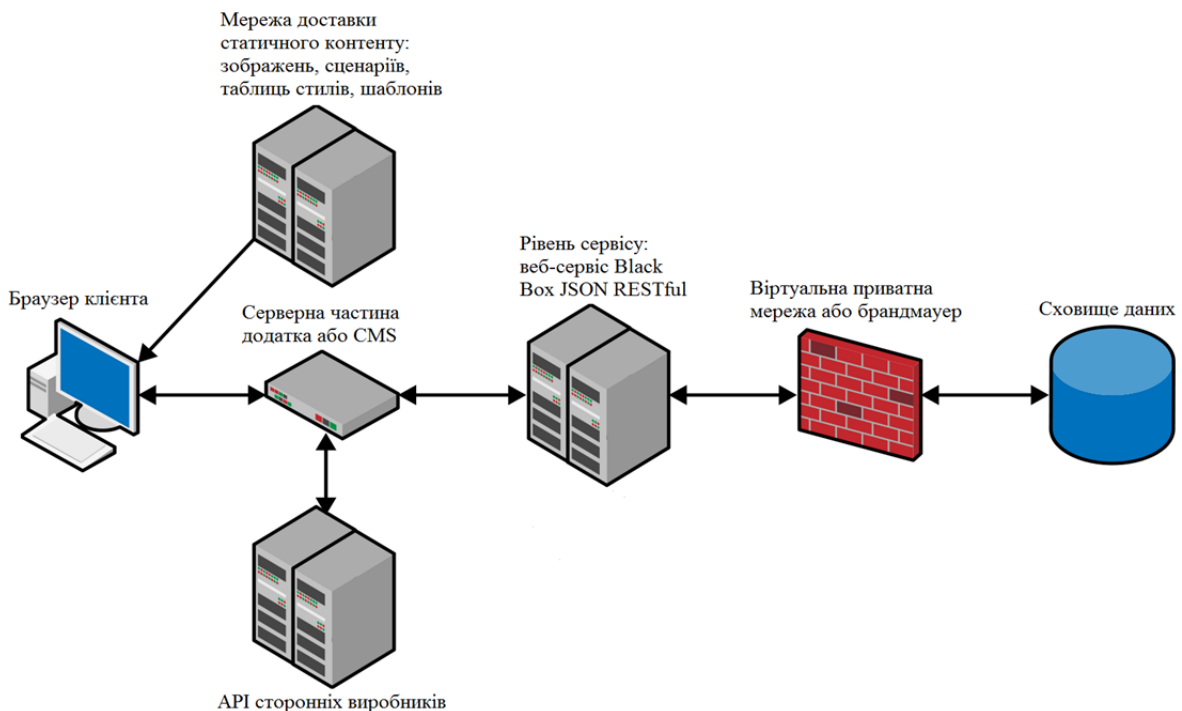


Рис. 1. Інфраструктура JavaScript-додатків

Розглянемо приклад повідомлення, яке описує колекцію книг:

```
[
  {
    "title" : "JavaScript: The Good Parts",
    "author" : "Douglas Crockford",
    "ISBN" : "0596517742"
  },
  {
    "title" : "JavaScript. Подробное
руководство",
    "author" : "Дэвид Флэнаган",
    "ISBN" : "5-93286-103-7"
  },
  {
    "title" : "Мовні засоби системного
програмування",
    "author" : "С. В. Щербаков, М. Є.
Щербакова",
    "ISBN" : "966-590-570-8"
  }
]
```

Як можна побачити, цей формат майже ідентичний синтаксису об'єктних літералів мови JavaScript з парою важливих відмінностей:

- Всі імена атрибутів та строкові значення повинні бути взяті в подвійні лапки. Інші значення можуть з'являтися в їх літеральній формі.
- JSON-записи не можуть містити циклічні посилання.
- JSON не може містити функції.

Сховища даних NoSQL. До появи розширеної мови розмітки XML (Extensible Markup Language) і сховищ даних JSON майже всі веб-сервіси підтримували реляційні системи управління базами даних (РСУБД). РСУБД містять дискретні точки даних в таблицях і групують дані, які виводяться, переглядаючи таблиці у відповідь на запити, написані на мові структурованих запитів SQL.

Навпаки, сховища даних NoSQL зберігають всі записи у формі документів чи фрагментів документів, не використовуючи заснованої на таблицях структурованої пам'яті. Сховища даних, орієнтовані на документи, зазвичай зберігають дані у форматі XML, в той час як об'єктно-орієнтовані сховища даних, як правило, використовують формат JSON. Останні особливо добре підходять для розробки веб-додатків, оскільки JSON-формат внутрішньо використовується для обмінів даними в мові JavaScript.

Приклади популярних сховищ даних NoSQL на основі JSON включають MongoDB та CouchDB. Незважаючи на теперішню популярність NoSQL, як і раніше часто можна знайти сучасні програми на

мові JavaScript, які базуються на базах даних MySQL та аналогічних РСУБД.

Веб-сервіси RESTful JSON. Архітектура передачі станів REST (Representational State Transfer) є архітектурою комунікацій клієнт-сервер, яка забезпечує поділ сутностей між ресурсами даних та інтерфейсами користувача (або іншими споживачами інформаційних ресурсів, такими як інструменти аналізу даних та агрегатори). Сервіси, які реалізують архітектуру REST в повному обсязі, називаються RESTful. Сервер управляє ресурсами даних (такими, як користувацькі записи), але не реалізує і не включає в себе інтерфейс користувача. Клієнти можуть вільно реалізовувати користувацький інтерфейс (або не реалізовувати) в будь-якій формі і на будь-якій мові. Архітектура REST не має справи з тим, як користувацькі інтерфейси реалізовані. Вона має справу тільки з підтриманням стану додатка між клієнтом та сервером.

Веб-сервіси RESTful використовують дієслова методів HTTP, щоб повідомити сервер, які дії має на увазі клієнт. Забезпечуються наступні дії:

- Створити новий елемент в колекції ресурсів: HTTP POST.
- Отримати представлення ресурсу: HTTP GET.
- Оновити (замінити) ресурс: HTTP PUT.
- Видалити ресурс: HTTP DELETE.

Це відповідає чотирьом базовим функціям інтерфейсу GRUD (create - створити, retrieve - отримати, update - оновити, delete - видалити), призначеного для роботи з персистентними сховищами даних. Просто потрібно пам'ятати, що у відображенні REST дія «оновити» насправді означає дію «замінити».

На рис. 2 представлений типовий потік передачі станів.

1. Клієнт запрошує дані з сервера за допомогою запиту HTTP GET, задаючи уніфікований індикатор ресурсу URI (uniform resource indicator). Кожен ресурс на сервері має унікальний URI.

2. Сервер отримує дані (зазвичай з бази даних або кеш-пам'яті) та упаковує їх в представлення, зручне для використання клієнтом.

3. Дані повертаються у вигляді документа. Ці документи, як правило, є текстовими рядками, які містять JSON-кодовані об'єкти; при цьому REST не цікавить те, як упаковані дані. Часто можна бачити RESTful-сервіси на основі XML. Найновіші сервіси за замовчуванням використовують JSON-відформатовані дані, а багато з них підтримують як формат представлення XML, так і формат представлення JSON.

4. Клієнт обробляє отримане представлення даних.

5. Клієнт виконує запит HTTP PUT до того ж URI, посылаючи назад оброблені дані.

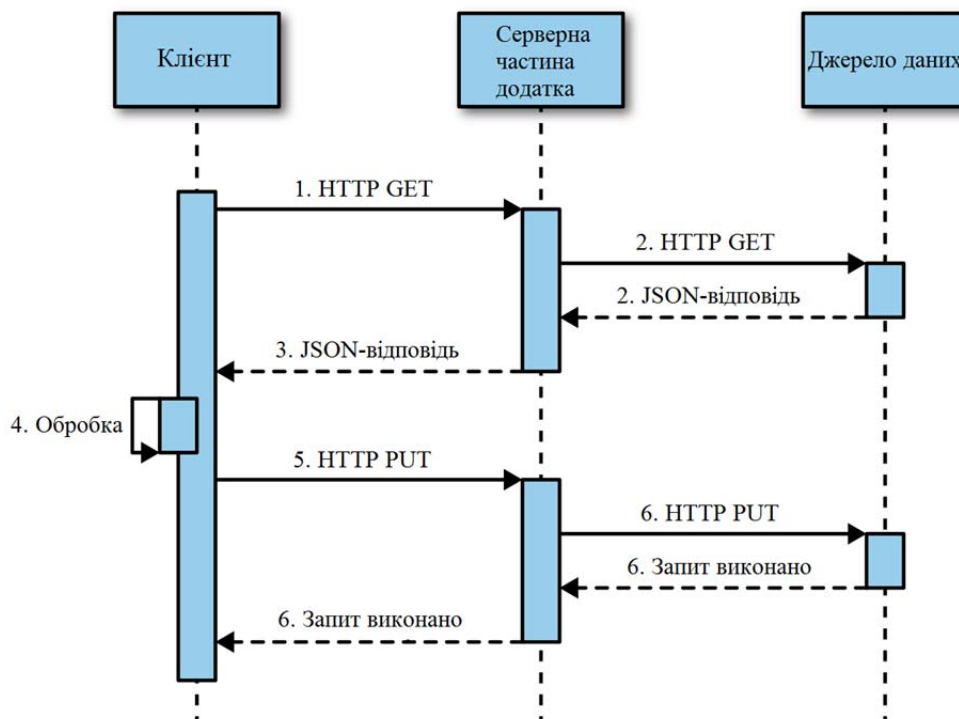


Рис. 2. Послідовність REST

6. Дані ресурсу на сервері замінюються даними, переданими в запиті HTTP PUT.

Зазвичай плутають, використовувати PUT чи POST для зміни ресурсу. REST полегшує вирішення цієї колізії. PUT використовується, якщо клієнт здатний генерувати свої власні безпечні ідентифікатори (IDs). В усіх інших випадках, щоб створити новий ресурс, виконується запит POST. В таких випадках сервер генерує ідентифікатор (ID) ресурсу і повертає його клієнту.

Наприклад, можна створити нового користувача, включивши /users/ в запит POST, внаслідок чого сервер згенерує унікальний ID, який потім можна використовувати для доступу до нового ресурсу в /users/userid. Сервер поверне нове представлення користувача зі своїм власним унікальним URI. Не можна модифікувати існуючий ресурс з запитом POST; можна тільки додати до нього нащадка.

Запит PUT потрібно використовувати, якщо треба змінити відображуване ім'я користувача, задавши /users/userid для запису користувача, який оновлюється. Треба зауважити, що цей запит повністю замінює запис користувача, тому потрібно переконаватися, що представлення PUT містить все те, що необхідно.

Висновки. Синтаксис JavaScript зрозумілий всім, хто має досвід роботи з такими мовами, як C++, Java, C# або PHP. Частково популярність JavaScript можна пояснити її близькістю до цих мов, хоча важливо розуміти, що внутрішньо JavaScript реалізується зовсім інакше, ніж компілятори цих мов. JavaScript має дуже багаті об'єктно-орієнтовані

можливості. Стандарт JSON, використовуваний майже у всіх сучасних веб-додатках як для комунікацій, так і для збереження даних, є підмножиною чудової нотації об'єктних літералів JavaScript. У сучасних браузерах використовується оперативна компіляція (just-in-time compiling), і більшість коду JavaScript - це відкомпільований, добре оптимізований і виконуваний як машинний код, і тому швидкість виконання близька до програм, написаних на C або C++. В даний час на JavaScript розробляються додатки, візуальні інтерфейси (UI's) яких перевершують візуальні інтерфейси (UI's) настільних додатків. JavaScript також просувається в світ технічних засобів. Такі проекти, як Arduino, Tessel, Espruino і NodeBots в найближчому майбутньому віщують час, в якому JavaScript може бути спільною мовою для вбудованих систем і робототехніки. Сучасні програми JavaScript є найбільш чутливими, найбільш соціально привабливими з коли-небудь написаних. Таким чином, розробники JavaScript знаходяться в центрі того, що може бути найбільшою революцією в історії обчислювальної техніки: на початку мережі Інтернет реального часу.

Література

1. Brown T. Jump Start HTML5 / Tiffany B. Brown, Kerry Butters, Sandeep Panda. - Collingwood : SitePoint Pty Ltd, 2014. - 313 p.
2. Flanagan D. JavaScript: The Definitive Guide, Sixth Edition / David Flanagan. - Sebastopol : O'Reilly Media, Inc., 2011. - 1098 p.
3. Revill L. jQuery 2.0 Development Cookbook / Leon

Revill. - Birmingham : Packt Publishing Ltd, 2014. – 410 p.

4. Elliott E. Programming JavaScript Applications / Eric Elliott. - Sebastopol : O'Reilly Media, Inc., 2014. – 253 p.

References

1. Brown T. Jump Start HTML5 / Tiffany B. Brown, Kerry Butters, Sandeep Panda. - Collingwood : SitePoint Pty Ltd, 2014. – 313 p.
2. Flanagan D. JavaScript: The Definitive Guide, Sixth Edition / David Flanagan. - Sebastopol : O'Reilly Media, Inc., 2011. – 1098 p.
3. Revill L. jQuery 2.0 Development Cookbook / Leon Revill. - Birmingham : Packt Publishing Ltd, 2014. – 410 p.
4. Elliott E. Programming JavaScript Applications / Eric Elliott. - Sebastopol : O'Reilly Media, Inc., 2014. – 253 p.

Щербакова М. Е., Щербаков Е. В. Функциональные особенности JavaScript-приложений.

Рассмотрены базовая структура и функциональные особенности приложений, разрабатываемых на языке программирования JavaScript с использованием языка гипертекстовой разметки HTML и каскадных таблиц стилей CSS. В то время, как каждое приложение является уникальным, большинство из них разделяют некоторые общие элементы, такие как инфраструктура хостинга, управление ресурсами, представление и поведение пользовательского интерфейса. Проанализированы особенности функционирования основных компонентов инфраструктуры приложения. Исследовано влияние на работу приложения таких элементов, как хранилище данных, веб-сервисы, серверная и клиентская части приложения, а также сеть доставки контента. Сформулированы основные критерии разработки на JavaScript и HTML чувствительных,

социально значимых приложений с привлекательными визуальными интерфейсами.

Ключевые слова: JavaScript, HTML, JSON, REST, Ajax, браузер, приложение, хранилище данных, виртуальная частная сеть.

Shcherbakova M. E., Shcherbakov E. V. Functional features of JavaScript-application.

Considered the basic structure and functional features of applications developed in programming language JavaScript with hypertext markup language HTML and cascading style sheet CSS. At that time, as each application is unique, most of them share some common elements, such as infrastructure of hosting, resource management, performance and behavior of the user interface. Were analyzed features of the functioning of the main components of the application infrastructure. Was investigated influence of the application performance elements such as data storage, web services, server and client-side of the application, and content delivery network. Formulated basic criteria for the development in JavaScript and HTML sensitive, socially relevant applications with attractive visual interface.

Keywords: JavaScript, HTML, JSON, REST, Ajax, browser, application, data storage, virtual private network.

Щербакова Марина Євгенівна – к.т.н., доцент, доцент кафедри комп'ютерної інженерії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), ms432@mail.ru

Щербаков Євген Васильович – к.т.н., доцент, доцент кафедри комп'ютерної інженерії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), gkvarc@gmail.com

Рецензент: Суворін О. В. – д.т.н., доцент

Стаття надана 19.11.2014

УДК 681.5.015

**РОЗРОБКА СИСТЕМ МОНІТОРИНГУ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОЇ УСТАНОВКИ
ФОТО-АВТОКАТАЛІТИЧНОЇ КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ У МЕТАНОЛ****Шаповалов Д.Д., Усов М.І., Лорія М.Г., Целіщев О.Б.****DEVELOPMENT OF MONITORING SYSTEMS FOR LABORATORY INSTALLATION
OF PHOTO-AUTOCATALYTIC CONVERSION METHANE TO METHANOL****Shapovalov D.D., Usov M. I., Loriya M.G., Tselischev A.B.**

У даній статті приведено систему вимірювання параметрів лабораторної установки фото-автокаталітичної конверсії метану в метанол. Хімічний процес фото-автокаталітичної конверсії може відбуватися лише при конкретно визначених параметрах: температури, концентрації, ультрафіолетового випромінювання та ін. Через те, що розроблювана установка є лабораторною та нестандартною, для її роботи необхідно розробити датчики для вимірювання технологічних параметрів. З цією метою було розроблено пристрої для вимірювання рівня та температури для забезпечення оптимальних параметрів протікання хімічного процесу у даній установці.

Ключові слова: лабораторна установка, фото-автокаталітична конверсія, реактор, датчик температури, датчик рівня.

1. Вступ. При розробці будь-якої технології особливу увагу приділяють розробці технологічної схеми та апаратів, які реалізують цю технологію. Процес розробки технологічної схеми можна умовно поділити на декілька етапів:

- розробка лабораторної установки;
- розробка пілотної установки;
- розробка напівпромислової установки;
- розробка промислової установки.

Оскільки в технології, що пропонується, метанол утворюється в одному апараті – реакторі, розробці цього апарату слід приділити особливу увагу. При розробці реактора слід розв'язати такі питання:

- визначити оптимальні параметри реактора;
- обрати елементи оптичної схеми (потужність джерела УФ-випромінювання, його спектральні параметри, марку оптичного скла, через яке здійснюється опромінювання реакційної суміші);
- вирішити питання щодо з'єднання оптичного скла та металевої частини реактора;

- обрати матеріал, з якого слід виготовити корпус та кришку реактора тощо.

Основною проблемою при створенні реактора фото-автокаталітичної конверсії метану в метанол є те, що для здійснення процесу слід забезпечити доступ УФ-випромінювання до реакційної суміші.

2. Аналіз публікацій за темою досліджень.

Сучасні пристрої для виміру температури та рівня не підходять для даної установки за фізичними принципами вимірювання даних величин та мають розміри не сумісні з даною установкою. Також з метою наданням максимальної кількості оптимальних функцій і потребується розробити абсолютно нові пристрої.

3. Мета та завдання розробки. Виходячи з аналізу конструктивних та технологічних параметрів установки конверсії можемо зробити висновок про те, що потрібно розробити малогабаритні та функціонально гнучкі пристрої для вимірювання температури у діапазоні до 650 °С з можливістю одночасного вимірювання у декількох точках, а також пристрій для виміру рівня рідини у діапазоні від 40 до 100 см із похибкою виміру рівня рідини не більше 2%.

Для установки розроблено безконтактний ультразвуковий прилад вимірювання рівня рідини у реакторі. Його принципіальна схема зображена на рисунку 1.

Мікроконтролер DD1 програмно формує на своєму виході RB3 серію імпульсів [1]. Тривалість серії – близько 400 мкс, період повторення – 500 мс. Частота імпульсів, що утворюють серію, в програмі задана рівною резонансній частоті датчика (п'єзокерамічного випромінювача – приймача ультразвуку BQ1) – 33 або 40 кГц в залежності від його типу [2,3].

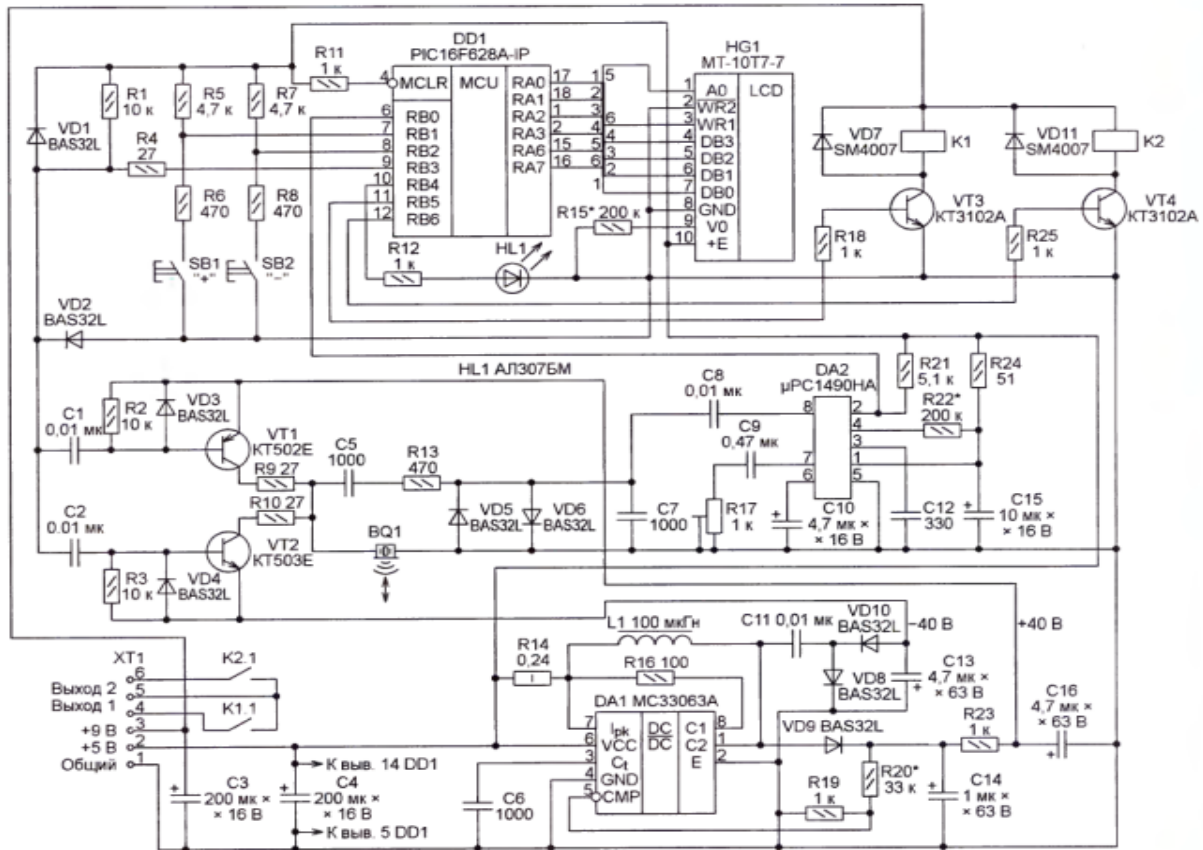


Рис. 1. Схема електрична принципова рівнеміру

Щоб забезпечити необхідну потужність випромінювання, підсилювач на транзисторах VT1 і VT2 доводить розмах, що подаються на датчик BQ1, імпульсів до 80 В. Цей підсилювач живиться двополярною напругою ± 40 В, що отримується за допомогою перетворювача постійної напруги в постійну напругу на мікросхемі DA1. Датчик з'єднують з блоком коаксіальним кабелем з хвильовим опором 50 або 75 Ом.

Одночасно з початком серії запускається внутрішній лічильник мікроконтролера. Випромінена ультразвукова хвиля досягає межі розділу повітря – рідина і, відбившись від неї, повертається назад до датчика, який тепер служить приймачем ультразвуку.

Прийнятий відбитий сигнал надходить на вхід мікросхеми DA2. Обмежувач на діодах VD5 і VD6 захищає його від значно більш потужного зондувального імпульсу. Мікросхема DA2 підсилює сигнали, фільтрує їх, виділяє огибаючу і перетворює її в прямокутні імпульси амплітудою близько 5 В.

Мікроконтролер за допомогою вбудованого лічильника-таймера вимірює інтервал t_s , переводить результат в сантиметри і виводить його на РКІ HG1. Хоча фактична швидкість звуку в реальних умовах може відрізнитися від номінального значення, це призводить до похибки вимірювання рівня рідини не більше 2%, що для описуваного приладу цілком допустимо.

При відстані датчик – поверхня менше 40 см нормальна робота приладу порушується. У кожному періоді повторення зондувальних імпульсів він приймає два і більше відображених сигналу, а обчислене значення відстані сильно відрізняється від істинного. У зв'язку з цим у програмі мікроконтролера накладено заборону на обробку відбитих сигналів, що приходять із затримкою менше 2,4 мс, і зона 0 - 40 см "закрита" для вимірювання.

У разі тимчасової відсутності відбитих сигналів на РКІ виводиться напис "no Sensor". Якщо їх немає більше 40 с, від напруги високого логічного рівня на виході RB4 мікроконтролера включається світлодіод HL1. З відновленням прийому відбитих сигналів вимірювання продовжуються.

При включенні живлення рівнеміру на його РКІ на першій секунді з'являється напис "Start", потім вона зникає і починається вимірювання рівня рідини. Його результат в сантиметрах займає на РКІ знакомісця з сьомого по дев'яте зліва і оновлюється два рази на секунду. Для переходу в режим установки параметрів необхідно натиснути на кнопку SB1 і утримувати її протягом приблизно 8 с. На РКІ повинна з'явитися на 1 с напис " --- ". Потім почнеться автоматичний перебір параметрів в наступному порядку:

- SET – вибір виведеного на РКІ відстані (0 – поверхня – датчик, 1 – поверхня – дно резервуара);
- LEU – відстань від датчика до дна резервуара (тільки в режимі SET=1, при SET=0 цей параметр пропускається);
- OFF1 – рівень відпускання реле K1;
- On1 – рівень спрацьовування реле K1;
- OFF2 – рівень відпускання реле K2;
- On2 – рівень спрацьовування реле K2;
- HYS – ширина зони гістерезису.

Кожен з них залишається на індикаторі 7 с. По закінченні циклу перебору прилад повертається в робочий режим. Фактично завжди вимірюється відстань датчик–поверхня. Але при SET=1 перед використанням і виведенням на РКІ воно віднімається з введеного користувачем значення параметра LEU.

Щоб змінити значення будь-якого параметра, під час його присутності на РКІ натискають на кнопку SB1 (збільшення) або SB2 (зменшення). Параметру SET натисканням на кнопку SB1 присвоюють значення 1, а на кнопку SB2 – 0. На час утримання будь-якої кнопки натиснутою рахунок часу переривається. Якщо відведеного інтервалу часу на установку потрібного значення не вистачило, її можна продовжити, повторно

увійшовши в режим перегляду параметрів. Оскільки встановлені значення параметрів зберігаються в незалежній пам'яті мікроконтролера, вони не змінюються при виключенні і наступного включення живлення приладу.

Гістерезис необхідний для захисту від помилкових спрацьовувань. Наприклад, таке спрацьовування може відбутися при появі імпульсу перешкоди в інтервалі між рівнями спрацьовування і відпускання реле. Щоб цього не сталося, програма мікроконтролера порівнює кожен новий відлік рівня з попереднім. Новий відлік вважається істинним і виводиться на РКІ, якщо він відрізняється від попереднього не більше, ніж на задане значення HYS. Результати, що не потрапили в цей інтервал, будуть проігноровані. А якщо перешкода все-таки потрапить в нього, вона внесе незначну похибку.

При дуже швидкому зміні рівня рідини або при хвилюванні на її поверхні рекомендується задати HYS=10, в іншому випадку достатньо 5–7.

Натисканням і утриманням протягом 5 с кнопки SB2 можна перезапустити мікроконтролер.

Пристрій виміру температури являє собою складний електронний блок. Принципова схема пропонованого пристрою представлено на рисунку 2.

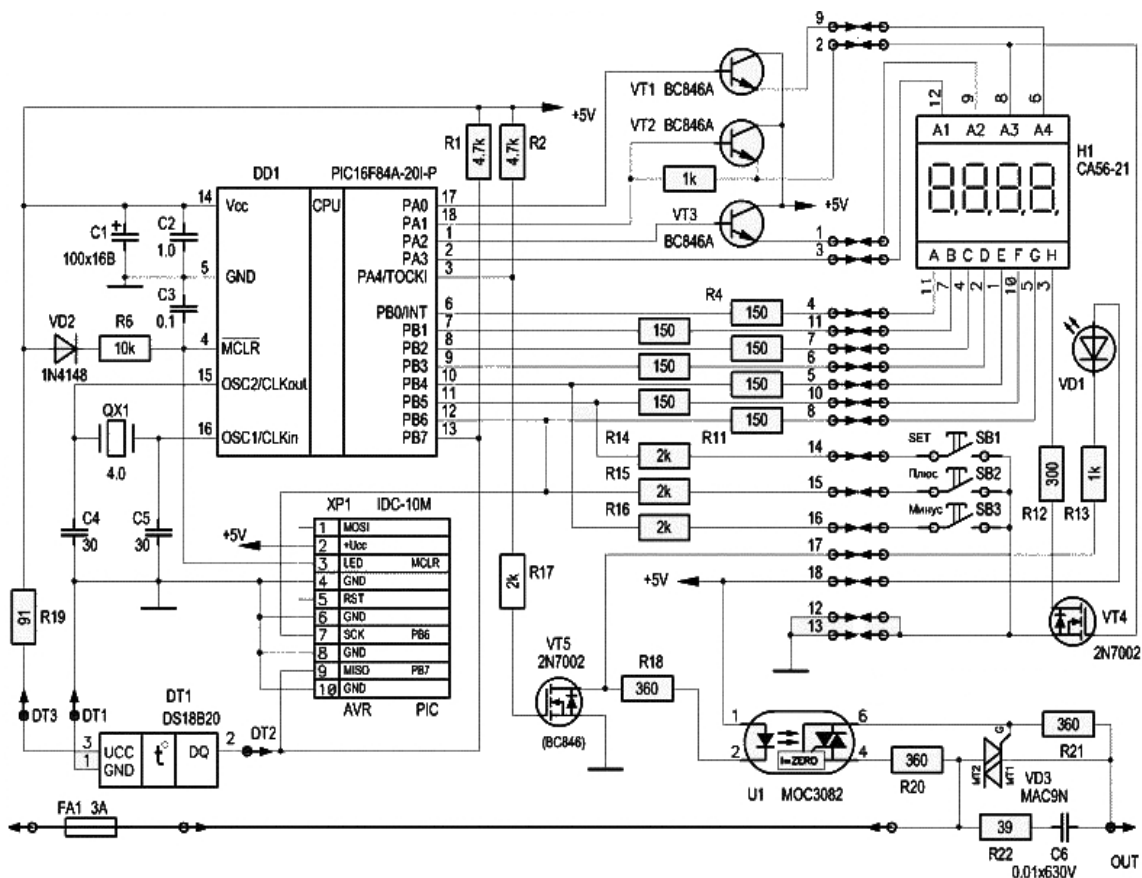


Рис. 2. Схема електрична, принципова

Прилад має такі режими роботи: режим гістерезису температури, інверсії виходу, шпаруватості (П-регулювання) і вимір температури. За допомогою додаткових перемикачів можливо змінювати значення уставок (до 20% від максимуму), включати або вимикати відповідно режими інверсії і П-регулювання. Після зміни установок і режимів, все записується в незалежну пам'ять EEPROM МК. Основою даної електричної схеми є напівпровідниковий мікроконтролер PIC16F84A (DD1). Для виміру температури використовується інтегральний цифровий датчик DS18B20 (BK1). Ця мікросхема не потребує калібрування і дозволяє вимірювати температуру середовища від -20 до 650°C. Причому в інтервалі температури від -50 до 300°C проводиться вимірювання з похибкою до $\pm 0,5^\circ\text{C}$, а після 300 з похибкою:

$$\pm (9,6 - 0,66 * 10 - 2 * (t - 300) * 100) / 650, \quad (1)$$

де t - температура у перевіряємій позначці.

Датчик DS18B20 являється найсучаснішим представником свого сімейства. На відміну від своїх попередників він перед початком вимірювань дає можливість визначити відносну точність із наступного списку значень: 0,5; 0,25; 0,125 та 0,625°C. При цьому час вимірювання відповідно дорівнюватиме 93,75; 187,5; 375 та 750 мс [4].

Принцип роботи датчика DS18S20 засновано на підрахунку числа імпульсів, які виробляються генератором з низьким температурним коефіцієнтом у часовому інтервалі, який утворюється генератором з іншим температурним коефіцієнтом. Під час цього внутрішня логіка датчика враховується та компенсується параболічна залежність частот обох генераторів від температури.

Обмін командами управління і дані між датчиками та МК, який працює на частоті 4 МГц, здійснюється по однопровідній двонаправленій шині передачі даних 1-Wire. Кожний екземпляр DS18B20 має унікальний 48-бітний номер, записаний за допомогою лазера у ПЗУ під час виробництва. Це дозволяє під'єднувати до однієї шини практично безмежну кількість таких приладів. Обмежувачим фактором являється, загалом, загальний час, який витрачається на послідовний опитування усіх датчиків, які підключені до мережі.

З періодом, який дорівнює 1 секунду, МК надсилає датчику команду на запуск процесу вимірювання температури і отримує від нього результат минулого виміру. Прийнятий від датчика 12-ти бітний код, відповідно виміряної температури, перетворюється в десяткову форму, яка округляється до десятих часток градуса і виводиться на світлодіодний індикатор у динамічному режимі. Подача напруги логічного 0 на один із виходів вмикає відповідний розряд індикатора, виводячи при цьому на виході семіелементний код, відображаємий в даному розряді цифр. Управління крапкою на індикаторі, яка відділяє цілу частину

відображаємої температури від десяткової, МК створює через вихід з відкритим стоком. Період відображення усіх трьох розрядів індикатора приблизно дорівнює 12,3 мс при частоті у 81 Гц.

Через те, що загалом індикатори в інтервалі від -14,9 до +99,9 °C відображають температуру з похибкою до 0,1 °C, а в інтервалі від -50 до -15 та від +100 до 300 °C з точність до 1 °C відпадає необхідність у відображенні десяткових часток градуса.

У кінці кожного періоду відображення інформації на індикаторі, МК перевіряє стан кнопок керування. Для цього на виході встановлюється напруга високого логічного рівня (це відповідає відключенню усіх розрядів індикатора), а на виході напруга логічного 0. Розряди переналаштовуються на введення, при цьому до них підключаються внутрішні «підтягуючі» резистори, які з'єднані з шиною живлення у +5 В. Таким чином при натисканні на кнопки високий логічний рівень напруги змінюються низьким, за чим і слідує МК. Підключення до цих розрядів елементів світлодіодних індикаторів не дає великого впливу на стан вказаних входів МК, оскільки струм в протилежному напрямку через них зневажливо малий. Утримання кнопок в натиснутому стані не впливає на роботу індикаторів в період відображення інформації, тому, що струм між виходами та через кнопки обмежується резисторами.

4. Розрахункова частина. Було проведено оцінку технологічності конструкцій шляхом розрахунку комплексного показника технологічності даних виробів й порівняння їх з нормованим показником, установленим для даних видів виробів. Нормований показник технологічності для серійного виробництва перебуває в межах від 0,45 до 0,75. Комплексний показник визначається на основі відносних приватних показників і коефіцієнтів їхнього впливу на технологічність виробу.

Т а б л и ц я
Показники технологічності й коефіцієнти значимості

Показник технологічності K_i	Коефіцієнт значимості φ_i пристрою температури	Коефіцієнт значимості φ_i пристрою рівня
K_i	1	1
$K_{\text{пм}}$	1	1
$K_{\text{пов}}$	0,75	0,75
$K_{\text{п}}$	0,5	0,5
K_y	0,313	-

Комплексний показник розраховувався за формулою:

$$K = \frac{\sum_{i=1}^5 K_i \cdot \varphi_i}{\sum_{i=1}^5 \varphi_i} \quad (2)$$

Для пристрою вимірювання температури цей показник дорівнює :

$$K = \frac{0,93 \cdot 1 + 0,046 \cdot 1 + 0,75 \cdot 0,75 + 0,75 \cdot 0,5 + 0,69 \cdot 0,313}{1 + 1 + 0,75 + 0,5 + 0,313} = 0,6 \quad (3)$$

Для пристрою вимірювання рівня рідини:

$$K = \frac{0,423 \cdot 1 + 0,606 \cdot 1 + 0,7 \cdot 0,75 + 0,93 \cdot 0,5}{1 + 1 + 0,75 + 0,5} = 0,621 \quad (4)$$

Порівнюючи комплексний показник технологічності виробів з нормованим показником технологічності для дрібносерійного виробництва можна зробити висновок про те, що розроблювані вироби є досить технологічними [5,6,7].

5. Висновок. Враховуючи проведені розрахунки технологічності приладів для вимірювання температури та рівня рідини для установки фото-автокаталітичної конверсії метану у метанол можна підвести підсумки: показники технологічності вище середніх, завдяки технологічності виконання і відповідності необхідним умовам та потребам для моніторингу технологічного процесу.

Література

1. Предко М. Справочник по PIC-микроконтроллерам / М. Предко, - ДМК Пресс, Додэка XXI, 2002. – 492 с.
2. [Электронный ресурс]. : Схема. Ультразвуковой измеритель уровня жидкости /А. Кукса, В. Снигур, - Севастополь, 2012. – Общий доступ: http://radioelectronika.ru/?mod=cxemi&sub_mod=full_cxema&id=793C8051F320/1datasheet
3. Кукса А. Ультразвуковой измеритель уровня жидкости / А. Кукса, В. Снигур, М. : Радио. Массовый ежемесячный научно-технический журнал, 2012, № 6. 40 - 43 с.
4. Кечиев, Л. Н. Проектирование печатных плат для цифровой быстродействующей аппаратуры. / Л. Н. Кечиев, – М.: Группа ИДТ, 2007. – 616 с.
5. Кроннегер О. Сборник формул для радиолюбителя / О. Кроннегер, - М. : Энергия, 1964. – 65 с.
6. Изьюрова Г. И. Расчет электронных схем / Г. И. Изьюрова, Г. В. Королев, В. А. Терехов, - М. : Высшая школа, 1987. – 335 с.
7. Ганжа С. М. Конструювання радіоелектронної апаратури / С. М. Ганжа, - Луганськ: Вид-во СНУ ім. В. Даля, 2013. - 556 с.

References

1. Kronneger O. Sbornik formul dlja radioljubitelja / O. Kronneger, - M. : Jenergija, 1964. – 65 s.
2. Izjurova G. I. Raschet jelektronnyh shem / G. I. Izjurova, G. V. Korolev, V. A. Terehov, - M.: Vysshaja shkola, 1987. – 335 s.

3. Predko M. Spravochnik po PIC-mikrokontrolleram / M. Predko, - DMK Press, Dodjeka XXI, 2002. – 492 s.
4. [Elektronnij resurs]. : Shema. Ul'trazvukovoj izmeritel' urovnja zhidkosti /A. Kuksa, V. Snigur, - Sevastopol', 2012. – Obshhij dostup: http://radioelectronika.ru/?mod=cxemi&sub_mod=full_cxema&id=793C8051F320/1datasheet
5. Kuksa A. Ul'trazvukovoj izmeritel' urovnja zhidkosti / A. Kuksa, V. Snigur, M. : Radio. Massovyy ezheemesjachnyj nauchno-tehnicheskij zhurnal, 2012, № 6. 40 - 43 s.
6. Ganzha S. M. Konstrujuvannja radioelektronnoji aparaturi / S. M. Ganzha, - Lugans'k: Vid-vo SNU im. V. Dalja, 2013. - 556 s.
7. Kechiev, L. N. Proektirovanie pechatnyh plat dlja cifrovoy bystrodejstvujushhej apparatury. / L. N. Kechiev, – M.: Gruppya IDT, 2007. – 616 s.

Шаповалов Д. Д., Усов Н. И., Лорія М. Г., Целіщев О. Б. Разработка систем мониторинга для лабораторной установки фото-автокаталитической конверсии метана в метанол

В данной статье приведены разработки систем измерения параметров лабораторной установки фото-автокаталитической конверсии метана в метанол. Химическая реакция фото-автокаталитической конверсии может происходить только при конкретно определенных параметрах температуры, концентрации, ультрафиолетового излучения и др. Так как разрабатываемая установка является лабораторной и нестандартной, то для ее работы необходимо разработать датчики для измерения технологических параметров. С этой целью были разработаны устройства для измерения уровня и температуры для обеспечения оптимальных параметров протекания химической реакции в данной установке.

Ключевые слова: лабораторная установка, фото-автокаталитическая конверсия, реактор, датчик температуры, датчик уровня.

D. D.Shapovalov, N. I. Usov, M. G. Loriya, A.B. Tselishev Development of monitoring systems for laboratory install of photo-autocatalytic conversion methane to methanol

This article describes the development of devices for monitoring the process. Attention is paid to the process of developing devices and calculation of technological parameters. There are tells about the electrical scheme of devices and information of the work. Was evaluated by calculating the manufacturability of designs comprehensive measure of adaptability of these products and their comparison with normalized index established for these types of products. Normalised indicator of adaptability for mass production is in the range of 0.45 to 0.75. A comprehensive index is based on the relative performance of private factors and their impact on the manufacturability of the product. Complex technological parameters for the two products were comparable with normalized indicator.

The next step in developing a monitoring system is to create a workable model installation of photo-autocatalytic conversion methane to methanol in CAD SCADA TRACE MODE IDE 6(base).

Keywords: laboratory installation, photo-autocatalytic conversion reactor, temperature sensor, level sensor.

Шапвалов Данііл Дмитрович – студент групи РЕА-10дм, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), fun_shahtera@mail.ru

Усов Микола Ігорович – студент групи РЕА-10дм, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Лорія Марина Геннадіївна – к.т.н., доцент, доцент кафедри електронних апаратів, Технологічний інститут

Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), atp02@ukr.net

Целіщев Олексій Борисович – к.т.н., доцент, доцент кафедри комп'ютерно - інтегрованих системи керування, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені В. Даля (м. Северодонецьк), atp00@ukr.net

Рецензент: **Суворін О. В.** – д.т.н., доцент

Стаття надана 24.11.2014

УДК 622

АДАПТИВНА МОДЕЛЬ РОЗПОДІЛУ РІДИННИХ СКУПЧЕНЬ В ГАЗОПРОВОДІ

Якимів М.М.

ADAPTIVE MODEL OF THE LIQUID ACCUMULATIONS DISTRIBUTION
IN THE PIPELINE

Iakymiv M.M.

Розглядається задача про вплив кількості рідкої фази в газопроводі на зниження коефіцієнта гідравлічної ефективності. Подано результати аналітичних досліджень процесу перенесення високов'язких рідинних відкладень вздовж траси газопроводу і характеру формування відкладень рідини в його порожнині. Показано принцип реалізації задачі і використання її результатів. На основі отриманого аналітичного розв'язку і статистичних та експериментальних даних про розподіл високов'язких рідинних відкладень по довжині газопроводу і в часі створено адаптивну модель, яка дозволяє встановити залежність між характером розподілу відкладень і коефіцієнтом гідравлічної ефективності.

Показано на основі фактичних даних по експлуатації газопроводів «Союз», «Уренгой-Помари-Ужгород» та «Братерство» принцип прогнозування розподілу високов'язких відкладень в газопроводах, визначення їх об'єму і кореляцію з коефіцієнтом гідравлічної ефективності.

Ключові слова: гідравлічна ефективність, крапельна волога, рідинні відкладення, розподіл.

Вступ. Старіння магістральних газопроводів і їх систем з плином часу експлуатації з газодинамічної точки зору характеризується зростанням гідравлічного опору рухові потоку газу в трубах, що призводить до зменшення пропускної здатності газопроводу за рахунок випадання рідкої фази в порожнині труб. Джерелом поступлення рідинної фази в газопровід є сам потік газу. Для оцінки міри зниження пропускної здатності газопроводу в результаті росту гідравлічного опору труб загальноприйнято використовувати коефіцієнт гідравлічної ефективності [1,2].

Гідравлічна ефективність газопроводу пов'язана з кількістю рідини в порожнині газопроводу та з її розподілом по довжині ділянки, фізичними властивостями відкладень. Тому важливою задачею є задача про формування

відкладень у порожнині газопроводу в процесі його експлуатації.

Метою даного дослідження є створення математичної моделі перенесення крапельної вологи потоком газу і випадання крапель в порожнині газопроводу для встановлення характеру розподілу рідинних скупчень по довжині газопроводу і в часі.

Викладення основного матеріалу. Задача про дисперсію краплинної вологи по довжині ділянки газопроводу [2,3] тісно пов'язана з дослідженнями характеру і кількості відкладень у порожнині газопроводу.

Рівняння руху і зберігання маси виписуються окремо для кожного середовища, при цьому враховується їхній динамічний вплив один на одного шляхом введення сил взаємодії. Такий підхід до дослідження руху двох різних середовищ добре відомий і неодноразово використовувався в ряді робіт [1,2,3].

$$\begin{aligned} -F_1 \frac{\partial P}{\partial x} - T_1 + W &= 0 \\ -F_2 \frac{\partial P}{\partial x} - T_2 + W &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

Усереднена величина швидкості газу по перетині потоку знаходиться з принципу нерозривності

$$W = \frac{\int_0^R 2\pi r y W dy}{\pi(R^2 - r^2)} = U + \frac{2}{3} \frac{\tau r}{\eta} \left(\frac{R^3 / r^3 - 1}{R^2 / r^2 - 1} \right) \quad (2)$$

За аналогією з дійсним газовмістом у потоці двофазних середовищ позначимо відношення площі, зайнятої краплями рідини до загальної площі перетину через φ

$$\varphi = \frac{F_1}{F} \quad (3)$$

Реалізація запропонованої математичної моделі, зведеної до без розмірного вигляду, здійснюється графоаналітичним методом з введенням додаткової функції

$$\Phi(\varphi) = \varphi + \beta \varphi^{1/2} (1 - \varphi^{3/2}) \quad (4)$$

де

$$\beta = \frac{\lambda M r^2}{12 \alpha \eta d F}$$

Ця функція залежить від аргументу $0 < \varphi < 1$ і параметра $\beta < 1$ і змінюється в межах $0 < \Phi(\varphi) < 1$. В результаті в безрозмірній формі побудовано характер розподілу рідинних відкладень по довжині газопроводу.

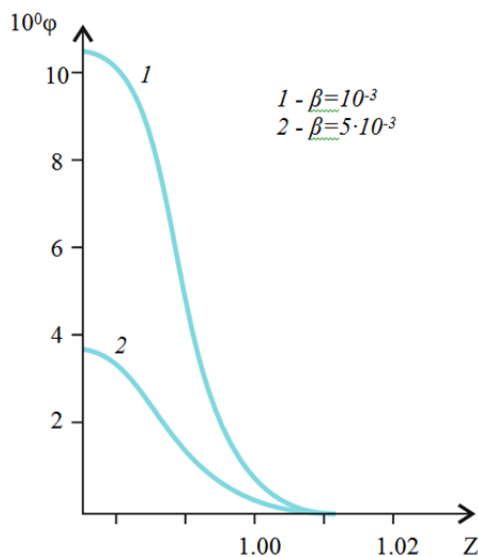


Рис. 1. Характер розподілу рідинних відкладень по довжині газопроводу в безрозмірній формі

Аналіз побудованих кривих показує залежність функції від параметру β . Який по суті характеризує гідравлічний опір потоку двофазної системи в трубі. Зі збільшенням параметра β зменшується максимальний розмір відносної площі, зайнятої краплями рідини на початку газопроводу (при $z = 0$). Зі зменшенням параметра β зростає крутість кривої залежності $\varphi = \varphi(z)$. Це значить, що зі зменшенням параметра β інтенсивність випадання крапель у газопроводі зростає. Аналізуючи структуру параметру β можна сказати, що зі зменшенням коефіцієнта гідравлічного опору

інтенсивність випадання крапель у газопроводі збільшується.

Характеристика потоку φ являє собою відношення площі поперечного перерізу труби, яку займає рідка фаза (краплі) до загальної площі живого перерізу, тобто її можна розглядати як безрозмірну насиченість потоку краплями рідини. Зменшення характеристики φ можна розглядати як процес випадання рідкої фази в порожнині газопроводу.

Параметр z в безрозмірній формі представляє просторово-часову характеристику двофазного потоку. Тому залежність $\varphi = \varphi(z)$ при $\beta = \text{const}$ можна трактувати як безрозмірну функціональну залежність процесу осідання рідинних крапель в порожнині газопроводу.

В [2] побудовано на основі фактичних вимірювань на реальних газопроводах залежності товщини відкладень від лінійної координати ділянки газопроводу і часу, які у вигляді графіків подано на рисунку 2.

Порівняння тенденцій залежності обсягу рідинних відкладень в газопроводі, отриманих на основі аналітичних залежностей та фактичних даних свідчать про співпадання їх характеру. В зв'язку з сказаним проведені аналітичні дослідження дозволять створити теоретичні засади процесу відкладання рідинних скупчень в порожнині газопроводу.

З погляду дослідження ефективності особливий інтерес представляє вплив на характер процесу переносу потоком газу крапель рідини величини коефіцієнта гідравлічного опору газопроводу. В початковий момент експлуатації газопроводу (після очищення порожнини) коефіцієнт гідравлічного опору має мінімальне значення, внаслідок чого величина параметра β мінімальна. З цього випливає, що в потоці знаходиться максимальна кількість крапель рідини і інтенсивність їх випадання найбільша. Тому рідкі скупчення утворюються в початковій ділянці газопроводу. Внаслідок цього величина коефіцієнта гідравлічного опору зростає, що призводить до збільшення параметра β . Тому кількість рідини в потоці зменшується і знижується інтенсивність випадання крапель рідини. Проте при цьому краплі рідини переносяться на більшу відстань від початку газопроводу.

Товщина відкладень як функція відстані і часу носить експоненційний характер, причому із збільшенням часу експлуатації газопроводу товщина відкладень зростає, а з збільшення віддалі від КС зменшується. У зв'язку з цим в [2] було запропоновано наступну математичну модель залежності товщини відкладень від відстані і часу

$$h = h_0 \exp(-a \bar{x} + b \bar{t}), \quad (5)$$

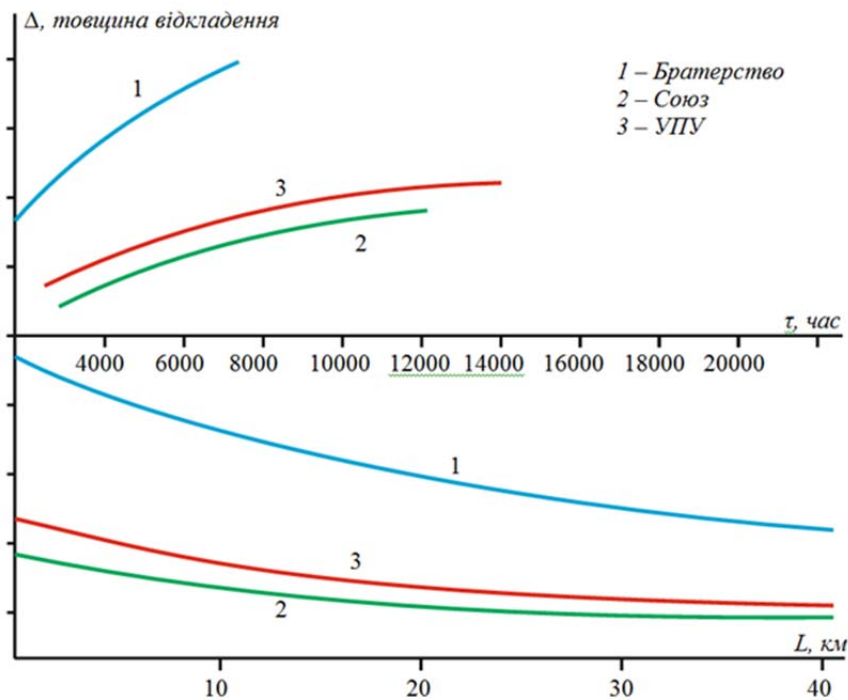


Рис. 2. Характер розподілу рідинних відкладень в газопроводі по довжині і в часі

де h_0 - максимальне значення товщини відкладень на початку газопроводу;

\bar{x} , \bar{t} - відносні значення лінійної координати і часу

$$\bar{x} = x / L \quad \bar{t} = t / T,$$

L - відстань між КС (довжина ділянки)

T - період експлуатації газопроводу.

Очевидно, що графічні залежності, подані на рисунках 1 і 2, повинні бути ідентичними, оскільки описують один і той ж характер розподілу відкладень по довжині газопроводу і в часі. Характер формування графічних залежностей, побудованих на основі реалізації математичної моделі визначається параметром β , а емпіричної залежності (5) – коефіцієнтами a і b, причому коефіцієнт a характеризує розподіл відкладень по довжині газопроводу, а коефіцієнт b – в часі. Тому між параметрами β і b повинен існувати взаємозв'язок.

Для встановлення зв'язку між аналітичними і експериментальними параметрами пропонується наступний алгоритм адаптації.

Вважається відомим характер розподілу рідинних скупчень по довжині газопроводу для певного моменту часу t_l . Він може бути побудованим на основі фактичних даних, або за залежністю (5). У відповідності до заданого розподілу товщини відкладень по довжині кожному значенню лінійної координати x_1, x_2, \dots, x_i ставиться у відповідність набір товщин відкладень h_1, h_2, \dots, h_i .

Задаємо довільним значенням величини параметру β_0 і розв'язуємо аналітично поставлену

задачу. В результаті отримаємо аналітичний розподіл товщини відкладень по довжині ділянки газопроводу, результатом якого є відповідність значенням координат x_1, x_2, \dots, x_i певних розрахункових товщин відкладень y_1, y_2, \dots, y_i , які в ідеальному випадку повинні бути рівними дослідним значенням товщин відкладень h_1, h_2, \dots, h_i . Однак, внаслідок довільного вибору величини параметра β_0 і відхилення між теоретичними і фактичними значеннями прогнозного параметра рівності $h_i = y_i$, для всіх значень i досягнути неможливо. Тому визначається середньоквадратичне відхилення

$$S^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - h_i)^2 \quad (6)$$

Для адаптації теоретичних результатів пропонується використати метод конкуруючих варіантів. З цією метою надаємо певний приріст величині параметру β

$$\beta_j = \beta_0 + \delta \beta \quad (7)$$

Використавши значення параметра β_j , за математичною моделлю будуюмо аналітичний закон розподілу товщини відкладень по довжині газопроводу і за (6) обчислюємо величину середньоквадратичного відхилення S_j . Якщо величини середньоквадратичного відхилення змінилася в сторону зростання, то в (7) знак поправки $\delta \beta$ змінюємо на протилежний і процедуру повторюємо.

Наступним кроком знаходимо середньоквадратичне відхилення S_{j+1} при значенні параметра β_{j+1} . Якщо спостерігається нерівність $S_{j+1} < S_j$, то виконуємо наступний крок адаптації до досягнення нерівності $S_{j+1} > S_j$, після чого процедура припиняється. В результаті найбільш точного спів падання теоретичних значень з фактичними отримуємо значення параметра β_a , яке відповідає адаптації теоретичного закону розподілу відкладень до фактичних умов.

Вся процедура адаптації може бути проведена для різних моментів часу експлуатації газопроводу, в результаті чого отримаємо залежність параметра β_a від часу.

Адаптивна модель розподілу відкладень по довжині газопроводу і в часі дозволяє отримати реальний закон розподілу, який базується на фізичних уявленнях про процес переносу крапельної рідини потоком газу. Тому розрахований за приведеним алгоритмом адаптивний параметр β_a можна представити аналітичною залежністю (4). Тоді можна знайти фактичне значення коефіцієнта гідравлічного опору газопроводу λ , якщо відома масова витрата газу M і характеристики газопроводу і газу, а, значить, розрахувати коефіцієнт гідравлічної ефективності газопроводу і побудувати характер його зміни в часі.

Розрахунки прогнозу гідравлічної ефективності проводились на основі приведеної вище методики, згідно з якою для кожного моменту часу визначався параметр β_a . З цією метою використовувалася емпірична модель розподілу відкладень по довжині газопроводу у фіксований момент часу на основі фактичних даних вимірювання товщини відкладень в порожнині газопроводу.

Зауважимо, що отримане таким чином значення коефіцієнта гідравлічної ефективності відрізняється від її величини для повної ділянки газопроводу, оскільки розрахунки проведено тільки для початкових ділянок траси, на яких спостерігається наявність високов'язких відкладень. Решта ділянки газопроводу має суттєвий вплив на величину коефіцієнта гідравлічної ефективності в зв'язку з тим, що вона має суттєво більшу довжину з наявністю маловязких рідинних скупчень, які в газопроводі виконують роль місцевих опорів і викликають значну втрату енергії газового потоку.

Перевагою запропонованого методу аналізу відкладень в газопроводах і прогнозу їх гідравлічної ефективності є можливість аналітично зв'язати величину коефіцієнта гідравлічної ефективності з об'ємом рідинних високов'язких відкладень в порожнині газопроводу.

Отримані залежності в комплексі з моделлю розподілу товщини відкладень у вигляді розв'язку аналітичної моделі та моделі (5) дозволяють обчислити об'єм високов'язких відкладень в порожнині газопроводу

$$V = 2 \int_0^L \left(\int_0^{p/4} y(s) ds \right) h(x,t) dx \quad (8)$$

де L – довжина ділянки газопроводу з високов'язкими рідинними відкладеннями;

p – довжина кола внутрішньої поверхні газопроводу

Результати досліджень. Розрахунки за приведеною методикою дозволили визначити об'єми високов'язких відкладень в порожнині газопроводів «Союз», «Уренгой-Помари-Ужгород» та «Братерство» на початкових ділянках траси після компресорних станцій «Богородчани» і «Долина». Результати розрахунків приведені в таблиці.

Таблиця

Результати розрахунку об'єму відкладень в газопроводах

Об'єм відкладень, куб.м				
Газопровід	За (3.12)	За (3.14)	Розбіжність, %	Гідравлічна ефективність
Союз	18,01404	17,958763	0,308	0,878
УПУ	14,56525	14,132431	3,015	0,899
Братерство	29,31981	28,887651	1,485	0,857

Результати розрахунків показують хорошу збіжність отриманих значень кількості відкладень на основі теоретичних і емпіричних методів.

В таблиці 1 приведено також значення коефіцієнта гідравлічної ефективності, розраховані для початкових ділянок траси газопроводів на основі теоретичних досліджень. Аналіз співставлення значень об'ємів високов'язких відкладень в порожнині трубопроводів та коефіцієнтів гідравлічної ефективності свідчить про їх задовільну кореляцію, що підтверджує достовірність результатів.

Висновки:

1. Поставлена і розв'язана задача процесу перенесення крапельної вологи потоком газу вздовж осі трубопроводу дозволила отримати аналітичну залежність розподілу рідинних відкладень по довжині газопроводу для початкових ділянок траси, які прилягають до компресорної станції.

2. На основі отриманого аналітичного розв'язку і статистичних та експериментальних даних про розподіл високов'язких рідинних відкладень по довжині газопроводу і в часі створено адаптивну модель, яка дозволяє встановити залежність між характером розподілу відкладень і коефіцієнтом гідравлічної ефективності.

3. Показано на основі фактичних даних по експлуатації газопроводів «Союз», «Уренгой-Помари-Ужгород» та «Братерство» принцип прогнозування розподілу високов'язких відкладень в газопроводах, визначення їх об'єму і кореляцію з коефіцієнтом гідравлічної ефективності.

Література

1. Бобровский С. А. Движение газа в газопроводе с путевым отбором/ С.А. Бобровский, С.Г. Щербаков, М.А. Гусейнзаде – М.: Наука, 1972. – 193 с.
2. Грудз В.Я. Обслуговування і ремонт газопроводів/В.Я. Грудз, Д.Ф.Тимків, В.Б. Михалків та ін. //Івано-Франківськ, Лілея-НВ, 2009 – 710с.
3. Щербаков С.Г. Проблемы трубопроводного транспорта нефти и газа.М.: Наука1982 – 205 с.
4. Яковлев Е.И. Анализ неустановившихся процессов в нитках магистрального газопровода статистическими методами/Е.И. Яковлев // Изв.вузов. Нефть и газ. – 1968. – № 2. – С.72–76.

References

1. Bobrovskiy, S.A. Sherbakov, S.G. Guseinadze, M.A. (1972), Dvizhenie gaza v gazoprovode s putevim otborom [The gas flow with the track extraction], Nauka, Moscow, Russia.
2. Grudz, V.I. Tumkiv, D.F. Mikhalkiv, V.B. (2009), Obslugovuvannya i remont gazoprovodiv [The maintenance and repair of the gas pipelines], Lileya, Ivano-Frankivsk, Ukraine.
3. Sherbakov, S.G. (1982), Problemi truboprovodnogo transporta nefiti i gaza [The problems of the gas and oil pipeline transport], Nauka, Moscow, Russia.
4. Iakovlev, E.I. (1968), Analiz neustanovivshihysya protsessov v nitkah magistralnogo gazoprovoda statisticheskimi metodami [Statistical methods analysis of transient processes in the gas pipeline], Oil and Gas issue # 2, 1968. – pp. 72-76.

Якимів Н.М. Адаптивная модель распределения жидкостных скоплений в газопроводе

Аннотация. Рассматривается задача о влиянии количества жидкой фазы в газопроводе на снижение коэффициента гидравлической эффективности. Представлены результаты аналитических исследований процесса переноса капель жидкости вдоль трассы газопровода и характера формирования отложений жидкости в его полости. Показан принцип реализации задачи и использования ее результатов. На основе полученного аналитического решения и статистических и экспериментальных данных о распределении высоковязких жидких отложений по длине газопровода и во времени создано адаптивную модель, которая позволяет установить зависимость между характером распределения отложений и коэффициентом гидравлической эффективности. Показано на основе фактических данных по эксплуатации газопроводов

«Союз», «Уренгой-Помары-Ужгород» и «Братство» принцип прогнозирования распределения высоковязких отложений в газопроводах, определения их объема и корреляцию с коэффициентом гидравлической эффективности.

Ключевые слова: гидравлическая эффективность, капельная влага, жидкостные отложения, распределение.

Iakymiv M.M. Adaptive model of the liquid accumulations distribution in the pipeline

Abstract. Conducted an analytical study of the liquid deposits distribution nature along the gas pipeline route. This research main goal is to determine the liquid phase amount influence in the gas pipeline onto the Gas Transmission System hydraulic efficiency overall and consequently, onto the hydraulic efficiency coefficient reduction in particular.

In the given article conducted abovementioned analytical researches and compared to the experimental data results, illustrated in the references for the gas pipeline transport. As a result, found out positive convergence of the projected and actual results, and generally their influence onto the hydraulic efficiency coefficient reduction.

Based on the analytical solution, statistical and experimental data on the distribution of the high liquid deposits along the length of the pipeline and in time created an adaptive model that allows us to establish the relationship between the nature of the distribution of sediments and hydraulic efficiency coefficient.

Shown based on actual data on the linear gas pipelines "Soyuz", "Urengoy-Uzhgorod-Pomary" and "Braterstvo" the principles of predicting the high sediment distribution pipelines, determining their volume and correlation with the coefficient of hydraulic efficiency.

This study results are important to take into consideration for the gas transmission operating companies. The output of the found out patterns might allow increasing the Gas Transmission System hydraulic efficiency coefficient. Demonstrated task implementation principles and its results application.

Key words: hydraulic efficiency, drop moisture, liquid deposits, distribution.

Якимів Микола Мирославович, здобувач, Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, m.iakymiv@googlegmail.com

Рецензент: Суворін О.В. – д.т.н., доцент.

Стаття надана 29.11.2014

**ВІСНИК
СХІДНОУКРАЇНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ
№ 10 (217) 2014**

Науковий журнал

Відповідальний за випуск	Поркуян О.В. OLGA.PORKUIAN@gmail.com
Оригінал-макет	Холкіна О.О. Могильна О.В.

Підписано до друку 11.12.2014 р.
Формат 60 x 84 1/8. Папір офсетний. Гарнітура Times.
Друк офсетний. Умов. друк. арк. 18,4. Обл. друк. арк. 19,8.
Наклад 300 прим. Вид. № 3003. Ціна вільна.

Видавництво
Східноукраїнського національного університету
імені Володимира Даля

Свідоцтво про реєстрацію: серія ДК № 1620 від 18.12.03 р.

Адреса університета: просп. Радянський 59-А
м. Северодонецьк, 93400, Україна
E-mail: vidavnictvoSNU.ua@gmail.com

**Надруковано у видавництві Східноукраїнського національного університету
імені Володимира Даля**

Свідоцтво про реєстрацію: серія ДК № 1620 від 18.12.03 р.
просп. Радянський 59-А, м. Северодонецьк, 93400, Україна
E-mail: vidavnictvoSNU.ua@gmail.com