

*Міністерство освіти та науки України
Національний технічний університет України «КПІ»
Центрально-східно-європейський інститут сталого розвитку
Хіміко-технологічний факультет НТУУ «КПІ»
Національний університет «Львівська політехніка»
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)
Казанский государственный технологический университет
Technische Universität Dresden
Institut fur Technische Chemie
Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukaszewicza
ДержНДІ ХімТехнологія
ТОВ «Комплексні очисні пристрой»*

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ В ХІМІЇ ТА ТЕХНОЛОГІЯХ І СТАЛИЙ РОЗВИТОК

Київ, 12-15 травня 2010 року

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

**Другої міжнародної
науково-практичної конференції**

Київ – 2010

УДК 66.011+502

Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток:

Тези доп. міжнар. наук.-практ. конф. – Київ: НТУУ «КПІ», 2010 – 208 с.

Збірка містить тези доповідей міжнародної науково-практичної конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток» за такими напрямками: комп'ютерне моделювання в хімії та комп'ютерні методи синтезу нових речовин, комп'ютерне моделювання хіміко-технологічних та біохімічних процесів і систем, комп'ютерне моделювання природоохоронних процесів, комп'ютерна підтримка виробничих процесів, сталий розвиток регіонів, комп'ютерно-інформаційні технології в багаторівневій вищій освіті.

Організатори конференції можуть не поділяти думку авторів публікацій.

Відповідальність за достовірність публікацій несуть автори, а за достовірність реклами – рекламодавці. Автори та рекламодавці несуть відповідальність за дотримання авторських прав і прав третіх осіб.

Матеріали конференції видано в авторській редакції.

© Автори тез доповідей, 2010

© Національний технічний університет України
«КПІ», укладання, оформлення, 2010

Шановні колеги!

Дозвольте привітати учасників та гостей Другої міжнародної науково-практичної конференції «*Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток*».



Завідувач кафедри кібернетики
хіміко-технологічних процесів НТУУ "КПІ",
директор Центрально-східно-європейського
інституту зі сталого розвитку,
доктор технічних наук,
професор
СТАТЮХА Геннадій Олексійович

Однією з передумов екологізації життя є розвиток комп'ютерного та математичного моделювання в хімії та екології, хімічній та біохімічній технологіях, технологічних систем. Проведення таких професійних заходів як конференція «*KMXT-2010*» без сумніву сприятиме пошуку нових шляхів реформування та розвитку технологій. Ми сподіваємося, що представлені на конференції наукові та практичні розробки у галузі комп'ютерного моделювання технологічних, виробничих та природоохоронних процесів сприятимуть переходу до екотехнологій та сталого розвитку держави.

Бажаємо ефективної спільної роботи, впевненості в своїх силах та успіхів у професійній діяльності.

КОНЦЕПТУАЛЬНА МОДЕЛЬ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ ОБЩЕСТВА

Згуровский М.З., Статюха Г.А

Национальный технический университет Украины «КПИ», gen.statyukha@mail.ru

Введение. Парадигма устойчивого развития, предложенная в 90-х годах прошлого столетия, была логическим завершением теории выдающегося ученого В. Вернадского о ноосфере. Было практически сформулировано понимание комфортной жизни на Земле для тех, кто живет, и кто будет жить на ней. Это, естественно, предполагает рациональное использование всех планетарных ресурсов – человеческих, природных, энергетических. Одномерные оценки развития общества были заменены многомерным системным подходом - как минимум трехмерным: экономическим, социальным и экологическим.

Предложенные модели оценок позволили значительно лучше представить имеющийся опыт жизни людей на Земле. Однако попытка перейти к решению глобальных задач управления по этим оценкам уже показали не только сложность самой проблемы (это очевидно), и не столько наличие мощных ограничений (не приспособленные к глобальному управлению государства, неравномерность их развития), а скорее отсутствие методологических основ решения таких задач. Это особенно явно было продемонстрировано на Копенгагенской встрече в 2009 году по изменению климата на Земле и участия стран в решении этой проблемы.

Именно поэтому в своей работе мы попытаемся представить подходы в решении как отдельных задач устойчивости, так и их системное объединение в некую концептуальную модель устойчивого развития общества (рис. 1).



Рис. 1. Концептуальная модель взаимодействия системы «общество – окружающая среда»

Определение глобального объекта. При всем огромном разнообразии жизненных процессов на Земле, человеческое существование может быть представлено совокупностью двух взаимосвязанных систем: *технологии и общества*. Действительно, развивающаяся технология позволяет человеку строить дома, передвигаться по планете, обеспечивать свой быт, здоровье, растить новое поколение. При этом используются ресурсы как накопленные природой, так и возобновляемые ею, а также энергия, щедро поставляемая нам солнцем на протяжении миллионов лет и ежедневно. Система «технология – общество» (Т – О) неразрывно связана с природой: мы берем у нее ресурсы и возвращаем ей отходы нашей жизнедеятельности в надежде, что экосистемы воды, воздуха, земли сумеют их переработать.

Модели развития общества. Предложенные человеком модели экономики и их главная мера – деньги, позволяют оценивать и предвидеть развитие отношений в системе «технология – общество» по совокупности социальных, экономических и экологических оценок. Системное согласование и баланс этих трех составляющих оказалось сложной задачей. Разработанная в НАНУ и НТУУ «КПИ» методика измерения процессов устойчивого развития позволила провести анализ общества с позиций **качества и безопасности жизни** людей[1].

С осознанием ограниченности ресурсов пришло понимание необходимости возврата отходов (включая утилизацию отработанных продуктов (изделий) технологии в природу) и оценки этого цикла. Разумно построить такое отношение: сколько было взято у природы материалов и сколько из них было возвращено в природу. Таким образом, в концептуальную модель развития общества необходимо включить **технологический цикл**, а оценкой его устойчивости может быть упомянутое отношение. Однако монетаризация элементов этого отношения оказалось не простой задачей. Действительно, как оценить деньгами «работу» экосистем по уничтожению отходов?[2].

До последнего времени люди мало задумывались над возможностями экосистем по переработке отходов. Благо экосистемы не требовали за эту «работу» денег. И только тогда, когда они стали отвечать на чрезмерную нагрузку гибелью, стало понятно, что следует оценивать работу таких могучих механизмов, как фотосинтез в растениях, работу бактерий в земле и очистку атмосферы природными явлениями (дожди, грозы, ураганы и т.д.) с точки зрения их устойчивости. Таким образом, появилась потребность в оценке устойчивости **природных циклов**.

И наконец, уяснив ограниченные возможности жизни на нашей планете, естественно было прийти к выводу, что исследование процессов системе <Т – О> с технологическими и природными циклами будет не полным, если не обратиться к потоком взаимодействия планеты Земля с космосом, т.е. к обмену веществом и энергией. Включение в модель этих отношений позволяет перейти к **открытой системе** и избежать пределов в моделировании развития общества.

Заключение. Мы утверждаем, что анализ такой открытой системы и совместное рассмотрение всех моделей в рамках их системной интеграции позволит наметить решение проблемы устойчивого развития и, что очень важно – перейти к управлению устойчивым развитием.

1. Згуровский М.З. Глобальное моделирование процессов устойчивого развития в контексте качества и безопасности жизни людей [Текст]. М.З. Згуровский, А.Д Гвишиани. – Киев: Изд-во «Политехника», 2008. – 331 с.
2. Product System Sustainability Assessment on Monetary Basis [Text] / M. Zgurovsky, G. Statyukha, B. Komarysta, I. Dzhygyrey // Proceedings of the 8th World Congress of Chemical Engineering (WCCE8), Montreal, Canada, August 23-27, 2009. – GPOS-0198.

СЕКЦІЯ 1
КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ В ХІМІЇ,
КОМП'ЮТЕРНІ МЕТОДИ СИНТЕЗУ НОВИХ РЕЧОВИН

**ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ІНФРАЧЕРВОНОГО СПЕКТРУ ХІТОЗАНУ
МЕТОДОМ ФУНКЦІОНАЛУ ГУСТИНИ**

Бараков Р.Ю.^{*}, Солодовнік Т.В.^{*}, Мінаєв Б.П.^{**}, Мінаєва В.О.^{**}

^{*}Черкаський державний технологічний університет, barakovchem07@rambler.ru

^{**}Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, minaeva@cdu.edu.ua

Природні біополімери – хітин та хітозан мають виключно важливе значення в різноманітних галузях народного господарства: медицині, целюлозно-паперовій промисловості, харчовій промисловості, косметиці, сільському господарстві. Вони характеризуються цілим рядом унікальних фізико-хімічних, фізіологічних, сорбційних та біологічних властивостей.

Хітозан – деацетильоване похідне хітину, який складається з молекул D-глюкозаміну, що сполучені між собою за допомогою β -(1,4)-глюкозидних зв'язків. На сьогоднішній час хітозан є маловивченою речовиною. Це пояснюється тим, що хітозан – не індивідуальна сполука, а сукупність речовин, які мають різний ступінь деацетилювання, а також важкістю добування хітозану з високим вмістом чистого продукту. Хітозан добувають з хітину (реакція деацетилювання з використанням NaOH), а також з мукорових і деяких вищих грибів. Повноту перетворення хітину в хітозан характеризує ступінь деацетилювання (СД), тобто ступінь заміщення ацетильних груп хітину на аміногрупи хітозану. Надзвичайно велике значення для вивчення властивостей хітозану має теоретичне дослідження його геометрії, електронних характеристик та коливальних інфрачервоних спектрів.

Сучасні методи квантової хімії та велика кількість комп'ютерних програм дозволяють нам провести моделювання силового поля молекули (шляхом розв'язання рівняння Шредінгера у адіабатичному наближенні), розв'язати класичне рівняння руху і, таким чином, знайти форми нормальних коливань атомів у складних молекулах, їх частоти та інтенсивності.

Метою даної роботи була оцінка можливості використання теоретичних методів розрахунку РМ3 та B3LYP в базисі 6-31 G^{**} для передбачення форми, частоти та інтенсивності основних коливань в інфрачервоному спектрі хітозану та прогнозування важливих властивостей цього амінополісахариду (СД, структурної неоднорідності, сорбційної активності, конформації макромолекули, ступеня кристалічності).

Для спрощення розрахунків та з метою зменшення їх тривалості був розрахований спектр D-глюкозаміну, який являється основним мономером в чистому хітозані та повністю визначає його властивості. Також нами встановлено, що збільшення кількості мономерів в ланцюзі не впливає на результат теоретичних розрахунків, кількість піків не змінюється, а спостерігається тільки збільшення їх інтенсивності.

Оптимізація геометрії, електростатичного поля молекули та теоретичний розрахунок коливальних спектрів D-глюкозаміну був проведений з використанням напівемпіричного методу РМ3 та методу функціоналу густини B3LYP в базисі 6-31 G^{**}.

В напівемпіричних методах квантової хімії використовується валентне наближення, тобто на відміну від неемпіричних методів вони враховують тільки валентні електрони на атомних орбіталях валентних оболонок. Вплив невалентних (остовних) електронів неявно враховуються в емпіричних параметрах (енергія зв'язку, потенціал іонізації атома із різних валентних станів, дипольний момент та ін.). В методі РМ3 (Parameterized Model number 3) всі параметри, які апроксимують інтеграли взаємодії, підбираються найкращим чином (оптимізуються за допомогою набору сполук з надійно вимірюними експериментальними

властивостями). Особливість методу РМЗ полягає в тому, що він порівняно непогано відтворює будову та енергетику так званих гіпервалентних з'єднань. Даний метод забезпечує достатню точність для якісного відтворення багатьох фізико-хімічних властивостей молекул та їх спектральних характеристик.

Метод функціоналу густини (Density Functional Theory, DFT) ґрунтуються на теоремі Хоенберга і Кона: енергія основного стану молекули являється функціоналом електронної густини $E_{\text{total}}(\rho)$, і енергія мінімальна, якщо ρ являється точною електронною густиною основного стану. В методах DFT функціонал кінетичної енергії розділяється на дві частини, перша вичислюється точно з використанням формально побудованих орбіталей, яка відповідає системі невзаємодіючих електронів, друга являє собою поправочний член – для коректного опису електронних взаємодій. Метод B3LYP в базисі 6-31 G^{**} характеризується високою точністю, яка недосяжна для найкращих напівемпіричних методів (MNDO, AM1, PM3) та має один порядок з точністю досить складних ab initio методів, основаних на використанні теорії збуджень та конфігураційної взаємодії. Комп'ютерні розрахунки методом функціоналу густини вимагають застосування потужних комп'ютерів і були проведені в Стокгольмському центрі фізики, астрономії і біотехнології (SCFAB). На рис. 1 представлений теоретичний коливальний спектр D-глюкозаміну в інфрачервоній області, який був розрахований методом B3LYP 6-31 G^{**}.

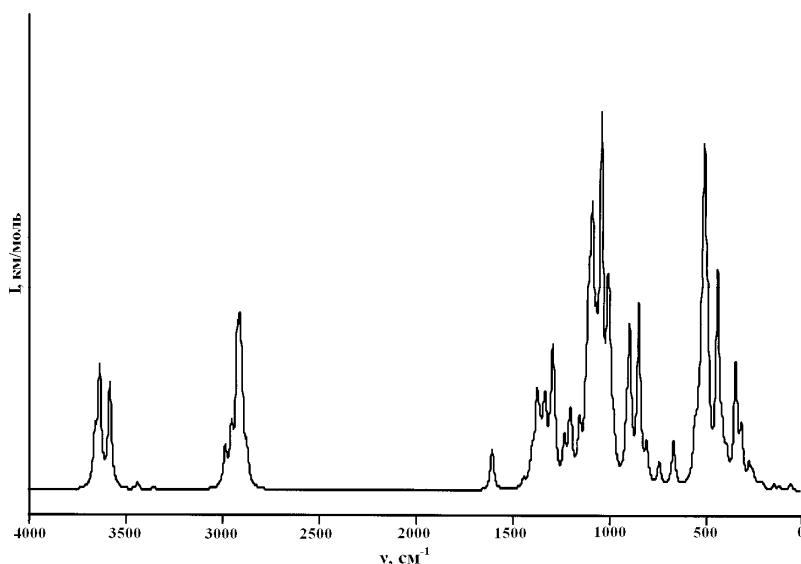


Рис. 1 Теоретичний коливальний ІЧ-спектр D-глюкозаміну

Для внесення поправки на ангармонійність коливань та кореляцію електронів був введений поправочний коефіцієнт, що дорівнює відношенню $\nu_{\text{експ}} / \nu_{\text{розвр}}$. Поправочний коефіцієнт для зовнішніх деформаційних віяльних коливань групи NH₂ – 0,985, для внутрішніх деформаційних ножичних коливань CH₂ – 0,977. Експериментальний коливальний спектр був взятий з літературного джерела [1].

Встановлено, що інтенсивності смуг поглинання обчислені методом функціоналу густини мають значно більші значення в порівнянні з методом РМЗ. Найбільша частина смуг поглинання в експериментальному та розрахункових спектрах знаходиться в інтервалі 500 – 1650 см⁻¹. На високочастотну ділянку спектру (1430 – 3895 см⁻¹) припадає основні характеристичні коливання хітозану. Розрахункові спектри дають можливість отримувати інформацію про коливання деяких груп атомів (NH, COH, CNH₂) та скелету молекули D-глюкозаміну у низькочастотній ділянці ІЧ спектру (59 см⁻¹ – 400 см⁻¹), які не можливо спостерігати у експериментальних спектрах. Досліджено, що на положення смуг поглинання в експериментальному спектрі, які відповідають коливанням полярних груп (NH₂, OH),

велике значення мають водневі зв'язки, що може утворювати хітозан. Розрахункові частоти та інтенсивності добре узгоджуються з експериментальними даними. Це свідчить про те, що методи PM3 та B3LYP 6-31 G^{**} можна використовувати для прогнозування частот, форм нормальних коливань та інтенсивності смуг поглинань в коливальних спектрах хітозану.

У майбутніх роботах є доцільним вести дослідження ІЧ-спектрів похідних хітозану.

1. Saraswathy G., Pal S., Rose. C and Sastry. A novel bio – inorganic bone implant containing deglued bone, chitosan and gelatin // Bull. Mater. Sci. – 2001. – № 4. – P. 415 – 420.

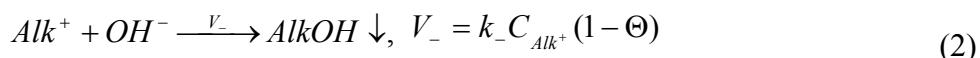
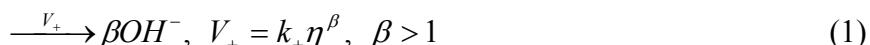
МАТЕМАТИЧНЕ ТА КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ ЕЛЕКТРОАНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ, ЯКІ ВІДБУВАЮТЬСЯ ПІД ЧАС ВІДЛЕННЯ АЛКАЛОЇДІВ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОЛІЗУ

Болотін О.В.^{*}, Нечіпорук В.В.^{**}, Ткач В.І.^{*}

*ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет, alexandr_bolotin@mail.ru

**Чернівецький національний університет, vvn777@mail.ru

З використанням математичного та комп'ютерного моделювання вивчено вплив добавок індиферентних електролітів, при електрохімічному розкладанні яких виділяються декілька OH⁻ іонів, на вихід суми основ алкалоїдів чистотілу. Для побудови базової математичної моделі була розглянута наступна кінетична схема основних елеактоаналітичних реакцій:



На цій схемі V_+ та V_- позначають, відповідно, швидкість притоку OH⁻, які утворюються при електрохімічному розкладанні добавок індиферентних електролітів (див. табл. 1) та швидкість зменшення OH⁻ при виділенні основ алкалоїдів на катоді; β – кількість OH⁻, які утворюються в електрохімічній стадії (1) (табл. 1); η – поверхнева концентрація OH⁻; C_{Alk^+} - вихідна об'ємна концентрація алкалоїду у розчині; Θ – ступень заповнення поверхні катода AlkOH; k_+ - константа швидкості електрохімічної стадії (1); k_- - константа швидкості хімічної стадії (2).

Таблиця I

№ з/п	Електрохімічна стадія	E ₀ , В
1.	SbO ₂ ⁻ + 2H ₂ O + 3e → Sb + 4OH ⁻	- 0,66
2.	SO ₃ ²⁻ + 3H ₂ O + 6e → S ²⁻ + 6OH ⁻	- 0,61
3.	2SO ₃ ²⁻ + 3H ₂ O + 4e → S ₂ O ₃ ²⁻ + 6OH ⁻	- 0,58
4.	N ₂ O ₃ ²⁻ + 6H ₂ O + 4e → 2NH ₂ OH + 6OH ⁻	- 0,73
5.	MoO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O + 6e → Mo + 8OH ⁻	- 1,05
6.	WO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O + 6e → W + 8OH ⁻	- 1,05
7.	SO ₄ ²⁻ + H ₂ O + 2e → SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻	- 0,9
8.	ClO ₃ ⁻ + H ₂ O + e → ClO ₂ ↑ + 2OH ⁻	- 0,45
9.	SeO ₃ ²⁻ + 3H ₂ O + 4e → Se + 6OH ⁻	- 0,366

Кінетичної схемі (1),(2) відповідає рівняння у часткових похідних, в якому „джерело” OH^- описано за допомогою функції $k_+ \eta^\beta$, а дисипативний член у формі (вигляді) дифузійного члену з коефіцієнтом поверхневої дифузії $\text{OH}^- D(\eta) = D_0 \eta^\sigma$:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_0 \eta^\sigma \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) + k_+ \eta^\beta, \quad \eta(x, t) \geq 0, \quad \eta|_{t=t_0} = \begin{cases} \eta_0(x), & x \leq x_{f_0}, \\ 0, & x > x_{f_0}. \end{cases} \quad (3)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial x}|_{x=0} = 0; \quad x \in R^1, \quad t \in (t_0; T), \quad \sigma > 0, \quad \beta > 1, \quad k_+, D_0 = \text{const} > 0.$$

Оскільки рівняння (3) одномірне, змінна x описує характерні розміри в електрохімічній системі, що розглядається, які визначаються лінійними розмірами катода. Для дослідження рівняння (5) було проведена заміна змінних, які перетворюють його до безрозмірного вигляду (в першому наближенні розходом OH^- нехтуємо).

Для якісного опису поведінки рішень рівняння (3) ми використовували метод осереднення [1-4], який дозволів дослідити просторово-часову поведінку поверхневої концентрації OH^- в залежності від співвідношень β та σ . Важливим приватним випадком є співвідношення $\sigma = 1$, $\beta = 2 = \sigma + 1$ (табл. 1, стадія 8). В цьому випадку можна розділити змінні x і t та побудувати автомодельне рішення рівняння (3):

$$\eta = g(t)F(\xi), \quad \xi = x/\varphi(t),$$

$$g(t) = (T-t)^{-1}, \quad \varphi(t) = 1 = \text{const}, \quad F(\xi) = \begin{cases} \frac{4}{3} \cos^2 \left(\frac{\sqrt{2}}{4} \xi \right), & |\xi| \leq L_s; \\ 0, & |\xi| > L_s \end{cases} \quad L_s = \pi\sqrt{2}$$

Важлива особливість цього рішення полягає в тому, що воно неграничне зростає за кінцевий час, залишаючись локалізованим на «фундаментальній довжині». По за мажами цього відрізка рішення тотожно дорівнює нулю, тоді як в ньому прямує до нескінченості у кожній точці. Це ствердження підтверджує також результати розрахункового експерименту, проведеного за допомогою ЕОМ.

Оскільки $V \sim C_{Alk}^+ \dot{\eta}(x, t)$, то в цьому інтервалі також повинні необмежено зростати швидкість осадження $AlkOH$, рівно як і вихід продукту.

Реально обмеження росту змінних відбудеться із-за витрати запасу начальної концентрації добавок в електрохімічних стадіях 1 – 8 (табл. 1). Тому, завдяки вказаному обмеженню, замість необмеженого росту характерні величини процесу, що розглядається (концентрація OH^- на поверхні катода, швидкість осадження $AlkOH$ на поверхні катода, рівно як і вихід корисного продукту $AlkOH$, зросте за кінцевий час в декілька разів, що підтверджується відповідними експериментальними даними (табл. 2).

Таблиця 2

C, M	KClO ₃	PbSeO ₃	Na ₂ SO ₃	Na ₂ WO ₄	Na ₂ MoO ₄
0,1 M	Вихід збільшився у 1,3 раз	—	Вихід збільшився у 3,36 раз	—	—
0,01 M	Вихід збільшився у 1,24 раз	Вихід збільшився у 1,5 раз	Вихід збільшився у 3 рази	Вихід збільшився у 1,88 раз	Вихід збільшився у 1,8 раз
0,001 M	Вихід збільшився у 1,18 раз	Вихід збільшився у 1,55 раз	Вихід збільшився у 2,08 раз	Вихід збільшився у 2,22 раз	Вихід збільшився у 2,39 раз

1. Самарский А.А., Галактионов В.А., Курдюмов С.П., Михайлов А. П. Режимы с обострением в задачах для квазилинейных параболических уравнений. М.: Наука, 1987.
2. Ахромеева Т.С., Курдюмов С.П., Малинецкий Г.Г., Самарский А.А. Нестационарные диссипативные структуры и диффузионный хаос. М.: Наука, 1992.
3. Змитренко Н.В., Курдюмов С.П., Михайлов А.П., Самарский А.А. Возникновение структур в нелинейных средах и нестационарная термодинамика режимов с обострением // Наука, техн., вычисл. эксперимент. М.: Наука, 1993. С. 33 – 62.
4. Галактионов В.А., Самарский А.А. Методы построения приближенных автомодельных решений нелинейных уравнений теплопроводности // Матем. сб. 1983. Т. 121., № 2. С. 131 – 155.

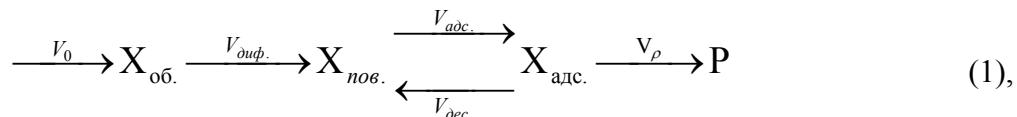
МАТЕМАТИЧНЕ ТА КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДАХ АНАЛІЗУ

Болотін О.В. *, Нечіпорук В.В. **, Ткач В.І.*

*ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет, alexandr_bolotin@mail.ru

**Чернівецький національний університет, vvn777@mail.ru

Вивчена взаємодія органічних катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду з гетерополіаніонами структури Кеггіна. Для дослідження складу асоціатів, які утворюються, співвідношення реагуючих компонентів, а також для встановлення значень іонних добутків асоціатів був використаний метод амперометричного титрування з індикацією точки еквівалентності за силою дифузійного струму електровідновлення гетерополіаніона структури Кеггіна [1]. За допомогою методів математичного та комп'ютерного моделювання [2,3] проведено дослідження кінетики та механізму основних електроаналітичних реакцій. Для математичного аналізу процесів у даній системі була побудована проста модель хімічних та електрохімічних реакцій, що протікають при кількісному визначенні антибіотиків тетрациклінового ряду амперометричним методом. Така модель може бути представлена наступною кінетичною схемою:



де "X_{нов.}" частинки малорозчинної речовини (Kat)₃PMo₁₂O₄₀, яка надходить до поверхні мікроелектроду за рахунок процесу дифузії ($V_{\text{диф.}}$), та зворотньо адсорбується на поверхні електроду, утворюючи X_{адс.}. Зменшення X_{нов.} компенсується джерелом зі швидкістю V₀ при додаванні до досліджуваного розчину наступної порції титранта. Речовина X_{адс.} зі швидкістю V_ρ внаслідок поверхневих електрохімічних перетворень утворює кінцевий продукт P – щільний дрібнокристалічний адсорбований шар малорозчинної речовини (Kat)₃PMo₁₂O₄₀.

Часова еволюція такої системи була описана за допомогою двох змінних – поверхневої концентрації Γ_X адсорбованої речовини X та об'ємної концентрації C_0 даної речовини біля поверхні мікроелектроду.

Вважаючи, що адсорбція на мікроелектроді здійснюється згідно механізму кінетики Ленгмюра, приймаючи до уваги основний постулат кінетики гетерогенних хімічних реакцій, кінетичне рівняння зміни в часі поверхневої концентрації речовини X запишеться у вигляді:

$$\frac{d\Gamma_X}{dt} = k_{\text{адс.}} C_0 \left(1 - \frac{\Gamma_X}{\Gamma_{\text{макс.}}} \right) - k_{\text{дес.}} \Gamma_X - k_\rho \Gamma_X; \quad (2)$$

де $\Gamma_{\text{макс.}}$ – максимальна поверхнева концентрація адсорбованої речовини; $(1 - \Gamma_X/\Gamma_{\text{макс.}})$ ступінь вільної поверхні мікроелектроду; t – час.

При допущенні, що товщина дифузійного шару постійна та рівна δ_0 , а розподіл концентрації речовини X в даному шарі є лінійним, враховуючи напрямки потоків речовини X за рахунок процесів дифузії, адсорбції та десорбції (міграційним потоком нехтуємо), можна показати [3], що:

$$\frac{dC_0}{dt} = \frac{2}{\delta_0} \left[\frac{D}{\delta_0} (C_{\text{об}} - C_0) - k_{\text{адс.}} C_0 \left(1 - \frac{\Gamma_X}{\Gamma_{\text{макс.}}} \right) + k_{\text{дес.}} \Gamma_X \right]. \quad (3)$$

де C_0 - концентрація речовини X біля поверхні мікроелектроду, $C_{\text{об}}$ - концентрація на віддалі δ_0 від електроду.

Ввівши безрозмірні змінні $U = C_0/C_{\text{об}}$, $\Theta = \Gamma_X/\Gamma_{\text{макс.}}$, $\tau = 2Dt/\delta_0^2$ і, рівняння (2,3) нелінійної електрохімічної кінетики запишується у вигляді:

$$\begin{cases} d\Theta/d\tau = \beta^{-1} [k_{\text{адс.}} f(\Theta) U (1 - \Theta) - k_{\text{дес.}} g(\Theta) \Theta - k_p \Theta] \equiv F_1; \\ dU/d\tau = 1 - U + k_{\text{дес.}} g(\Theta) \Theta - k_{\text{адс.}} f(\Theta) U (1 - \Theta) \equiv F_2. \end{cases} \quad (4)$$

При цьому $0 \leq U \leq 1$, $0 \leq \Theta \leq 1$, а константи адсорбції та десорбції, в загальному випадку є нелінійними функціями Θ .

Динамічна поведінка системи внаслідок електрохімічного процесу визначається співвідношенням значень швидкостей дифузії, адсорбції та поверхневої електрохімічної реакції.

Дослідження системи диференційних рівнянь (4) методами лінійної теорії стійкості, біфуркаційного аналізу та чисельне інтегрування диференційних рівнянь (4) показує, що у випадку ленгмюровських умов адсорбції ($V_{\text{диф.}} > V_{\text{ads.}} > V_p$) в системі (1) завжди встановлюється стаціонарний стан. Тому лінійна залежність аналітичний сигнал (граничний дифузійний струм) – концентрація титранта не порушується і будуть отримуватись відтворювані результати по амперометричному титруванню.

Якщо ж $V_{\text{диф.}} < V_{\text{ads.}} < V_p$, то при наявності поверхневих електрохімічних перетворень $X_{\text{адс.}}$, можливе значне відхилення від умов адсорбції Ленгмюра. Детальне дослідження стійкості стаціонарних станів методами лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу показує, що у випадку $f(\Theta) = \exp(\alpha_1 \Theta)$ та $g(\Theta) = \exp(-\alpha_2 \Theta)$, де $\alpha_1, \alpha_2 > 0$ для притягуючої адсорбат - адсорбат взаємодії та $\alpha_1, \alpha_2 < 0$ для відштовхуючої, і певному значенні α_2 виникають періодичні розв'язки системи нелінійних диференціальних рівнянь (4), а також так звані множинні стаціонарні стани. Лінійна залежність між граничним дифузійним струмом та концентрацією порушується, що призводить до невідтворюваності експериментальних результатів.

Таким чином, теоретичні дослідження методом математичного та комп'ютерного моделювання електрохімічних процесів, що здійснювалися згідно моделі (1), дають можливість з'ясувати вплив на стійкість стаціонарних станів та відтворюваність аналітичного сигналу даної електрохімічної системи, характеру та кінетики процесів, що протікають на поверхні мікроелектроду при амперометричному титруванні органічних катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду аналітичним реагентом-осаджувачем – ГПА структури Кеггіна.

1. Товстенко Ю.В., Деркач Т.М., Ткач В.І. Аналітичний моніторинг вмісту окситетрацикліну гідрохлориду в молочних продуктах електрохімічними методами // Методи і об'єкти хімічного аналізу. 2008, т.3 вип.2. – С.1-11.
2. Болотин А.В. Динамические свойства анодно поляризованных металлов –оксидных систем. Дис. ... канд. хим. наук. Д.: 2008. 140 с.
3. Нечипорук В.В., Ткачук М.М., Берладин И.В. Влияние зависимостей скоростей адсорбции и десорбции от степени заполнения на поведение систем с электрокатализическими поверхностными реакциями. // Электрохимия. – 2006. – т.42, № 1. – С. 52-60.

**ОПТИМІЗАЦІЯ АНАЛІТИЧНОГО СИГНАЛУ ПРИ АМПЕРОМЕТРИЧНОМУ
ВИЗНАЧЕННІ ХАРЧОВОЇ ДОБАВКИ Е-239 (УРОТРОПІН) МЕТОДАМИ
МАТЕМАТИЧНОГО І КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ**

Болотін О.В., Волнянська О.В., Ткач В.І.

ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет, alexandr_bolotin@mail.ru

Досліджена взаємодія органічного катіону гексаметилентетрааміну (уротропіну (Uro) – харчової добавки Е-239) з гетерополіаніонами структури Кеггіна таких гетерополікислот, як 12-молібденофосфатна (МФК) $H_3PMo_{12}O_{40}x26H_2O$, 12-молібденокремнієва (МКК) $H_4SiMo_{12}O_{40}x14H_2O$, 12-вольфрамофосфатна (ВФК) $H_3PW_{12}O_{40}x31H_2O$, 2-молібдо-10-вольфрамогалієва кислота (МВГК) $H_5GaMo_2W_{10}O_{40}xnH_2O$, які відрізняються різною стійкістю та зарядом гетерополіаніонів (ГПА). Для дослідження складу асоціатів, які утворюються, співвідношення реагуючих компонентів, а також для встановлення значень іонних добутків асоціатів був використаний метод амперометричного титрування з індикацією точки еквівалентності за силою дифузійного струму електровідновлення ГПА структури Кеггіна [1]. Важливою константою іонних асоціатів, яка характеризує їх розчинність і поведінку в розчині, є добуток розчинності (ДР). За результатами амперометричного титрування були розраховані умовні добутки розчинності отриманих сполук. Результати визначення співвідношення реагуючих компонентів і добутків розчинності асоціатів органічного катіону уротропіну з ГПА структури Кеггіна методом амперометричного титрування наведені в табл. 1.

Таблиця 1 - Результати визначення співвідношення реагуючих компонентів і значень добутків розчинності асоціатів методом амперометричного титрування (n=5, P=0,95)

Іонний асоціат	Співвідношення ОК: ГПА	ДР
1	2	3
$(Uro)_3PMo_{12}O_{40}$	$(3,02\pm0,03):(1,02\pm0,02)$	$(3,51\pm0,23)\cdot10^{-24}$
$(Uro)_3PW_{12}O_{40}$	$(3,04\pm0,03):(1,03\pm0,02)$	$(3,33\pm0,12)\cdot10^{-26}$
$(Uro)_4SiMo_{12}O_{40}$	$(4,03\pm0,02):(1,02\pm0,02)$	$(2,44\pm0,10)\cdot10^{-29}$
$(Uro)_5GaMo_2W_{10}O_{40}$	$(5,05\pm0,02):(1,03\pm0,02)$	$(4,67\pm0,13)\cdot10^{-32}$

Як видно з таблиці, значення ДР асоціатів залежать від співвідношення ОК:ГПА, яке в свою чергу визначається зарядом ГПА та природою центрального атома-комплексоутворювача. Одержані характеристики іонних асоціатів дозволяють зробити висновок про можливість їх використання як електродноактивних речовин (ЕАР) для розробки іоноселективних електродів (ICE) для визначення органічного катіону (ОК) уротропіну. Низька розчинність ЕАР, які входять до складу мембрани ICE, визначає їх достатньо високу чутливість і селективність, а також збільшення часу “життя” мембрани ICE, бо ця речовина через свою низьку розчинність в воді важче вимивається із фази мембрани.

За допомогою методів математичного та комп'ютерного моделювання [2,3] проведено дослідження кінетики та механізму основних електроаналітичних реакцій. Для математичного аналізу процесів у даній системі була побудована проста модель хімічних та електрохімічних реакцій, що протікають при кількісному визначенні харчової добавки Е-239 амперометричним методом. Методами лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу досліджено вплив співвідношення значень швидкостей дифузії, адсорбції та поверхневої електрохімічної реакції на відтворюваність аналітичного сигналу. Показано, що при певних умовах в електрохімічній системі можуть виникати множинні стаціонарні стани та

періодичні розв'язки, які призводять до порушення лінійної залежності аналітичний сигнал (граничний дифузійний струм) – концентрація титранта, що необхідно враховувати при розробці методів кількісного визначення харчової добавки Е-239 методами амперометричного тітрування.

Нами детально досліджена динамічна поведінка електрохімічної системи у випадку кінетики адсорбції Ленгмюра та відхилення від нього внаслідок потреби для протікання адсорбції m сусідніх вакантних місць.

Для випадку, коли $f = (1 - \Theta)^m$, $g = 1$, система рівнянь математичної моделі [3] має наступний вигляд:

$$\begin{cases} d\Theta/d\tau = \beta^{-1} \left[k_a U (1 - \Theta)^{m+1} - k_\partial \Theta - k_e \Theta \right] \equiv F_1; \\ dU/d\tau = 1 - U + k_\partial \Theta - k_a U (1 - \Theta)^{m+1} \equiv F_2. \end{cases} \quad (1)$$

Стаціонарні значення Θ_S і U_S знаходимо із умови $F_1 = F_2 = 0$, звідки маємо:

$$\begin{aligned} U_S &= 1 - k_e \Theta_S; \\ f_3(\Theta_S) &= k_a (1 - \Theta_S)^{m+1} (1 - k_e \Theta_S) - k_\partial \Theta_S - k_e \Theta_S = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Θ_S можна знайти графічно як точки перетину графіку функції $f_3(\Theta)$ з віссю абсцис $O\Theta$. Тоді $U_S = 1 - k_e \Theta_S$. Помітимо, що стаціонарний стан можливий тільки при умові $0 < k_e < \frac{1}{\Theta}$.

Якобіан системи (1) має вигляд:

$$J = \begin{pmatrix} \beta^{-1}[-(m+1)k_a U_S (1 - \Theta_S)^m - k_\partial - k_e] & \beta^{-1}k_a (1 - \Theta_S)^{m+1} \\ (m+1)k_a U_S (1 - \Theta_S)^m + k_\partial & -k_a (1 - \Theta_S)^{m+1} - 1 \end{pmatrix},$$

а детермінант $\det J_{ss}$ і слід Якобіану trJ_{ss} будуть:

$$\begin{aligned} \det J_{ss} &= \beta^{-1}[(m+1)k_a U_S (1 - \Theta_S)^m + k_a k_e (1 - \Theta_S)^{m+1} + k_\partial + k_e] > 0; \\ trJ_{ss} &= -\{\beta^{-1}[(m+1)k_a U_S (1 - \Theta_S)^m + k_\partial + k_e] + k_a (1 - \Theta_S)^{m+1} + 1\} < 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Рівняння (3) описують поведінку системи поблизу стаціонарного стану, причому при реалізації кінетики Ленгмюра маємо $m=0$, відхилення від неї внаслідок вимоги для адсорбції m вакантних місць враховується при $m \neq 0$. Видно, що дійсна частина власних значень характеристичного многочлена завжди від'ємна ($\operatorname{Re}\omega_{1,2} < 0$) і, згідно теореми стійкості Ляпунова, система приходить в стійкий стаціонарний стан. В цьому випадку будуть отримуватись відтворювані результати по амперометричному визначенню харчової добавки Е-239.

1. Ткач В.І., Н.І. Карапеєва, Л.П. Циганок, А.Б. Вишнікін Використання гетерополіаніонів структури Кеггіна в аналізі органічних та неорганічних сполук. Дніпропетровськ, 2002.
2. Болотин А.В. Динамические свойства анодно поляризованных металлооксидных систем. Дис. ... канд. хим. наук. Д.: 2008. 140 с.
3. Нечипорук В.В., Ткачук М.М., Берладин И.В. Влияние зависимостей скоростей адсорбции и десорбции от степени заполнения на поведение систем с электрокатализическими поверхностными реакциями. // Электрохимия. – 2006. – т.42, № 1. – С. 52-60.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ОКСИГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Василенко И.А., Мельников Б.И., Куманев С. А.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

Оксигидроксиды и оксиды железа являются одними из наиболее распространенных дисперсных материалов, широко используемых при производстве неорганических пигментов и наполнителей, магнитных носителей информации, катализаторов и сорбентов [1, 2]. Для их получения в основном применяется методы химическое осаждение из растворов железосодержащих солей.

Осаждение дисперсных порошков из кислых железосодержащих растворов осуществляют нейтрализацией раствора и последующим осаждением ионов железа щелочными реагентами, как гетерогенными, так и гомогенными методами. При гетерогенных методах в качестве осадителя используют водные растворы щелочей или газообразный аммиак, а при гомогенном осаждении - карбамид. Условия осаждения в этих методах различны и существенно влияют на свойства полученных материалов и в первую очередь на их дисперсность и однородность состава, которые зависят от кинетики образования твердой фазы [3].

При получении дисперсных материалов технологического назначения к их качеству предъявляются высокие требования, особенно к дисперсности частиц и однородности состава. Однако в настоящее время в литературе отсутствуют данные о кинетике образования твердой фазы в процессе гидролиза солей железа.

Задачей данной работы является разработка математической модели кинетики образования твердой фазы железа гидроксида на примере его осаждения из растворов железа сульфата с целью получения кинетических характеристик и проведение сравнительного анализа гетерогенного и гомогенного методов осаждения. Полученные материалы дадут возможность прогнозировать и регулировать дисперсный состав твердой фазы для получения высококачественных пигментов и других железосодержащих дисперсных материалов.

Для составления математической модели было принято, что процесс образования твердой фазы представляет собой коагуляцию молекул малорастворимого оксигидроксида железа, образовавшегося в результате химических реакций гидролиза железа сульфата, в двойичные, троичные, четвертичные и т.д. частицы. В результате коагуляции образуются агрегаты с разным количеством молекул гидроксида, представляющие собой твердую фазу.

Для анализа методов осаждения было выбрано два варианта расчета: для условий гетерогенного осаждения и гомогенного. При расчете гетерогенного осаждения было принято допущение, что раствор осадителя в стехиометрическом соотношении мгновенно вводится в раствор соли и сразу образуется малорастворимый продукт гидролиза. Поэтому начальная концентрация одиночных частиц перед образованием твердой фазы равна стехиометрической концентрации железа сульфата.

При расчете гомогенного осаждения, когда в качестве осадителя применяется карбамид, использованы результаты проведенных ранее исследований кинетики гомогенного гидролиза солей железа с карбамидом [4]. Исследованиями был установлено, что гидролиз железа сульфата в присутствии карбамида лимитируется гидролизом последнего по реакции первого порядка с константой скорости:

$$K_r = 2.7 \cdot 10^{10} e^{-11289.3/T} \text{ мин.}^{-1} \quad (1)$$

Для расчетов были выбраны параметры процесса осаждения соответствующие реальным технологическим условиям: концентрация сульфата железа – 0,863 моль/л, карбамида – 0,863 моль/л, температура 80°C. Для этих условий константа скорости быстрой коагуляции K, рассчитанная через коэффициент диффузии, составила 10⁸ моль/л, а константа скорости разложения карбамида, $K_r = 0,12 \text{ с}^{-1}$.

В результате расчета были получены зависимости изменения среднего числа в агрегате (N_{cp}) во времени для двух вариантов расчета гетерогенного и гомогенного методов осаждения, представленные на рис. 1 и 2. При этом время окончания выполнения расчетов определялось динамически, когда значение (N_{cp}) приближалось к асимптоте.

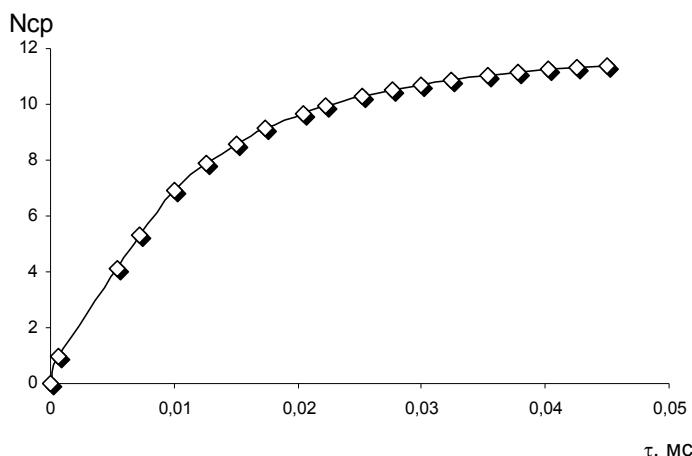


Рис. 1. Залежність змінення середнього числа частин дисперсної фази в агрегатах (N_{cp}) від часу при гетерогенному гідролізі.

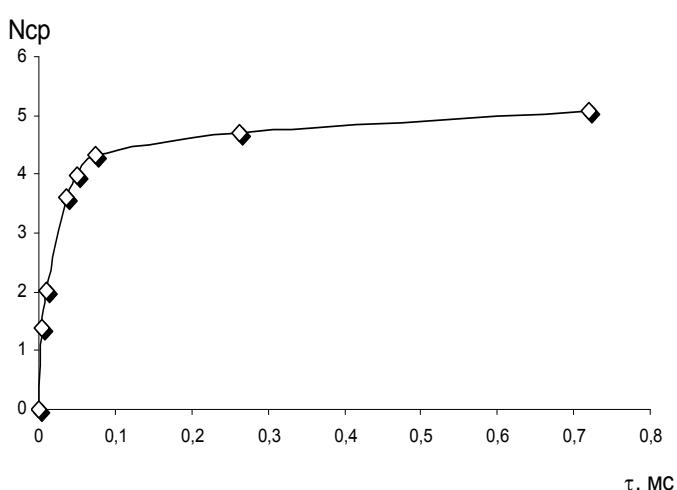


Рис. 2. Залежність змінення середнього числа частин дисперсної фази в агрегатах (N_{cp}) від часу при гомогенному гідролізі.

Как видно из рис. 1 и рис. 2 изменение среднего числа частиц в агрегатах (N_{cp}) при гомогенном гидролизе с карбамидом более медленное и растянутое во времени, чем при гетерогенном гидролизе, что дает возможность управлять размерами образующихся агрегатов твердой фазы. Кроме того, при гомогенном гидролизе конечное значение (N_{cp}) значительно меньше, чем при гетерогенном, т. е. твердая фаза образуется более дисперсной, с меньшими размерами частиц.

- Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л.: Химия, 1987. 200 с.
- Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов. Дзесько В.А., Карнаухова П., Тарасова Д.В. Новосибирск, «Наука», 1978. 384 с.
- Вассерман И.А. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980. 208 с.
- Мельников Б. И., Василенко І. А., Астрелін І. М. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу заліза сульфату (ІІ) при наявності карбаміду // Наукові вісті, 2008. – № 3(59). – с. 130-134.

СИМЕТРІЯ СТЕХІОМЕТРИЧНИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ МОДЕЛЕЙ НАНОЧАСТИНОК НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК СКЛАДУ A_2B_3

Гребенюк А.Г.

Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, grebenuk_ag@ukr.net

Теоретичне моделювання просторової будови та властивостей кристалів та наночастинок набуло на сьогодні великого поширення, оскільки є необхідним для глибшого розуміння природи хімічного зв'язку в твердих тілах та передбачення існування досі невідомих структур. Ці моделі мають відповідати щонайменше таким умовам: стехіометричний склад і електронейтральність, наявність парної кількості електронів у моделі, збереження ознак кристалічності і симетрії кристала, збереження топології хімічних зв'язків, притаманної кристалу, для моделей з оптимальною геометрією.

Визначено реальні точкові групи симетрії мінімальних моделей стехіометричних наночастинок бінарних неорганічних сполук, які зберігають ознаки кристалічності і мають склад A_2B_3 (12 структурних типів). Виконано вибірковий аналіз стабільності структури молекулярних моделей наночастинок деяких бінарних сполук.

Показано, що при достатніх розмірах наночастинок, їхня точкова група симетрії для деяких структурних типів може відповідати симетрії позиції іонів у нескінченому кристалі. Для більшості структурних типів найвища точкова група симетрії наночастинки, яку можна досягти, є істотно нижчою за симетрію позиції іонів у нескінченому кристалі.

Нееківалентність катіонних та аніонних позицій в кристалах сполук типу A_2B_3 зазвичай дає можливість побудувати сімейство молекулярних моделей. Класифікація наночастинок за їхньою просторовою будовою та точковою групою симетрії має брати до уваги можливу симетрію та стехіометрію скінчених кристалів.

У деяких випадках склад і симетрія елементарної комірки кристала відповідає складу і точковій групі симетрії найменшої стехіометричної частинки речовини. Структурно-валентний тип бінарної сполуки накладає певні обмеження на склад найменшою за розмірами стехіометричної частинки: якщо кількість електронів у формульній одиниці непарна, кількість формульних одиниць у кластері має бути парною.

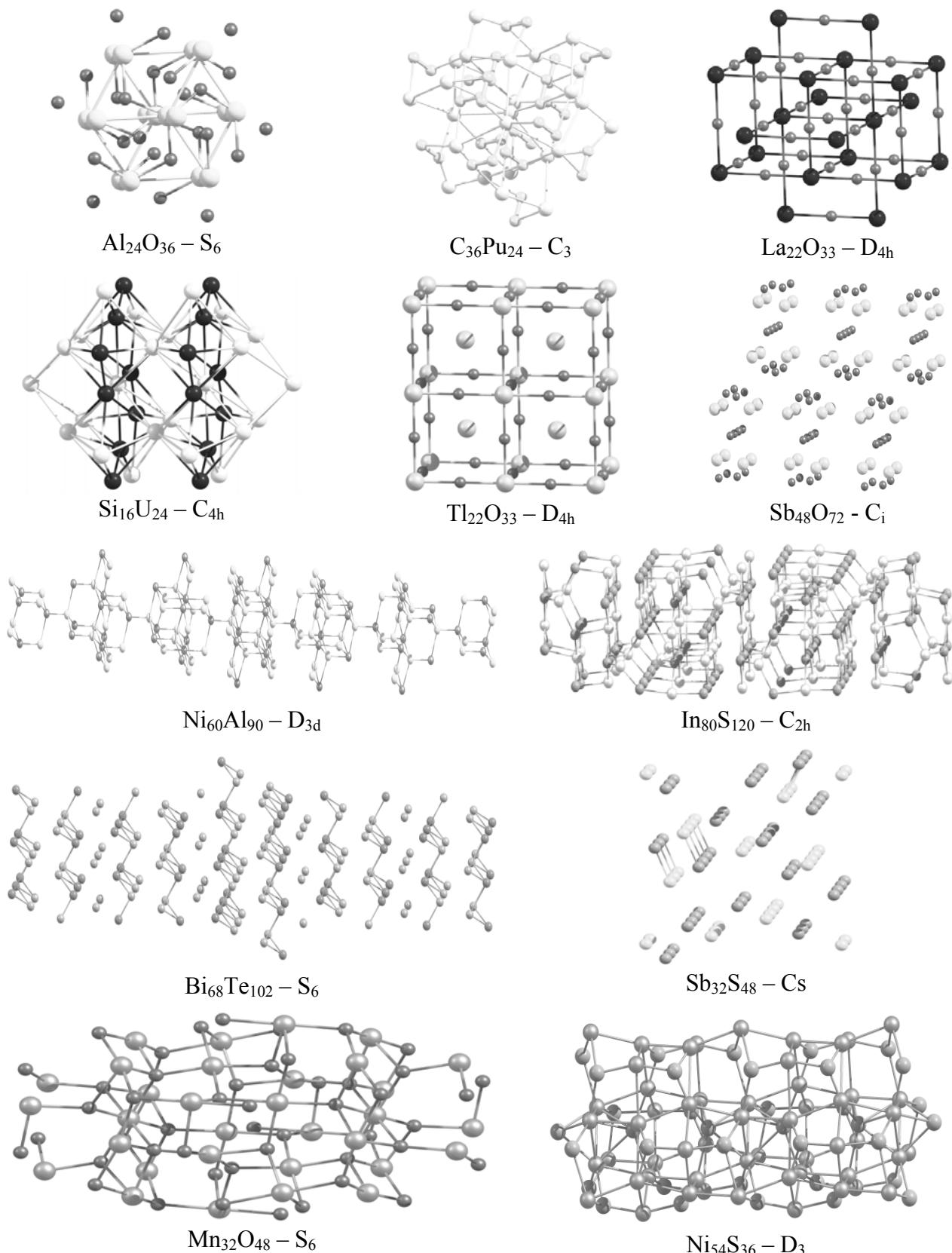
Наявність на поверхні наночастинки атомів з низькими (менше 3) координаційними числами істотно знижує її стабільність в умовах оптимізації геометрії. Наночастинки сполук переходініх елементів характеризуються наявністю високоспінових станів, причому енергетично найвигідніша мультиплетність не може бути визначена заздалегідь, до виконання квантовохімічних розрахунків.

Застосування квантової хімії для передбачення структурної стабільності, електронної структури та енергетичних характеристик молекулярних моделей твердих тіл складу A_2B_3 дає реалістичну оцінку ефекту релаксації поверхні моделей наночастинок в умовах оптимізації геометрії. Виявлено, що необхідність розгляду моделей досить великих розмірів (що складаються щонайменше з декількох десятків формульних одиниць) обмежує застосування сучасних методів розрахунку високого рівня, тому більша частина структурних та структурно-валентних типів бінарних сполук досі залишається поза увагою дослідників.

На рисунку показано просторову будову, склад та симетрію мінімальних стехіометричних моделей наночастинок бінарних сполук, що належать до досліджених структурних типів.

Щільноупаковані структури є найбільш цікавими об'єктами моделювання. До них належать оксиди $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), Mn_2O_3 , карбід C_3Pu_2 , силіцид Si_2U_3 , сульфід Ni_3S_2 . Побудова молекулярних моделей наночастинок мінімального розміру вимагає спрощення точкових груп симетрії.

Порівняльний аналіз каркасних структур оксидів La_2O_3 , Tl_2O_3 , Sb_2O_3 та сульфідів Sb_2S_3 і $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ виявляє вплив структурно-валентного типу на вибір складу та точкових груп симетрії моделей їхніх наночастинок.



Модель шаруватої структури Bi_2Te_3 може бути описана за допомогою пакета окремих шарів різного складу, причому жоден з них не відповідає стехіometрії кристала.

Структура інтерметалічної сполуки Ni_2Al_3 формально може бути віднесена до каркасних, але наявність гомоатомних зв'язків висуває умову наявності у поверхневих атомів щонайменше двох сусідів.

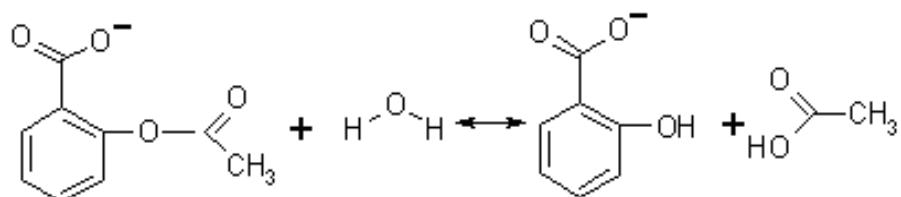
РОЛЬ ПРОТОЛІТИЧНОЇ РІВНОВАГИ ГІДРОЛІЗУ АЦЕТИЛСАЛІЦИЛОВОЇ КИСЛОТИ В ПОВЕРХНЕВОМУ ШАРІ КРЕМНЕЗЕМУ

Дем'яненко Є. М., Гребенюк А. Г., Лобанов В. В.

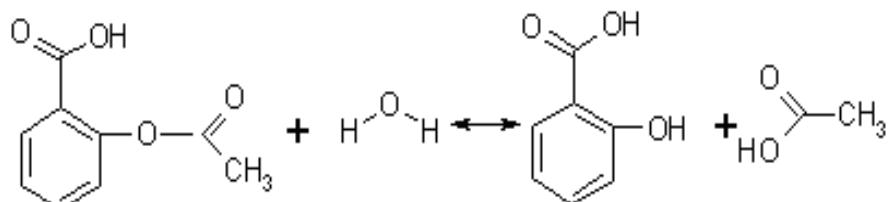
Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, e-mail: Demianenko_EN@mail.ru

При практичному використанні лікарських препаратів актуальною є проблема їхньої стійкості при зберіганні. Адсорбція органічних молекул на поверхні високодисперсного кремнезему змінює їхню реакційну здатність порівняно з вільним станом (в газовій фазі) або в молекулярному кристалі. Експериментально методами не завжди вдається встановити елементарні акти механізмів деструкції. Опис механізмів деструкції на атомному рівні вимагає знання просторової будови та енергетичних характеристик елементарних стадій процесу. З експерименту [1] відомо, що адсорбція ацетилсаліцилової кислоти на поверхні кремнезему сприяє її гідролітичної деструкції, однак механізми впливу поверхні на цей процес не визначені. Запропоновано декілька моделей механізму гідролізу складних ефірів [2, 3], але остаточно механізм для ацетилсаліцилової кислоти невідомий. Квантовохімічні методи дозволяють однозначно розрахувати термодинамічні і кінетичні характеристики гідролізу органічних та неорганічних речовин.

Ацетилсаліцилова кислота ($pK=3,5$) у водному розчині гідролізує в дисоційованому стані:



Дисоціація ацетилсаліцилової кислоти на поверхні кремнезему пригнічується, бо його поверхневий шар має кислий характер за рахунок дисоціації поверхневих силанольних груп, тому адсорбована ацетилсаліцилова кислота гідролізує в недисоційованому стані:



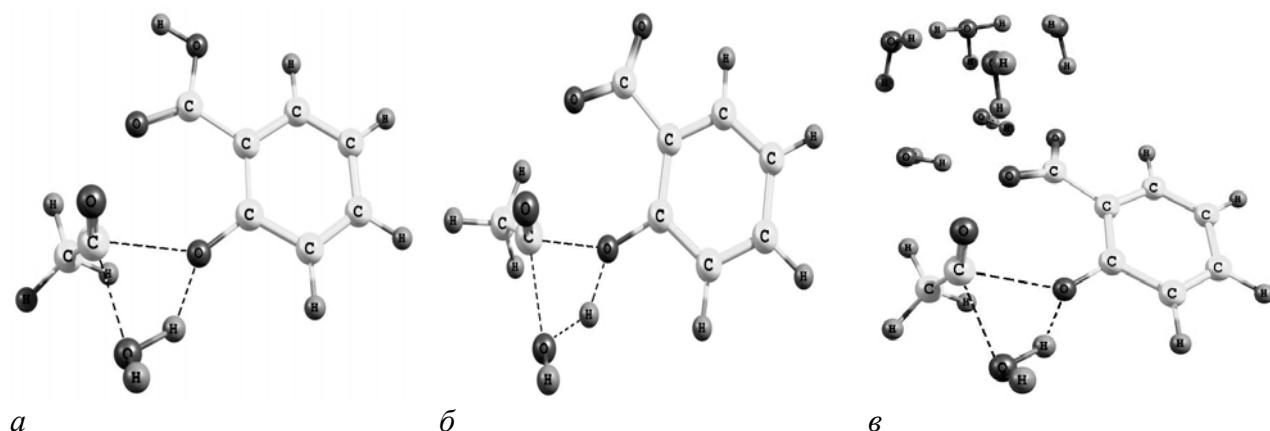
Отже, являє інтерес встановити впливу стану дисоціації ацетилсаліцилової кислоти на величину енергії активації реакції гідролізу. Конформери ацетилсаліцилової кислоти достатньо дослідженні як в газовій фазі, так і в кристалічному вигляді. Продуктами гідролізу є саліцилова і оцтова кислоти.

Поверхня кремнезему моделювалась кластером, що складається з восьми кремній кисневих тетраедрів і має брутто-формулу $\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8$. Розрахунки виконані напівемпіричним методом РМ3, а також неемпіричним методом Хартрі-Фока-Рутаана (RHF) з базисними наборами 3-21G** і 6-31G** за допомогою програми PCGAMESS. Енергія активації ($E_{\text{акт.}}$) та енергетичний ефект реакції ($\Delta E_{\text{реакц.}}$) розраховувався з врахуванням енергії нульових коливань (ZPE).

При досліженні дисоціації молекулярний комплекс містив молекулу ацетилсаліцилової кислоти і п'ять молекул води, іонна пара ацетилсаліцилат-аніона та гідроксоній-катіона була стабілізована чотирма молекулами води. Перша сольватна оболонка

враховувалася в супермолекулярному наближенні, решта – методом самоузгодженого реакційного поля (SCRF).

При дослідженні гідролізу ацетилсаліцилової кислоти в дисоційованій формі розглядались заряджені (рис. (б)), та незаряджені комплекси, які включали в себе іони гідроксонію і аніон ацетилсаліцилової кислоти (рис. (в)). Це також дозволило адекватно описати оточуюче середовище реагуючих молекул.



Структури активаційних комплексів реакції гідроліз: (а) - недисоційований стан, (б) - дисоційований стан (система заряджена негативно), (в) - дисоційований стан (нейтральна система)

Енергетичні параметри гідролізу ацетилсаліцилової кислоти, розраховані з базисним набором 3-21G**

Досліджувана система	$\Delta E_{\text{реакц.}}$ (кДж/моль)	$E_{\text{акт.}}$ (кДж/моль)
Недисоційований стан	-54	169
Дисоційований стан (система заряджена негативно)	-63	233
Дисоційований стан (нейтральна система)	-93	190

Встановлено, що енергія активації гідролізу аніона ацетилсаліцилової кислоти вища, ніж нейтральної молекули. Це свідчить про каталізуючу дію поверхні кремнезему на гідроліз ацетилсаліцилової кислоти.

1. Rolf Daniels, Bernhard Kerstiens, Helga Tischinger-Wagner and Herbert Rupprecht The Stability of Drug Adsorbates on Silica // Drug Development and Industrial Pharmacy 1986, V. 12, N 11-13, P. 2127-2156
2. Jesper Østergaard Claus Larsen Bioreversible Derivatives of Phenol. 2. Reactivity of Carbonate Esters with Fatty Acid-like Structures Towards Hydrolysis in Aqueous Solutions. // Molecules 2007, 12, 2396-2412
3. Marrs, Peter S. Class Projects in Physical Organic Chemistry: The Hydrolysis of Aspirin // J. Chem. Educ. 2004 81 870.

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ КЛАСТЕРІВ-ІЗОМЕРІВ $16\text{VO}_2\cdot14\text{H}_2\text{O}$

Лобанов В.В., Каурковська В.М.

Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАНУ, e-mail: kavn@ukr.net

Особливістю напівпровідника діоксиду ванадію є стрибкоподібне зниження поверхневого опору при температурі 338-340 К, що супроводжує фазовий перехід (ФП) з напівпровідникової фази моноклинної структури у металеву тетрагональної симетрії [1]. Аналіз результатів попередніх розрахунків показав [2], що для адекватного відтворення властивостей відповідних макрооб'єктів слід застосовувати модельні кластери з числом формульних одиниць не менше 50. Однак такі розрахунки потребують надвисоких розрахункових потужностей.

Завданнями роботи були побудова моделей-ізомерів VO_2 , здатних до відтворення змін властивостей діоксиду ванадію, які мають місце при фазовому переході.

Розрахунки проводили методом Хартрі–Фока–Рутана з використанням мінімального базисного набору для валентних електронів та SBKJC потенціалу для електронів оставу за допомогою програмного модуля PC GAMESS [3].

Для диференціації ролі поверхні та об'ємної фази VO_2 у фазовому переході було побудовано два кластери-ізомери $16\text{VO}_2\cdot14\text{H}_2\text{O}$. Їх структури подано на рис. 1, на якому темним кольором виділені поверхневі атоми ванадію, атоми кисню на периферії кластерів K1 та K2, що межують з об'ємною фазою VO_2 , насичувались атомами водню.

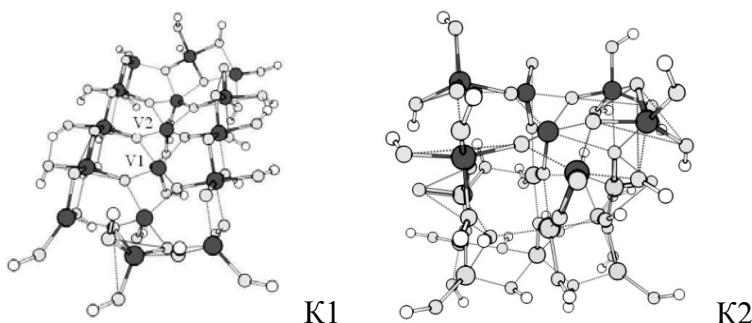


Рис.1 Рівноважна просторова будова модельних кластерів

Оптимізація просторової будови модельних кластерів засвідчила про альтернування $\text{V}^{\cdots}\text{V}$ відстаней в кластерах, що має місце для напівпровідникової фази VO_2 .

Найбільший внесок у ВЗМО моделі K1 дають атомні d -орбіталі центральних атомів ванадію в ланцюжку п'ятикоординованих атомів. Для кластера K2 внесок у ВЗМО вносять як p -орбіталі атомів кисню (поблизу центру мас моделі), так і d -орбіталі сусідніх атомів ванадію.

Таблиця 1 – Параметри рівноважної структури моделей K1 та K2.

Модель	E_t , ат.од.	$E_{\text{ВЗМО}}$, еВ	$E_{\text{НВМО}}$, еВ	Δ , еВ
K1	-18457.0522	-7.7	2.3	10,0
K2	-18457.2294	-8.2	2.2	10.4

На рис. 2 подано розраховані карти розподілу електростатичного потенціалу (ρ) моделей для K1 та K2 в площині, яка проходить через центральні атоми ланцюжка п'ятикоординованих атомів ванадію кластерів перпендикулярно грані (110). Для K1 розподіл ρ розрахований також в площині, яка містить місткові поверхневі атоми кисню (рис. 2, в). Мінімум від'ємних значень ρ розміщується між атомами ванадію і обумовлений двома сусідніми двокоординованими поверхневими атомами кисню. При збільшенні числа координаційних сфер кластера зменшується максимальна відстань взаємодії поверхні з будь-якою зарядженою частинкою.

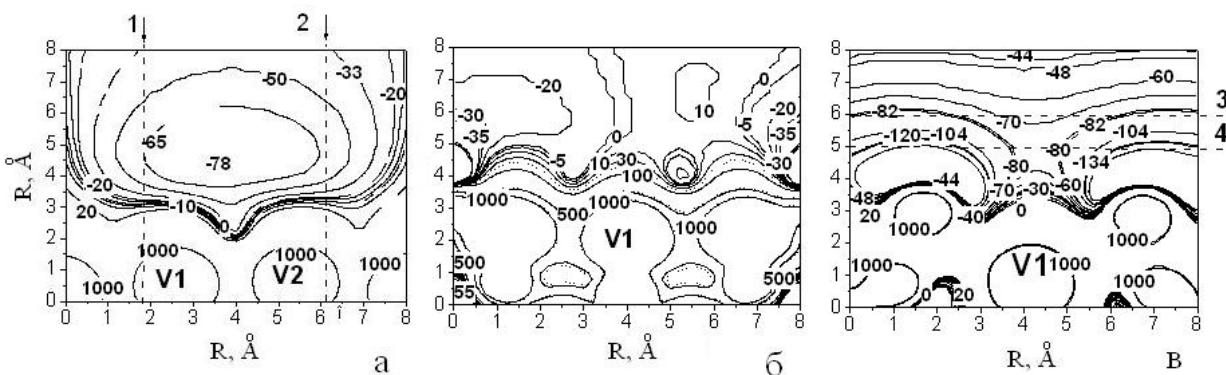


Рис. 2 Карти розподілу ρ вздовж ланцюжка центральних поверхневих атомів ванадію перпендикулярно поверхні K1 (а) та K2 (б), перпендикулярно ланцюжкові атомів ванадію в K1 через атом ванадію та атоми кисню (в), цифрами 1–4 позначені лінії, вздовж яких були розраховані напруженості поля. Значення потенціалу подані в кДж/моль

З рис. 2, а та 2, б видно, що доступ електронодонорних молекул, зокрема H_2O , до позитивно заряджених поверхневих атомів ванадію утруднений внаслідок локалізації над ними великих ділянок від'ємних значень ρ . З іншого боку, якщо виходити з розрахованих значень напруженості електростатичних полів (рис. 3), можна припустити, що при адсорбції молекул води поверхнею VO_2 можлива їх польова іонізація з подальшим розпадом молекулярного іону $\text{H}_2\text{O}^{+•}$ на протон та радикал OH^{\bullet} . Перший з них приєднується до поверхневого атому кисню, а другий – до п'ятикоординованого атому ванадію.

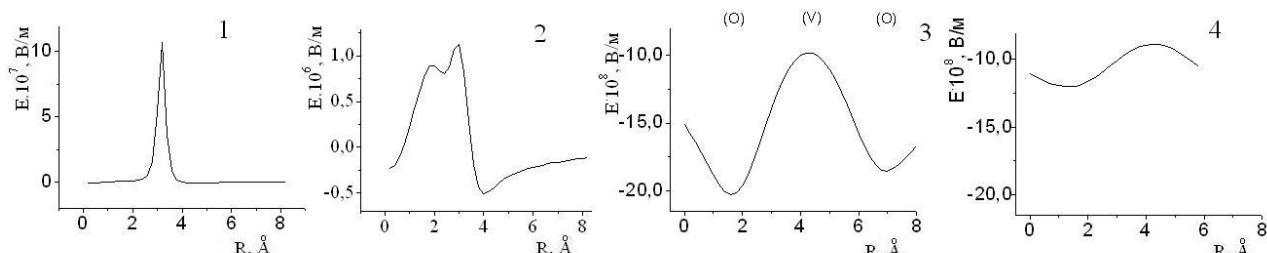


Рис. 3 Зміна напруженості електростатичного поля над поверхнею K1 вздовж ліній 1–4, розташування яких подано на рис. 2, а та 2, в

Таким чином, для кластерів-ізомерів $16\text{VO}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ показано, що при збільшенні числа координаційних сфер зменшується максимальна відстань взаємодії поверхні із зарядженою частинкою, на поверхні діоксиду ванадію можлива польова іонізація молекул води з подальшим розпадом молекулярного іону $\text{H}_2\text{O}^{+•}$.

1. Kam K.C., Cheetham A.K. Thermochromic VO_2 nanorods and other vanadium oxides nanostructures // Materials Research Bulletin. – 2006. – 41 – P.1015–1021.
2. Каурковская В.Н., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. Моделирование взаимодействий дефектной поверхности диоксида ванадия с молекулами воды и этанола // Химия, физика и технология поверхности – Межведомств. сб. научн. Трудов – 2008. – вып.14. – С.37–42.
3. General atomic and molecular electronic-structure system: Review /Schmid M.W.t, Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T, Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J, Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, N 11 – P.1347 – 1363.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ

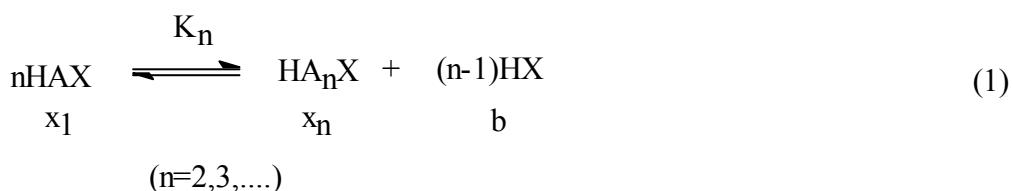
Олейник В.М., Кондратов С.А.

Институт химических технологий (г.Рубежное) ВНУ им. В.Даля, kondratov@rune.lg.ua

В настоящее время в связи с загрязнением окружающей среды актуальная проблема – рекуперация отработанных полимерных материалов. Проблема особенно актуальна в отношении полиэтилентерефталата (ПЭТФ), из которого изготавляются пластиковые бутылки для напитков. В настоящее время, наряду с методами повторной механической переработки вторичных полимеров в изделия, значительный интерес представляет химическая деструкция (деполимеризация), в результате которой получается смесь олигомеров, являющаяся потенциальным сырьем для получения полимерных композитных материалов [1].

В настоящей работе рассмотрена математическая модель равновесной деполимеризации (деконденсации), как процесса, обратного поликонденсации. Пусть в начальный момент система содержит a_1, a_2, \dots, a_m моль полимеров со степенями полимеризации от 1 до m и b_0 моль низкокипящего побочного продукта НХ. В результате установления равновесия в системе содержится x_1, x_2, \dots моль олигомеров (индекс указывает степень полимеризации) и b моль НХ.

Процессы, протекающие при установлении равновесия, в соответствие с [2], можно представить в виде бесконечной системы линейно независимых уравнений равновесий:



Будем считать, что в системе выполняется принцип Флори о независимости реакционной способности концевых групп от длины полимерной цепи. В соответствие с [2] это означает, что:

$$K_n = \frac{x_n \cdot b^{n-1}}{x_1^n} = K_2^{n-1}$$
(2)

В этом случае модель равновесной поликонденсации-деконденсации может быть представлена в виде бесконечной системы нелинейных уравнений, которая состоит из уравнений равновесий:

$$x_n = K_2^{n-1} \cdot \frac{x_1^{n-1}}{b^n} \quad (n=2,3,\dots)$$
(3)

и двух уравнений материального баланса: по фрагменту А и по фрагменту НХ

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x_i = \sum_{i=1}^m i \cdot a_i \\ \sum_{i=1}^{\infty} x_i + b = \sum_{i=1}^m a_i + b_0 \end{cases}$$
(4)

Система замкнута для любого конечного n . Подставив (3) в (4), получаем систему (5,6), в которой левая часть(6) – геометрическая прогрессия со знаменателем $\gamma = K_2 \cdot x_1 / b$, а левая часть (5) – производная от этой прогрессии. Допуская, что прогрессия сходится ($\gamma \in (0;1)$), получаем систему (7)

$$x_1 \cdot \left(1 + 2 \cdot K_2 \cdot \frac{x_1}{b} + 3 \cdot K_2^2 \cdot \frac{x_1^2}{b^2} + \dots + i \cdot K_2^{i-1} \cdot \frac{x_1^{i-1}}{b^{i-1}} + \dots \right) = \sum_{i=1}^m i \cdot a_i \quad (5)$$

$$x_1 \cdot \left(1 + K_2 \cdot \frac{x_1}{b} + K_2^2 \cdot \frac{x_1^2}{b^2} + \dots + K_2^i \cdot \frac{x_1^i}{b^i} + \dots \right) + b = \sum_{i=1}^m a_i + b_0 \quad (6)$$

$$\begin{cases} \frac{x_1}{\left(1 - K_2 \cdot \frac{x_1}{b}\right)^2} = \sum_{i=1}^m i \cdot a_i \\ \frac{x_1}{\left(1 - K_2 \cdot \frac{x_1}{b}\right)} + b = \sum_{i=1}^m a_i + b_0 \end{cases} \quad (7)$$

Если расчеты относить к $\sum a_i = 1$, то $\sum_{i=1}^n i \cdot a_i = \bar{N}_a$ – среднечисловой степени полимеризации исходной смеси.

Это указывает, что молекулярно-массовое распределение олигомеров зависит только от константы равновесия K_2 , относительного количества легколетучего компонента b_0 , среднечисловой степени полимеризации и не зависит от молекулярно-массового распределения исходной смеси.

Аналитическое решение с помощью пакета wxMAXIMA показало, что система (7) имеет 2 корня. При $K_2 \in (0; 1)$ одна группа корней положительна, а другая отрицательна, что позволяет дискриминировать корни, не имеющие физического смысла. При $K_2 > 1$ обе группы корней положительны, однако только для одной группы выполняется условие сходимости геометрической прогрессии $\gamma = K_2 \cdot x_1 / b < 1$. Для выделения корней, имеющих физический смысл, целесообразно использовать предварительно полученное аналитическое решение, несмотря на его громоздкость. Численное решение системы (7) чувствительно к выбору начального приближения и может привести к получению решений, не имеющих смысла.

Среднечисловая степень полимеризации конечной смеси:

$$\bar{N}_x = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x_i}{\sum_{i=1}^{\infty} x_i} = \frac{x_1 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot \gamma^{i-1}}{x_1 \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \gamma^i} = \frac{\frac{1}{(1-\gamma)^2}}{\frac{1}{(1-\gamma)}} = \frac{1}{1-\gamma} \quad (8)$$

Проанализированы условия адекватности моделирования равновесной полимеризации-деполимеризации методом Монте-Карло. Показано, что условием получения результатов (функции распределения и ее параметров, средней степени полимеризации) является конструирование алгоритма моделирования, подобного превращениям, описываемым схемой (1), с учетом прямых и обратных реакций. Учитываются только превращения последовательного наращивания и разрушения полимерной цепи на одну единицу. Эти превращения образуют систему линейно независимых равновесных процессов. Элементарная вероятность процесса пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Вероятность выбора процесса равна отношению элементарной вероятности к сумме элементарных вероятностей. При этом отношение коэффициентов пропорциональности для прямых и обратных процессов интерпретируется, как константа равновесия.

1. Вторичная переработка пластмасс / Ф.Ла Мантия (ред.); пер. с англ. под ред. Г.Е.Заикова – СПб.: Профессия, 2006. – 400 с.
2. Силинг М.И. Поликонденсация. Физико-химические основы и математическое моделирование – М.: Химия, 1988 – 256 с.

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПРОДУКТОВ ЗАМЕЩЕНИЯ В ДЕНДРИМЕРАХ

¹⁾Кондратов С.А., ²⁾Шийчук А.В., ³⁾Сиротинська И.Д.

Інститут хіміческих технологій (г. Рубежнє) Восточноукраїнського національного університета ім. В.Даля, kondratov@rune.lg.ua

Прикарпатський національний університет ім. В.Стефаника, г. Івано-Франківськ
Івано-Франківський національний медичинський університет

В комбінаторній хімії значительне внимание удеяляється хіміческої модифікації дендримерів – полімерних соєдинень, молекули яких мають велике число розв'язвлень [1-3]. Реакції замещення концевих груп X в дендримері протекають по уравненню



При будь-якому кількості m молекул реагента Y, введених в дендример з функціональністю f (m < f), в той чи інший мере можуть формуватися всі можливі продукти: від монозаміщеного до повноту заміщеного дендримера. При планированні синтезів, важливо мати попередню теоретичну оцінку розподілення продуктів з різною ступенем замещення, з тим, що по співвідношенню реагентів керувати складом отриманої фракції. Цель цієї роботи – отримання аналітичного вираження цієї функції розподілення в залежності від початкового числа концевих груп і середньої ступені замещення, яку можна легко контролювати експериментально.

Будемо розглядати, що кількість молекул дендримера і реагента дуже велика. Примемо, що реакційна здатність всіх заміщених груп X однакова, незалежно від їх кількості і місця розташування в молекулі, а також складу введених груп Y (аналог принципа Флори в полімерній хімії). Пусть N – початкова кількість молекул дендримера, M – початкова кількість молекул реагента (0 < M ≤ N·f).

Якщо в реакцію з субстратом введено i молекул реагента (i < N·f), то загальна кількість зв'язаних груп X, придатних до заміщення (N_X) складе:

$$N_X = Nf - i. \quad (1)$$

Розподілення типів продуктів замещення після введення i груп складається:

$$p_j^{(i)} = \frac{N_j^{(i)}}{N} \quad (j = 0, 1, \dots, f), \quad (2)$$

де N_j⁽ⁱ⁾ – кількість молекул субстрата, що містять j групировок Y.

Пусть від взаємодействія з субстратом введена ще одна молекула реагента. Общее кількість введених груп складе i+1. Рассмотримо, як зміниться розподілення типів продуктів замещення. Для молекул субстрату звільної ступені замещення j можливі три несовместні варіанти: кількість молекул з цією ступенем замещення може збільшитися на 1, або залишитися незмінною, або зменшитися на 1. Ці події формують повну групу, тобто:

$$P_j^{(+1)} + P_j^{(0)} + P_j^{(-1)} = 1, \quad P_j^{(0)} = 1 - P_j^{(+1)} - P_j^{(-1)} \quad (3)$$

Середнє число молекул з ступенем замещення j на i+1 –му кроці:

$$\begin{aligned} N_j^{(i+1)} &= \left(N_j^{(i)} + 1\right) \cdot P_j^{(+1)} + N_j^{(i)} \cdot P_j^{(0)} + \left(N_j^{(i)} - 1\right) \cdot P_j^{(-1)} = \\ &= \left(N_j^{(i)} + 1\right) \cdot P_j^{(+1)} + \left(1 - P_j^{(+1)} - P_j^{(-1)}\right) \cdot N_j^{(i)} + \left(N_j^{(i)} - 1\right) \cdot P_j^{(-1)} = \\ &= N_j^{(i)} + P_j^{(+1)} - P_j^{(-1)} \end{aligned} \quad (4)$$

Приращение числа молекул со степенью замещения j составит:

$$\Delta N_j = N_j^{(i+1)} - N_j^{(i)} = P_j^{(+1)} - P_j^{(-1)}. \quad (5)$$

В молекулярных системах количество частиц велико, но минимальное приращение равно 1. Разделим обе части на $\Delta i = 1$, получим в пределе при $N \rightarrow \infty$ дифференциальное уравнение:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta N_j}{\Delta i} = \frac{dN_j}{di} = P_j^{(+1)} - P_j^{(-1)}. \quad (6)$$

Вероятность того, что на $i+1$ -м шаге количество молекул субстрата со степенью замещения j увеличится на 1 ($P_j^{(+1)}$) будет равно:

$$P_j^{(+1)} = \frac{(f-j+1) \cdot N_{j-1}}{N_X} = \frac{(f-j+1) \cdot N_{j-1}}{N \cdot f - i}, (j > 0). \quad (7)$$

Молекулы со степенью замещения j могут расходоваться только на молекулы субстрата со степенью замещения $j+1$. Вероятность того, что на $i+1$ -м шаге количество молекул субстрата со степенью замещения j уменьшится на 1 ($P_j^{(-1)}$) будет равно отношению числа замещаемых группировок X в молекулах со степенью замещения j , к общему количеству замещаемых группировок:

$$P_j^{(-1)} = \frac{(f-j) \cdot N_j}{N_X} = \frac{(f-j) \cdot N_j}{N \cdot f - i} \quad (8)$$

Подставляя полученные выражения в (9), получим окончательно:

$$\frac{dN_j}{di} = \frac{(f-j+1) \cdot N_{j-1}}{N \cdot f - i} - \frac{(f-j) \cdot N_j}{N \cdot f - i}. \quad (9)$$

Последовательно решая уравнения (9), начиная с $j = 0$ при начальном условии: $N_0(0) = N$ – начальному количеству молекул субстрата и $N_j(0) = 0$ при $j > 0$ получаем в общем виде:

$$N_k = \frac{f \cdot (f-1) \cdot \dots \cdot (f-k+1)}{k!} \cdot \left(\frac{i}{N}\right)^k \cdot \frac{(f \cdot N - i)^{f-k}}{N^{f-k-1} \cdot f^f}, \quad (10)$$

$$p(k) = \frac{N_k}{N} = \frac{f \cdot (f-1) \cdot \dots \cdot (f-k+1)}{k!} \cdot \left(\frac{i}{N}\right)^k \cdot \frac{(f-i/N)^{f-k}}{f^f}. \quad (11)$$

Поскольку $\nu = \frac{i}{N}$ – среднее количество замещенных групп, а $\frac{f \cdot (f-1) \cdot \dots \cdot (f-k+1)}{k!} = \frac{f!}{k! \cdot (f-k)!} = C_f^k$ – число сочетаний. Отсюда, окончательно:

$$p(k) = \frac{N_k}{N} = C_f^k \cdot (\nu)^k \cdot \frac{(f-\nu)^{f-k}}{f^f} = C_f^k \cdot \left(\frac{\nu}{f}\right)^k \cdot \left(1 - \frac{\nu}{f}\right)^{f-k} \quad (12)$$

Распределение (12) – это распределение Бернулли. Таким образом, при заданной средней степени замещения дендримера при выполнении веденных допущений мольные доли продуктов замещения распределены по Бернулли.

1. Ternon M., Mochon J.J., Belsom A., Bradley M. Dendrimers and combinatorial chemistry – tools for fluorescent enhancement in protease assays //Tetrahedron, 2004. – v.60, № 39. – P. 8721–8728
2. Kim Y., Zimmerman S. Application of dendrimers in bioorganic chemistry // Current opinion in chemical biology, 1998. – v.2, № 6. – P. 733–742
3. Lebreton S., Monaghan S., Bradley M. Solid phase dendrimer chemistry/ - Aldrichchimica Acta, 2001 – №34(3). – P. 75–83

МОДЕЛЮВАННЯ РОЗПОДІЛУ НАПРУЖЕНОСТІ ЕЛЕКТРОСТАТИЧНОГО ПОЛЯ В ОКОЛІ ПІРАМІДАЛЬНИХ НАНОУТВОРЕНЬ НА ПОВЕРХНІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

Теребінська М.І., Лобанов В.В.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Ген. Наумова, 17, 03164 Київ, Україна, e-mail: terebinska_m.i@bigmir.net

Останнім часом поруватий кремній широко використовується не тільки в наукових дослідженнях, але й знаходить певне практичне застосування. Серед них слід відмітити створення ізоляючої основи для структур «кремній на ізоляторі», товстих ізоляючих плівок, світловодів та для вирошування квантових точок та ниток з різною фрактальною розмірністю. Не останнє місце серед них займає метод безматричної лазерної десорбційної іонізації на поверхні поруватого кремнію. Найбільш «вузьке» місце цього метода, яке дещо ускладнює інтерпретацію отриманих даних, полягає у відсутності адекватної теорії, що пояснює механізм м'якої іонізації молекул аналіта і подальше селективне утворення фрагментарних іонів.

При застосуванні в цьому методів як підкладинки полірованого кристалічного кремнію навіть у високоінтенсивному лазерному полі не вдається досягти іонізації більшості органічних молекул. Це дає основу для припущення, що саме поруватість кремнію, тобто наявність на його поверхні наноструктурних утворень, що містять відносно невелику кількість атомів силіцію, або пор різного діаметра і форми, обумовлює його здатність до іонізації адсорбованих молекул. Саме в околі таких нерегулярностей структури поверхні повинні генеруватись електростатичні поля, напруженість яких може виявитись достатньою для іонізації молекул за механізмом польової іонізації.

Для перевірки цього припущення в наближенні методу функціонала густини (обмінно-кореляційний функціонал B3LYP, базисний набір 6-31G**) були виконані розрахунки рівноважної просторової будови кластера складу $\text{Si}_{89}(\text{OH})_{43}\text{H}_{39}^*$, (H^* - псевдоатоми, що вводяться для врахування впливу об'ємної фази), що моделює піраміdalne наноструктурне утворення на поверхні поруватого кремнію (рис. 1), а також розподіл електростатичного потенціалу (ρ) в його околі. Ненасичені валентності периферейних атомів силіцію насищувались гідроксильними групами, наявність яких обумовлена умовами отримання поруватого силіцію.

Такий вибір моделі відповідає експериментальним даним, згідно яких для кремнію з електронним типом провідності (n-Si) або сильно легованого дірчатого кремнію (p-Si) пори мають вигляд перпендикулярних поверхні каналів діаметром біля декількох нанометрів з більш дрібними відгалуженнями. Саме в їх околі і відбувається адсорбція і наступна іонізація органічних молекул. При побудові моделі також враховано, що в поруватому кремнії в основному залишається порядок розміщення атомів силіцію типовий для кремнієвої підкладинки.

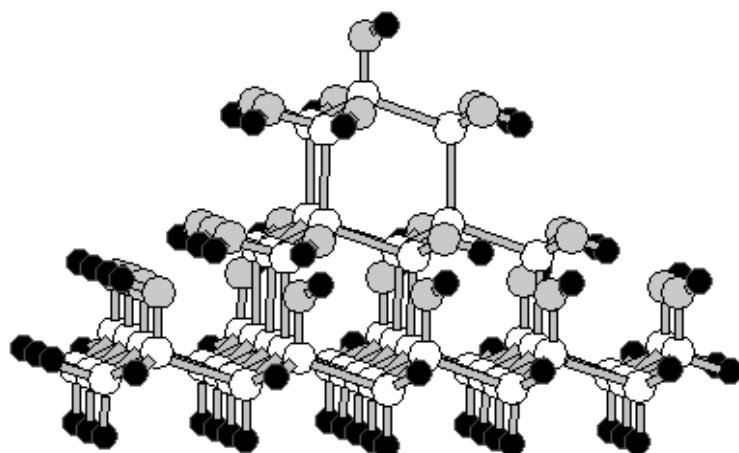


Рис. 1 Рівноважна структура кластера, що моделює наноутворення на поверхні кремнію (кружечки: чорні – атоми гідрогену, сірі – оксигену, білі – силіцію)

Розрахунок розподілу напруженості (E) електростатичного поля із співвідношення $\vec{E} = -\text{grad}(\rho)$ показав, що в околі атомів силіцію, що знаходяться біля вершини піраміди, на відстанях $\sim 0,15\text{--}0,18$ нм від них величина $|E|$ сягає $5 \cdot 10^9$ В/м (рис. 2), яка є достатньою для польової іонізації більшості органічних молекул.

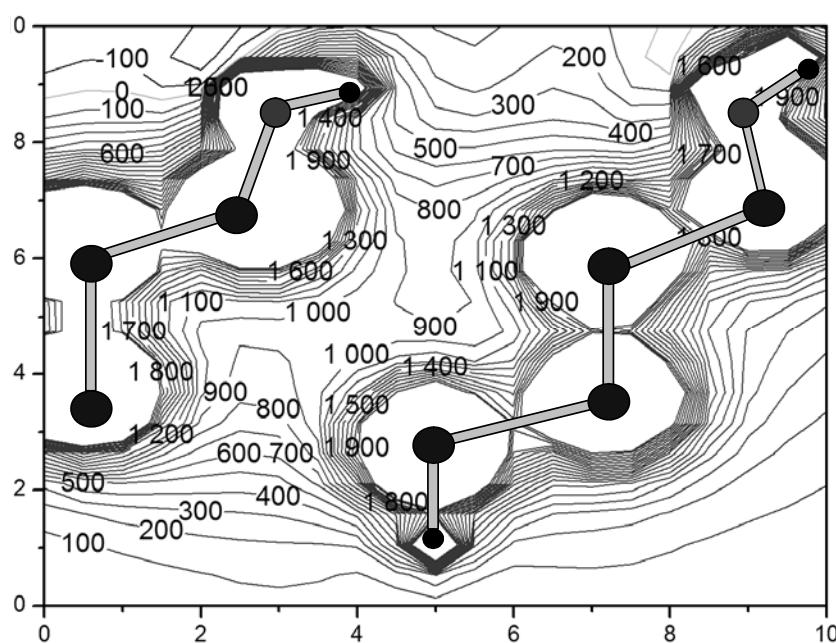


Рис. 2 Напруженість електростатичного поля (10^7 В/м) в околі піраміdalного утворення на поверхні кремнію

Заряд на атомах силіцію, які розміщені на бічних гранях піраміди, складає: $\sim 0,53$ ат. од. з двома, $\sim 0,45$ ат.од. з однією силанольною групою. Це разом з великим від'ємним зарядом ($-0,58$ – $-0,62$ ат. од) атомів кисню гідроксильних груп, приводить до появи системи альтерованих зарядових густин, які породжують далекодіючі електростатичні взаємодії.

Додатковим доказом, що підтверджує зроблене припущення про роль приповерхневих електростатичних полів, можуть слугувати розраховані значення електростатичних полів біля поверхні нерелаксованої грані (111) кристалічного кремнію, а також біля цієї ж грані, поверхневі атоми якої доповнені групами $-\text{OH}$. В місцях можливої локалізації атомів адсорбованої молекули вони складають $\sim (3\text{--}5) \cdot 10^8$ В/м.

Важливим є те, що, згідно отриманих даних, в забороненій зоні біля нижньої границі зони провідності розміщується декілька одноелектронних рівнів, енергія яких нижча нуля (~-0,04). Це свідчить про самочинність переходу електрона з адсорбованої молекули на піраміdalne nanoутворення з генерацією позитивно зарядженого молекулярного іона. Такий перехід не пов'язаний з накопиченням на молекулярному іоні енергії електронного збудження, а лише коливальної енергії, поява якої є наслідком невідповідності рівноважних структур адсорбованої молекули та утвореного з неї іона. Розгляд питання про розподіл цієї енергії по внутрішнім коливальним станам молекулярного іона і про можливість її локалізації на певних хімічних зв'язках потребує додаткової інформації про просторову структуру молекули аналіта.

Таким чином, можна стверджувати, що достатньо велика напруженість електростатичного поля в околі nanoутворення на поверхні поруватого кремнію разом з наявністю незанятих одноелектронних рівнів біля дна зони провідності дозволяють пояснити загальні особливості методу безматричної лазерної десорбційної іонізації.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ

“SO₂ – C₆N₄H₁₂ – H₂O” И “SO₂ – NH₂(CH₂)₆NH₂ – H₂O”

Хома Р.Е.^{1,2}, Шестака А.А.², Титула В.Н.¹, Гельмболдт В.О.^{2,3}

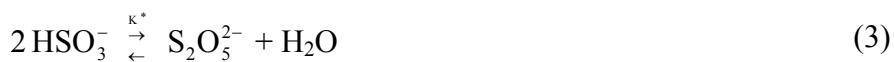
¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, rek@onu.edu.ua

²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека

³Одесский государственный медицинский университет

В продолжение исследований равновесных процессов в системах “оксид серы (IV) – амины – вода” [1, 2] проведено компьютерное моделирование взаимодействия в системах “оксид серы (IV) – гексаметилентетрамин (гексаметилендиамин) – вода”.

Оксид серы (IV) при растворении в воде образует моногидрат (уравнение 1), продуктами диссоциации которого являются гидросульфит-, пиросульфит- и сульфит- ионы (уравнения 2–4). Автопротолиз воды описывается уравнением (5).

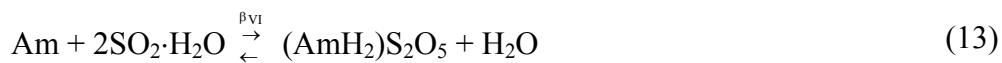
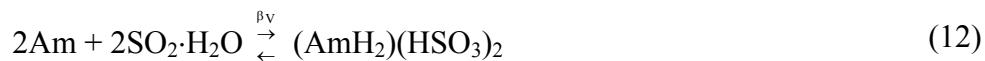


В водных растворах аминов протекает их протонирование (гексаметилентетрамин (ГМТА)) (6), а в случае диаминов (гексаметилендиамин (ГМДА)) – дипротонирование (6, 7).



Как отмечено выше, в системах “SO₂ – Am – H₂O” образуются “ониевые” сульфиты, гидросульфиты и пиросульфиты (уравнения 8–10 – в случае ГМТА; 11–13 – в случае ГМДА).





Учитывая закон действующих масс (уравнения 1 – 13), уравнения материального баланса по сере (14 – в случае ГМТА; 15 – в случае ГМДА), азоту (16 – в случае ГМТА; 17 – в случае ГМДА), условие электронейтральности (18 – в случае ГМТА; 19 – в случае ГМДА) получаем две системы математических уравнений: (1 – 6, 8 – 10, 14, 16, 18) и (1 – 7, 11 – 13, 15, 17, 19).

$$Q_S = [SO_2 \cdot H_2O] + [HSO_3^-] + 2[S_2O_5^{2-}] + [SO_3^{2-}] + [(AmH_2)SO_3] + [(AmH)HSO_3] + 2[(AmH_2)S_2O_5] \quad (14)$$

$$Q_S = [SO_2 \cdot H_2O] + [HSO_3^-] + 2[S_2O_5^{2-}] + [SO_3^{2-}] + [(AmH_2)SO_3] + 2[(AmH_2)(HSO_3)_2] + 2[(AmH_2)S_2O_5] \quad (15)$$

$$Q_N = [Am] + [AmH^+] + 2[(AmH_2)SO_3] + [(AmH)HSO_3] + 2[(AmH_2)S_2O_5] \quad (16)$$

$$Q_N = [Am] + [AmH^+] + [(AmH_2)^{2+}] + [(AmH_2)SO_3] + [(AmH_2)(HSO_3)_2] + 2[(AmH_2)S_2O_5] \quad (17)$$

$$[H^+] + [AmH^+] = [OH^-] + [HSO_3^-] + 2[S_2O_5^{2-}] + 2[SO_3^{2-}] \quad (18)$$

$$[H^+] + [AmH^+] + 2[(AmH_2)^{2+}] = [OH^-] + [HSO_3^-] + 2[S_2O_5^{2-}] + 2[SO_3^{2-}] \quad (19)$$

Решение приведенных выше систем уравнений с использованием данных pH-метрического титрования приводит к установлению компонентного (ионного и молекулярного) состава систем “SO₂ – Am – H₂O” (Am = ГМТА, ГМДА). С привлечением полученных данных были рассчитаны константы комплексообразования “ониевых” сульфитов (β_I и β_{IV}).

Установлено, что в системе “SO₂ – NH₂(CH₂)₆NH₂ – H₂O” с увеличением общего содержания оксида серы (IV) ионная сила прямолинейно уменьшается (рис., зависимость 1) за счет связывания [NH₃(CH₂)₆NH₃]²⁺, а в системе “SO₂ – C₆N₄H₁₂ – H₂O” – прямолинейно увеличивается (рис., зависимость 2) за счет накопления незакомплексованных HSO₃⁻, SO₃²⁻ и протонирования свободного C₆N₄H₁₂. Причем, ионная сила в первой системе более чем на порядок выше, чем во второй системе, что, по-видимому отражает различия в основности ГМДА и ГМТА. Указанные зависимости описываются уравнением (20), параметры которого приведены в табл. 1.

$$\mu = A_i + B_i \cdot Q_{SO_2} \quad (20)$$

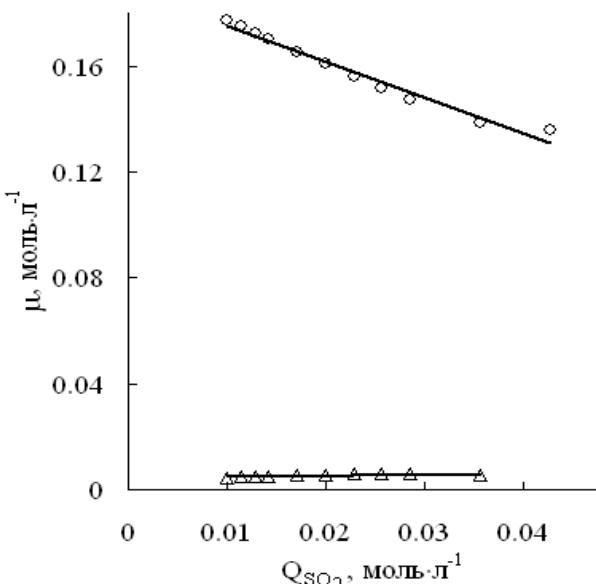


Рис. Концентрационные зависимости ионных сил (μ , моль·л⁻¹) в системах “SO₂ – NH₂(CH₂)₆NH₂ – H₂O” (1) и “SO₂ – C₆N₄H₁₂ – H₂O” (2) при 293 К.

Таблиця 1 – Значення параметрів A_i , B_i в уравнении (20)

Амин	A_i	B_i	R^2	n
ГМДА	0.189	-1.356	0.976	11
ГМТА	0.003	0.103	0.958	12

Зависимость концентрационных констант комплексообразования β_{IV} и β_I для систем с ГМДА и ГМТА, соответственно, от ионной силы описывается уравнением (21), параметры которого приведены в табл. 2

$$p\beta_i = A_i + B_i \sqrt{\mu}, \quad (21)$$

Таблиця 2 - Значення параметрів A_i , B_i в уравнении (21)

Амин	A_i	B_i	R^2	n
ГМДА	0.18	-43.64	0.982	8
ГМТА	-6.59	-112.3	0.949	7

Термодинамическая константа $\beta_{IV} < 1$, а $\beta_I > 1$ (табл.2). Связывание оксида серы (IV) в устойчивые “ониевые” сульфиты происходит за счет значительного вклада концентрационной компоненты констант β_{IV} и β_I ($B_i < -40$, табл. 2).

1. Хома Р.Е., Гавриленко М.И., Никитин В.И. Взаимодействие диоксида серы с водными растворами амидов // Ж. общ. химии. – 2005. – Т. 75, № 5. – С. 771–777.
2. Khoma R.E., Shestaka A.A., Ennan A.A., Gelmboldt V.O. Mathematical modeling of the complexation in the systems "sulphur dioxide - ethanolamines - water" // Int. Conf. dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova: Book of Abstracts. May 26-28, 2009, Chisinau, Moldova. – Р. 92.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОТО-АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В МЕТАНОЛ

Целищев А.Б., Захаров И.И., Захарова О.И., Лория М.Г.

Технологический институт Восточноукраинского национального университета
им. В. Даля, г. Северодонецк, atp00@ukr.net

В данной работе предложена принципиальная схема и физико-химическое обоснование процесса окисления метана в метанол в воздушной паро-газовой системе $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ($T=100$ °C, атмосферное давление) при наличии источника УФ-излучения ($\lambda>250$ нм) и автокаталитического действия азотной кислоты. В общем виде процесс образования метанола описывается реакцией: $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow (\text{hv}/\text{HNO}_3) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$. [1]

Очень хорошим акцептором атомарного водорода является диоксид азота NO_2 , который при высоких температурах $T> 700$ К может эффективно активировать даже метан: $\text{CH}_4 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HNO}_2$. Основываясь на этих экспериментальных результатах, можно предположить, что лимитирующую стадию взаимодействия метильного радикала с молекулой воды в процессе фотохимической конверсии метана можно существенно ускорить через каталитическое участие диоксида азота NO_2 в реакционной среде.

В табл. 1 приведены результаты квантово-химического DFT расчета термодинамических величин $\Delta_rG^\circ_{298}$, $\Delta_rH^\circ_{298}$ и $\Delta_rS^\circ_{298}$ для реакции взаимодействия метильного радикала с молекулой воды (в присутствии NO_2):



Таблица 1 – Результаты квантово-химического DFT расчета

Молекулярная система (электронное состояние)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)			Экспериментальные значения	
	Полная энергия E _{total} (ат. ед.)	Энергия нулевых колебаний E ₀ (кДж/моль)	S° ₂₉₈ Дж/моль·К	S° ₂₉₈ Дж/(моль·К)	Δ _f H° ₂₉₈ кДж/моль
CH ₃ (² A'' ₂) + (H ₂ O–NO ₂) (² A')	-39,858357 -281,62192	78,0 (0) 83,3 (0)	194,3 367,3	194,2 428,9*	+145,7 -207,6*
Рис. 4, а ↓ ПС (² A) Рис. 4, б ↓ CH ₃ OH (¹ A')	-321,47403 ΔE _a =16,4 кДж/моль	185,3 (1) iω=493 см ⁻¹	333,1	-	-
+	-115,77432	134,1 (0)	238,7	239,9	-201,0
HONO (¹ A')	-205,78652	53,1 (0)	248,1	249,4	-76,7
-----	-----	-----	-----	-----	-----
Δ _r G° ₂₉₈ = -163,3 кДж	Δ _r H° ₂₉₈ = -185,6 кДж		Δ _r S° ₂₉₈ = -74,8 Дж/К	Δ _r S° ₂₉₈ = -133,8 Дж/К	Δ _r H° ₂₉₈ = -215,8 кДж

*) Термодинамические параметры для димера (H₂O–NO₂) взяты как сумма экспериментальных значений S°₂₉₈ и Δ_fH°₂₉₈ [http://webbook.nist.gov/chemistry] для H₂O и NO₂.

Теоретически рассчитанное значение энергии Гиббса реакции (1) составляет Δ_rG°₂₉₈ = -163,3 кДж, которое хорошо соответствует экспериментальному Δ_rG°₂₉₈ = -175,9 кДж значению. Расчет энергетики реакции (1) проводился в предположении, что диоксид азота с молекулой воды образует аддукт (H₂O–NO₂). Как видно из табл. 1, рассчитанный энергетический барьер «расщепления» молекулы воды метильным радикалом в присутствии NO₂ представляет удивительно малую величину E_a=16,4 кДж/моль. Из оптимизированной структуры переходного состояния (ПС) реакции взаимодействия метильного радикала с молекулой воды (в присутствии NO₂), видно, что акцептором атомарного водорода при «расщеплении» молекулы воды становится NO₂. И водородная связь НОН···ONO в аддукте (H₂O–NO₂) последовательно превращается в химическую связь в азотистой кислоте H-ONO.

Таким образом, квантово-химическими расчетами показано, что диоксид азота NO₂ действительно является очень эффективным акцептором атомарного водорода и может существенно ускорить лимитирующую стадию взаимодействия метильного радикала с молекулой воды в процессе фотохимической конверсии метана. Ведь рассчитанная энергия активации понизилась с E_a=145,9 до E_a=16,4 кДж/моль.

Учитывая возможность эффективного каталитического действия диоксида азота NO₂ в реакционной среде процесса фотохимической конверсии метана, можно с использованием паров азотной кислоты упростить проблему фотохимического источника гидроксильных радикалов и усовершенствовать процесс конверсии метана в метanol. С этой целью, процесс фото-диссоциации паров воды с генерацией радикалов •OH и •H следует заменить на фото-диссоциацию паров азотной кислоты с генерацией радикалов •OH и •NO₂. Во-первых, при фотолизе азотной кислоты можно проводить генерацию гидроксил-радикалов, необходимых для активации метана при более «мягком» УФ-излучении: HNO₃+hv→•OH + •NO₂ (λ < 335 нм). Во-вторых, наличие •NO₂ радикалов в реакционной среде позволит существенно ускорить лимитирующую стадию взаимодействия метильного радикала с молекулой воды в

процессе конверсии метана в метанол. Основываясь на этих представлениях, в данной работе реализован процесс окисления метана в воздушной паро-газовой системе $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ($T=100^\circ\text{C}$) при наличии источника УФ-излучения ($\lambda>250$ нм) вне реактора и автокаталитического действия азотной кислоты (рис. 1).

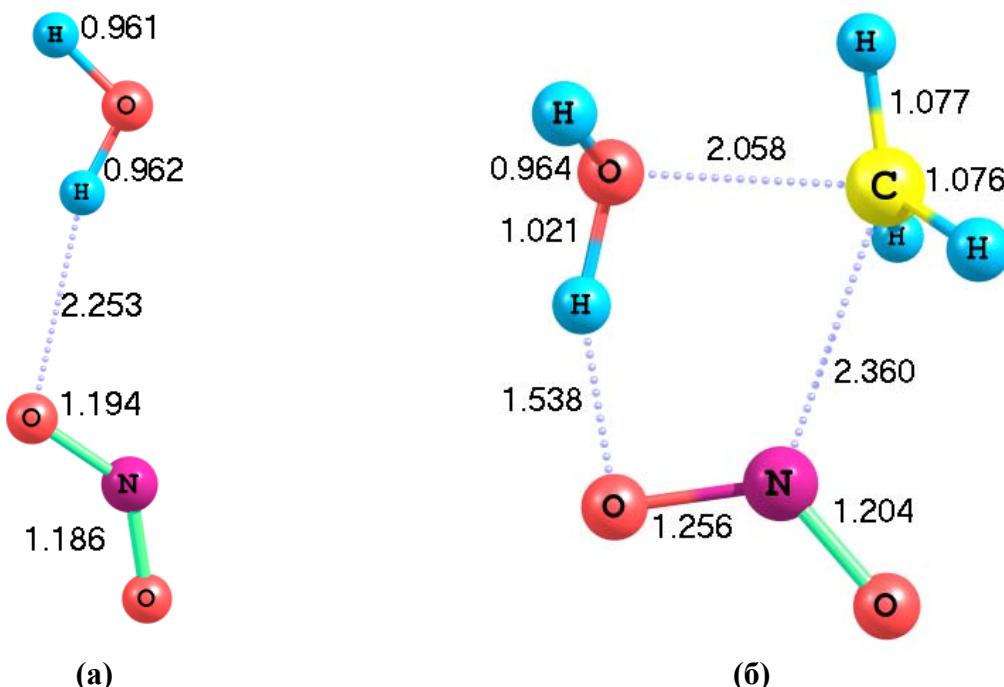


Рис. 1. Оптимизированные структуры: (а) – молекулярного аддукта ($\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2$);

(б) – переходного состояния (ПС) реакции взаимодействия метильного радикала с молекулой воды (в присутствии NO_2): $\text{CH}_3^+ + (\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HONO}$. Длины связей приведены в Å.

Предложенный способ получения метанола (при ~10,0 % конверсии метана и полном отсутствии побочных продуктов реакции) представляется чрезвычайно перспективным для создания принципиально нового производства метанола

1. А.Б. Целищев, О.И. Захарова, М.Г. Лория, И.И. Захаров. Физико-химические основы фото-автокаталитического процесса окисления метана в метанол // НТТ журнал Вопросы химии и химической технологии. Днепропетровск: УГХТУ, 2009. - №4 - С.43-55.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ЦВЕТОМЕТРИИ

Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М., Ефимова И.С., Щербакова Т.М.

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, кафедра аналитической химии, 65026 Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net, guzenkodom@yandex.ru

Применение метода цветометрии в аналитической химии, позволяет определить цветометрические характеристики (ЦХ) анализируемой пробы и их количественное выражение в жидкой и на поверхности твёрдой фаз. При разработке алгоритма оценки цвета для решения конкретных исследовательских и производственных задач использование компьютерной техники даёт возможность на основе спектрофотометрических измерений регистрировать и проводить оценку цветометрических характеристик окрашенных химических систем: светлоту (ΔL), насыщенность (ΔS), цветовой тон (ΔT), желтизну (ΔG), разнооттеночность (ΔE), координаты цвета, яркость. К тому же в химико-аналитической практике цветометрия, в варианте колориметрических систем XYZ и RGB, используется как самостоятельный метод, так и в совокупности с другими способами обработки результатов

химического анализа. С распространением цифровой фотографии, настольных сканеров и компьютерных программ обработки цветного изображения появился быстрый, объективный и автоматизированный способ оценки ЦХ образцов [1, 2]. Полученный в результате цифрового сканирования файл изображения на экране монитора, может быть автоматически, с использованием стандартных программ, проанализирован по характеристикам цветности и его отражающей способности. Современные цветные сканеры и обслуживающие их программы обработки изображений, позволяют проводить оценку индикационных эффектов широко используемых в химико-аналитическом анализе таких тест-систем как: индикаторные трубы, мембранны, таблетки, тонкослойные хроматограммы и т.д.

В данной работе показана принципиальная возможность использования настольного сканера в качестве аналитического прибора для измерения ЦХ и оценивания чувствительности определения металла в варианте следующих тест-систем: индикаторная трубка на основе химической системы I – "раствор комплекса кармоазоната хрома – анионит АВ-17-8", индикаторные тонкослойные полоски на основе системы II – "раствор комплекса кармоазоната ртути – тканый материал (лён)" .

Исследование оптических и цветометрических характеристик системы I проводили после предварительного получения комплекса кармоазоната хрома(III), образующегося в оптимальных условиях при взаимодействии хрома(VI) с кармоазином (КАН), с последующим его извлечением в стеклянной колонке, содержащей анионит АВ-17-8 в динамическом режиме [3]. Для системы II в качестве твёрдой поверхности использовали тонкий слой тканного материала, на основе целлюлозы (лён) предварительно модифицированного КАН с последующей обработкой его анализируемым раствором, содержащим ионы Hg(II) [4].

При разработке равноконтрастных колориметрических шкал, построенных в координатах "ЦХ каналов RGB от исходной концентрации металла", для тест-определения Cr(VI) и Hg(II), согласно теоретическим представлениям теории цветности, в качестве нижней границы определяемых содержаний элемента принимали различие концентраций, которые отвечали тест-образцу, и соответствовали величине цветоразличия $\Delta E \geq 10$ усл.ед. Для каждой из изученных цветовых шкал можно выделить как наименее, так и наиболее яркие каналы, которые изменяются в зависимости от интенсивности окраски носителя. С увеличением концентрации определяемого компонента, сопровождающегося углублением окраски, для всех систем наблюдалось уменьшение светлоты цветного изображения R, G, B каналов. Для окрашенных в красно-фиолетовый цвет исследуемых образцов наименее ярким каналом оказался зелёный (G), а наиболее ярким – красный (R), что необходимо учитывать при химическом анализе подобных систем. Путём математической обработки соответствующих кривых, получен ряд аппроксимирующих зависимостей, позволяющих: определять содержание металла в анализируемой пробе по регистрируемой ЦХ или с использованием одного из цветовых каналов, численные значения которых коррелируют с определяемой концентрацией металла; оценить чувствительность рассматриваемых тест-систем при экспрессном определении экотоксикантов в водных объектах.

Из таблицы видно, что использование полученных уравнений градуировочных зависимостей позволяет получить данные с достаточной точностью, о чём свидетельствуют коэффициенты достоверной аппроксимации. В градуировочных зависимостях вида 2 сопоставление численных значений коэффициента *n* свидетельствует о большей чувствительности методики определения хрома(VI) в варианте системы I, чем методики определения ртути(II) в варианте системы II.

Таким образом, использование в работе комплексного подхода метода цветометрии, сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображения позволяет определять вещества-токсиканты в широком диапазоне концентраций в сточных водах производств разных категорий.

Таблиця – Уравнения аппроксимаций зависимостей цветометрических функций и светлоты каналов RGB от начальной концентрации металла ($c_{\text{нач}}$) для исследуемых систем

Система	Параметры градуировочной зависимости вида $f = b \cdot c_{\text{нач}} + a$			$c_{\text{нач}} \text{ в пробе, } \mu\text{г/мл}$	r^2	Параметры градуировочных зависимостей видов:			$c_{\text{нач}} \text{ в пробе, } \mu\text{г/мл}$	r^2
	f	b	a			f_1	b_1	a_1		
	ΔE	-1,88	14,77	0,43÷0,75	0,74	R ₁	-146,27	193,18	0,43÷1,00	0,96
Система I	ΔE	-11,58	21,69	0,75÷1,00	0,79	G ₁	-34,027	29,06	0,43÷1,00	0,81
	ΔS	9,25	- 15,20	0,43÷0,75	0,80	B ₁	-110,77	104,58	0,43÷1,00	0,88
	ΔS	5,17	- 12,35	0,75÷1,00	0,89	f_2	b_2	n		
	ΔT	13,62	- 0,48	0,43÷0,75	0,85	R ₂	512,48	-4,76	0,43÷1,00	0,97
	ΔT	-16,77	24,15	0,75÷1,00	0,96					
	ΔL	-1,65	- 4,09	0,43÷0,75	0,88	B ₂	274,07	-1,65	0,43÷1,00	0,99
	ΔL	0,26	- 5,48	0,75÷1,00	0,82					
Система II	ΔE	205,96	14,68	1÷40	0,95	f_1	b_1	a_1		
	ΔS	163,46	7,49	1÷40	0,95	R ₁	-20,03	257,28	1÷40	0,95
	ΔT	33,76	5,41	1÷40	0,95	B ₁	-19,03	203,72	1÷40	0,92
	ΔL	-46,46	- 7,11	1÷40	0,96	G ₁	-19,03	166,39	1÷40	0,84
	ΔG	-78,85	- 13,51	1÷40	0,96	f_2	b_2	n		
						R ₂	261,25	-0,21	1÷40	0,98
						B ₂	248,93	-0,19	1÷40	0,94
						G ₂	79,29	-0,12	1÷40	0,92

- Шлифт Г.Ю. Цифровая обработка изображений. – М.: Эконом., 1997. – 339с.
- Шишкин Ю.Л., Дмитриенко С.Г., Медведева О.М. и др. Применение сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений для количественного определения сорбированных веществ // Журн. аналит. хим.–2004.–Т. 59, № 2.–С. 119–124.
- Чеботарьов О.М., Гузенко О.М., Щербакова Т.М. Патент № 21397 Україна, МПК G 01 N 21/77. Спосіб комп'ютерної побудови колірної шкали для визначення концентрації хрому (VI) у воді; заявник та патентовласник Одеса, ОНУ імені І.І. Мечникова. – № u200610109; заяв. 15.03.2007; надр. 15.03.2007. Бюл. № 3.
- Чеботарьов О.М., Єфімова І.С Патент № 45307 Україна, МПК G01N 21/77. Спосіб експресного визначення концентрації меркурію (II) у воді; заявник та патентовласник Одеса, ОНУ імені І.І. Мечникова. заяв. 10.03.2009; надр. 10.11.2009. Бюл. № 21.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОПОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧЕТОМ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ

С. А. Куманев, М. П. Сухой, В. В. Булычев,

Украина, Днепропетровск,

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

Оптимизация параметров горения природного газа является важной экологической задачей, так как эти процессы используются практически во всех отраслях промышленности и являются одними из главных загрязнителей окружающей среды. Одним из возможных методов снижения вредных выбросов является наложение электрических полей на газовый факел [3], но данные эксперименты невозможны без детального изучения кинетики процесса горения и протекающих при этом процессов ионообразования.

Одним из главных методов изучения процессов горения является детальное рассмотрение механизма горения топлива, причем немаловажную роль играют процессы

ионообразования, которые могут сопровождать процесс горения [3].

Нами разработана математическая модель расчета процесса горения природного газа, включающая 415 реакций и 72 химических элемента. Механизм включает реакции горения топлива [1], реакции образования азотосодержащих соединений [2] и реакции ионообразования [3].

Химические процессы в пламени моделируются с помощью набора элементарных реакций. Эти реакции – в отличии от глобальных реакций – характеризуют протекания в газовой фазе на молекулярном уровне. Все реакции считаются обратимыми. Интенсивность всех обратных реакций вычисляется из прямых интенсивностей с помощью термодинамических равновесных констант.

Согласно основной химической реакции, где Si – символы вида, v_{ir}^e и v_{ir}^p – стехиометрии продуктов извлечения и продуктов для реакции r соответственно:

$$\sum_i v_{ir}^e S_i \rightarrow \sum_i v_{ir}^p S_i$$

Общая интенсивность получения или поглощения вида r_i получается в результате суммирования всех интенсивностей всех реакций включая обратные:

$$r_i = \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{chem} = \sum_r (v_{ir}^p - v_{ir}^e) k_r(T) \prod_j c_j^{v_{ir}^e}$$

C_i означает концентрацию вида. При расчете применяется измененный закон Аррениуса для термозависимых коэффициентов реакции k_r :

$$k_r(T) = A_r T^n \exp\left(-\frac{E_{a,r}}{RT}\right)$$

Три параметра A_r , n_r , и энергия активации $E_{a,r}$ предусматриваются во всех прямых реакциях в базе данных.

Коэффициенты интенсивности для обратных реакций k_r^{-1} вычисляются из термодинамических равновесных констант $K_{c,r}$:

$$k_r^{-1}(T) = \frac{1}{K_{c,r}(T)} k_r(T)$$

Эти константы могут быть получены из стандартной молярной свободной реакции энталпий $\Delta_r G^0$ и стандартного давления p_0 в один бар:

$$K_{c,r}(T) = \left(\frac{p_0}{RT} \right)^{\sum_i v_{ir}^p - v_{ir}^e} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)$$

Энталпии свободных реакций могут быть вычислены из стандартных значений молярных энталпий реакции $\Delta_r H^0$ и энтропий $\Delta_r S^0$:

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T)$$

Эти значения могут быть получены из молярных энталпий H^0 и энтропий S^0 вида участвующих в реакции при стандартном давлении.

Теплоемкости заданы как полиномы четвертого порядка вместе с двумя константами интеграции в стандартном состоянии H_0 и S_0 , следуя стандартной формулировке NASA [GM71]. Эти семь параметров a_1, a_2, \dots, a_7 заданы для двух температурных интервалов для лучшего соответствия точным данным. Из этих коэффициентов, теплоемкости, энталпии и

энтропии для всех видов можно вычислить следующим способом:

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4;$$

$$\frac{H}{R} = a_1 T + \frac{a_2}{2} T^2 + \frac{a_3}{3} T^3 + \frac{a_4}{4} T^4 + \frac{a_5}{5} T^5 + a_6;$$

$$\frac{S}{R} = a_1 \ln T + a_2 T^2 + \frac{a_3}{2} T^3 + \frac{a_4}{3} T^4 + \frac{a_5}{4} T^5 + a_7.$$

Получив эти значения («с этой информацией») мы можем вычислить теплоемкость газовой смеси как среднюю массу фракций Y_i ,

$$c_p = \sum_i Y_i \frac{\bar{C}_{p,i}}{M_i}$$

Основная сложность при расчете кинетики, заключается в том, что некоторые реакции, особенно реакции ионизации, требуют очень маленького шага по времени, иногда доходящего до $1 \cdot 10^{-19}$ - $1 \cdot 10^{-21}$ сек. Иначе в процессе расчета возникают скачки концентраций и возможно получение отрицательных значений концентраций.

Учитывая большое количество элементов и реакций, суммарное время расчета занимает очень значительное время. Поэтому нами разработана методика динамического изменения шага по времени. Она заключается в том, что шаг по времени не является постоянным, а рассчитывается в зависимости от текущих требований расчета. Это позволяет ускорить процесс расчета на несколько порядков без изменения точности получения конечного результата.

Использование данного подхода находит применение, когда знание концентраций всех химических соединений (молекул, атомов, радикалов и ионов) играет решающее значение: например при изучении проводимости факела или рассмотрении влияния наложения магнитных полей.

1. Варнатц Ю., Маас У., Дибл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Пер. с англ. Г. Л. Агафонова. Под ред. П. А. Власова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 352 с.
2. Burcat, A., and McBride, B. 1997 Ideal Thermodynamics Data for Combustion and Air-Pollution Use., Technion Aerospace Report TAE804 (June 1997).
3. Selle. Transportkoeffizienten ionisierter Spezies in reaktiven Str. omungen. PhD thesis, Universit.at Heidelberg, 2002.

ПРОСТОРОВА БУДОВА ТА ЕНЕРГІЙ УТВОРЕННЯ ІЗОМЕРНИХ ФОРМ КОМПЛЕКСІВ Со(ІІІ) З β-АМІНОЕТАНОЛОМ ТА ЙОГО ПОХІДНИМИ

¹Качоровська О.П., ²Трачевський В.В., ³Гребенюк А.Г.

¹Національний технічний університет України «КПІ», o_mur@ukr.net,

²Технічний Центр НАН України, trachev@imp.kiev.ua,

³Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, grebenyuk_ag@ukr.net

Ізомерні *fac*- і *mer*-трис-(β-аміноетилати) кобальту(ІІІ) $[\text{Co}(\text{Etm})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Etm - $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^-$), просторова будова яких доведена методами ІЧ, ЕСП і ЯМР-спектроскопії [1,2] і підтверджена даними РСТА [3], використані як вихідні реагенти для синтезу різнолигандних сполук кобальту(ІІІ) з β-аміноетанолом та α-амінокарбоновими кислотами.

Експериментально встановлено, що взаємодія $[\text{Co}(\text{Etm})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ з лейцинами $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COOH}$ (n-Hleu: R = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, Hleu: R = $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, i-Hleu: R = $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ при еквімолярному співвідношенні між зазначеними реагентами

приводить до утворення різнолигандних внутрішньокомплексних сполук (ВКС) з однаковим складом за природою координаційної сфери $[CoEtm_2Amk] \cdot n H_2O$ ($Amk: NH_2CH(R)COO^-$; $n = 2 \div 3$), причому число ізомерних форм ВКС залежить від конфігурації вихідного комплексу (*fac*- або *mer*-), середовища, умов проведення синтезу й замісника R в молекулі а-амінокислоти.

Так, при дії n-Hleu на ізомерні трис-(β -аминоетилаты) кобальту(ІІІ) різнолигандні сполуки кристалізуються переважно у *mer*-форми; навпаки, взаємодія i-Hleu з *mer*- і *fac*- $[Co(Etm)_3] \cdot 3H_2O$ приводить до утворення *fac*-форми сполуки; при заміщенні β -аминоетилат-іона на лейцин утворюються обидва ізомери комплексу $[CoEtm_2Amk] \cdot nH_2O$ в залежності від будови вихідного трис-(β -аминоетилата) кобальту(ІІІ), тобто з *fac*- $[Co(Etm)_3] \cdot 3H_2O - fac- , а з *mer* - *mer*-форма.$

Просторова будова та відносний енергетичний стан ізомерних форм координаційних сполук може бути оцінена шляхом теоретичного моделювання, зокрема, методами квантової хімії. Метою проведеного дослідження стало визначення геометричних параметрів та енергії утворення ізомерних форм комплексів $[Co(Etm)_3]$ із симетрією координаційного поліедра, близькою до C_2 (*mer*- $[Co(Etm)_3]$) або C_3 (*fac*- $[Co(Etm)_3]$), що спричинено різницею взаємного розташування атомів кисню та азоту в оточенні Co(ІІІ).

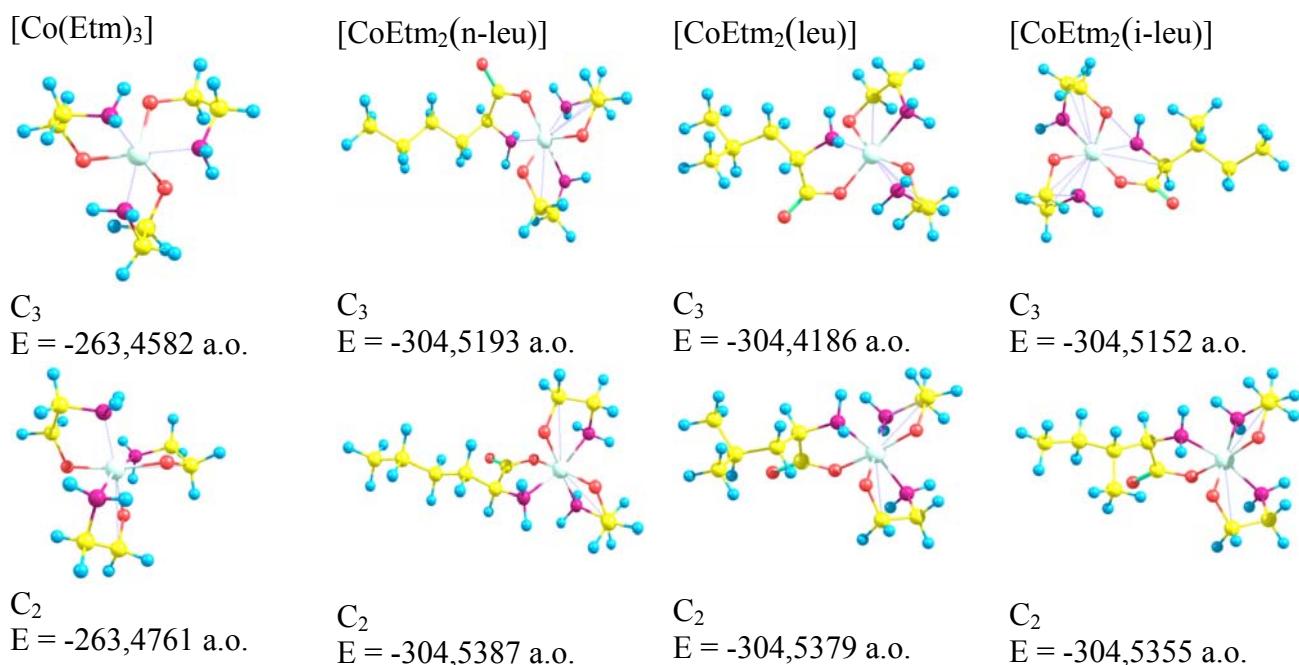


Рис.1 Просторова будова та енергії утворення комплексів $[Co(Etm)_3]$ та $[CoEtm_2Amk]$ (Amk : залишок норлейцину (n-leu), лейцину (leu) або ізолейцину (i-leu)

Всі розрахунки виконано обмеженим методом Хартрі-Фока-Рутана з використанням базисного набору SBKJC, який передбачає використання ефективного оствового потенціалу для зменшення обсягу обчислень. Термодинамічні характеристики обчислено в гармонічному наближенні жорсткого ротатора з масштабуючим множником 0,89 при нормальному атмосферному тиску. Для розрахунків використано програмний комплекс GAMESS для MS Windows (версія 6.4 створена проф. А. Грановським у МДУ, Росія).

Результати розрахунків свідчать, що значення повної енергії у вакуумі ізольованих комплексів з симетрією координаційного поліедра, близькою до C_3 (*fac*- $[CoEtm_2Amk]$), знаходяться на шкалі енергій вище, ніж аналогічні значення для ізомерів з симетрією координаційного поліедра, близькою до C_2 (*mer*- $[CoEtm_2Amk]$).

Для з'ясування стану комплексів при різних температурах виконано розрахунок величин вільної енергії Гіббса ΔG в інтервалі температур від 1 до 900 К. З одержаних результатів випливає, що термодинамічні параметри ізомерів поблизу 0 К є досить близькими, але при підвищенні температури помітно розщеплюються для кожної з пар ізомерів (особливо це помітно для комплексів, що містять залишок лейцину). Домінування ізомерів з симетрією координаційного поліедра C_2 зберігається у всіх випадках, крім комплекса з ізо-лейцином, де переважною є форма з симетрією координаційного поліедра C_3 .

Таблиця 1 - Розраховані величини вільної енергії Гіббса (кДж/моль) ізомерів комплексів $[Co(Etm)_3]$ та $[CoEtm_2Amk]$

Комплекс		Temperatura, K									
		1	100	200	300	400	500	600	700	800	900
		ΔG									
$[Co(Etm)_3]$	C_3	677	652	616	571	518	456	387	310	227	137
	C_2	677	652	616	571	521	456	387	310	226	136
$[CoEtm_2(leu)]$	C_3	912	883	838	781	712	631	541	440	330	211
	C_2	912	882	837	779	709	628	537	435	325	205
$[CoEtm_2(i-leu)]$	C_3	912	883	838	781	712	632	541	440	330	212
	C_2	912	883	839	781	712	632	541	441	331	213
$[CoEtm_2(n-leu)]$	C_3	913	883	837	779	709	628	537	435	325	205
	C_2	912	882	836	777	706	624	532	430	318	198

Таким чином, з'ясовано, що під впливом громіздкого вуглеводневого радикала R, рух якого у внутрішній сфері комплексу утруднений, відбувається зміна конформації α -амінокислотного хелатного кільця, спричинена тим, що некоординований атом кисню карбоксилу може перебувати як в площині халатного циклу або поза нею [4].

1. Удовенко В.В., Степаненко О.Н. //Журн. неорган. химии. –1969. – 14, №6. – С. 1581–1585.
2. Степаненко О.Н., Трачевский В.В., Качоровская О.П. //Координат. химия. – 2001. –27, №3. – С. 193-197.
3. Гуля А.П., Кокунов Ю.В., Шова С.Г и др. // Докл. АН СССР. – 1989. – 305, №9. – С. 627–631.
4. Хоккінс К. Абсолютная конфигурация комплексов металлов. М.: Мир, 1974, 411 с.

СЕКЦІЯ 2
**КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА
БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ**

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ
ХРОМОВМІСНИХ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА**

Яцков М.В., Корчик Н.М., Бєлікова С.В.

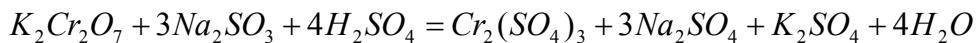
Національний університет водного господарства та природокористування, svetik_belik@mail.ru

На сучасному етапі розвитку технологій очищення стічних вод для оптимізації процесів та апаратів широке значення набули розрахункові методи, метою яких є створення математичних моделей хіміко-технологічних процесів.

Актуальним є визначення способів обробки та основних технологічних параметрів (ступінь перетворення (X), витрати реагентів (B), окисно-відновний (Eh) і кислотно-основний (pH) показники середовища) для знешкодження помірно концентрованих та концентрованих стічних вод з врахуванням можливої подальшої розробки систем регулювання даного процесу.

Авторами були проведені дослідження з метою знешкодження хромовмісних стічних вод різної концентрації, які умовно поділили за вмістом сполук Хрому на слабо концентровані (50-500 мг/л), помірно концентровані (до 1г/л) та високо концентровані (від 1 г/л). При цьому визначали дози реагентів, які необхідні для відновлення Cr^{6+} , коефіцієнт запасу (K), ефективність вилучення Хрому. Процес знешкодження контролювався за значеннями окисно-відновного потенціалу (Eh) та за активною реакцією середовища (pH).

Відомо, що реакція відновлення Cr^{6+} сульфітом натрію відбувається у кислому середовищі (оптимальне pH = 2):



Згідно з цим рівнянням на відновлення 1 масової частини Cr^{6+} необхідно 3,6 масових частин Na_2SO_3 . Але за літературними та практичними даними для повного відновлення Cr^{6+} до Cr^{3+} необхідний значний надлишок сульфіту натрію. При цьому відносне значення цього надлишку залежить від початкової концентрації Cr^{6+} в розчині і воно тим більше, чим менша концентрація Cr^{6+} .

Встановлені відповідні закономірності (рис.1), які зв'язують надлишок реагенту з початковою концентрацією Cr^{6+} .

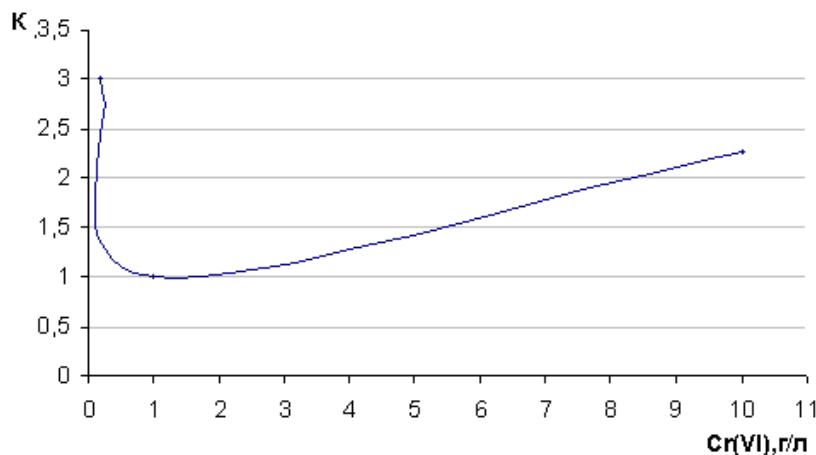


Рис.1. Залежність коефіцієнту запасу (надлишок реагенту за стехіометричними розрахунками) від початкової концентрації Cr^{6+} г/л.

Коли розглядаються помірно концентровані та концентровані стічні води, то стехіометричні коефіцієнти не відповідають теоретичній математичній моделі процесу. Тоді доводиться встановлювати відповідність між експериментальними даними та прийнятим механізмом. Експериментальні дослідження та методика обробки цих даних, що відносяться до витрат реагентів, має важливе значення.

В даній роботі на основі експериментальних дослідів була проведена робота з створення математичної моделі управління для помірно концентрованих та концентрованих хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва.

Як критерій оптимальності розглядають ступінь перетворення (X) Cr^{6+} до Cr^{3+} . Аналогічним параметром є ступінь очищення води. Оптимізуючими факторами є кислотно-основний показник середовища (рН), витрата реагенту (B), початкова концентрація Cr^{6+} . Витрата реагенту (коефіцієнт запасу К) визначається на підставі кінцевих концентрацій Cr^{6+} , що відповідають стехіометричним значенням витрати реагенту з надлишком в 2-6 разів.

Запишемо залежність ступеня перетворення X при знешкодженні хромовмісних стічних вод за різних концентрацій Cr^{6+} (0,2 г/л, 1г/л, 10г/л) від окисно-відновного потенціалу (Eh) і коефіцієнта запасу (K) у вигляді відповідного лінійного рівняння.

Загальний вигляд рівняння:

$$y = b_0 + b_1 Eh + b_2 B. \quad (1)$$

Матриця набуде вигляду:

$$X = \begin{pmatrix} 1 & 435 & 3 \\ 1 & 355 & 1 \\ 1 & 215 & 3 \end{pmatrix} \quad Y = \begin{pmatrix} 0.97 \\ 0.98 \\ 0.99 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Систему нормальних рівнянь отримаємо з формули:

$$\begin{cases} b_0 \sum_{j=3}^3 x_{0j}^2 + b_1 \sum_{j=3}^3 x_{0j}x_{1j} + b_2 \sum_{j=3}^3 x_{0j}x_{2j} = \sum_{j=3}^3 x_{0j}y_j; \\ b_0 \sum_{j=3}^3 x_{0j}x_{1j} + b_1 \sum_{j=3}^3 x_{1j}^2 + b_2 \sum_{j=3}^3 x_{1j}x_{2j} = \sum_{j=3}^3 x_{1j}y_j; \\ b_0 \sum_{j=3}^3 x_{0j}x_{2j} + b_1 \sum_{j=3}^3 x_{1j}x_{2j} + b_2 \sum_{j=3}^3 x_{2j}^2 = \sum_{j=3}^3 x_{2j}y_j. \end{cases} \quad (3)$$

Система нормальних рівнянь буде мати вигляд:

$$\begin{cases} 3b_0 + 1005b_1 + 7b_2 = 2.94; \\ 1005b_0 + 361475b_1 + 2305b_2 = 982.7; \\ 7b_0 + 2305b_1 + 19b_2 = 6.86. \end{cases} \quad (4)$$

Розв'язавши дану систему рівнянь методом Гауса, отримаємо таке лінійне рівняння:

$$X = -0.002 \cdot K + 0.001 \cdot Eh + 1.001. \quad (5)$$

Виразимо коефіцієнт запасу (K) через початкову концентрацію Cr^{6+} , описавши відповідну залежність на (рис.1). Тоді математична залежність коефіцієнту запасу (K) від початкової концентрації Cr^{6+} буде мати наступний вигляд:

$$K = 0,11 \cdot C(Cr^{6+}_{noч})^2 - 1,126C(Cr^{6+}_{noч}) + 3,5. \quad (6)$$

Підставивши рівняння (6) у рівняння (5), отримаємо залежність ступеня перетворення (X) від основних параметрів процесу відновлення Cr^{6+} , а саме від початкової концентрації Cr^{6+} , витрати реагенту, значеннями окисно-відновного потенціалу (Eh). Данна залежність буде мати вигляд:

$$X = -0.002 \cdot [0,11 \cdot C(Cr^{6+}_{nox})^2 - 1,126C(Cr^{6+}_{nox})] + 3,5 + 0.001 \cdot Eh + 1.001. \quad (7)$$

Розкривши дужки у рівнянні (7), отримаємо:

$$X = (-0.00022 \cdot C(Cr^{6+}_{nox})^2 - 0.00225 \cdot C(Cr^{6+}_{nox}) - 3.49) + 0.001 \cdot Eh + 1.001. \quad (8)$$

За допомогою отриманої моделі процесу відновлення Cr^{6+} в помірно концентрованих та концентрованих стічних водах можливо передбачити хід та характер перебігу даного процесу при динамічній роботі.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ СИНТЕТИЧНОГО ПАЛИВА З СИРОВИНИ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ

Бондаренко С.Г., Степанов М.Б., Василькевич О.І., Хоменко А.О.

Національний технічний університет України «КПІ», sgb@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Нині очевидна необхідність попередження або ж послаблення екологічної кризи та її наслідків. Один із шляхів у вирішенні цієї глобальної проблеми є пошук альтернативної сировини для виробництва різних видів енергії. Розвиток в Україні енергетики, заснованої на використанні відновлюваних джерел енергії, стимулюється дефіцитом традиційних паливно-енергетичних ресурсів і рухом в захист екології. Виснаження родовищ корисних копалини і необхідність заміни невідновлюваних джерел енергії відновлюваними привело до відродження інтересу до сировинних ресурсів рослинного і тваринного походження.

Важливою перевагою палив на основі рослинних олій являється їх більш висока екологічність як під час виробництва, так і застосування. Саме цей факт вказує на велику перспективність їх використання в недалекому майбутньому.

В роботі розглянуто технологію виробництва біодизельного палива, що передбачає переробку рослинних олій у біодизель шляхом переетерифікації за присутності лужного катализатору з отриманням гліцерину як побічного продукту.

На схемі очищена олія поступає в нагрівач, де подігрівається до 60°C, а потім – у реактор, де змішується у розчином лугу у метиловому спирті. У реакторі відбувається процес переетерифікації олії - жири вступають у реакцію з метиловим спиртом за наявності катализатора (лугу), внаслідок чого утворюються складні ефіри, а також гліцеролова фаза. Гліцеролова фаза складається на 56% з гліцерину, 13% з жирних кислот, 10% ефірів, 9% неорганічних солей, 8% з води. Суміш поступає на розділювач, де біопаливо відділяється від гліцерину та поступає на остаточну очистку.

Для якісного проведення реакції переетерифікації в реактор потрібно додати надлишок метанолу, а саму реакцію проводити при заданих значеннях тиску і температури з використанням оптимальної кількості катализатора.

На кінцеву якість біодизельного палива суттєво впливає кількість води у вихідній сировині, забрудненість олії вільними жирними кислотами, якість метилового спирту, кількість катализатора, температура і тиск, наявність операції промивання біопалива, термін проведення процесу переетерифікації, наявність системи очищення палива від сторонніх включень тощо.

Найбільш ефективним шляхом розрахунку параметрів технологічної схеми являється комп'ютерне моделювання за допомогою програм-симулаторів, але процес симулювання даного виробництва ускладнений відсутністю у бібліотеці речовин необхідних параметрів, і дає невірні результати. Тому для розрахунку параметрів технологічної схеми обране середовище MathCad.

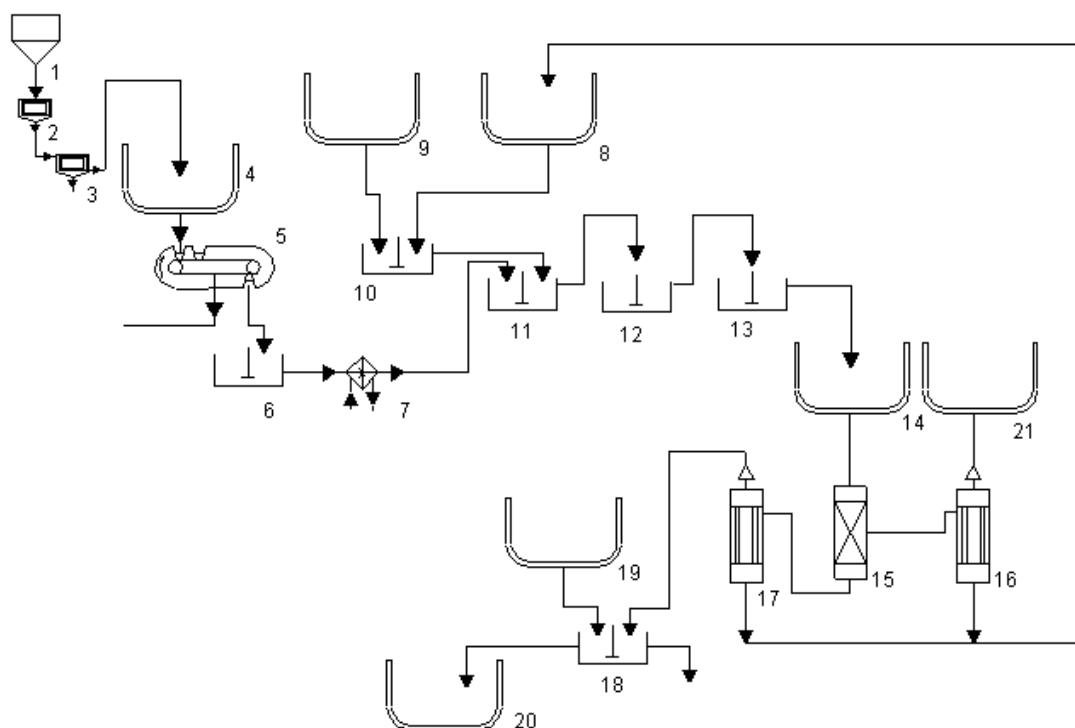


Рис. 1 Технологічна схема процесу виробництва синтетичного палива із сировини рослинного походження:

1 – бункер загрузки сировини; 2 – олійний прес; 3 – фільтр грубої очистки; 4 – проміжна ємність для олії; 5 – фільтр очистки олії; 6 – збірник очищеної олії; 7 – проточний підігрівач олії; 8 – бак з метиловим спиртом (метанолом); 9 – бак з лугом (КОН); 10 – бак приготування метоксиду (розвчин КОН у метанолі); 11, 12, 13 – блок реакційних апаратів (гідродинамічних змішувачів); 14 – буферна ємність для ефірно-гліцеринової суміші; 15 – гравітаційний сепаратор (відстійник для ефірно-гліцеринової суміші); 16, 17 – рекуперативні випарні апарати (для випаровування метанолу); 18 – апарат кінцевої очистки біодиделю; 19 – бак з присадкою; 20, 21 – збірники готових продуктів (біодизелю та гліцерину).

Для розрахунку матеріального балансу були враховані тільки ті апарати, у яких присутні матеріальні перетворення. Отже, схема для розрахунку матеріального балансу матиме вигляд, як показано на рис.2.

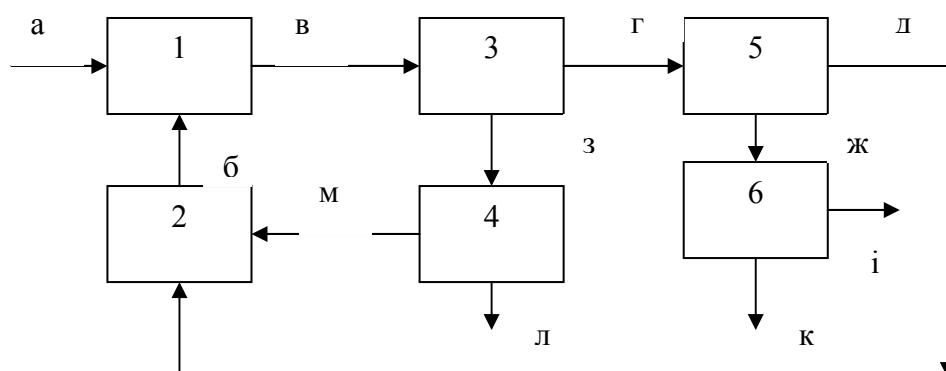


Рис. 2 – Схема процесу для розрахунку матеріального балансу з технологічною схемою:
1 – реакційний змішувач; 2 – ємність з метоксидом; 3 – гравітаційний сепаратор;
4, 5 – рекуперативні випарні апарати; 6 – апарат кінцевої очистки біодизелю.

Результати розрахунку схеми у середовищі MathCad представлені у табл.1.

Таблиця 1 – Матеріальний баланс схеми

Речовини, кг / потоки	а	б	в	г	д	ж	з	і	к	л	м
Олія	1040,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Метанол	0	144,0	18,4	9,2	9,2	0	9,2	0	0	0	9,2
KOH	0	19,0	19,0	19,0	0	0	0	0	0	0	0
Глицерин	0	0	150,9	0	0	0	150,9	0	0	150,9	0
Біопаливо	0	0	1000,0	1000,0	0	1000,0	0	0	1000,0	0	0
Вода	0	0	14,7	14,7	0	14,7	0	14,7	0	0	0

Проведені розрахунки показали, що з 1040 кг олії можливо отримати до 1000 кг біопалива, а також 150,9 кг глицерину, який знаходить широке застосування у фармацевтичній практиці та косметиці.

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ В РОЗРОБЦІ ІНГІБІТОРІВ ПРОТЕЙНКІНАЗИ FGFR1

Грищенко А. А., Бджола В. Г., Кухаренко О. П., Ярмолюк С. М.

Інститут молекулярної біології та генетики andrey.grisch@gmail.com

Кіназа рецептору фактору росту фібробластів 1 (FGFR1) належить до родини рецепторних тирозинових протеїнкіназ. FGFR1 виконує численні функції в організмі в ході ембріонального розвитку. В дорослих організмів кіназа бере участь в регуляції об'єму м'язової та жирової тканин і процесах репарації [1]. Основна роль FGFR1 в постнатальному розвитку – регуляція процесу ангіогенезу [2], який необхідний для росту пухлин. Відповідно інгібітори даної кінази можна використовувати для ефективного лікування ряду хвороб, в тому числі і онкогенних. Тому метою нашої роботи був пошук інгібіторів протеїнкінази FGFR1.

Для пошуку інгібіторів використовувався метод рецептор-орієнтованого віртуального скринінгу з перевіркою результатів тестуванням *in vitro*. Віртуальний скринінг проводили за допомогою пакету програм DOCK та AutoDock. Доковані ліганди сортувались по показникам енергії зв'язування і перевірялись візуально. Інгібіторні властивості відібраних лігандів тестувались на рекомбінантній кіназі з використанням радіоактивної мітки γ -³²P-ATФ. Для активних інгібіторів визначалося значення IC₅₀.

В результаті віртуального скринінгу 3500 хромонів для тестування було відібрано 25 флавонових сполук. Тести *in vitro* показали наявність інгібіторних властивостей в 6 сполук в мікромолярному діапазоні. Найбільшу активність (IC₅₀ 3,6 мкМ) мала сполука 6-метил-2'-етокси-3-флавонол (рис.1).

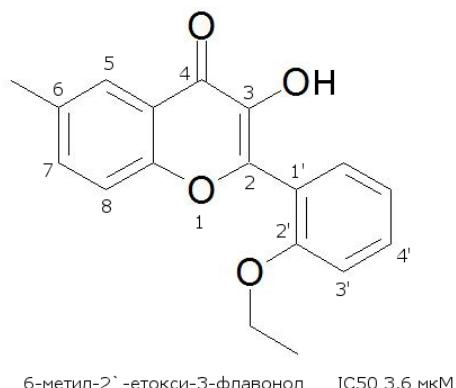


Рис. 1. Структура активного інгібітора FGFR1

Досліджено вплив замісників в фенільному кільці та хромоновому гетероциклі флавонолів на ефективність інгібування FGFR1. Найвищу інгібіторну активність мали

сполуки з алкоксильними та галогеновими замісниками в 2` положенні фенілу, меншу активність проявляли сполуки з замісниками в 3` положенні. Сполуки з замісниками в 4` положенні не мали виражених інгібіторних властивостей. В хромоновому гетероциклі введення гідрофобних замісників в 6 положення збільшує інгібіторні властивості, а замісники в 7 і 8 положенні – не мають ефекту на інгібування кінази.

Встановлено, що для проявлення інгібіторної активності флавонів проти FGFR1 необхідна наявність гідроксильної групи в 3 положенні хромонового гетероциклу, оскільки всі 6 виявлених інгібіторів FGFR1 відносились до підкласу флавонолів.

Для багатьох інгібіторів протеїнкіназ показано важливість гідрофобних взаємодій з амінокислотним залишком, що оточують шарнірний регіон та в глибині сайту зв'язування для проявлення інгібіторного ефекту. В досліджених нами сполуках було виявлено помітне збільшення інгібіторних властивостей при введенні в положення 6 хромонового гетероциклу гідрофобної метильної групи. З іншого боку метильні замісники в положеннях 7 і 8 не спричиняють подібного ефекту.

На основі даних докінгу, тестування *in vitro* та літератури нами запропонована модель зв'язування флавонолів з АТФ-зв'язуючим центром FGFR1. Згідно даній моделі хромоновий гетероцикл займає положення навпроти шарнірної ділянки кінази, утворюючи при цьому два водневі зв'язки: 3-гідроксигрупа утворює водневий зв'язок з атомом Оксигену основного ланцюга Глу562, а карбонільна група хромонового гетероциклу утворює водневий зв'язок з атомом Нітрогену основного ланцюга Алі564 на шарнірному регіоні кінази. Фенільний радикал орієнтований вглиб сайту зв'язування і утворює гідрофобні зв'язки в кишенні селективності FGFR1 (рис. 2.). В комплексах флавонових інгібіторів та протеїнкіназ з визначеною просторовою структурою спостерігається подібна орієнтація інгібіторів в активному центрі кінази [3].

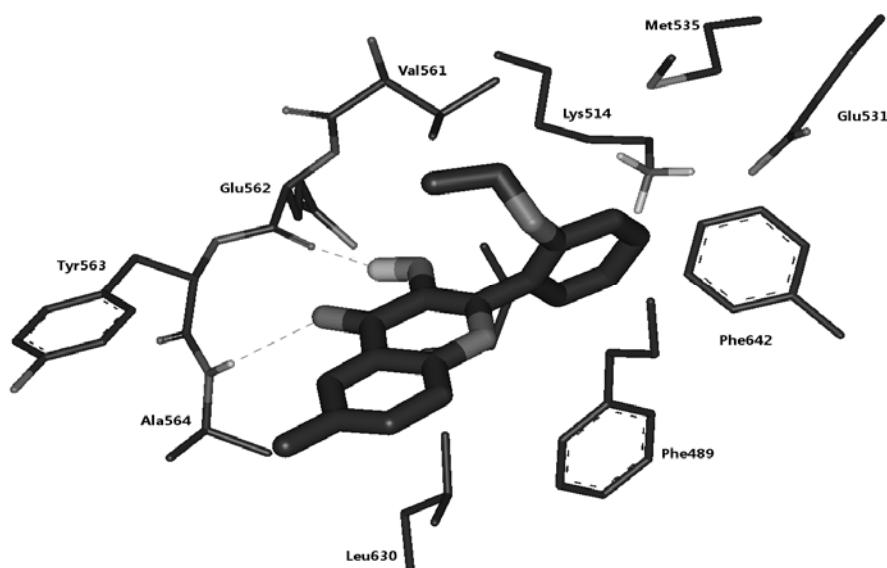


Рис.2 Модель зв'язування флавонольних інгібіторів з АТФ-зв'язуючим сайтом FGFR1

Отримані в даній роботі результати можна застосовувати для оптимізації інгібіторів протеїнкінази FGFR1.

1. Groth C., Lardelli M. The structure and function of vertebrate fibroblast growth factor receptor 1 // Int J Dev Biol. – 2002. – Vol. 46, No. 4. – P. 393-400.
2. Folkman J., and D'Amore P.A. Blood vessel formation: what is its molecular basis? // Cell. – 1996. – Vol. 87 – P. 1153–1155.
3. Lu H.S., Chang D.J., Baratte B., Meijer L., Schulze-Gahmen U. Crystal Structure of a Human Cyclin-Dependent Kinase 6 Complex with a Flavonol Inhibitor, Fisetin // J.Med.Chem. – 2005. – Vol. 48. – P. 737-747.

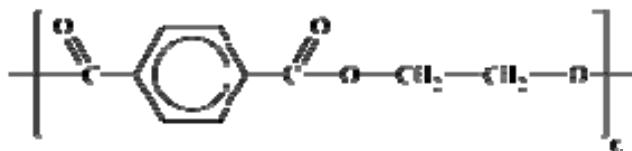
КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ УТИЛІЗАЦІЇ ПРОДУКТІВ ХІМІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ

Бондаренко С.Г., Степанов М.Б., Василькевич О.І., Старостін А.Р.

Національний технічний університет України «КПІ», sgb@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Світове виробництво пластмас зростає на 5-6% щорічно і, за прогнозами, у 2010 році досягне 250 млн. тонн. Використання тільки пластмасової упаковки пов'язане з утворенням відходів у розмірі 40 - 50 кг/людина на рік. Основна питома вага в загальній масі полімерних відходів належить поліетилентерефталату (ПЕТ) – приблизно 25%. Щорічно зростання світового ринку ПЕТ складає в середньому 10%.

ПЕТ – термопластичний полімер, що за хімічною будовою відноситься до поліестерів:



Відходи ПЕТ утворюються на всіх стадіях процесу переробки сировини у вироби: при екструзії, літті, пресуванні, вакуум-формуванні, видуванні із заготовки. Тому відходи ПЕТ мають найрізноманітніші форми і розміри, проте, основний внесок до складу відходів ПЕТ вносять пластикові пляшки з-під напоїв

Розробка нової передової технології переробки ПЕТ відходів – актуальне завдання, як з погляду поліпшення екологічної ситуації в країні, так і з погляду подальшого розвитку переробних галузей промисловості.

В роботі розглянуто технологію хімічної переробки ПЕТ (рис.1), що передбачає омилення поліестеру у спиртовому середовищі з отриманням в якості кінцевих продуктів переробки етиленгліколю та солі терефталевої кислоти.

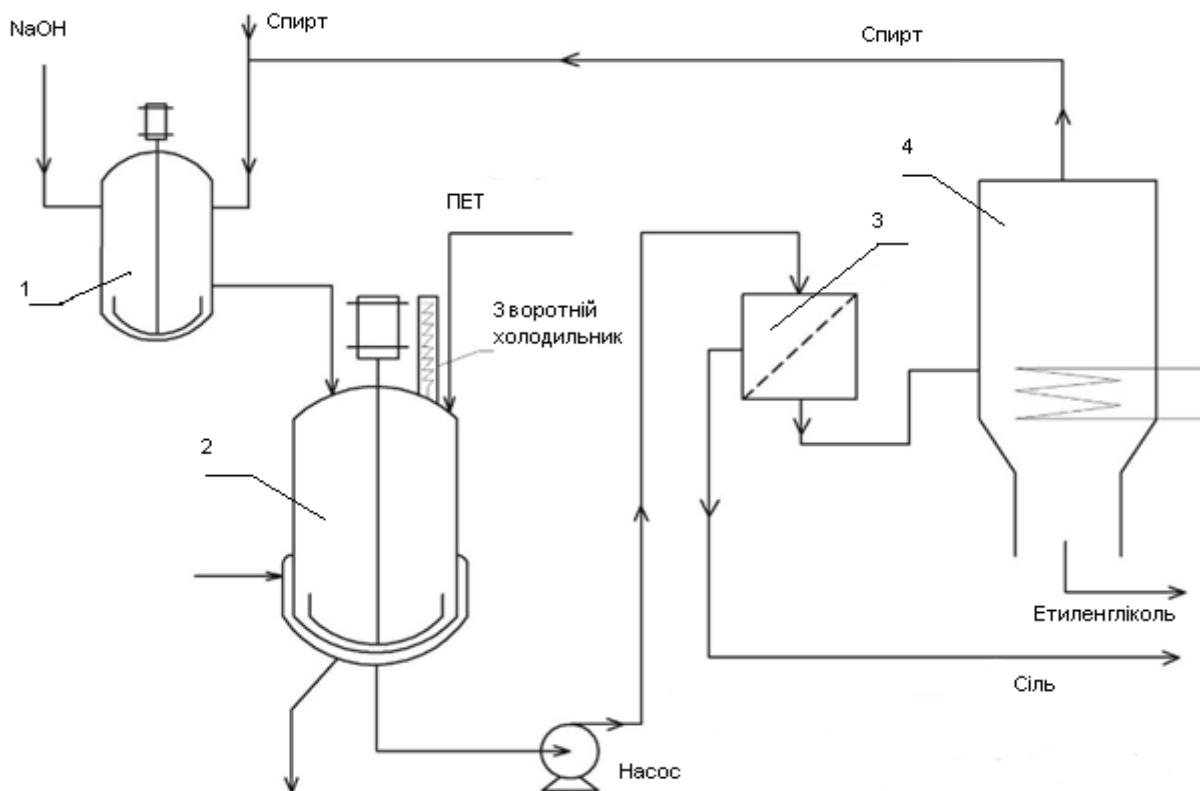
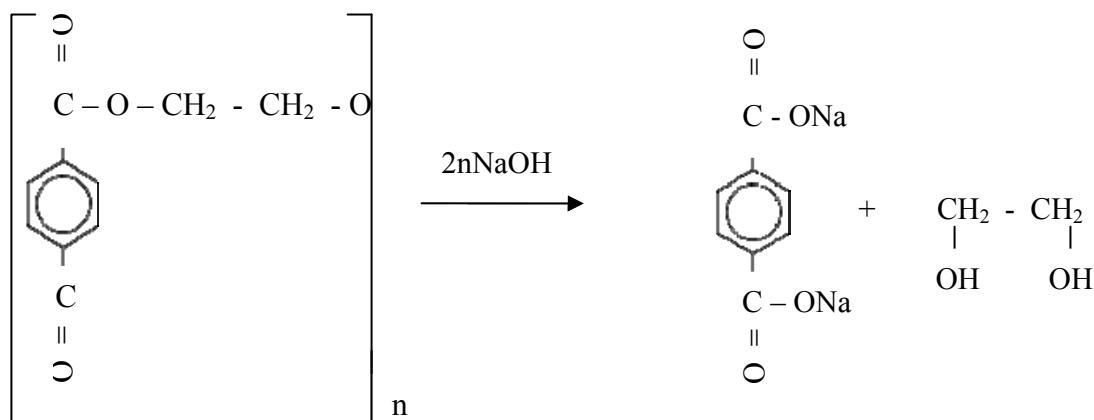


Рис. 1 Технологічна схема процесу хімічного розкладу ПЕТ.

1 – змішувач; 2 – реактор; 3 – фільтр відділення солі; 4 – колонна відгонки спирту.

В основі процесу хімічна реакція омилення, яка описується наступною схемою:



Згідно технологічної схеми гідрооксид натрію (NaOH) у змішувачі 1 розчиняється в етиловому спирті, потім подається в реактор 2, куди завантажуються подрібнені відходи ПЕТ. Для прискорення реакції, суміш підігрівається до 60°C . Після закінчення реакції отримана суспензія насосом подається на фільтр 3, де відбувається розділення на тверду фазу – сіль терефталевої кислоти, та рідку – розчин етиленгліколю у спирті. Цей розчин розділяється на компоненти шляхом відгонки спирту у колонні 4.

Для розрахунку параметрів технологічної схеми обране середовищі MathCad.

Були враховані тільки ті апарати, у яких присутні матеріальні перетворення. Схема для розрахунку матеріального балансу має вигляд, як показано на рис.2.

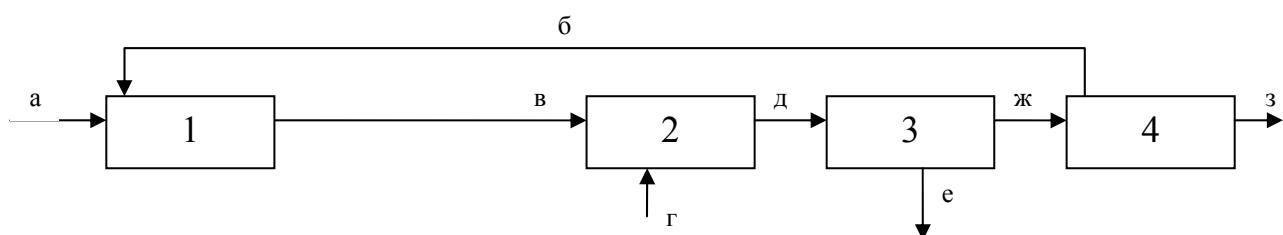


Рис. 2 Схема процесу для розрахунку матеріального балансу технологічної схеми.
1 – змішувач; 2 – реактор; 3 – фільтр відділення солі; 4 – колонна відгонки спирту.

Результати розрахунку схеми у середовищі MathCad представлені у табл.1.

Таблиця 1 – Матеріальний баланс схеми

Речовини, кг / потоки	а	б	в	г	д	е	ж	з
ПЕТ	0	0	0	600	0	0	0	0
Спирт	0	1500	1500	0	1500	0	1500	0
NaOH	250	0	250	0	0	0	0	0
Етиленгліколь	0	0	0	0	192,82	0	192,82	192,82
Сіль	0	0	0	0	656,25	656,25	0	0

Проведені розрахунки показали, що переробка 600 кг відходів ПЕТ при використанні 250 кг лугу дає можливість отримати 656,25 кг динатрієвої солі терефталевої кислоти та 192,85 кг етиленгліколю. Ці сполуки є мономерами для отримання первинного ПЕТ, а етиленгліколь також знаходить широке застосування як складова частина охолоджуючих рідин. Важливою ознакою ефективності процесу є повний рецикл етилового спирту – середовища для проведення реакції, а також можливість використання даної схеми для переробки відходів, забруднених іншими видами полімерів.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФОРМУВАННЯ ЩІЛЬНОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИТІВ ПІД ЧАС УЩІЛЬНЕННЯ З ГАЗОВОЇ ФАЗИ

Скачков В.О., Іванов В.І.

Запорізька державна інженерна академія, colourmet@zgia.zp.ua

Властивості вуглецевих композитів залежать від поруватості структури, зниження якої сягається процесами заповнення її піролітичним вуглецем із газової фази (природного газу) під час ізотермічного газофазового ущільнення.

Вважають, що під час реалізації даного процесу швидкість осадження піролітичного вуглецю у поруватій структурі карбонізованого вуглепластика є достатньо малою, а поруватість карбонізованого вуглепластика є функцією часу, яка поволі змінюється.

Моделювання процесу ущільнення вуглецевих композитів із газової фази припускає побудову зв'язаної системи диференційних рівнянь, що описують дифузію реакційних газів до поруватої структури карбонізованого вуглепластика з урахуванням їх розкладання на стінках пор, а також формування фактичної щільності за товщиною виробу з вуглецевого композиту.

У такому разі завдання про перенесення маси в одиничній циліндровій порі карбонізованого вуглепластика можна подати нижче наведеною системою рівнянь:

$$\frac{d^2 C_i}{d\ell^2} = \frac{2k_i^s \cdot C_i}{\bar{r} \cdot D_i}; \quad (1)$$

$$g \cdot \frac{d\rho}{d\ell} = \sum_{i=1}^N S_i \cdot k_i^s \cdot C_i; \quad (2)$$

$$C_i|_{\ell=0} = C_i^0; \quad (3)$$

$$\left. \frac{dC_i}{d\ell} \right|_{\ell=h} = 0; \quad (4)$$

$$\rho|_{\ell=0} = \rho_0, \quad (5)$$

де C_i^0 , C_i – початкова та поточна концентрація i -го реагуючого компоненту в обсязі реактора, $\text{кг}/\text{м}^3$, відповідно; ℓ , \bar{r} – глибина та середній радіус пори, м, відповідно; k_i^s – константа швидкості гетерогенної реакції i -го реагуючого компоненту, $\text{м}/\text{s}$ на поверхні ущільнюваного вуглепластика S , м^2 ; D_i – коефіцієнт дифузії i -го реагуючого компоненту, $\text{м}^2/\text{s}$; g – швидкість зростання піролітичного вуглецю, $\text{м}/\text{s}$; $2h$ – товщина виробу, м; S_i – питома реакційна поверхня композиту, $\text{м}^2/\text{кг}$; ρ_0 – початкова щільність матеріалу карбонізованого вуглепластика, $\text{кг}/\text{м}^3$; N – кількість реагуючих компонентів в обсязі реактора.

Розв'язання диференційного рівняння (1) з урахуванням умов (3)-(5) можна записати у вигляді співвідношень:

$$C_i = \frac{C_i^0 \cdot \left\{ \exp \left[\left(2k_i^s / \bar{r} \cdot D_i \right)^{0.5} \cdot (l - 2h) \right] + \exp \left[-l \cdot \left(2k_i^s / \bar{r} \cdot D_i \right)^{0.5} \right] \right\}}{1 + \exp \left[2 \cdot l \left(2k_i^s / \bar{r} \cdot D_i \right)^{0.5} \right]}, \quad (6)$$

Значення питомої реакційної поверхні карбонізованого вуглепластика S_i відповідає питомій поверхні пор, тому її можна визначити за формулою:

$$S_i = \frac{2(\rho_n - \rho)}{\bar{r} \cdot \rho_n \cdot \rho}, \quad (7)$$

де ρ_n – дійсна щільність матеріалу карбонізованого вуглепластика, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Підставляючи формулу (7) до диференційного рівняння (2) та враховуючи співвідношення

$$\vartheta = \frac{1}{\rho_0} \cdot \sum_{i=1}^N k_i^s \cdot C_i \quad (8)$$

одержують

$$\frac{d\rho}{dl} = \frac{2(\rho_n - \rho)}{\bar{r} \cdot \rho_n \cdot \rho} \cdot \sum_{i=1}^N h_i \cdot C_i \cdot \frac{\rho_0}{\sum_{i=1}^N k_i^s}. \quad (9)$$

Під час подальшого інтегрування рівняння (9) за ρ (у межах від ρ_0 до ρ) та за l (у межах від 0 до ℓ) одержують трансцендентне рівняння щодо параметра, який характеризує змінювання щільності матеріалу ущільнюваного вуглепластика за товщиною стінки виробу:

$$\begin{aligned} \rho_n \cdot \ln\left(\frac{\rho_n - \rho}{\rho_n - \rho_0}\right) &= \frac{2\rho_0}{\bar{r} \cdot \sqrt{\frac{2k_i^s}{\bar{r} \cdot D_i}}} \cdot \sum_{i=1}^N k_i^s \cdot C_i^0 \cdot \\ &\cdot \frac{\left\{ 1 + \exp\left[\sqrt{\frac{2k_i^s}{\bar{r} \cdot D_i}} \cdot (\ell - 2h)\right] - \exp\left[-\ell \cdot \sqrt{\frac{2k_i^s}{\bar{r} \cdot D_i}}\right] - \exp\left[-2h \cdot \sqrt{\frac{2k_i^s}{\bar{r} \cdot D_i}}\right] \right\}}{1 - \exp\left[-2h \cdot \sqrt{\frac{2k_i^s}{\bar{r} \cdot D_i}}\right]}. \end{aligned} \quad (10)$$

Для реалізації обчислювального експерименту на ПЕОМ з використанням запропонованої математичної моделі розроблено комп'ютерну програму на алгоритмічній мові TURBO-PASKAL.

Початковими даними для розрахунків є: склад і витрата природного газу; геометричні параметри реактора; початкова поруватість карбонізованого вуглепластика; середній радіус пор; товщина стінки виробу з карбонізованого вуглепластика; температура та залишковий тиск у реакторі; тривалість процесу осадження піролітичного вуглецю; енергія активації процесів розкладання індивідуальних вуглеводнів.

Вихідними параметрами роботи програми слугують: розподіл концентрації індивідуальних вуглеводнів (радикалів) в обсязі реактора та у поруватій структурі ущільнюваного вуглепластика; швидкість осадження піролітичного вуглецю; розподіл щільності карбонізованого вуглепластика за товщиною стінки виробу на його різних ділянках.

Апробацію розробленої математичної моделі здійснювали шляхом розрахунків піролітичного ущільнення композиту на основі графітованих вуглецевих тканин і феноло-формальдегідного в'яжучого новолачного типу в середовищі природного газу (96,30% CH_4 ; 0,50% C_2H_6 ; 0,35% C_3H_8 ; 0,05% C_4H_{10} ; 2,0% H_2 ; 0,80% N_2) за температури 1000...1060 °C та залишкового тиску 1,0 кПа (витрата газу – $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{s}$, відкрита поруватість карбонізованого композиту – 26%, середній радіус пор – 8,0 мкм).

Зіставленням розрахункових значень щільності карбонізованого вуглепластика та фактичних даних, одержаних під час проведення експериментів, встановлено достовірність запропонованої моделі та застосовність її для кількісної оцінки розподілу щільності вуглецевого матеріалу за товщиною стінки виробу під час його ізотермічного ущільнення із газової фази (величина розбіжності зазначених значень не перевищувала 0,6%).

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

Карпенко О.С., Куць В.С., Лобанов В.В.

Институт химии поверхности НАН Украины, lobanov_victor@isc.gov.ua

В последнее время появились веские экспериментальные доказательства [1], получившие теоретическое обоснование [2], возможности существования магнитного упорядочения в веществах, электроны атомов которых находятся исключительно в *s*- и *p*-состояниях. Для объяснения причин появления магнетизма в них привлекаются два положения. Согласно первому из них генерация дефектов, в частности вакансий, в некоторых типах кристаллических решеток приводит к появлению локальных магнитных моментов с различными типами упорядочения. Второе положение использует предположение о том, что для кластеров некоторых пространственных форм в окрестности уровня Ферми наблюдается высокая кратность вырождения одноэлектронных уровней, что, в соответствии с правилом Гунда для вырожденных состояний атомов и молекул, приводит к возможности их однократного заполнения и, следовательно, к появлению магнитного момента в основном электронном состоянии (ОЭС) кластера.

Среди веществ в наибольшей степени подходящих для создания магнитов на *s*- и *p*-электронах особое место занимает углерод, в частности его аллотропная форма – графен. Собственно графен (бесконечная двумерная гексагональная решетка атомов углерода) обладает свойствами диамагнитного полуметалла, напротив плоские углеродные нанокластеры конечных размеров графеноподобной структуры являются парамагнитными металлами или полупроводниками [3].

В большинстве теоретических работ, посвященных рассмотрению свойств, в том числе и магнитных, нанокластеров углерода графеноподобной структуры, используется приближение сильной связи, которое составляет основу метода Хаббарда. Во многих случаях результаты, полученные в рамках этой модели, совпадают с данными расчетов в приближении теории функционала плотности (ТФП). Однако игнорирование в модели Хаббарда влияния конечности кластера (краевые эффекты) и возможного наличия в кластере различного рода одно- и многоатомных вакансий не позволяет выявить основные факторы, определяющие появление магнитных свойств углеродных нанокластеров.

В предлагаемой работе приведены результаты расчета равновесного пространственного строения и электронной структуры плоских углеродных кластеров идеальной графеноподобной структуры различной формы, а также содержащих одноатомные вакансии, полученные методом ТФП [4] (обменно-корреляционный функционал B3LYP, базисный набор 6-31 G**).

Для дифференциации роли краевых эффектов и вакансий в магнетизме углеродных нанокластеров было рассмотрено два их набора: оборванные связи периферийных атомов первого из них оставались свободными, а второго – насыщались атомами водорода. Для кластеров каждого из наборов получены качественно тождественные результаты, поэтому изложение их и анализ будет вестись для кластеров состава C₉₄ и C₉₆ и молекулы C₉₆H₂₄. Такой количественный состав определяется их формой: гексагональной (C₉₆, C₉₆H₂₄), лентообразной и квадратной (C₉₄), а также доступностью вычислительных возможностей.

Пространственное строение всех кластеров и молекулы C₉₆H₂₄ оптимизировалось для спиновых состояний с мультиплетностями (*M*) равными 1, 3 и 5, а в некоторых случаях даже M=7. Из таблицы видно, что независимо от формы углеродного кластера ОЭС их отвечает высшим мультиплетам, т.е. для них имеет место магнитоупорядоченное состояние, в котором магнитные моменты носителей магнетизма, локализованные по зигзагообразным краям кластеров, и образуют две магнитные подрешетки. Суммарные магнитные моменты каждой подрешетки направлены навстречу друг другу. В частности, для гексагонального нанокластера C₉₆ ОЭС отвечает M=5, в котором имеется четыре неспаренных электрона. Распределение спиновой плотности в нем, которая и определяет магнетизм рассматриваемой

системы, показано на рисунке (а). Как и следовало ожидать, для полициклической ароматической молекулы $C_{96}H_{24}$ (второй набор) ОЭС оказалось синглетным.

Таблица – Относительные энергии углеродных нанокластеров в различных спиновых состояниях

Мульти-плетность	Гексагональный $C_{96}H_{24}$	Гексагональный C_{96}	Гексагональный C_{95}	Лентообразный C_{94}	Квадратный C_{94}
1	0	7,57	7,13	8,85	4,20
3	1,40	1,56	0	0	0
5	2,80	0	2,18	0,24	0,04
7	—	0,97	—	—	—

Для кластера C_{95} , получаемого при удалении одного атома углерода из гексагонального кластера C_{96} , ОЭС также не синглетно ($M=3$), что свидетельствует о наличии в нем магнитного момента. Из рисунка (б) видно, что спиновая плотность в кластере C_{95} , наряду с локализацией по зигзагообразной периферии кластера, в значительной мере сосредоточена на атомах, окружающих вакансию.

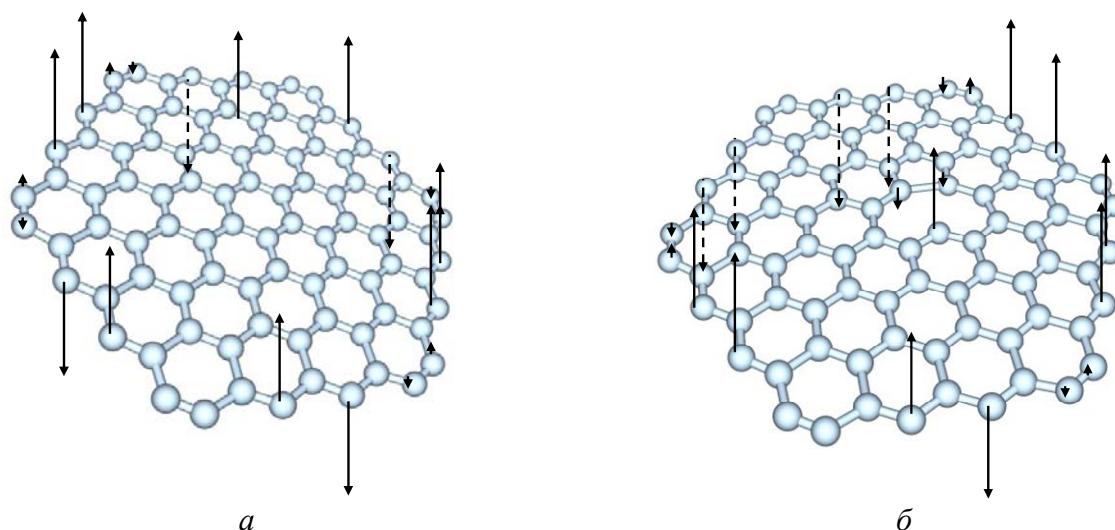


Рис.1 Распределение спиновой плотности в гексагональных кластерах C_{96} (а) и C_{95} (б)

Таким образом, выполненные расчеты позволяют утверждать, что ОЭС углеродных кластеров идеальной гексагональной структуры, несмотря на четное количество электронов в них, не синглетно. Магнитный момент таких кластеров определяется наличием в них зигзагообразных краев, а кластеров, содержащих одноатомную вакансию, также и спиновой плотностью, сосредоточенной в ее окрестности.

1. Ohldag H., Tyliszszak T., Höhne R., Spemann D. π -Electron ferromagnetism in metal-free carbon probed by soft X-ray dichroism // Phys. Rev. Lett.–2007.–V.98.–P.187204-1-4.
2. Son Y.-W., Cohen V.L., Louie S.G. Energy gaps in graphene nanoribbons // Phys. Rev. Lett.–2006.–V.97.–P.216803-1-4.
3. Fernandez-Rossier J., Palacios J.J. Magnetism in graphene nanoislands // Phys. Rev. Lett.–2007.–V.99.–P.117204-1-4.
4. Kohn W., Sham L.J. Self - consistent equations including exchange and correlation effects // Phys. Rev. A.–1965. –V.140 P. 1133-1138.

ВЛАСТИВОСТІ КАРБОНОВИХ НАНОКЛАСТЕРІВ З ДЕФЕКТАМИ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ

Карпенко О.С.

Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, karpenkooksana@ukr.net

Ранні дослідження властивостей дефектів в кристалічній градці графіту були викликані необхідністю з'ясування суті процесів, які відбуваються в графітових сповільнювачах нейтронів атомних реакторів. Після встановлення факту, що одноатомний шар вуглецевих гексагонів (графен) може розглядатися як основний структурний елемент більшості вуглецевих структур, роботи в цій області значно інтенсифікувалися. Важливу роль в дослідному встановленні впливу дефектів різного типу на електронні, оптичні, електричні і механічні властивості графена зіграла теоретична модель, згідно якої носії заряду в ньому можуть розглядатися як частинки з нульовою масою спокою, які описуються рівнянням Дірака.

В роботі наведені результати розрахунків (методом теорії функціоналу густини з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP в базисі 6-31 G**) двох наборів карбонових нанокластерів. Кожний представник першого набору утворювався з попереднього додаванням додаткових гексагонів по його периферії. Кластер C_{24} , що містив 7 гексагонів, був вибраний як початковий. Розглядалися кластери C_{24} , C_{54} , C_{96} , C_{150} та C_{216} . Периферійні атоми вуглецю даного набору мали нескомпенсовані висячі валентні зв'язки. Моделі другого набору були утворені з моделей першого, додаванням по їх периферії атомів гідрогену до атомів вуглецю, тобто вони були молекулами поліциклічних ароматичних вуглеводнів.

Оскільки основні властивості всіх досліджених нанокластерів практично не залежать від їх розміру, тому їх зміни при введенні вакансій різних типів зручно прослідкувати на одному представникові з кожного набору, зокрема C_{96} та $C_{96}H_{24}$, що містять по 37 гексагонів (рис. 1).

В таблиці наведені енергії рівноважних станів бездефектних кластерів C_{96} та $C_{96}H_{24}$, а також структур, отриманих з останніх видаленням одного, двох або більшої кількості атомів вуглецю з їх кристалічної решітки.

Таблиця – Повні енергії молекули (eВ) $C_{96}H_{24}$, бездефектного кластера C_{96} і кластерів, що містять вакансії для різних спінових станів

Мультиплетність електронного стану (M)	К л а с т е р и							
	$C_{96}H_{24}$	C_{96}	$C_{96-1(1)}$	$C_{96-2(1)}$	$C_{96-1(2)}$	$C_{96-2(2)}$	C_{96-6}	$C_{96-6}H_{24}$
1	0	7,58	7,14	8,58	6,92	7,04	8,94	3,00
3	1,38	1,56	0	0	0	-5,29	0	0
5	2,81	0	2,19	0,95	2,98	0	1,06	1,10
7	4,32	0,97	–	–	–	0,91	4,73	–

Як і слід було очікувати, для поліциклічної ароматичної молекули $C_{96}H_{24}$, що не містила вакансії, основний електронний стан синглетний. Найнижча енергія бездефектного кластера C_{96} відповідає мультиплетності 5, тобто в ньому кількість електронів із спіном *up* (α -підсистема) на 4 перевищує кількість електронів зі спіном *down* (β -підсистема). Наслідок такої нескомпенсованості α - і β -підсистем – поява магнітних властивостей у кластера C_{96} з парним числом електронів. З рис. 2а, на якому наведений розподіл спінової густини (σ) на атомах бездефектного кластера C_{96} , видно, що σ зосереджена на периферійних атомах зигзагоподібних країв кластера. Чітко простежується чергування її позитивних і негативних

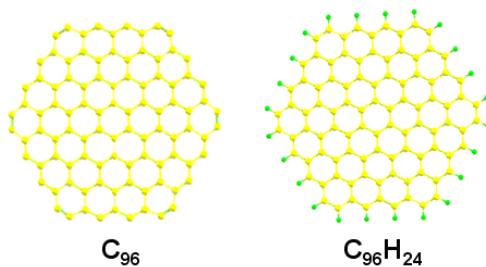


Рис.1 Кластер C_{96} та молекула $C_{96}H_{24}$

значень. Заряди на атомах практично однакові як на краях, так і на трьохкоординованих атомах графенової сітки.

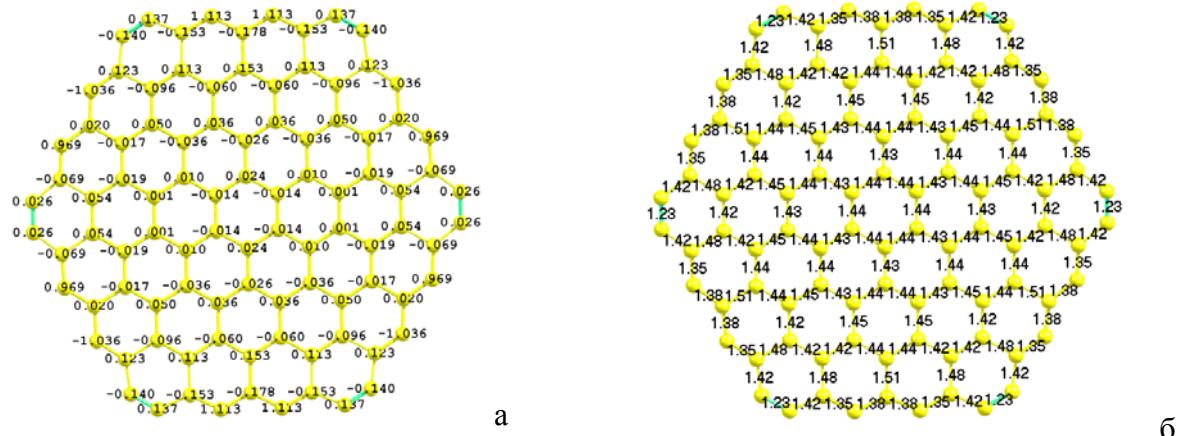


Рис. 2 Розподіл спінової густини на атомах бездефектного кластера C₉₆ (а) та довжини хімічних зв'язків (б) в ньому для основного електронного стану (M=5)

Для всіх кластерів першого набору характерною є поява в місцях, де сходяться зигзагоподібні краї, потрійних зв'язків, про що свідчить їх довжина 1,235 Å (рис. 2б), а найнижчим енергіям, за винятком C₂₄, відповідають вищі мультиплети, причому зазор між синглетним і основним станом зростає із збільшенням розміру кластера.

Крім кластера C₉₆ ідеальної будови розглянуті наступні структури, утворені: видаленням одного атома вуглецю C₉₆₋₁₍₁₎; двох несуміжних атомів вуглецю C₉₆₋₂₍₁₎; пари суміжних атомів вуглецю C₉₆₋₁₍₂₎; двох несуміжних пар атомів вуглецю C₉₆₋₂₍₂₎ і шести атомів вуглецю з центральної його частини.

Утворення кластера C₉₆₋₁₍₁₎ пов'язане з витратою енергії в ~ 7,1 eВ, що добре узгоджується з експериментальними даними і результатами теоретичних розрахунків, які наявні в літературі. Енергія релаксації дефектної структури невелика і складає всього лише 0,40 eВ. З трьох атомів з висячими зв'язками, які оточують вакансію, два зближуються на відстань ~ 2,06 Å з утворенням пентагона, а висячий зв'язок третього атома залишається незадіяним. Саме цей атом вуглецю дещо (~ 0,18 Å) виходить з площини, в якій розташовані решта всіх атомів. Результатом взаємодії електрона на цьому висячому зв'язку зі всією рештою електронів π-системи є те, що основний електронний стан кластера буде триплетним, тобто – спін-поляризованим. Утворення пентагона є наслідком прояву в таких системах ефекту Янна-Теллера, що призводить до пониження локальної симетрії в розташуванні атомів навколо вакансії. Магнітний момент такого кластера складає 1,02 магнетона Бора.

Для кластера C₉₆₋₂₍₁₎ основний стан триплетний, але в ньому є два атоми з висячими зв'язками, які достатньо помітно взаємодіють один з одним. Це є наслідком того, що на кожному з цих атомів σ сягає майже одиниці (~ 0,937) і має однакові знаки. В цьому кластері відстань C–C між зближеними атомами в утвореному пентагоні коротша, ніж в кластері C₉₆₋₁₍₁₎, що характерно для сильно скорельзованих систем.

Видалення пари суміжних атомів вуглецю з кластера C₉₆ приводить до утворення восьмичленного циклу, довжини C–C зв'язків в його основному електронному стані (M=3) приблизно дорівнювали довжині відповідного зв'язку в насичених вуглеводнях.

Таким чином, всі кластери, що містять вакансії розглянутих типів, спін-поляризовани, тобто, не дивлячись на наявність в них парного числа електронів, їх основні електронні стани мають мультиплетності M=3 та M=5. Такі системи проявляють типовий парамагнетизм, вклад в який вносять як периферійні атоми кластерів, так і атоми, що оточують вакансії. Стабілізація магнітного стану, в основному, забезпечується атомами, суміжними з вакансіями.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОСФОРНОКИСЛОТНОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ СИРИЙСКИХ ФОСФОРИТОВ**

Клименко Р.Н., Тошинский В.И., Дудка С.В.

ОАО «Сумыхимпром», Национальный технический университет «ХПИ»

klimenko@sumykhimprom.org.ua

Проектирование технологического оборудования для проведения какого-либо физико-химического процесса осуществляется на основании его математической модели. Она в свою очередь может рассматриваться как функциональная зависимость степени протекания процесса от технологических параметров. При этом одним из основных задач моделирования является описание кинетики протекания процесса [1].

Авторами проведены исследования кинетических закономерностей фосфорнокислотного разложения сирийского фосфорита – сырья промышленности фосфорных удобрений.

Фосфорнокислотное разложение фосфоритов представляет собой сложный физико-химический процесс. Основной его качественной характеристикой является степень разложения α [2]. Степень разложения рассматривается как функция основных факторов, влияющих на полноту протекания реакции: температура проведения экстракции, время взаимодействия реагентов, концентрация и норма расхода используемой фосфорной кислоты, фракционный состав фосфорита и пр. Процесс разложения фосфорита исследован в следующих условиях:

- температура T : 20 - 90 °C;
- время экстракции τ : 15 - 90 мин;
- концентрация кислоты С: 25 – 31 % P_2O_5 ;
- норма расхода кислоты N: 1,0 – 3,0;
- фракция фосфорита: 0,05 – 5 мм.

На основании имеющихся представлений о механизме протекания реакции фосфатного сырья с кислотами, для описания кинетической модели процесса предложено уравнение Ерофеева-Колмогорова, которое в логарифмической форме имеет вид [3]:

$$\ln(-\ln(1 - \frac{\alpha_{тек.}}{\alpha_{макс.}})) = \ln K + n \ln \tau \quad (1)$$

где $\alpha_{тек.}$ – степень разложения в момент времени τ ; $\alpha_{макс.}$ – достигнутая максимальная степень разложения; K – экспериментальная константа скорости реакции; n – константа, принимающая в кинетической области прохождения реакции значения $n > 1$, а в диффузионной $1 \geq n \geq 0,5$.

Экспериментальные данные удовлетворительно описываются линейной функцией в координатах $\ln \tau$ - $\ln(-\ln(1 - \frac{\alpha_{тек.}}{\alpha_{макс.}}))$, что дает основание для использования уравнения (1) в кинетической модели процесса. Рассчитанные величины приведены в табл. 1.

Таблица 1. Кинетические параметры уравнения (1).

№ пп	Температура t , °C	n	K
1	20	0,9439	0,068
2	50	0,9426	0,076
3	70	0,9419	0,082
4	90	0,9413	0,093

Вычисленное значение константы n , которое для всех температурных режимов составило $\approx 0,94$, указывает на диффузионный характер процесса разложения фосфорита ($1 > n = 0,94 > 0,5$).

Константа скорости реакции связана с константой K уравнения (1) следующим равенством:

$$k = n \cdot (K)^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

В соответствии с уравнением (2) рассчитаны константы скорости реакции разложения сирийского фосфорита. Для температур 20, 50, 70 и 90 °C они соответственно составляют 0,055; 0,061; 0,066 и 0,075.

Зависимость логарифма константы скорости реакции $\ln k$ от обратной температуры $1/T$ в диапазоне температур 293 – 363 К удовлетворительно описывается линейной функцией (достоверность аппроксимации R^2 составляет 0,98). На основании этого вычислено значение соотношения A/R , которое составляет 457,42; энергия активации процесса разложения фосфорита составляет 3,803 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель равен 0,32. С учетом установленных величин уравнение Аррениуса принимает вид:

$$k = 0,32 \exp\left(-\frac{3803}{RT}\right). \quad (3)$$

Столь низкое значение энергии активации, составляющее 3,803 кДж/моль, позволяет предположить, что лимитирующей стадией реакции разложения фосфорита является совокупность диффузионных процессов переноса ионов H^+ к поверхности фосфорита и отвода продуктов взаимодействия из зоны реакции в объем реакционной массы.

Установлены оптимальные величины технологического процесса фосфорнокислотного разложения сирийского фосфорита: время разложения 60 мин, фракция фосфорита 0,1 – 0,5 мм.

Математической обработкой экспериментальных данных получены функциональные зависимости степени разложения фосфорита от температуры, нормы и концентрации применяемой кислоты. Для каждой из вышеуказанных функций определены точки максимума, соответствующие максимальным значениям степени разложения для каждого из параметров. Максимум функции $\alpha = f(T)$ соответствует 90,1 °C; функции $\alpha = f(C)$ 30,5% P_2O_5 ; функция $\alpha = f(N)$ в интервале 1,0 – 3,0 N монотонно возрастает и максимума не имеет. Методами статистической обработки данных установлены коэффициенты обобщенной функции $\alpha = f(T, N, C)$, уравнение которой имеет вид:

$$\alpha = 0,450 \cdot T + 9,388 \cdot N + 1,166 \cdot C \quad (4)$$

Погрешность расчета степени разложения по уравнениям (1) и (4) не превышает 10%, что указывает на адекватность предложенных моделей для описания процесса фосфорнокислотного разложения фосфорита.

Таким образом, установлены оптимальные параметры проведения процесса разложения сирийского фосфорита. Обобщенное уравнение функции $\alpha = f(T, N, C)$ позволяет определить значения основных технологических параметров процесса экстракции при заданной степени разложения.

- Холоднов В.А., Дьяконов Е.Н., Иванова Е.Н. Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов.–Санкт-Петербург.: НПО «Профессионал», 2003.
- Хариков А.М., Цейтлин М.А., Тошинский В.И., Райко В.Ф. Кислотное разложение фосфорита. Математическое моделирование кинетики // Хімічна промисловість України. – 2004. – №2. – С. 40-42.
- Химическая кинетика и катализ. / Панченков Г.М., Лебедев В.П. М.: Химия, 1985.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТОЛІТИЧНОЇ РІВНОВАГИ АМОНІАКУ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

Кравченко А.А., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, kravchenko@zeos.net

Амоніак є найпростішою азотовмісною основою і його застосування як модельної молекули дозволяє представити багато-які риси поведінки органічних амінів у поверхневому шарі кремнезему. Наявність трьох атомів водню у молекулі амоніаку вирізняє його за будовою та властивостями серед інших амінів, який може прищеплюватися до поверхні кремнезему з утворенням ковалентних зв'язків силіцій – азот.

Здатність амоніаку утворювати з водою сполуку, що може дисоціювати з відокремленням гідроксид-іона, обумовлює лужні властивості його водних розчинів. Ця обставина є причиною істотної зміни поведінки амоніаку на межі поділу фаз вода – поверхня кремнезему порівняно з адсорбцією з газової фази.

Виконано квантовохімічні розрахунки просторової і електронної будови, а також термодинамічних характеристик молекули амоніаку та її адсорбційних комплексів на межі поділу фаз кремнезем – вода. За модель поверхні кремнезему правив кластер полісилікатної кислоти, що містив 4 силіцій-кисневих тетраедри. Моделі містили 4 молекул води, які розміщувались між молекулою амоніаку та поверхнею кремнезему. Розглянуто також випадок безпосереднього контакту молекули амоніаку з поверхнею кремнезему. Всі розрахунки виконано за допомогою комплексу програм PC GAMESS (версія 7.1 F) методом функціоналу густини (B3LYP) з базисним набором 6-31G**. Врахування впливу розчинника здійснювалося за допомогою моделі самоузгодженого реакційного поля (MCPPI).

Результати розрахунків просторової структури та енергії утворення гідратованого комплекса молекули амоніаку, який взаємодіє з чотирма молекулами води, показали, що перебування молекули амоніаку в молекулярному стані є більш імовірним порівняно з іонізованим станом, а перенесення протона від молекули води до молекули амоніаку вимагає подолання енергетичного бар'єра величиною близько 44 кДж/моль. Використання моделі самоузгодженого реакційного поля для врахування впливу розчинника призводить до незначного зниження повної енергії утворення для всіх комплексів та майже не впливає на величину енергетичного бар'єра протонування молекули амоніаку, однак істотно впливає на розраховані величини вільної енергії Гіббса, зменшуючи різницю між значеннями енергії для молекулярного та іонного станів.

Поверхня кремнезему має незначну кислотність і може робити внесок в протонування молекули амоніаку на межі поділу фаз вода - кремнезем. На рис. 1 представлено молекулу амоніаку в молекулярному (а) та іонному (в) станах, що взаємодіє з поверхнею кремнезему за участю трьох молекул води. За результатами розрахунків, в цьому випадку більш імовірне утворення іонів амонію, а протонування молекули амоніаку потребує подолання меншого енергетичного бар'єра. Як і в попередньому випадку, врахування впливу розчинника зменшує величини повної енергії для молекулярного та іонного станів, однак різниця між ними дещо більша.

Комплекс, який складається з молекули амоніаку, що безпосередньо взаємодіє з гідроксильною групою поверхні кремнезему та утворює водневий зв'язок між атомом азоту молекули амоніаку і атомом водню гідроксильної групи (рис. 2, а), та трьох молекул води є енергетично більш стабільним, ніж комплекс, в якому молекула амоніаку координується до атома силіцію (рис. 2, в). Реакція координації молекули амоніаку до атома силіцію, переходний стан якої представлено на рисунку 2, б, вимагає подолання незначного (8 кДж/моль) енергетичного бар'єра. Утворення групи $-NH_2$ на поверхні кремнезему (рис. 2, д) відбувається шляхом перенесення протона від координованої до атома силіцію молекули амоніаку до гідроксильної групи кремнезему. Переходний стан цієї реакції представлено на рис. 2, г.

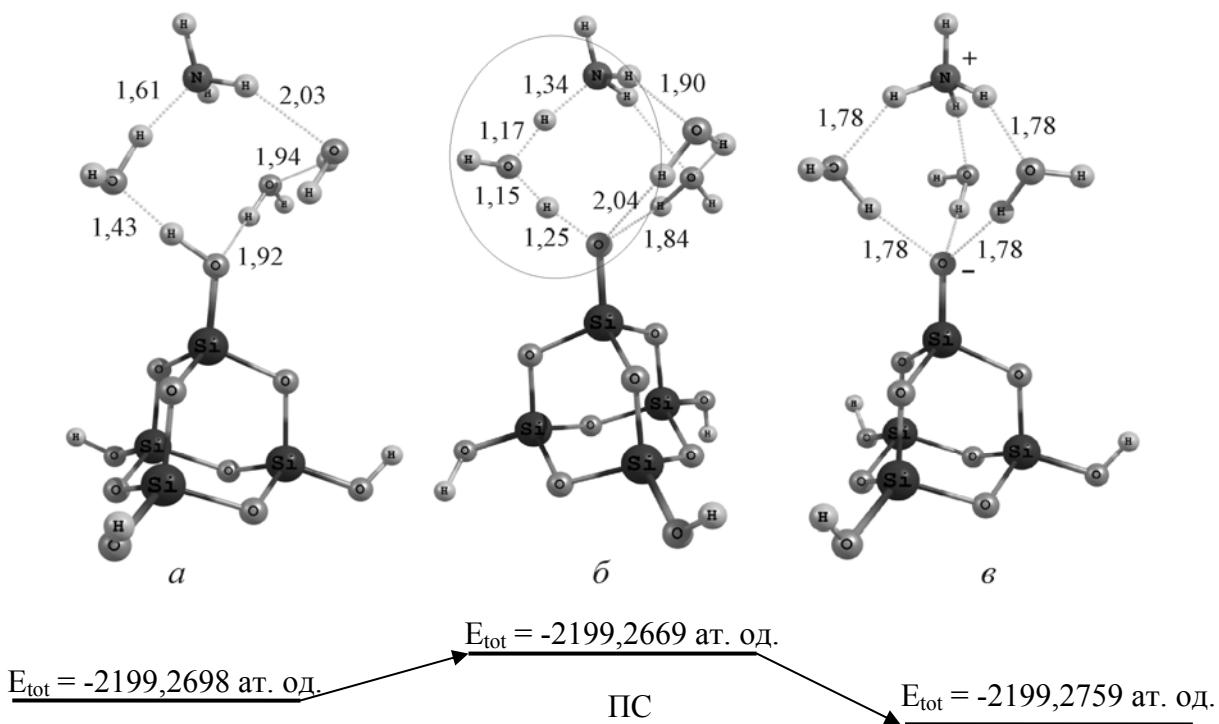


Рис. 1 Рівноважна структура комплекса молекули амоніаку з трьома молекулами води та молекулярною моделлю ізольованої гідроксильної групи кремнезему в молекулярному (a), перехідному (б) та іонному станах (c).

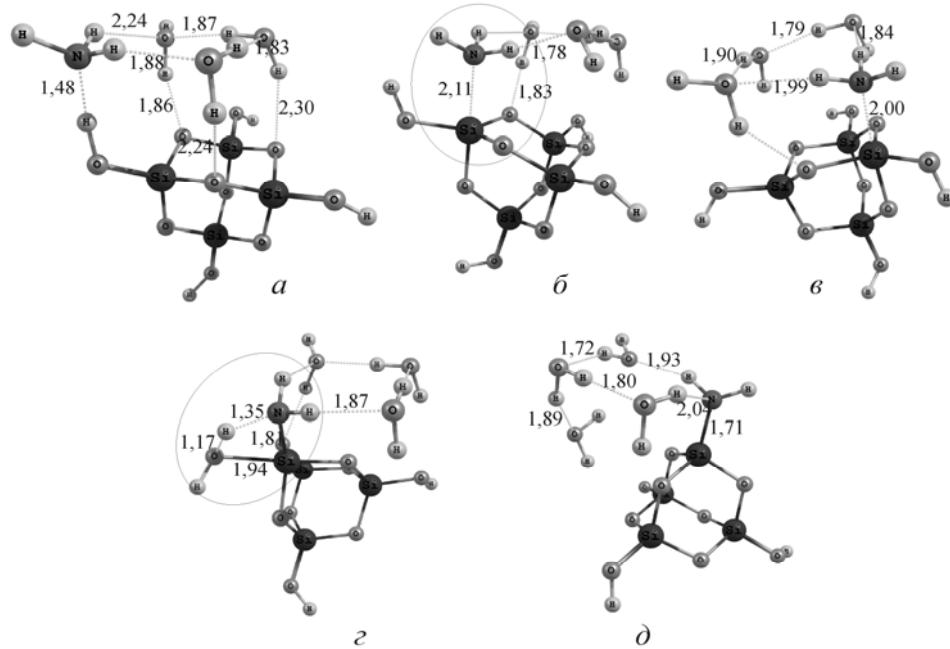


Рис. 2 Рівноважна структура комплекса молекули амоніаку з трьома молекулами води, що утворює водневі зв'язки з молекулярною моделлю ізольованої гідроксильної групи кремнезему (a), стану, в якому атом силіцію підвищує своє координаційне число до п'яти (b), та перехідного між ними стану (б); утворення поверхневої групи NH_2 (d) та відповідний перехідний стан (c).

Отже, застосування квантово-хімічних розрахунків дозволяє дослідити механізми протонування молекули амоніаку та виявити найбільш ймовірні шляхи адсорбції асоціативних гідратованих комплексів на поверхні високодисперсного кремнезему.

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
РЕАКЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ
С ПОДВИЖНЫМИ ФРОНТАМИ РАЗДЕЛА КИНЕТИЧЕСКИХ ЗОН**

Мусабекова Л.М.

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, mleyla@bk.ru

В настоящей работе приводятся результаты численных исследований кинетики реакционно-диффузионных процессов с учетом неидеальности системы на основе разработанной нами ранее математической модели [1]. Данна оценка влияния параметров процесса на скорость перемещения фронта реакции V , поверхностную концентрацию продукта реакции E_f и концентрацию компонента A_s на границе раздела фаз с учетом неидеальности системы. Для неидеальной системы, в которой необходим учет межмолекулярного взаимодействия, использована зависимость коэффициента диффузии от концентрации компонента [2] и параметр w_{AX} , учитывающий межмолекулярное взаимодействие:

$$D = D_i(1 - 2w_{AX}X), \quad (1)$$

$$w_{AX} = \kappa[2\varepsilon_{AX} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{XX})], \quad (2)$$

где D - коэффициент диффузии компонента в реальной системе; D_i - коэффициент диффузии для идеальной системы; $\varepsilon_{AX}, \varepsilon_{AA}, \varepsilon_{XX}$ - энергии взаимодействия соответственно между молекулами реагентов A и X , A и A , X и X ; κ - параметр, зависящий от модели жидкого состояния [2].

Численный эксперимент проведен для системы SO_2 в растворе Na_2SO_3 . Для этих систем получены надежные экспериментальные данные многими исследователями [3]. Использованы адаптивные алгоритмы и достигнута сходимость расчета, что позволяет рассчитывать на достоверность полученных результатов. Диапазон исходных данных выбран достаточно широкий, основные данные взяты из работы [3], при этом время абсорбции ограничивается временем пребывания газовой и жидкой фаз в аппарате. Для каждого численного эксперимента проведены расчеты [1,4] с различными значениями следующих параметров:

- парциального давления улавливаемого компонента в газовой фазе p_A от $3.322 \cdot 10^2$ до $14.322 \cdot 10^2$ Па;
- концентрации компонента B_∞ в глубине слоя жидкости от 5.073 до 9.073 моль/м³;
- коэффициента диффузии улавливаемого компонента D_A от $2 \cdot 10^{-9}$ до $14 \cdot 10^{-9}$ м²/с;
- коэффициента диффузии абсорбента D_B от $2.1 \cdot 10^{-9}$ до $3.1 \cdot 10^{-9}$ м²/с;
- коэффициента диффузии продукта реакции D_E от $2 \cdot 10^{-9}$ до $5 \cdot 10^{-9}$ м²/с;
- константы Генри H от 12 до 15 м³Па/моль;
- коэффициента массоотдачи α от $0.6 \cdot 10^{-5}$ до $1.34 \cdot 10^{-5}$ моль/(м² сПа).

Дана оценка влияния параметров процесса на скорость перемещения фронта реакции. Нами была рассчитана скорость перемещения фронта реакции V [1,4], характерное время t_p и глубина проникновения h_p :

$$V = \Delta x / \Delta t, t_p = t^* + \Delta t_1 + \Delta t_2, h_p = \Delta x_1 + \Delta x_2 \quad (3)$$

Опишем кратко схему расчета скорости фронта на первой стадии процесса. Рассматриваем интервалы времени $\Delta t_1, \Delta t_2$, в течение которых фронта реакции перемещается по координатам $\Delta x_1, \Delta x_2$. При этом контролируем начальное значение скорости фронта V_1 таким образом, чтобы при изменении шага Δx_1 выполнялось условие:

$$V_0 < V_1 < V_2. \quad (4)$$

Наиболее принципиальным результатом численного эксперимента можно считать обнаружение того, что в начальный период времени на стадии процесса $t>t^*$ скорость перемещения фронта реакции быстро возрастает, но с некоторого момента эта скорость начинает уменьшаться и медленно стремится к нулю. По первому участку до момента $t=t_p$, соответствующего максимальной скорости перемещения фронта реакции [3], что невозможно сделать, используя другие известные модели этого процесса. Второй участок начинается от момента времени проникновения $t=t_p$ и известен из литературных источников: движение фронта реакции на этом участке хорошо описывается с помощью пленочной модели по закону $V\approx 1/\sqrt{t}$.

По расчетам видно, что с возрастанием параметра w от 0 до 0,05 скорость перемещения фронта реакции практически не изменяется на первом участке, и падает на втором участке. С возрастанием параметра w от 0 до 0,05 и коэффициента диффузии активного компонента D_B скорость перемещения фронта реакции падает на первом и втором участках. С возрастанием параметра w от 0 до 0,05 и уменьшением коэффициента диффузии улавливаемого компонента D_A скорость перемещения фронта реакции также падает на первом и втором участках.

Получена также оценка влияния параметров процесса на поверхностную концентрацию продукта реакции E_{fr} . Были рассчитаны концентрации компонента E на поверхности фронта реакции через интервалы времени Δt_i . Численный эксперимент показал, что в начальный момент времени поверхностная концентрация продукта реакции имеет максимальное значение, а затем с течением времени медленно уменьшается до нуля. Расчеты показали, что для w от 0 до 0,01 поверхностная концентрация продукта реакции практически не меняется, а для w начиная с 0,03 уменьшается.

Были рассчитаны концентрации улавливаемого компонента A на всем временном диапазоне на межфазной границе при $X=0$. В результате численного эксперимента была выделена первая стадия процесса хемосорбции с движущимся фронтом реакции, когда концентрация компонента A на границе раздела фаз быстро возрастает. Затем рост концентрации улавливаемого компонента на границе раздела фаз практически прекращается, что соответствует установлению равновесной концентрации. Расчеты показали, что с возрастанием параметра w от 0 до 0,05 концентрация компонента A на границе раздела фаз практически не изменяется. Изменения концентрации компонента A на границе раздела фаз заметны при возрастании парциального давления улавливаемого компонента в газовой фазе p_A и коэффициента диффузии улавливаемого компонента D_A , при этом концентрация компонента A на границе раздела фаз уменьшаются.

Таким образом, можно сделать вывод, что неидеальность системы оказывается, начиная со значений параметра $w = 0.001$ т.е., уже при достаточно малых значениях w неидеальность необходимо учитывать при расчете абсорбции, сопровождающейся быстрой химической реакцией.

1. Мусабекова Л.М. Анализ влияния неидеальности на динамику процесса хемосорбции // Международная научная конференция «Нестационарные, энерго- и ресурсосберегающие процессы и оборудование в химической,nano- и биотехнологии (НЭРПО-2008)». Москва. -2008. - С. 78-80.
2. Таусаров Б.Р. Влияние неидеальности системы на нелинейные концентрационные фронты в трубчатых химических реакторах // Доклады НАН РК. - №6. – 2005. – С. 32-38.
3. Baetens D., Van Keer R., Hosten L.H. Gas-liquid reaction: absorption accompanied by an instantaneous, irreversible reaction // Comp. Mech. Publ. Moving Boundaries IV. Boston. - 1997. – Р. 185.
4. Мусабекова Л.М. Влияние неидеальности системы на концентрацию реагентов на межфазной поверхности при хемосорбции // Научно-технический журнал «Химия. Химическая технология». Ташкент. - 2008. - №3. – С. 48-52.

**РОЗРОБКА НОВИХ ІНГІБІТОРІВ СК2 ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТОДІВ
КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ, КОМБІНАТОРНОЇ ХІМІЇ ТА ТЕСТИВ IN VITRO**

Остринська О. В.*¹, Кухаренко О. П., Бджола В. Г., Баланда А. О., Котей І. М.,
Брюховецька Н. В., Ярмолюк С. М.

*Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, sovetova@bigmir.net

Протеїнкіназа СК2, що належить до родини серин/треонінових протеїнкіназ є важливою ланкою багатьох сигнальних шляхів клітини і контролює практично всі сторони клітинного метаболізму. СК2 часто задіяна в різних патологічних процесах. Ця кіназа є одним з ключових факторів пухлиноутворення, так аномально високий рівень експресії СК2 характерний для таких типів пухлин, як adenокарцинома легень, рак молочної залози, простати, мозку й нирок, меланома і колоректальна карцинома [1]. СК2 бере участь у формуванні нейрофібрілярної сітки під час розвитку хвороби Альцгеймера [2], є ключовою молекулою, що визначає розвиток гломерулонефриту [3], задіяна в запальніх і аутоімунних захворюваннях, гіпертрофії серця. Відіграє роль у прогресуванні ретинальної неоваскуляризації під час діабету [4]. Таким чином, СК2 є потенційною мішенню для створення препаратів, що можуть бути використані в медичній терапії. Цими препаратами можуть бути інгібітори СК2. Тому, мета роботи полягала в пошуку низькомолекулярних інгібіторів казеїнкінази 2 людини.

Для пошуку низькомолекулярних інгібіторів ми використали рецепторно-орієнтований віртуальний скринінг. Даний підхід дає змогу обчислювати вільні енергії всіх можливих варіантів взаємодії між рецептором та лігандами і, як наслідок, передбачати та прогнозувати біологічну активність сполук. На початковому етапі дизайну інгібіторів проведено докінг комбінаторної бібліотеки низькомолекулярних органічних сполук багатьох хімічних класів. Програмою DOCK була розрахована енергія взаємодії сполук із АТФ-зв'язувальним сайтом протеїнкінази СК2. Для подальшого тестування, як перспективні сполуки було відібрано речовини саме з класу тієно[2,3-d]піримідинів (загальна формула показана на Рис. 1.).

Аналіз *in silico* комплексів СК2 з похідними тієно[2,3-d]піримідинів показав, що сполуки цього класу мають просторову і хімічну спорідненість до АТФ-зв'язуючого сайту казеїнкінази 2 (Рис. 2). Встановлено, що стабілізації сполук в комплексі з СК2 сприяє наявність водневих зв'язків з амінокислотними залишками кінази та гідрофобні взаємодії між інгібіторами і амінокислотними залишками (Leu45, Val53, Val56, Val116, Ile174, Trp176) активного центру кінази.

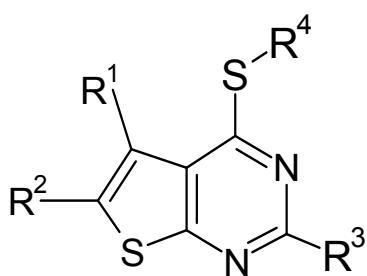


Рис. 1. Загальна формула сполук похідних класу тієно[2,3-d]піримідинів.

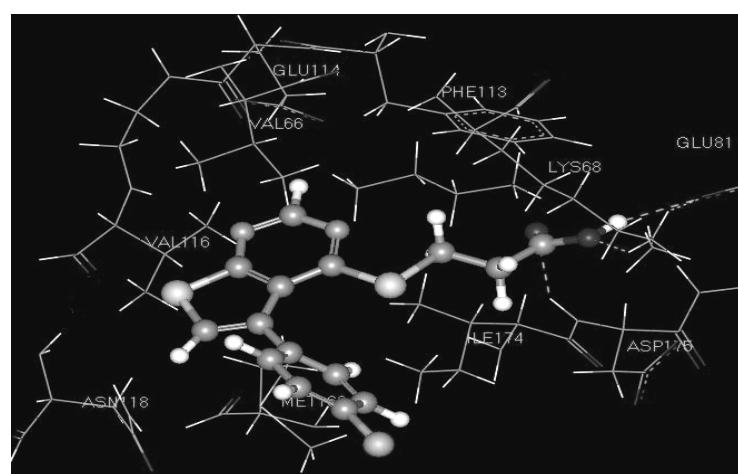


Рис. 2. Сполука 6-(4-хлоро-феніл)-4-пропілсульфаніл-3,4-дигідро-тієно[2,3-d]піримідин в АТФ-зв'язувальному сайті СК2. Модель комплексу отримана методом молекулярного докінгу.

Для перевірки активності *in vitro* було синтезовано 27 відібраних сполук. В результаті біологічних тестів (кіназна реакція з застосуванням рекомбінантного очищеної білку кінази та її субстрату) виявилось, що 18 з 27 сполук з класу тієно[2,3-d]піримідинів пригнічують активність ферменту при концентрації інгібтора 20 μM більше ніж на 50% ($\text{IC}_{50} < 20 \mu\text{M}$). Найбільш активною виявилась сполука 4-пропілсульфаніл-6-р-толіл-3,4-дигідро-тієно[2,3-d]піримідин ($\text{IC}_{50}=50 \text{ nM}$).

Встановлено залежність «хімічна структура – біологічна активність» тієно[2,3-d]піримідинів. Замісник R^4 має найбільший вплив на активність сполук, оскільки утворює водневі зв'язки з амінокислотними залишками АТФ-зв'язувального центру кінази. Показано, що здатність сполук до інгібування протеїнкінази CK2 при варіації R^4 зменшується в ряду: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} > \text{-CH}_2\text{COOH} > \text{-CH(CH}_3\text{)COOH} > \text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} = \text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)COOH}$.

Біологічні тести показали, що варіація замісника R^1 , що приймає участь у створенні гідрофобних взаємодій в активному сайті ферменту, також значно впливає на активність тієно[2,3-d]піримідинів. При порівнянні активних сполук із різними замісниками R^1 , за умови, що $R^4 = \text{-CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ виявлено залежність, яка показує, що здатність сполук інгібувати ферментативну активність CK2 збільшується в ряду: $4\text{-FC}_6\text{H}_5 < 3,4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 = 4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4 < 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_5$. Отже, із збільшенням гідрофобності R^1 збільшуються інгібіторні властивості сполуки вцілому.

В результаті роботи отримано нові високо ефективні інгібітори CK2 з наномолярними активностями. Отримані результати свідчать про перспективність тієно[2,3-d]піримідинів для розробки нових ефективних інгібіторів CK2, як потенційних терапевтичних препаратів.

1. Tawfic S., Yu S., Wang H., Faust R., Davis A., Ahmed K. Protein kinase CK2 signal in neoplasia // Histol. Histopathol. - 2001. - Vol. 16. - P. 573-582.
2. Raftery M., Campbell R., Glaros E.N., Rye K.A., Halliday G.M., Jessup W., Garner B. Phosphorylation of apolipoprotein_E at an atypical protein kinase CK2 PSD/E site in vitro // Biochemistry. - 2005. - Vol. 44, No. 19. - P. 7346-7353.
3. Yamada M., Katsuma S., Adachi T., Hirasawa A., Shirojima S., Kadowaki T., Okuno Y., Koshimizu T., Fujii S., Sekiya Y., Miyamoto Y., Tamura M., Yumura W., Nihei H., Kobayashi M., Tsujimoto G. Inhibition of protein kinase CK2 prevents the progression of glomerulonephritis // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. - 2005. -Vol. 102, No. 21. - P. 7736-7741.
4. Kramerov A.A., Saghizadeh M., Pan H., Kabosova A., Montenarh M., Ahmed K., Penn J.S., Chan C.K., Hinton D.R., Grant M.B., Ljubimov A.V. Expression of protein kinase CK2 in astroglial cells of normal and neovascularized retina // Am. J. Pathol. - 2006. - Vol. 168, No. 5. - P. 1722-1736.

ВЕРХНЯЯ ОЦЕНКА ОДНОЭТАПНОЙ ЗАДАЧИ ОПТИМИЗАЦИИ С МЯГКИМИ ОГРАНИЧЕНИЯМИ

Островский Г.М., Зиятдинов Н.Н., Лаптева Т.В., Первухин Д.Д.

Казанский государственный технологический университет, nnziat@yandex.ru

Необходимость в решении оптимизационной задачи возникает как при создании новых технических систем (ТС), так и при диверсификации имеющихся. Часто оптимизация производится в условиях частичной неопределенности исходных данных. Источником неопределенности может быть неточность (например, ошибки при вычислении коэффициентов) математической модели или неполнота (например, параметры сырья изменяются в некотором диапазоне относительно средней величины) исходной информации. Необходимость учета неопределенности в исходной информации вносит изменения в постановку задачи.

Рассмотрим одноэтапную задачу оптимизации с мягкими ограничениями. В одноэтапной постановке нет разделения переменных на управляющие и конструктивные. Мягкие ограничения — ограничения, которые должны выполняться с заданной вероятностью. В качестве функции цели будем использовать математическое ожидание $E_\theta[f(x, \theta)]$ критерия исходной задачи оптимизации $f(x, \theta)$ за весь период функционирования системы. Имеем [1]

$$f^* = \min_{x \in X} E_\theta[f(x, \theta)] \quad (1)$$

$$\Pr\{g_j(x, \theta) \leq 0\} \geq \alpha_j, j = 1, \dots, m, \quad (2)$$

где x — вектор поисковых переменных, θ — неопределенные параметры системы, $\rho(\theta)$ — плотность распределения вероятности, $\Pr\{g_j(x, \theta) \leq 0\}$ — вероятность попадания θ в область $\Omega_j = \{\theta : g_j(x, \theta) \leq 0; \theta \in T\}$.

Основная проблема при решении задачи (1) — вычисление многомерных интегралов в математическом ожидании целевой функции и вероятностных ограничениях. Для решения задачи используем преобразование вероятностных ограничений в детерминированные.

Пусть все θ_i — независимые, нормально распределенные случайные величины $N(E[\theta_i]; V[\theta_i])$, $V[\theta_i] = \sigma_i^2$, $f(x, \theta)$ дифференцируема по x , θ , допустимая область X (изменения переменных x) ограничена. Пусть $\max_{\theta \in T_{\alpha_j}} g_j(x, \theta) \leq 0$, $j = 1, \dots, m$, для некоторых T_j .

Если $\Pr\{\theta \in T_{\alpha_j}\} = \alpha_j$, то мы получаем пару ограничений, эквивалентных (2), т.к. из $\max_{\theta \in T_{\alpha_j}} g_j(x, \theta) \leq 0$ следует, что ограничение $g_j(x, \theta) \leq 0$ удовлетворяется во всей T_{α_j} , из

$\Pr\{\theta \in T_{\alpha_j}\} = \alpha_j$ — вероятность удовлетворения этого неравенства равна α_j .

Условие $\Pr\{\theta \in T_{\alpha_j}\} = \alpha_j$ определяет семейство Λ_j областей T_{α_j} . Перепишем задачу (1):

$$\bar{f} = \min_{x \in X, T_{\alpha_j} \in \Lambda_j} E_\theta[f(x, \theta)] \quad (3)$$

$$\max_{\theta \in T_{\alpha_j}} g_j(x, \theta) \leq 0, j = 1, \dots, m \quad (4)$$

$$\Pr\{\theta \in T_{\alpha_j}\} = \alpha_j \quad (5)$$

$$T_j \subseteq T. \quad (6)$$

В данной постановке одновременно ищутся оптимальные значения переменных x и форма областей T_{α_j} . Добавленное ограничение (6) полезно для вычислительных процедур.

В задаче (3) сложно организовать поиск оптимальной формы области T_{α_j} . Пусть $T_{\alpha_j} = \{\theta_i : \theta_i^{L,j} \leq \theta_i \leq \theta_i^{U,j}, i = 1, \dots, n\}$. Вероятность попадания θ_i в интервал $\theta_i^{L,j} \leq \theta_i \leq \theta_i^{U,j}$ равна [2]

$$\int_{\theta_i^{L,j}}^{\theta_i^{U,j}} \rho(\theta_i) d\theta_i = \Phi(\bar{\theta}_i^{U,j}) - \Phi(\bar{\theta}_i^{L,j}), \quad \text{где } \Phi(\eta) — \text{функция нормированного, нормального}$$

распределения и $\bar{\theta}_i^{L,j} = (\theta_i^{L,j} - E[\theta_i])/\sigma_i$, $\bar{\theta}_i^{U,j} = (\theta_i^{U,j} - E[\theta_i])/\sigma_i$. Перепишем задачу (3) с учетом независимости θ_i :

$$\bar{f} = \min_{x \in X, \theta_i^{L,j}, \theta_i^{U,j}} E_\theta[f(x, \theta)] \quad (7)$$

$$\max_{\theta \in T_{\alpha_j}} g_j(x, \theta) \leq 0, j = 1, \dots, m, \quad (8)$$

$$\prod_{i=1}^n [\Phi(\bar{\theta}_i^{U,j}) - \Phi(\bar{\theta}_i^{L,j})] \geq \alpha_j, j = 1, \dots, m, \quad (9)$$

$$\theta_i^L \leq \theta_i^{L,j}, \theta_i^{U,j} \leq \theta_i^U, i = 1, \dots, n, j = 1, \dots, m. \quad (10)$$

Решение задачи (7) будет не лучше, чем решение задачи (1), т.к. мы сузили форму областей T_{α_j} , т.е. $f^* \leq \bar{f}$. Решение задачи (7) даёт верхнюю оценку решения задачи (1).

Сведем задачу (7) к задаче полубесконечного программирования заменой $\theta_i = \theta_i^{L,j} + (\theta_i^{U,j} - \theta_i^{L,j})y_i$ (где $0 \leq y_i \leq 1, i = 1, \dots, n$) в задачах максимизации (8). Одновременно с этим будем дробить область неопределенности T для уточнения получаемой оценки. Имеем

$$\bar{f} = \min_{x \in X, \theta_i^{L,j}, \theta_i^{U,j}} E_\theta[f(x, \theta)] \quad (11)$$

$$\max_{y' \in T_y} g_j(x, \theta_i^{L,j,l} + (\theta_i^{U,j,l} - \theta_i^{L,j,l})y_i^l) \leq 0, l = 1, \dots, N_{jk}, T_y = \{y_i : 0 \leq y_i \leq 1, i = 1, \dots, n\}, \quad (12)$$

$$\sum_{l=1}^{N_{jk}} \left(\prod_{i=1}^n [\Phi(\bar{\theta}_i^{U,j,l}) - \Phi(\bar{\theta}_i^{L,j,l})] \right) \geq \alpha_j, j = 1, \dots, m, \quad (13)$$

$$\theta_i^{L,l} \leq \theta_i^{L,j,l}, \theta_i^{U,j,l} \leq \theta_i^{U,l}, i = 1, \dots, n, l = 1, \dots, N_{jk}, j = 1, \dots, m. \quad (14)$$

Здесь N_{jk} — количество областей в разбиении, соответствующем j -ому ограничению.

Для вычисления математического ожидания $E_\theta[f(x, \theta)]$ воспользуемся аппроксимацией $E_{ap}[f(x, \theta); T]$ (см. [3])

$$E_{ap}[f(x, \theta); T] = \sum_{q=1}^{Q_k} \left(a_q f(x, \theta^q) + \sum_{i=1}^n (\partial f(x, \theta^q) / \partial \theta_i) (E[\theta_i; T_q] - a_q \theta_i^q) \right), \quad (15)$$

где $a_q = \int_{T_q} \rho(\theta) d\theta$, $E[\theta_i; T_q] = \int_{T_q} \theta_i \rho(\theta) d\theta$, T_q — подобласть в разбиении, соответствующем критерию, Q_k — число областей в этом разбиении.

Задача (11) — задача полубесконечного программирования, ее можно решать методом внешней аппроксимации [1].

1. Островский Г.М., Волин Ю.М. Технические системы в условиях неопределенности: анализ гибкости и оптимизация, М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. – 319 с.
2. Крамер Г. Математические методы статистики – М.: Мир, 1975 – 648 с.
3. Островский Г.М., Зиятдинов Н.Н., Лаптева Т.В., Первухин Д.Д. Одноэтапная задача с мягкими ограничениями — Теоретические основы химической технологии, 2009, т. 43, № 4, с. 441-451.

АЛГОРИТМ РОЗРАХУНКУ МАКСИМАЛЬНОЇ ПРОДУКТИВНОСТІ УСТАНОВКИ ПЛАЗМОХІМІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ

Петров С. В., *Бондаренко С. Г., *Дідик О.О., *Секеда В.В.

Інститут газа НАН України, Plasma@SVP.relc.com

*Національний технічний університет України «КПІ», sgb@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Проблема забруднення регіонів відходами, що утворюються в наслідок їх діяльності і її вирішення є надзвичайно складною науково-технічною і соціально-економічною задачею. При цьому кількість і номенклатура відходів постійно збільшується. Останнім часом простежується позитивна тенденція знешкодження органічних відходів з урахуванням можливості використання їх істотного потенціалу, як поновлюваних джерел енергії. Пошук нових видів палив, зокрема отримання яких суміщене з утилізацією відходів, останніми роками привертає все більшу увагу вчених і спеціалістів у всьому світі. Саме тому наприкінці 2007 року Кабінет Міністрів України прийняв постанову "Про створення Державного концерну "Синтез-газ України".

Плазмова переробка твердих органічних відходів - новий екологічно чистий процес конвертації (газифікації) відходів, зокрема небезпечних і шкідливих, в ліквідний продукт - високоякісний горючий синтез газ. Сьогодні плазмова технологія визнана як передова і така, що заходиться на стадії активного розвитку для великотоннажної переробки відходів. У розвинених країнах останніми роками вводяться в експлуатацію нові заводи з плазмовою переробкою відходів [1]. Всі вони базуються на близькій ідеологічній основі – використовуються могутні повітряні плазмотрони з добавкою водяної пари. Якісний стрибок в процесі переробки відходів очікується при переході на чисту водяну плазму. Сьогодні відсутні які-небудь технічні засоби, окрім плазмотронів, що дозволяють розігріти великі кількості водяної пари до плазмового стану. Плазма є унікальним джерелом хіміко-термічної обробки матеріалів завдяки інтенсифікації плазмохімічних перетворень високою концентрацією енергії в одиниці об'єму, радіаційними, акустичними і електромагнітними діями. Пароплазмений процес, націлений на отримання з органічних відходів високоякісного синтез газу, має сенс практичної реалізації як великотоннажне виробництво. Виходячи з цього, стає нагальнюю потреба розрахунку рівня необхідних потужностей плазмових установок з врахуванням складу плазмоутворюючих речовин.

Загальним обмеженням при виконанні розрахунку максимальної продуктивності установки для всіх режимів роботи установки є:

- нижня температура реакційного об'єму, нижче за яку реакції конверсії відбуваються з низькою швидкістю, і нижче за яку не гарантується знешкодження джерел зараження, що є у відходах (наприклад, від вірусів);

- верхня температура реакційного об'єму обмежується, головним чином, термостійкістю матеріалів установки і, в деяких випадках, утворенням небажаних речовин.

Додаткові обмеження також можуть бути у разі накладення умови відсутності чи утворення тих або інших речовин. Наприклад, наявність або відсутність вуглецю в конденсованій формі (сажі).

Алгоритм визначення максимальної продуктивності за умови відсутності сажеутворення:

1. Для послідовності температур плазмового струменя (у діапазоні 2000 – 3000 °C) і при різних співвідношеннях вода/повітря (збагачене повітря) проводиться підбір максимальної (для даних параметрів плазмового струменя) кількості речовин, що переробляються, при якій не відбувається сажеутворення.

2. По результатах, отриманих у п.1, будується графік залежності максимальної продуктивності установки від температури плазмового струменя (рис.1). Одночасно будується графік залежності температур в реакційному об'ємі, відповідних максимальній продуктивності, як функції температури плазмового струменя. В результаті апроксимації знаходять конкретний аналітичний вигляд цих залежностей.

3. Виходячи з обмежень на допустимий діапазон зміни температури в реакційному об'ємі, визначається допустимий діапазон температури плазмового струменя, у межах якого слід визначити максимально можливу продуктивність.

4. Одночасно з графіками п.2. будуються залежності зміни частки компонентів в загальному потоці продуктів реакції (що представляють інтерес для дослідника) від температури плазмового струменя (рис.2). Наявність таких графіків дозволяє ввести додаткові обмеження на допустимий діапазон зміни плазмового струменя, визначений в п.3., у разі, коли концентрація деяких компонентів виходить за допустимі межі.

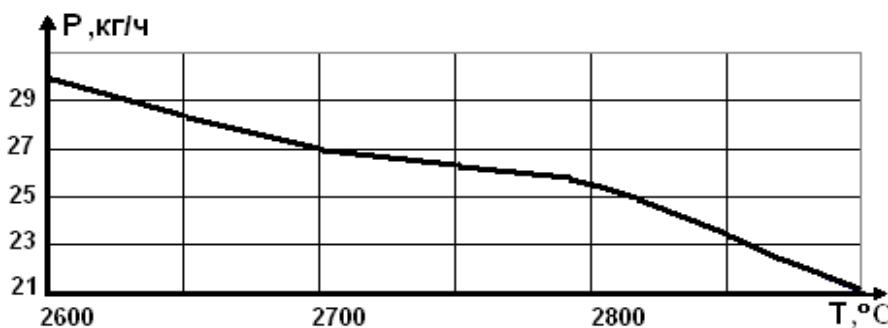


Рис. 1 Максимальна продуктивність установки від температури пароводяного плазмового струменя при умові відсутності вуглецю в конденсованій формі

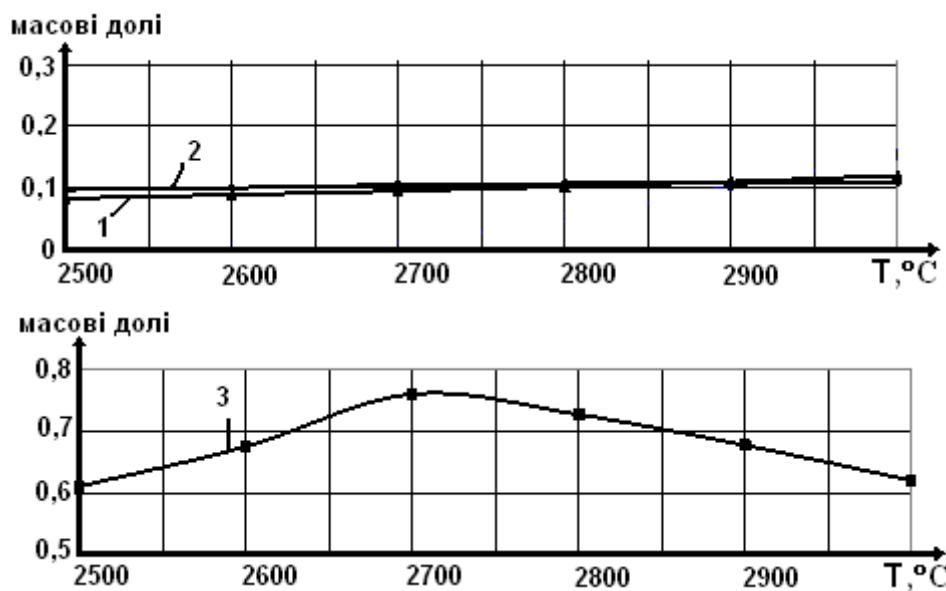


Рис. 2 Залежність концентрації основних продуктів реакції (1 – HCl , 2 – H_2 , 3 – CO) від температури пароводяного плазмового струменя при умові відсутності вуглецю в конденсованій формі

Аналогічні графіки можуть бути побудовані для різних варіантів співвідношень плазмоутворюючих речовин.

Алгоритм визначення максимальної продуктивності за відсутності обмежень аналогічний попередньому, але в цьому випадку помітно розширюється допустимий діапазон робочих параметрів установки.

Таким чином, отримують всі необхідні дані для визначення максимальної продуктивності установки для заданого режиму її роботи.

- Патон Б.Е., Чернец А.В., Маринский Г.С., Коржик В.Н., Петров С.В. Перспективы применения плазменных технологий для уничтожения и переработки медицинских и других опасных отходов. Часть 1 "ЭНЕРГОРЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ" №3, 2005 г. с. 54 -65.

**ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ В ИССЛЕДОВАНИИ
ПРОЦЕССОВ ТЕПЛО-МАССООБМЕНА НА БЕСПЕРЕЛИВНЫХ ТАРЕЛКАХ**

Райко В.Ф.

Национальный технический университет «ХПИ», raiko@bk.ru

В промышленных аппаратах для проведения абсорбционных и десорбционных процессов, сопровождающихся образованием твердой фазы, нашли применение беспереливные тарелки. В качестве примера можно привести провальные тарелки с крупной перфорацией [1] и тарелки с конусными телами [2]. Сложность исследования процессов тепло- и массообмена на этих контактных элементах обусловлена неравномерностью распределения температур и концентраций по площади поперечного сечения аппарата. Для усреднения приходится отбирать пробы жидкости и газа в нескольких точках поперечного сечения, что существенно увеличивает трудоемкость эксперимента, и не обеспечивает требуемую точность.

Доклад посвящен разработке метода определения величин коэффициентов тепло- и массопередачи, лишенного описанного выше недостатка, и основанного на измерении расходов, составов и температур контактирующих потоков только на входе и выходе из исследуемого аппарата или его лабораторной модели. Идея метода заключается в проведении вычислительного эксперимента с математической моделью исследуемого аппарата, сопоставлении результатов с результатами натурного эксперимента и корректировке параметров модели по одному из известных алгоритмов таким образом, чтобы минимизировать различие между результатами вычислительного и натурного эксперимента.

Метод развит применительно к изучению зависимостей коэффициента переноса энталпии на беспереливных тарелках от их геометрии, расхода и температуры контактирующих жидкости и воздуха. Эти данные потребовались, в частности, для проектирования аппаратов водоиспарительного концентрирования растворов в интересах производства кальцинированной соды. Концентрирование растворов путем упаривания при непосредственном контакте с воздухом или горячими газами – одно из перспективных направлений утилизации вторичных тепловых ресурсов. Для его реализации раствор должен иметь повышенную температуру, а сам процесс концентрирования, по сути, является водоиспарительным охлаждением, то есть, аналогичен охлаждению воды в градирне. Аналогия в протекающих процессах позволяет использовать и аналогичную методику расчета.

Основой разработанного метода является математическая модель исследуемого объекта. Сложность построения математической модели водоиспарительного концентрирования обусловлена тем, что в сравнении, например, с абсорбцией, параллельно протекают теплообмен (его называют «сухим») и испарение воды, то есть, массообмен, который из-за значительного теплового эффекта называют «мокрой» теплопередачей. В работе [3] было показано, что перенос тепла в результате совместного действия «мокрого» и «сухого» теплообмена газа и жидкости можно рассматривать как единый процесс, движущей силой которого является разность энталпий. Такой подход, существенно упрощает расчет водоиспарительного охлаждения, например, в градирне, в то же время, не позволяет без дополнительных допущений определять количество выпаренной воды. А именно этот параметр процесса является основным при концентрировании.

Модификация известного метода, использованная при разработке математической модели в настоящей работе, основана на предварительном нахождении температурного режима аппарата путем потарелочного расчета переноса энталпии и последующем определении количества выпаренной воды с использованием уравнений массопередачи.

Основными уравнениями в расчете температурного режима является уравнение переноса энталпии на i -той тарелке, которое связывает энталпию газа, поступающего на тарелку, с этим параметром для газа, покидающего тарелку, и уравнение теплового баланса тарелки (уравнение рабочей линии).

При разработке алгоритма подбора коэффициентов передачи энталпии и массы из достаточно широкого набора подходящих для этого приемов, (см., например, [4]) был выбран метод «деления отрезка пополам». Далеко не лучший с точки зрения скорости сходимости, этот метод наиболее просто реализуется программно. Работа программы, подбирающей значения коэффициентов передачи энталпии и массы таким образом, чтобы расчетные значения температур материальных потоков совпадали бы с фактически найденными в опытах, осуществляется следующим образом. Исходными данными являются расходы рассола и воздуха, их температуры на входе и выходе из лабораторной установки, а также влажность воздуха на входе и выходе. Кроме того, задаются нулевые приближения кинетических коэффициентов. Цикл начинается с потарелочного расчет аппарата, который выполняется от нижней тарелки к верхней. Полученное в результате значение температуры жидкости на входе в аппарат сравнивается с заданным. В зависимости от знака разности между расчетным и фактическим значением этой температуры производится корректировка приближения кинетических коэффициентов и повторный расчет. Эта процедура повторяется с уменьшением шага корректировки коэффициента передачи энталпии вдвое на каждом цикле, пока не будет достигнуто совпадение с заданной точностьюю расчетной температуры с найденной в опыте. Подобранное программой значение коэффициента передачи энталпии и есть результатом расчета.

Кроме того, полученное в последнем цикле распределение температур жидкости по тарелкам является основой для подбора коэффициента массопередачи. Аналогично тепловому расчету основными уравнениями в материальном расчете является уравнение массопередачи для i -той тарелки, которое связывает влагосодержание газа, поступающего на тарелку, с этим параметром для газа, покидающего тарелку и уравнение материального баланса (уравнение рабочей линии). Совокупность таких уравнений, записанных для каждой тарелки, образуют систему алгебраических уравнений, позволяющих рассчитать количество воды выпаренной (сконденсировавшейся) на i -той тарелке аппарата. Полученная в результате такого расчета величина влагосодержания газа на выходе из аппарата используется для контроля точности подбора коэффициента массопередачи. Сама же процедура подбора этого коэффициента полностью аналогична подбору коэффициента переноса энталпии за исключением того, что условием окончания расчета является совпадение с заданной точностьюю расчетного влагосодержания воздуха на выходе с фактически найденным в опыте. Впрочем, контроль можно осуществлять и по непосредственно измеряемому в опыте показателю: температуре выходящего газа. Ведь она однозначно определяется найденной в тепловом расчете энталпией газа и в материальном расчете его влагосодержанием.

Как показала практическая реализация метода, он, кроме достаточно точных и хорошо воспроизводящихся значений кинетических коэффициентов, позволяет получить адекватную математическую модель аппарата, не нуждающуюся в последующей корректировке, как это обычно бывает при традиционном подходе к исследованию. Метод может быть легко адаптирован для оценки кинетических характеристик контактных элементов промышленных тепло- массообменных аппаратов, в которых по условиям их работы невозможно экспериментальным путем получить распределение температур и/или концентраций по высоте аппарата, но известны параметры входящих и выходящих материальных потоков.

1. Цейтлин М.А. Гидродинамические характеристики провальных тарелок с крупной перфорацией и большим свободным сечением / М.А. Цейтлин, В.Ф. Райко, П.Х. Эстефан // Вісник національного технічного університету «ХПІ». – 2007. – № 30. – С. 78-82.
2. Дассуки М.Э. Исследование гидродинамических характеристик каскадного контактного устройства / М.Э. Дассуки, В.Ф. Райко, М.А. Цейтлин // Інтегровані технології та енергозбереження – Харків: НТУ „ХПІ”, 2009.– № 1.– С. 41- 47
3. McAdams W.H. Transfer of heat and mass between air and water / W.H. McAdams, J.B. Pohlens, R.C. John // Chem. Eng. Progr.– 1949.–v.45.– p. 241-259
4. Батунер Л.М. Математические методы в химической технике. / Л.М. Батунер, М.Е. Позин – Л.: Химия, 1968.– 824 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УЗЛА РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОПРЕН-ИЗОАМИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ИЗОПРЕНА

Рыжов Д.А., Зиятдинов Н.Н., Антонов С.В

Казанский государственный технологический университет, systech2@yandex.ru

Поиск оптимальных решений по интенсификации действующих установок ректификации является актуальной задачей энерго-, ресурсосбережения на предприятиях нефтехимической отрасли, поскольку, как известно, более 60 % энергозатрат в нефтехимии приходится именно на эти процессы. При этом, как показывает практика, одним из важнейших факторов, влияющих на режим работы установок газофракционирования, является постоянное изменение состава сырья, поступающего на разделение. Поэтому наряду с поиском энерго-, ресурсосберегающих режимов работы установок ректификации, актуальной встает и задача исследования оптимальных статических характеристик узлов газоразделения, показывающих тенденции изменения оптимального значения управляющего параметра при изменении состава перерабатываемого сырья.

Процессы ректификации являются неотъемлемой частью в производстве изопрена методом двухстадийного дегидрирования изопентана. Одной из установок, входящих в данное производство, является узел экстрактивной ректификации изоамилен-изопреновой фракции с применением в качестве экстрагента диметилформамида (ДМФА). Данный узел включает три колонны ректификации: К-1, К-1а – колонны экстрактивной ректификации, К-2 – колонна десорбции. Каждая колонна имеет несколько возможных тарелок подачи питания и ввода рециклов. Установка замкнута тремя потоками рециклов. На разделение поступают катализаты 1-й и 2-й стадий дегидрирования изопентана. Продуктовыми потоками узла являются поток изоамиленовой фракции, отбираемой с верха колонны К-1, и поток изопрена-сырца, отбираемого с верха десорбционной колонны К-2.

Со времени ввода в промышленную эксплуатацию рассматриваемого производства (середина прошлого столетия) [1] установки разделения изопрен-изоамиленовой фракции претерпевали множество реконструкций. Это являлось следствием появления новых технологических решений по организации процессов разделения, а также уточнения оптимальных параметров ведения процесса получения изопрена по результатам научных исследований и практики эксплуатации. Вместе с тем, внедрение новых технологий накладывало свой отпечаток также на состав перерабатываемых катализаторов [2]. В связи с этим стала актуальной задача исследования зависимостей качества разделения и энергозатрат от изменения значений режимных параметров и поиска на основе проведенных исследований энергосберегающих режимов работы установки. С этой целью было проведено компьютерное моделирование работы установки с целью исследования влияния управляющих переменных на критерий оптимальности. В качестве критерия оптимальности работы установки приняты суммарные удельные энергозатраты на производство одной тонны изопрена-сырца. По результатам проведенных анализов чувствительности было определено, что наиболее существенное влияние на удельные энергозатраты оказывают расход и температура ДМФА, температуры катализаторов 1,2; температура куба колонны К-1а, расходы флегмы в колонны К-1, К-2; расход рецикла из колонны К-2 в колонну К-1. Так же было установлено, что на критерий оптимальности существенное влияние оказывают номера тарелок подачи ДМФА в колонну К-1, потока питания колонны К-1а, и уровень ввода потока рецикла из колонны К-2 в К-1. Таким образом, очевидно, что имеются такие значения перечисленных режимных параметров установки, при которых суммарные удельные энергозатраты узла разделения примут минимальное значение.

Задача поиска энергосберегающего режима работы установки была поставлена следующим образом. При заданной нагрузке по изоамилен-изопреновой фракции необходимо найти такие значения перечисленных режимных параметров (принятых в качестве поисковых переменных), при которых выполняются ограничения (на качество

получаемых продуктов, максимальные температуры в кубах колонн, максимальные расходы флегмы в колонны) и критерий оптимальности, суммарные удельные затраты, примет минимальное значение. Это задача дискретно-непрерывной оптимизации, в которой номера тарелок ввода питания в колонны являются дискретными, а режимные параметры – непрерывными поисковыми переменными. Для решения поставленной задачи был использован подход предложенный ранее в [3].

С применением предложенного метода были получены оптимальные статические характеристики узла разделения изоамилен-изопреновой фракции. Построение оптимальных статических характеристик заключалось в поиске оптимальных режимов работы рассматриваемого технологического объекта при различных составах входных потоков установки.

Как показал анализ данных промышленной эксплуатации, наиболее подвержен изменениям, как по расходу, так и по составу, поток катализата второй стадии дегидрирования. Кроме того, массовый расход катализата 2 намного больше расхода катализата 1, и тем самым изменение его параметров намного существеннее оказывается на режиме работы установки. Таким образом, при построении статических характеристик в качестве варьируемого параметра было выбрано содержание изопрена в потоке катализата 2.

Из полученных оптимальных статических характеристик наибольший интерес представляют зависимости оптимальных значений расхода и температуры ДМФА от содержания изопрена в потоке катализата 2, представленные на рис. 1.



Рис. 1 Зависимости оптимальных значений расхода и температуры ДМФА от содержания изопрена в катализате 2

сырья, подаваемого на установку, необходимо меньшее количество экстрагента для получения заданного качества разделения при одинаковой нагрузке по катализатам, иначе происходит унос изоамилена с фракцией изопрена-сырца. Вместе с тем, при уменьшении расхода растворителя, его температуру необходимо понизить для улучшения сорбирующих свойств ДМФА по отношению к изопрену.

1. Кирпичников П.А. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука / П.А. Кирпичников, В.В. Береснев, Л.М. Попова. – Л.: Химия, 1986. – 224 с.
2. Павлов, С.Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука / С.Ю. Павлов – Л.: Химия, 1987. – 232 с.
3. Островский, Г.М. Выбор оптимальных тарелок питания в замкнутой системе ректификационных колонн / Г.М. Островский, [и др.] // ТОХТ. – 2008. – Т. 42. – № 4. – С. 401 – 412.

Из представленных на рис.1 зависимостей видно, что изменение оптимального расхода и температуры ДМФА при изменении содержания изопрена в составе сырья имеет экстремальный характер. Это связано с тем, что диметилформамид проявляет сорбирующие свойства как к изопрену, так и к изоамилену. Таким образом, при преобладании изопрена в составе исходного сырья, подаваемого на установку, необходимо меньшее количество экстрагента для получения заданного качества разделения при одинаковой нагрузке по катализатам, иначе происходит унос изоамилена с фракцией изопрена-сырца. Вместе с тем, при уменьшении расхода растворителя, его температуру необходимо понизить для улучшения сорбирующих свойств ДМФА по отношению к изопрену.

Таким образом, при преобладании изопрена в составе исходного сырья, подаваемого на установку, необходимо меньшее количество экстрагента для получения заданного качества разделения при одинаковой нагрузке по катализатам, иначе происходит унос изоамилена с фракцией изопрена-сырца. Вместе с тем, при уменьшении расхода растворителя, его температуру необходимо понизить для улучшения сорбирующих свойств ДМФА по отношению к изопрену.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ У ДРУГОМУ КОНТУРІ АЕС З РЕАКТОРОМ ТИПУ ВВЕР-1000

Мердук С.Л., Сангинова О.В.
НТУУ «КПІ», olga.sanginova@gmail.com

Важливим показником якості води, від якого залежить корозійне середовище другого контуру АЕС із ВВЕР-1000, є електропровідність. З метою попередження корозії обладнання та утворення відкладень не теплообмінних поверхнях другого контуру, значення питомої електропровідності нормують та підтримують у певному діапазоні. Визначення значення цієї величини у будь-який момент часу та в будь-якій точці другого контуру є важливим завданням не тільки для підтримання водно-хімічного режиму, а й для вирішення задач короткочасного прогнозування.

Питома електропровідність χ водного розчину залежить від температури, концентрації та типу електроліту, степеня його дисоціації та швидкості руху іонів; вимірюється методами кондуктометрії. Розрахунок питомої електропровідності здійснюють за формулою:

$$\chi = 10^{-3} \sum (\lambda_{\infty i} \cdot f_i \cdot C_i), \quad (1)$$

де $\lambda_{\infty i}$ – гранична еквівалентна електропровідність для i -го іону, См см²/г-екв; f_i – коефіцієнт активності i -го іону; C_i – концентрація i -го іону, г-екв/дм³.

Необхідно також розрахувати деякі фізико-хімічні показники якості води, зокрема іонну силу концентрації домішок μ , моль/дм³:

$$\mu = 0,5 \sum C_i Z_i^2, \quad (2)$$

де Z_i – заряд i -го іону, та загальний солевміст:

$$CC = \sum Kt + \sum An, \quad (3)$$

де $\sum Kt$ та $\sum An$ – сума катіонів та аніонів у воді, мг/дм³.

Значення $\sum Kt$ та $\sum An$ визначають за результатами хімічного контролю водного середовища та перевіряють, щоб значення відрізнялись не більше, ніж на 1%. В іншому випадку дані мають бути виправлені так, щоб сума $\sum Kt$ та $\sum An$ виконувалась точно.

Оцінювання адекватності розрахунків виконувалось шляхом порівняння розрахункових даних з даними нормальної експлуатації АЕС.



Рис. 1 Головне вікно програми

Результати розрахунків несуттєво відрізняються від даних експлуатації: середнє квадратичне відхилення – 0,17%; коефіцієнт кореляційного відношення $r=0,997$.

Неперервний розрахунок електропровідності можливий за умови використання програмного модулю, головне вікно якого подано на рис. 1.

Перевірка та корекція складу води			
Катіони	Нормальності Н, мг-екв/дм ³	Н'', мг-екв/дм ³	Молярність М1, моль/дм ³
Ca ²⁺	1,40	1,40	$6,99 \cdot 10^{-3}$
Mg ²⁺	0,58	0,58	$2,9 \cdot 10^{-4}$
K ⁺ та Na ⁺	0,478	1,02	$1,02 \cdot 10^{-3}$
Аніони	Нормальності Н, мг-екв/дм ³	Н'', мг-екв/дм ³	Молярність М1, моль/дм ³
OH ⁻	-	-	-
HCO ₃ ⁻	2,066	2,066	$2,066 \cdot 10^{-3}$
CO ₃ ²⁻	-	-	-
(SO ₄) ²⁻	0,479	0,48	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Cl ⁻	2,996	0,45	$4,5 \cdot 10^{-4}$

Рис. 2. Вікно корекції вихідних даних

Зробимо наступні розрахунки			
Закон електронейтральності:	$\sum Kt = \sum An$		
Сума катіонів:	2,46	Сума аніонів:	2,996
Скоректоване значення: 3,00			
Результати розрахунків			
Показник концентрації водневих іонів:			
pH = 8,09			
Питома електропровідність х, мкСм/см:			
x = 282			
Розрахувати			

Рис. 3. Результати розрахунку питомої електропровідності

визначених точках другого контуру (трубопровід, конденсатор, деаератор, парогенератор, підігрівачі високого та низького тиску, тощо), а також надавати оперативну інформацію персоналу щодо стану водно-хімічного режиму другого контуру.

1. Медведев Р.Б., Сангінова О.В., Зав'ялов А.Д. Программно-технический комплекс мониторинга и управления водно-химическим режимом второго контура АЭС с ВВЭР-1000 // Энергетика и электрификация. – № 1. 2007. – с. 31-41.

Після уведення початкових даних виконується перевірка й корекція складу води (рис. 2) за формулами (2) і (3) та розраховується значення питомої електропровідності за формулою (1).

Запропонований програмний модуль дозволяє розраховувати не тільки значення питомої електропровідності, а й pH (рис. 3).

Програмний модуль може працювати як автономно, так і у складі програмно-технічного комплексу моніторингу та керування водно-хімічним режимом другого контуру (ПТК ВХР 2) [1].

Вихідні дані вводяться безпосередньо оператором, проте за умови інтеграції з ПТК ВХР2, можуть бути уведені з бази даних програмно-технічного комплексу. Застосування розглянутого програмного модулю у складі ПТК ВХР2 дозволить виконувати неперервний розрахунок питомої електропровідності у

МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ АВТОКЛАВНОГО ЗАТВЕРДІВАННЯ ЗАГОТОВОВОК З ВУГЛЕПЛАСТИКІВ

Скачков В.О., Грицай В.П., Іванов В.І., Нестеренко Т.М.
Запорізька державна інженерна академія, colourmet@zgia.zp.ua

Процес автоклавного затвердівання вуглецевих заготовок є одним з найважливіших технологічних етапів під час продукування виробів із композитних матеріалів на основі полімерної матриці та формальдегідної смоли.

Головним параметром зазначеного процесу є температура в об'ємі вуглепластикової заготовки, що піддають затвердіванню, рівень якої визначають тепловим станом автоклава, тиском в його робочому обсязі, а також передаванням теплоти в системі «оснащення-заготовка-оправка». Останній фактор характеризується наявністю значної теплової інерції процесу нагрівання зазначеної заготовки. Отже, під час моделювання процесу затвердівання заготовки необхідно враховувати інформацію, що є попередньою до нагрівання автоклава, та поточну температуру в його робочому обсязі.

Для описування процесу нагрівання заготовки в автоклаві може бути запропонована модель, яку подано у вигляді співвідношення:

$$T_3(t) = A(P) \cdot T_a(t) + \int_0^t k(t-\tau) \frac{\partial T_a(\tau)}{\partial \tau} d\tau, \quad (1)$$

де $T_3(t)$, $T_a(t)$ – відповідно температура заготовки та температура в робочому обсязі автоклава на момент часу t , °C; $A(P)$ – регресійний коефіцієнт, що залежить від тиску P в робочому обсязі автоклава; $k(t-\tau)$ – функція впливу передісторії нагрівання автоклава на температуру заготовки.

Функція $k(t-\tau)$ за своїм фізичним сенсом є такою, що монотонно зменшується та за значенням аргумента, який прагне до нескінченості, прямує до нуля. Такими властивостями характеризується функція типу

$$k(t-\tau) = B \cdot \exp[-K(t-\tau)], \quad (2)$$

де B , K – емпіричні константи.

Аналіз експериментальних кривих розподілу температури в робочому обсязі автоклава свідчить про те, що найбільш зручним способом їх подання є лінійна апроксимація на локальних часових інтервалах:

$$T_a(t_N) = \sum_{i=1}^N (a_i + b_i \cdot t_N), \quad (3)$$

де a_i , b_i – параметри апроксимації кривих розподілу температури у робочому обсязі автоклава; N – кількість ділянок, на які поділяють процес нагрівання під час апроксимації; t_N – сумарний час до кінця N -ої ділянки.

Після підставляння співвідношень (2) і (3) до рівняння (1) та нескладних перетворень можна записати:

$$T_3(t_N) = A(P) \cdot \sum_{i=1}^N (a_i + b_i \cdot t_N) - \frac{B(P)}{K} \cdot \sum_{i=1}^N b_i \cdot \exp[-K \cdot (t_N - t_i)]. \quad (4)$$

Значення параметрів $A(P)$, $B(P)$ і K у рівнянні (4) обчислюють з використанням регресійних методів [1].

Енергетичне забезпечення процесу затвердівання заготовки визначається значенням електричного струму та напруги, що підводять до роторного нагрівача автоклава. Величину потужності $W_a(t)$, що є необхідною для створення в робочому обсязі автоклава температури

$T_a(t)$, можна розрахувати з використанням моделі, яка відповідає рівнянню (1):

$$W_a(t) = V \cdot T_a(t) + \int_0^t R(t-\tau) \frac{\partial T_a(\tau)}{\partial \tau} d\tau, \quad (5)$$

де $R(t-\tau) = R \cdot \exp[-\omega \cdot (t-\tau)]$; V, R, ω – дослідні константи.

Параметри V, R і ω обчислюють за методикою, що є аналогічною до розрахунків коефіцієнтів $A(P), B(P)$ і K .

Якщо температура автоклава $T_a(t_N)$ є відомою, то визначають необхідну потужність $W_a(t_N)$, яка забезпечує в даному агрегаті розрахункову температуру в його робочому обсязі $T_a^p(t_N)$ та розрахункову температуру заготовки $T_3^p(t_N)$.

У разі, коли параметри, що обумовлюють тепловий баланс автоклава, є постійними розрахункове значення $T_3^p(t_N)$ буде дорівнювати заданій величині $T_3(t_N)$. Змінювання внутрішніх і зовнішніх факторів процесу затвердівання, що забезпечують дотримання теплового балансу автоклава супроводжується появою непогодженості $\Delta T(t_N)$:

$$\Delta T(t_N) = T_3^p(t_N) - T_3(t_N). \quad (6)$$

Якщо значення непогодженості $\Delta T(t_N)$ перевищує припустиму погрішність, то її слід компенсувати. Для цього передбачено алгоритм адаптивного управління, що заснований на уточненні коефіцієнта $A(P)$. Під час адаптивного управління коефіцієнт $A(P)$ обчислюють за формулою:

$$A(P)_{t_{N+1}} = A(P)_{t_N} + \frac{\Delta T(t_N)}{T_a(t_N)}. \quad (7)$$

Алгоритм управління процесом автоклавного затвердіння є таким. До пам'яті ПЕОМ вводять закон змінювання температури затвердіння заготовки та величину припустимого відхилення вимірюваної температури заготовки від заданого значення. Обчислюють значення коефіцієнтів рівняння (3), а, отже, й температури $T_a(t)$. Потім розраховують значення потужності, яка забезпечує в робочому обсязі автоклава температуру $T_a(t)$. Після того, як система управління роботою автоклава видає зформований сигнал, визначають величину непогодженості $\Delta T(t_N)$. Якщо її значення є більшим ніж припустима величина, то виконують адаптивне змінювання коефіцієнтів моделі з подальшим обчисленням температури в робочому обсязі автоклава та потрібної потужності для наступного інтервалу часу. Виконуючи зазначену процедуру для всіх інтервалів часу, одержують повний процес управління автоклавним затвердіванням заготовки.

Практичну реалізацію управління процесом нагрівання заготовки з композиційних матеріалів під час автоклавного затвердівання, що засновано на співвідношеннях (1)-(4), подають у вигляді програми ТУРБО-ПАСКАЛЬ для ПЕОМ.

Вихідними даними для проведення управління зазначеним процесом є:

- тиск в робочому обсязі автоклава;
- точність задавання температури заготовки;
- температура заготовки та температура в робочому обсязі автоклава на кожному інтервалі часу;
- кількість інтервалів часу на графіку нагрівання заготовок, їх тривалість;
- коефіцієнти моделі.

1. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов экспериментов. - М.: Наука, 1971. - 192 с.

**ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЬЮТЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И СИСТЕМ**

Холоднов В.А.

ГОУВПО Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (СПбГТИ (ТУ)), holodnow@yandex.ru

В докладе будут представлены практические материалы, изложенные в учебных пособиях, изданных кафедрой по математическому моделированию, оптимизации химико-технологических объектов и систем [1-10]. Учебные пособия имеют гриф УМО по университетскому политехническому образованию. Практические примеры моделирования химико-технологических объектов и систем с помощью Mathcad изложены в [1, 4, 5, 7, 8].

Здесь рассмотрены вопросы моделирования химико-технологических и биохимических объектов управления, некоторых химико-технологических процессов и химических реакторов, изложено моделирование химико-технологических процессов для решения экологических проблем.

В учебном пособии [9] предложен метод интервального оценивания параметров математического описания для сложных моделей химико-технологических процессов и систем, что особенно важно для оптимизации химико-технологических систем в условиях неопределенности информации.

Вопросы использования компьютерных технологий при исследовании структуры потоков методом математического моделирования изложены в [10].

Здесь подробно рассмотрен алгоритм расчета коэффициента продольного перемешивания и значения критерия Пекле на основе решения уравнений математического описания дифференциальной функции распределения времени пребывания. Также приводятся компьютерные технологии моделирования процесса изменения концентрации индикатора в аппарате при импульсном возмущении на основе ячеичной модели, моделирование процесса изменения концентрации индикатора в аппарате при импульсном возмущении на основе аналитического решения.

Вопросы оптимизации химико-технологических процессов и систем с использованием Mathcad и Excel изложены в [2, 3]. Особое внимание здесь удалено вопросам оптимизации в условиях неопределенности исходной информации, целочисленной оптимизации, дискретной оптимизации. Приведены многочисленные практические примеры оптимизации.

Компьютерные технологии реализации методов многокритериальной оптимизации обсуждаются в [3]. Рассматриваются традиционные методы решения задач многоцелевой оптимизации: метод главной компоненты, принцип последовательной «уступки», метод комплексного критерия, метод Гермейера метод справедливого компромисса, метод условного центра масс.

Приводятся практические примеры оптимизации процесса кристаллизации полугидрата сульфат кальция, технико-экономическая многоцелевая оптимизация систем на основе маргинальных решений, разработка нового полимерного материала, исследование процесса конверсии нитрата кальция и фосфорной кислоты. Рассматриваются вопросы решение задач многоцелевой оптимизации в маркетинговых исследованиях.

Как известно при моделировании ХТС наряду с моделями отдельных аппаратов используют модель всей системы. Поэтому в [6] приводятся известные методы и программы для моделирования ХТС с материальными и тепловыми рециклами, что характерно для химических производств. Здесь показано использование лицензионных программных продуктов для моделирования статических режимов ХТС.

В докладе будут приведены и обсуждены результаты моделирования и оптимизации с помощью ASPEN PLUS следующих задач: каталитическая гидратация этилена, оптимизация

выпарной установки, получение хлористого этила, синтез оптимальных систем теплообмена, расчет различных типов химических реакторов, моделирование различных процессов ректификации многокомпонентных смесей, процесс синтез-газа, фрагмент ХТС окисления SO_2 в SO_3 .

1. Холоднов В.А., Дьяконов В.П., Иванова Е.Н., Кирьянова Л.С. Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов: Практическое руководство Печ. СПб. АНО НПО «Профессионал», 2003. – 480 с.
2. Холоднов В.А., Лебедева М.Ю. Системный анализ и принятие решений. Решение задач оптимизации химико-технологических систем в среде Mathcad и Excel . Учебное пособие. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2005. – 220 с.
3. Холоднов В.А., Лебедева М.Ю., Пунин А.Е., Хартманн К. Системный анализ и принятие решений. Компьютерные технологии решения задач многоцелевой оптимизации систем. Учебное пособие. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2006. – 152 с.
4. В.А.Холоднов, Ас. М.Гумеров, В.М.Емельянов и др. Системный анализ и принятие решений. Математическое моделирование и оптимизация объектов химической технологии. Учебное пособие. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2006. – 340с.
5. В.А.Холоднов, В.Решетиловский и др. Системный анализ и принятие решений. Компьютерное моделирование и оптимизация объектов химической технологии в Mathcad и Excel. Учебное пособие. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2007. – 434с.
6. В.А.Холоднов, К.Хартманн и др. Системный анализ и принятие решений. Компьютерные технологии моделирования химико - технологических систем. Учебное пособие. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2007. – 160с.
7. В.М.Крылов, В.А.Холоднов. Теория и практика математического моделирования. Учебное пособие. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2007. – 178с.
8. Холоднов В.А., Кирьянова Л.С., Сидоров В.А. Системный анализ и принятие решений. Компьютерное моделирование объектов химической технологии в Mathcad. ПРАКТИКУМ к лабораторным работам по учебным дисциплинам «Информатика» и «Системный анализ химических технологий»: учебное пособие. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2008. – 91 с.
9. Холоднов В.А. Компьютерные технологии точечного и интервального оценивания параметров парной линейной регрессии по методу наименьших квадратов. Учебное пособие / В.А.Холоднов, СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2008. – 78 с.
10. Холоднов В.А. Системный анализ и принятие решений. Математическое моделирование гидродинамической структуры однофазных потоков в химических реакторах. Учебное пособие / В.А. Холоднов, В.П. Решетиловский, Е.С. Боровинская, В.П. Андреева. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2009. – 35 с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗО-ЖИДКОСТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

Цейтлин М.А., Райко В.Ф.

Национальный технический университет «ХПИ», mzeit@mail.ru

Кальцинированная сода производится на заводах Украины по так называемому «каммиачному методу», известному также как метод Сольвэ. Он заключается в последовательном насыщении раствора поваренной соли аммиаком и диоксидом углерода. При этом в осадок выпадает малорастворимый в этой системе гидрокарбонат натрия, который отделяют и прокаливают (кальцинируют) с получением готового продукта.

Как видно из приведенного описания, основные процессы в производстве соды протекают в системе $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$. Сложность математического моделирования газо-жидкостных взаимодействий в этой системе обусловлена следующими ее особенностями: а) инертные носители отсутствуют, а вода является не только растворителем,

но и реагентом; б) все компоненты системы, за исключением NaCl, летучи и присутствуют в газовой и жидкой фазах; в) химические реакции между компонентами системы протекают, как в газовой, так и в жидкой фазе; г) на некоторых стадиях процесс протекает в трехфазной системе; д) сорбция летучих компонентов системы сопровождается весьма значительными тепловыми эффектами (2000 – 2800 кДж/кг), оказывающими существенное влияние на кинетику сорбции.

При столь высокой сложности создание универсальной математической модели газо-жидкостного взаимодействия вряд ли имеет перспективу и целесообразной представляется разработка моделей для отдельных стадий процесса.

Рассмотрим, для примера, построение модели процессов, протекающих на стадии абсорбции содового производства. Для насыщения раствора поваренной соли аммиаком на этой стадии используется, так называемый «газ дистилляции», содержащий 50-55 % аммиака, до 30 % CO₂, остальное – водяной пар. Принятое в модели распределение парциальных давлений компонентов вблизи поверхности раздела фаз иллюстрирует рис. 1. Такое распределение соответствует ситуации, когда сопротивление абсорбции аммиака и водяного пара сосредоточено в газе, а диоксида углерода в жидкой фазе.

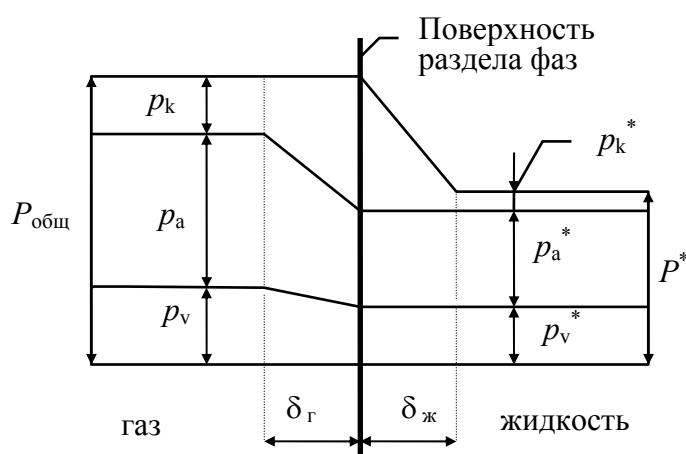


Рис. 1. Распределение парциальных давлений компонентов вблизи поверхности раздела фаз.

Обозначения: P и p – суммарное и парциальное давление компонентов, соответственно; δ – толщина пограничной пленки. Индексы: a – аммиак; k – диоксид углерода; v – водяной пар; * – равновесные значения.

ся к поверхности раздела фаз. В результате, уравнение, описывающее скорость абсорбции аммиака и водяного пара может быть представлено в следующем виде.

$$r_i = k_r (p_i - p_i^*) + \frac{p_i}{P_{\text{общ}}} \sum r_j, \quad (1)$$

где k_r – коэффициент массоотдачи в газовой фазе; $P_{\text{общ}}$ – общее давление газа; p – парциальное давление компонента; r – скорость абсорбции; индекс i может принимать значения a или v (аммиак или вода), индекс j – значения a , v и k (аммиак, вода, или диоксид углерода).

Кинетика абсорбции диоксида углерода определяется реакцией этого вещества с аммиаком в жидкой фазе. В литературе можно встретить различные данные о влиянии концентрации аммиака в жидкости на скорость абсорбции CO₂. Так, автор книги [2] полагает, что скорость абсорбции CO₂ пропорциональна концентрации аммиака в первой

Уже из рассмотрения рис. 1 можно сделать качественный вывод о том, что скорости сорбции аммиака и диоксида углерода находятся в тесной взаимной зависимости. Количественно эта зависимость может быть оценена на основании анализа кинетики сорбции этих веществ. При выводе кинетического уравнения можно предположить, что при температуре газа, имеющей место на стадии абсорбции (более 55 °C), заметная ассоциация компонентов газовой фазы отсутствует, что согласуется с результатами эксперимента (см., например [1]). Также следует учесть, что поскольку инертный носитель сорбируемых компонентов газовой фазы отсутствует, то в кинетическом уравнении, наряду с диффузионным переносом вещества, следует учитывать и конвективный перенос с потоком газа, движущим-

степени. Однако в большинстве работ ([3; 4] и ряде других) полагают, что она пропорциональна концентрации NH₃ в степени 0,5. Это соответствует и собственному опыту авторов [5]. Уравнение скорости абсорбции диоксида углерода, учитывющее влияние концентрации амиака в растворе, будет иметь вид:

$$r_k = k_{s,k} \sqrt{[NH_3]} (P_{\text{общ}} - p_a^* - p_v^* - p_k^*) \quad (2)$$

Для использования уравнений (1) и (2) в математической модели необходимы экспериментальные данные по коэффициентам k_r и $k_{s,k}$. Этих уравнений в сочетании с уравнениями покомпонентного материального и теплового баланса достаточно для формирования математической модели абсорбции газа дистилляции в адиабатическом абсорбере производства соды. Однако в других аппаратах необходимо применять другие кинетические уравнения. Например, в абсорбере со встроеннымами поверхностями охлаждения лимитирующей стадией процесса является отвод теплоты. Скорость абсорбции амиака определяется скоростью охлаждения, то есть, уравнением теплопередачи. В колонне предварительной карбонизации (КЛПК), где процесс протекает при температуре 20-40 °C, необходимо учитывать ассоциацию CO₂ и водяных паров с амиаком и абсорбцию продукта ассоциации. Анализ механизма абсорбции CO₂ в КЛПК [6] показывает, что скорость этого процесса пропорциональна концентрации амиака в первой степени и, что особенно важно, с ростом парциального давления CO₂ степень его влияния на скорость абсорбции падает.

Аналогичные подходы использованы для разработки математических моделей и других аппаратов содового производства. Результаты вычислительных экспериментов с этими моделями используются для проектирования соответствующих аппаратов, а также для определения путей интенсификации процессов в них.

1. *Pinsent B. R. The Kinetics of Combination of Carbon Dioxide with Ammonia / B. R. W. Pinsent, L. Pearson, F.G.W. Roughton // Transactions of the Faraday society – London: England. Faraday Soc.–1956. – V.52.– P. 1594-1598.*
2. *Крашенинников С.А. Технология соды / Крашенинников С.А. – М.: Химия, 1988.– 304 с.*
3. *Andrew S. P. S. A rapid method of absorption rates measurement and its application to CO₂ absorption to partially carbonated ammonia liquor /S. P. S. Andrew // Chemistry and industry London. – 1954.–V. 41. – P. 279-286.*
4. *Hatch T.F. Simultaneous Absorption of Carbon Dioxide and Ammonia in Water / T.F. Hatch, R.I. Pigford // Ind. & Chem. Fundam. – 1962. – №3. – P. 209-214.*
5. *Цейтлин М.А. Интенсификация абсорбционных процессов в содовом производстве / М.А. Цейтлин, Д.А. Воронин // Хімічна промисловість України. – К., 1998. – № 3. – С. 110-112.*
6. *Цейтлин М.А. Абсорбционная очистка газов в содовом производстве / М.А. Цейтлин, В.Ф. Райко, Л.Л. Товажнянский, В.П. Шапорев – Харьков: НТУ «ХПИ», 2005 – 144 с.*

МОДЕЛЮВАННЯ РЕАКЦІЇ ГІДРОЛІЗУ САХАРОЗИ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

Цендра О.М., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В.

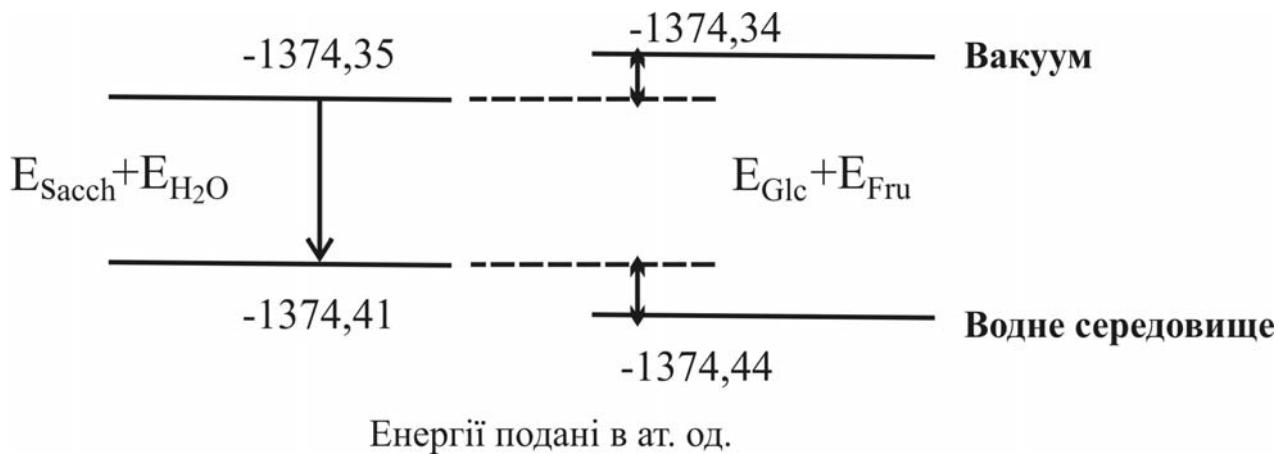
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, oksynka@ukr.net

Моделювання реакційної здатності, тобто особливостей хімічної взаємодії молекул, є досить складною і тривалою за часом, але цілком можливою для розв'язання задачею теоретичної, зокрема квантової хімії. Складність її вирішення многократно зростає при розгляді взаємодії молекул з поверхнею твердого тіла, один або декілька атомів якої бере участь в елементарному акті. В такому випадку дoreчно використовувати кластерну модель, яка передбачає розгляд локальних хімічних зв'язків між молекулою і поверхнею твердого тіла.

В даній доповіді подані результати моделювання реакції гідролізу сахарози (Sacch) під впливом поверхні кремнезему:



Всі розрахунки виконані методом функціонала густини з використанням обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP з базисним набором 6-31G**. Поверхня кремнезему представлена кластером адамантаноподібної структури (A), бруто-формула якого $(\text{SiO}_2)_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.



Із схеми видно, що сума повних енергій реагентів даної реакції, одержана із розрахунків для вакууму, вища за відповідну суму для речовин, що вступали у реакцію. Однак, використання континуальної моделі самоузгодженого реакційного поля приводить до протилежного співвідношення між повними енергіями, що слугує доказом самодовільного перебігу гідролізу сахарози.

Попри наявність на поверхні кремнезему силанольних груп, які характеризуються слабокислотними властивостями, на потенціальній поверхні системи (A+Sacch) не виявлено точки, яка б відповідала перенесенню протона від групи $\equiv\text{SiO}-\text{H}$ до молекули Sacch. Це може бути пояснено значною енергією відриву протона від силанольної групи, яка відповідно до виконаних розрахунків складає 1129,3 кДж/моль (експериментальне значення 1400 ± 25 кДж/моль).

В низці теоретичних робіт показано, що у водній оболонці біля поверхні кремнезему, поряд з полімолекулярними адсорбційними комплексами, до складу яких входять індивідуальні молекули води, можливе існування іонізованих станів. В останніх присутніми є іон H_3O^+ та група $\equiv\text{SiO}^-$, що розділені декількома молекулами води (рис. 1). Характерною рисою таких іонізованих станів є те, що енергія відриву протона від молекул води, які розділяють заряджені центри, набагато нижча, ніж від ізольованої силанольної групи, і, відповідно до наших розрахунків, складає 975,8 кДж/моль).

Оптимізація просторової будови адсорбційного комплекса Sacch, побудованого за участі іонізованого стану гідратного асоціату, засвідчила про перенесення протона від силанольної групи поверхні кремнезему на молекулу сахарози і про подальше видовження глікозидного зв'язку аж до його розриву. Утворена таким чином молекула фруктози утримується біля поверхні кремнезему за допомогою водневого зв'язку (рис. 2).

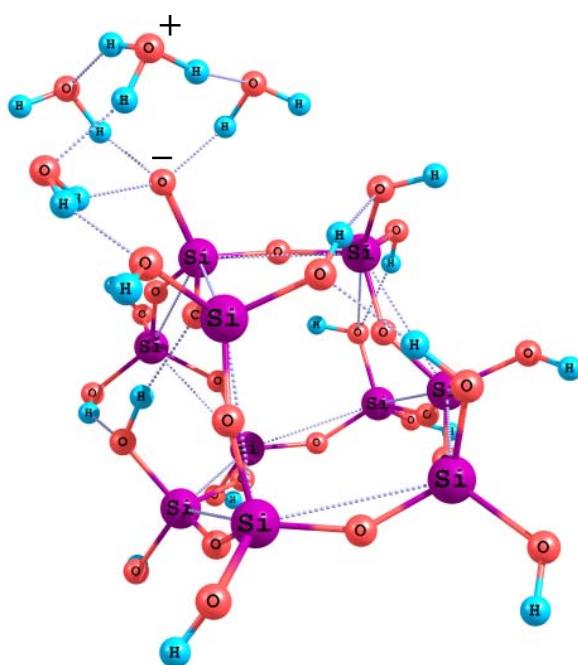


Рис. 1. Структура водного кластера навколо ізольованої силанольної групи у стані з просторово розділеними зарядами (іонізований стан).

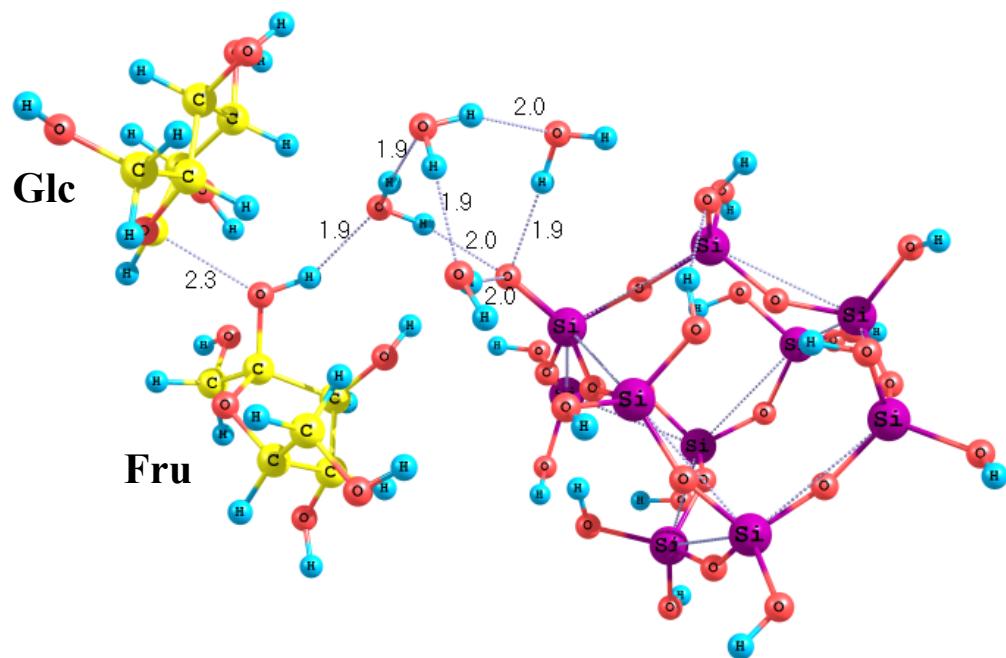


Рис. 2. Структура перехідного комплекса реакції гідролізу сахарози, що обумовлена переносом протона від іонізованого гідратного комплекса навколо силанольної групи.

Таким чином, застосування уявлення про іонізовані стани в гідратній оболонці поверхні кремнезему дозволяє не лише повніше описати низку фізико-хімічних процесів на поверхні твердого тіла, але і змоделювати ті явища, теоретичне відтворення яких неможливе в рамках звичайного розгляду, що передбачає наявність в гідратних комплексах супто індивідуальних молекул H_2O .

МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ЖИТТЕВОГО ЦИКЛУ ПРОДУКЦІЇ

Статюха Г.О., Теліцина Н.С.

Національний технічний університет України «КПІ», natashakxtp@mail.ru

Вступ. Економічне процвітання сучасних промислових підприємств залежить від їхньої здатності правильно оцінювати ринкове середовище при створенні конкурентоспроможних виробів з мінімально можливою низькою собівартістю. Проте оцінка і оптимізація факторів, що впливають на процес виробництва конкурентоздатного продукту можлива лише при використанні якісних методів проектування життєвого циклу створюваної продукції, що включає в себе сукупність взаємозалежних процесів створення й послідовної зміни стану продукції від формування до неї вихідних вимог до остаточної її експлуатації або споживання із використанням математичного моделювання процесу проектування конкурентоспроможного продукту.

Моделювання етапів процесу проектування нового промислового продукту. Повний життєвий цикл як промислової так і любої іншої конкурентоздатної продукції можна представити схемою (рис. 1.), що виражає часову залежність грошових затрат та прибутку від етапів життєвого циклу.

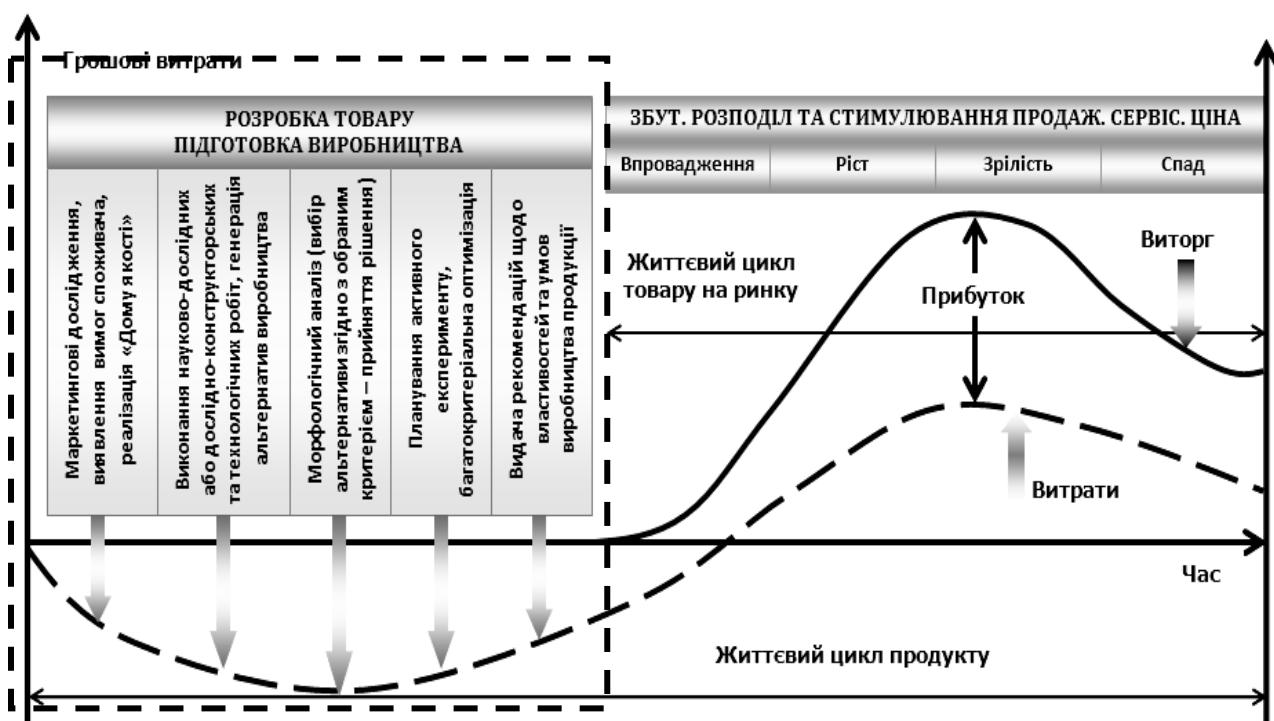


Рис. 1. Життєвий цикл продукції

Дана модель життєвого циклу конкурентоздатного продукту ілюструє, що будь-який товар як продукт праці має обмеження на період тривалості життя, у процесі якого він проходить кілька певних стадій: *розробку*, *впровадження*, *ріст*, *зрілість*, *насичення*, *спад* [1]. Слід зазначити, що життєвий цикл конкурентоздатної продукції також може бути циклічним, в тому випадку, коли на етапі спаду виторгу продукції проводиться модифікування товару відповідно до нових ринкових умов.

В даному дослідженні вирішується задача моделювання та оптимізації етапу життєвого циклу продукції на стадії розробки товару та підготовки його виробництва.

Моделювання процесу розробки продукції. Моделювання процесу розробки продукції та підготовки виробництва можна здійснити по такій схемі, використовуючи сучасні математичні методи (табл. 1)

Таблиця 1 – Основні етапи моделювання процесу розробки продукції

<i>№</i>	<i>Етап дослідження</i>	<i>Метод дослідження</i>
1	Визначення необхідності в продукті (маркетингове дослідження) та основні бажані характеристики новоствореного продукту відповідно до вимог споживача	«HOUSE OF QUALITY»
2	Генерація ідей, альтернатив, які задовольняють ці вимоги (аналіз апріорної інформації про процес, виявлення сировинних ресурсів, формування факторів та вихідних змінних, генерація всіх можливих варіантів виробництва – стратегій)	МОРФОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ, ДЕРЕВО РІШЕНЬ
3	Прийняття рішення щодо використання тієї чи іншої альтернативи відповідно до визначеного критерію (їв)	ПРИЙНЯТТЯ РІШЕННЯ В УМОВАХ РИЗИКУ
4	Якісна характеристика продукту (оптимальні значення параметрів якості товару, фактори процесу, що забезпечують оптимальний рівень показників якості) та технологія його виготовлення	ПЛАНУВАННЯ АКТИВНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ, МЕТОДИ БАГАТОКРИТЕРІАЛЬНОЇ ОПТИМІЗАЦІЇ

В загальному алгоритмі проектування конкурентоздатного продукту можна представити такою схемою (рис. 3).

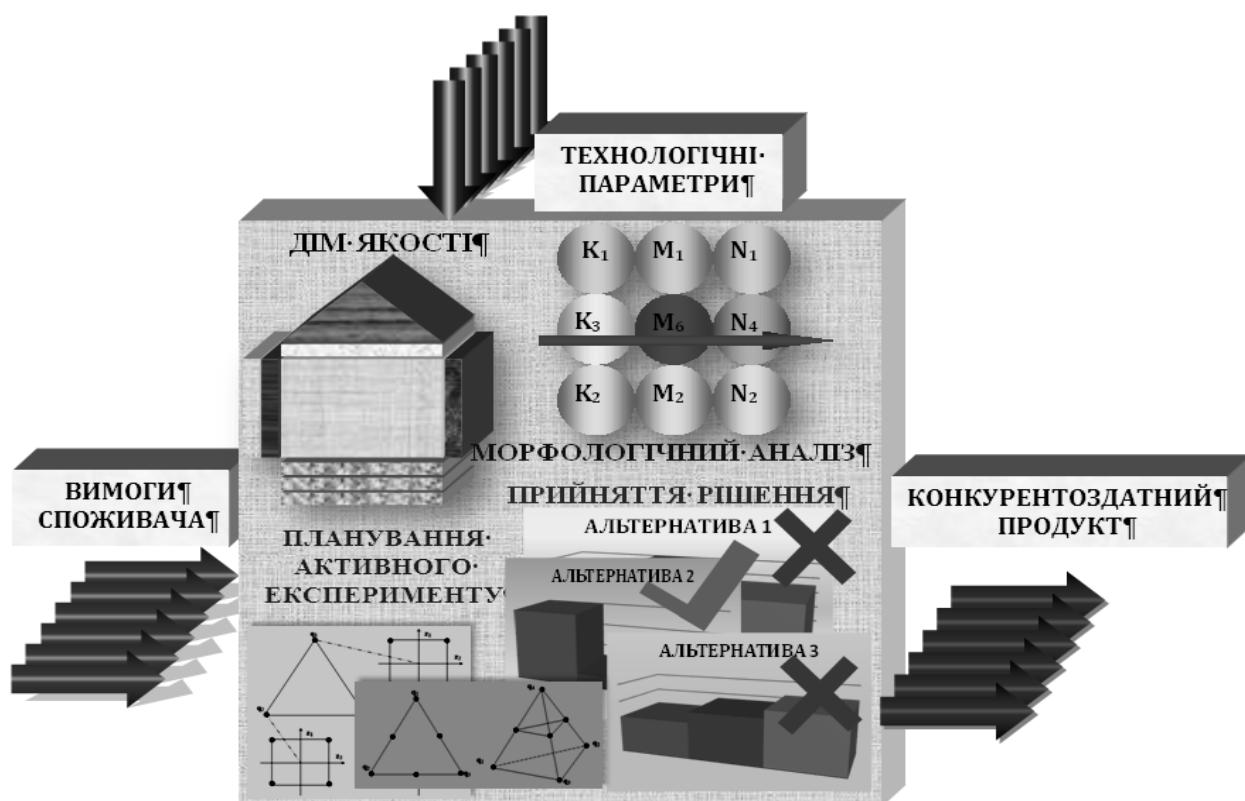


Рис. 3. Схема проектування конкурентоздатного продукту

Приклад розробки конкурентоздатної продукції відповідно до приведенного алгоритму, а саме оптимальний склад сухої будівельної суміші для мурувальних робіт з розрахованим коефіцієнтом конкурентоспроможності суміші $k=0,8$ приведено в [2].

1. Котлер Ф. Основы маркетинга: Пер. с англ. - М.: «Прогресс», 1999. - 704 с.
2. Теліцина Н.Є. Проектування оптимального складу сухих будівельних сумішей для мурувальних робіт: дис... канд. техн. наук: 05.23.05 / Одесська держ. академія будівництва та архітектури. — О., 2009. — 195 с.

О ПОДХОДЕ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧИ ОПТИМАЛЬНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ СИСТЕМЫ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН МЕТОДОМ ВЕТВЕЙ И ГРАНИЦ

Богула Н. Ю., Зиятдинов Н.Н.

Казанский государственный технологический университет, nellybog@gmail.com

Ректификация – один из наиболее ресурсозатратных процессов, поскольку системы разделения являются высоко металло- и энергоемкими установками. При оптимальном проектировании необходимо найти компромиссное решение между капитальными затратами на установку – они зависят от числа ступеней разделения и потоков флегмы – и эксплуатационными затратами на ведение процесса – организацию паровых потоков, подогрев и охлаждение потоков. В качестве критерия оптимальности в таких случаях используют экономический критерий, включающий в себя и капитальные, и эксплуатационные затраты.

Данную проблему можно представить в виде двух задач. Первая задача - поиск оптимальной последовательности ректификационных колонн, минимизирующей затраты на разделение. Вторая - решение задачи оптимизации ректификационной установки с заданной топологией, минимизирующими приведенные затраты.

В докладе рассматривается подход для решения второй задачи.

Пусть задача оптимального проектирования поставлена следующим образом: заданы параметры многокомпонентного сырья, поступающего на разделение (расход, состав, температура, давление), топология проектируемой установки разделения, требования на качество целевых продуктов. Требуется спроектировать систему ректификационных колонн: определить число тарелок в каждой колонне, места ввода питания, режимы работы колонн, при которых критерий приведенных затрат принимает минимальное значение и выполняются ограничения на качество выпускаемой продукции.

Представим установку ректификации как единую ХТС, состоящую из N ректификационных колонн, для оптимального проектирования которой предлагается использование глобального подхода. В этом случае, задача проектирования сводится к дискретно-непрерывной оптимизации одновременно всей системы, в которой дискретными переменными являются число тарелок исчерпывающей и укрепляющей секций каждой колонны, а непрерывными переменными – режимные параметры.

Задача минимизации критерия оптимальности является задачей дискретно-непрерывного нелинейного программирования (ДННП), где режимные переменные – непрерывные, число тарелок в колоннах – дискретные поисковые переменные.

Очевидно, что в результате решения этой задачи мы также получим номер тарелки питания.

Известно, что одним из наиболее эффективных методов решения задачи ДННП является метод ветвей и границ. (см. например [1]). Метод ветвей и границ не является полностью формализованной процедурой. При применении этого метода для решения какого-либо класса задач необходимо разработать алгоритм получения верхней и нижней оценок и процедуры ветвления. При этом важнейшей задачей при разработке метода ветвей и границ для любого класса задач является разработка метода вычислений нижней оценки. Стандартной процедурой получения нижней оценки в задачах ДННП является переход от дискретных переменных к непрерывным, что превращает задачу получения нижней оценки в обычную задачу нелинейного программирования, имеющую хорошо разработанные методы решения. Этот общий подход здесь не может быть применен, поскольку число тарелок не может быть дробным. В связи с этим в докладе рассматривается новый подход к получению нижних оценок при решении задачи оптимального проектирования системы ректификационных колонн [2].

Рассмотрим уравнение математической модели j -й ректификационной колонны, связывающее равновесную y_{is}^{*jk} и рабочую концентрации y_{is}^{jk} i -го компонента в паровой фазе

на k -ої тарелці S -ої часті через η_{ik} - локальний ефективний коєфіцієнт полезного діяння тарелки:

$$y_{is}^{jk} = y_{is}^{j,k+1} + \eta_{is}^{jk} (y_{is}^{*jk} - y_{us}^{j,k+1}) \quad (1)$$

Введемо перемінні α_{sk}^j , де кожда α_{sk}^j відповідає k -ї тарелці, S -ої часті j -ї колонни. С поміщю нових перемінних модифікуємо рівняння (1):

$$y_{is}^{jk} = y_{is}^{j,k+1} + \alpha_{sk}^j \eta_{is}^{kj} (y_{is}^{*kj} - y_{is}^{j,k+1}) \quad (2)$$

Отметимо, при $\alpha_{sk}^j = 0$ ми отримуємо, що $y_{is}^{jk} = y_{is}^{j,k+1}$, $x_{is}^{jk} = x_{is}^{j,k-1}$, тобто при $\alpha_{sk}^j = 0$ k -я тарелка відсутня. І, наоборот, при $\alpha_{sk}^j = 1$ тарелка присутня. Используя нові перемінні, ми можемо сформулювати задачу оптимального проектирования як задачу пошуку оптимальних значень перемінних α_{sk}^j як режимних перемінних.

Преимущества введения в уравнение (1) новых переменных позволит переходить от дискретных переменных к непрерывным, что позволит получать нижние оценки. Для решения используется метод ветвей и границ. Для получения нижней оценки используем непрерывные переменные α_{sk}^j . В этом состоит преимущество перехода от дискретных переменных – числа тарелок в колоннах к переменным α_{sk}^j .

Представим алгоритм пошуку в виде дерева-графа. Кождой вершині буде відповідати набір множеств: множества можливого числа тарелок відповідаючих ректификаційних колонн. Ветвлення проводиться по числу тарелок в кожному множестві, путем дроблення вибранного на даній ітерації множества на два підмножества. Нижня оцінка отримується розв'язанням задачі, коли всі множини тарелок непреривні, варіюються. В результаті розв'язання отримуємо набір дробних α_{sk}^j . Верхня оцінка отримується в результаті розв'язання задачі, коли в якості числа тарелок взята цяла частина сумми параметрів, отриманих при розв'язанні непреривної задачі. Пошук зупиняється, коли в колоннах не залишається нерассмотренных тарелок, або коли нижня і верхня оцінка близькі до заданої точності.

Предложеный подход был использован для оптимального проектирования системы, состоящей из 3 колонн, с заданной топологией, для разделения 4-компонентной смеси, содержащей пропан, бутан, пентан, гексан. В качестве начального приближения число тарелок для каждой колонны было принято равным 20. Решение было получено за 7 шагов. Оптимальному решению соответствует: для колонны 1 – (7,5), для колонны 2 – (3,5), для колонны 3 – (7,5), где первое число в скобках – число тарелок в исчерпывающей, второе – в укрепляющей секциях колонн.

1. Островский Г.М., Волин Ю.М. Технические системы в условиях неопределенности: анализ гибкости и оптимизация / М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
2. Островский Г.М., Зиятдинов Н.Н., Лаптева Т.В., Богула Н.Ю. Оптимальное проектирование системы ректификационных колонн // ДАН. 2009. Т. 429. № 3. С. 1.

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ ГАЗОВОЇ МЕМБРАННОЇ ДИСТИЛЯЦІЇ

Ладієва Л.Р.

Національний технічний університет України «КПІ», lgtynus@yahoo.com

Для отримання чистої і надчистої води з вод різної солоності, очистки стічних вод, концентрування солей з промислових вод застосовується метод мембраний дистиляції. Розглянута мембраний дистиляція через паровий прошарок, в якій на відміну від контактної мембраний дистиляції, пара за приймаючою стороною мембрани конденсується на охолоджуваній поверхні, яка знаходиться на певній відстані від мембрани. Повітря в порах

мембрани перешкоджає дифузії водяної пари і зменшує її потік через мембрану. При малих розмірах пор, коли переважає кнудсенівська дифузія, вилучення повітря приводить лише до незначного збільшення потоку. Для мембран з більшими розмірами пор таким чином можна реально збільшити потік пари і знизити тепло перенесення через мембрану. Газова мембранна дистиляція забезпечує отримання чистої води, також може застосовуватись для термолабільних розчинів при забезпечені заданого перепаду температур ($\Delta\Theta=30-40$ К) при низькій температурі холодаагенту.

При створенні математичної моделі процесу газової мембранної дистиляції (рис.1) використали підхід при розробці математичної моделі процесу контактної мембранної дистиляції.

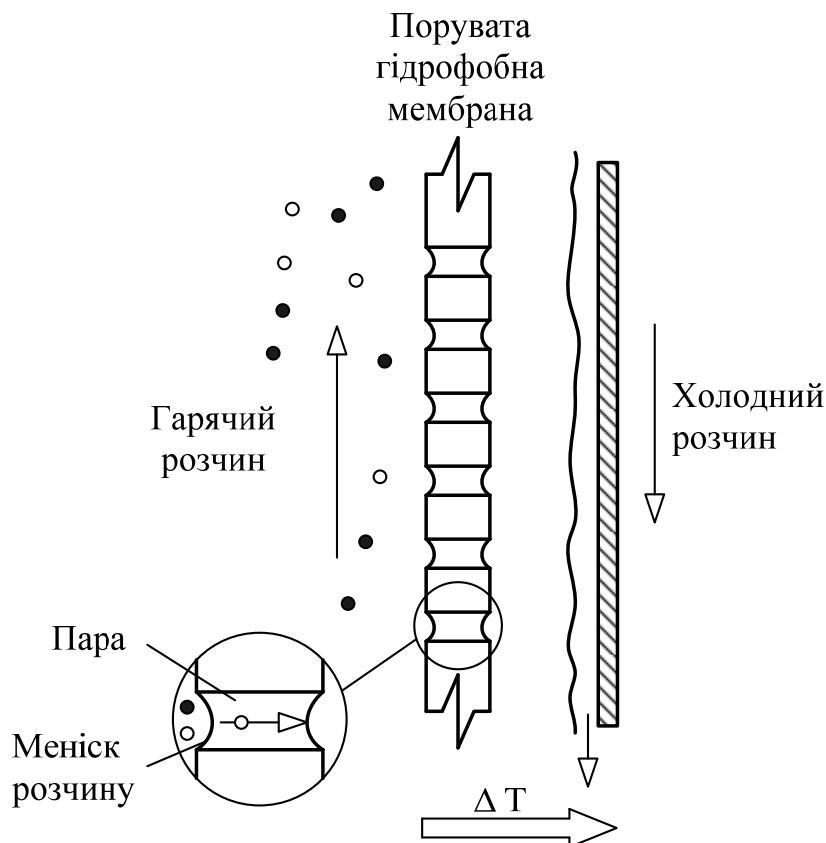


Рис. 1 Схема газової мембранної дистиляції

Система рівнянь гідродинаміки і тепло масообміну для потоків рідини в каналах, що включає рівняння нерозривності, руху, концентрації (для розчину солі) і тепло масообміну:

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \nabla(\rho \mathbf{V}) = 0; \\ \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \tau} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \frac{\mu}{\rho} \Delta \mathbf{V} + [\beta_T (T - T_0) + \beta_c (c - c_0)] g_y; \\ \frac{\partial c}{\partial \tau} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) c = D_s \Delta c; \\ \frac{\partial T}{\partial \tau} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) T = \chi \Delta T + D_s (\nabla c \cdot \nabla T); \end{cases} \quad (1)$$

де $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$ – оператор Гамільтона; $\Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$ – оператор Лапласа; ρ – густина, кг/м³; τ – час, с; $\mathbf{V} = (u, v, w)$ – вектор швидкості, м/с; u, v, w – проекції швидкості на вісі Ox, Oy, Oz відповідно; Р – тиск, Па; μ – коефіцієнт динамічної в'язкості, Па·с; $\beta_T = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}$ – коефіцієнт об'ємного температурного розширення, К⁻¹; $\beta_c = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial c}$ – коефіцієнт об'ємного концентраційного розширення; T_0 – температура навколошнього середовища, К; c – концентрація солі, кг/кг; c_0 – рівноважна концентрація; g_y – прискорення вільного падіння, м/с²; D_s – коефіцієнт дифузії, м²/с; χ – коефіцієнт температуропровідності, м²/с.

Система рівнянь гідродинаміки і тепло масообміну для потоку пари в мембрани, що включає рівняння нерозривності, рух з урахуванням закону Дарсі і тепло масообміну.

$$\begin{cases} \gamma \frac{\partial \rho}{\partial \tau} + K \nabla(\rho \mathbf{V}) = 0; \\ \gamma \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \tau} + K(\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} = \gamma \frac{J_w \mathbf{V}}{\delta \rho} + \frac{\mu_e}{\rho} K \Delta \mathbf{V} + \beta_T (T - T_0) \gamma g_y; \\ \gamma \frac{\partial T}{\partial \tau} + K(\mathbf{V} \cdot \nabla) T = \chi_e K \Delta T; \end{cases} \quad (2)$$

де γ – коефіцієнт об'ємної поруватості мембрани; K – коефіцієнт поверхневої поруватості мембрани; J_w – проникність мембрани по пару, кг/(м²·с); $1/J_w$ – коефіцієнт опору потоку пари у поруватому середовищі (мембрани), (м²·с)/кг; μ_e – ефективний коефіцієнт динамічної в'язкості пари, Па·с; χ_e – ефективний коефіцієнт температуропровідності пари, м²/с.

Змінені граничні умові для мембрани і холодного розчину:

$$\begin{aligned} -\lambda_M \frac{\partial \Theta_M}{\partial y} \Big|_{y=l_p+\delta} &+ J_w r - J_w c_k \Theta_k - k(\Theta_k - \Theta_X) = 0 \\ -\lambda_X \frac{\partial \Theta_X}{\partial y} \Big|_{y=l_p+\delta+\delta_3+\delta_{cm}} &= k(\Theta_k - \Theta_X) \end{aligned} \quad (3)$$

де $\Theta_V, \Theta_X, \Theta_k$ – відповідно температура мембрани, холодного розчину і конденсату пари, К; r – теплота пароутворення, Дж/кг; c_k – теплоємність конденсату, Дж/(кг·К); k – коефіцієнт теплопередачі через стінку, на якій конденсується пара, Вт/(м²·с); $l_p, \delta, \delta_3, \delta_{cm}$ – відповідно висота каналу розчину, товщина мембрани, відстань між мембраною і стінкою, яка охолоджується і товщина стінки, м.

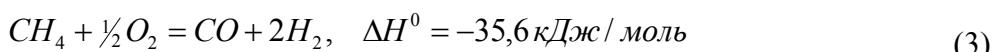
Отримані графіки розподілу швидкостей і температур по висоті мембрани модуля вздовж модуля. Створена математична модель процесу газової мембральної дистиляції може використана при керуванні процесом.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ КАТАЛІТИЧНОГО ТРИ-РІФОРМІНГУ МЕТАНУ В ІНТЕГРАЛЬНОМУ ПРОТОЧНОМУ РЕАКТОРІ

Ткаченко А.А., Губарені Є.В., Безносик Ю.О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Процес три-риформінгу метану – це комбінація СО₂-риформінгу (1) (вуглекислотної конверсії), парового риформінгу (2) та парціального окислення метану (3) у реакторі для ефективного виробництва синтез-газу (CO+H₂) з потрібним відношенням H₂/CO:



Математичне моделювання процесу три-риформінгу метану необхідне для вивчення кінетики процесу та керуванням процесу, а також його оптимізації.

Розглянемо математичну модель три-риформінгу в синтез-газ в реакторі проточного типу, заповненого твердим пористим матеріалом. Схематичне зображення реактору приведено на рис. 1.

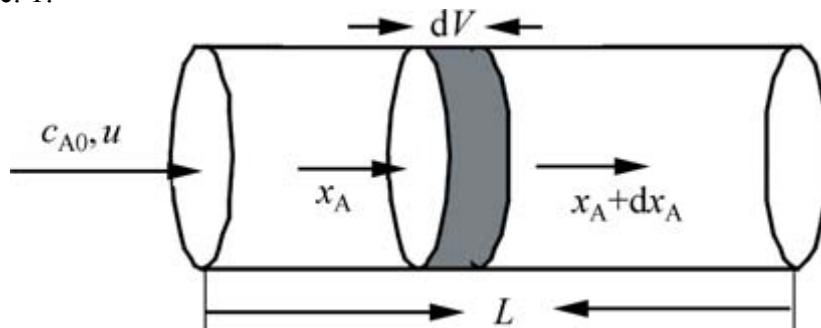


Рис 1. Схема інтегрального проточного реактору.

Початкова концентрація реагенту A на вході в реактор c_{A0} , відповідно його витрата u , швидкість перетворення компоненту A на вході в мікробар товщиною dV становитиме x_A , та $x_A + dx_A$ на виході з нього. Коли процес конверсії досягне стану рівноваги, відповідно до закону збереження маси стан рівноваги можна описати наступними виразами:

$$uc_{A0}dx_A = r_A dV$$

$$dV / (uc_{A0}) = dx_A / r_A.$$

Динамічне інтегральне рівняння конверсії по компоненту A:

$$t = c_{A0} \int_0^x dx_A / r_A$$

де V – об’єм реактора, m^3 ; u – витрата реагента, $m^3/\text{сек}$; c_{A0} – початкова молярна концентрація моль/ m^3 ; x_A – швидкість перетворення, %; r_A – швидкість реакції, моль/($m^3 \cdot \text{сек}$); t – час конверсії, сек.

На вхід подаються реагенти CH_4 , O_2 , CO_2 та H_2O у заданому складі, виходом являються такі газоподібні продукти: H_2 , CO , CO_2 та H_2O . Отже в реакторі окрім реакцій (2) і (3) протікає незалежна реакція зсуву водяного газу:



I відповідно до них кінетика процесу три-риформінга основана на законі:

$$r(i) = A \exp\left(-\frac{E_{app,i}}{RT}\right) (P_{CO_2})^{\alpha,i} (P_{H_2O})^{\beta,i} \quad (5)$$

де i – CH_4 чи CO_2 ; $r(i)$ – швидкість перетворення CH_4 чи CO_2 ; A – передекспоненціальний фактор; (α,i) , (β,i) – порядок реакцій; $E_{app,i}$ – енергія активації відносно конверсії CH_4 чи CO_2 .

Для умов адіабатичного реактору рівняння збереження енергії для газової суміші:

$$\varepsilon \sum_i c_i u_i \frac{\partial T_g}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial x} \right) + \alpha(T_s - T_g) + \varepsilon \sum_{j_{gas}} Q_j W_j - G \frac{\partial T_g}{\partial x},$$

рівняння збереження енергії для конденсату:

$$(1-\varepsilon)c_s \rho_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1-\varepsilon) \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \right) + \alpha(T_g - T_s) + (1-\varepsilon) \sum_{j_{net}} Q_j W_j,$$

рівняння збереження маси для i -того компонента газової суміші:

$$\varepsilon \frac{\partial u_j}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial u_i}{\partial x} \right) + \varepsilon \sum_{j_{gas}} (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) W_j - \varepsilon \frac{\partial u_i v_g}{\partial x},$$

і рівняння ідеального газу:

$$p = \sum_i p_i = RT_g \sum_i u_i,$$

де u_i – молярна концентрація в i -тому газовому компоненті; $G = \varepsilon v_g \sum_i c_i u_i$ – питома теплоємність газового потоку; T_s та T_g – температури сухого пористого матеріалу та газу; α – міжфазний коефіцієнт теплопередачі; λ_s та λ_g – коефіцієнти теплопровідності сухого матеріалу та газу; c_i та c_s – питома теплоємність i -того газового компоненту та газу; D_i – коефіцієнт дифузії i -того компоненту; α_{ij} та β_{ij} – стехіометричні коефіцієнти; W_j та $Q_j = -\sum_i (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) \Delta h_i$ – інтенсивність та теплота j -тої реакції (Δh_i – ентальпія утворення i -тої речовини); v_g – швидкість газу; p – тиск; x – вісь координат; t – час; ε – пористість.

Систему рівнянь завершують граничні умови враховуючи потік газу, тобто це випадок де реактор безперервно отримує постійну кількість свіжої газової суміші.

Граничні умови для системи рівнянь мають вигляд:

$$\frac{\partial T_s}{\partial x} = 0, \text{ при } x = 0 \text{ та } x = L;$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial x} = 0, \text{ при } x = L;$$

$$T_g + b \frac{\partial T_g}{\partial x} = T_g^0, \text{ при } x = 0,$$

де $b = \frac{1}{Pe(T_g)}$, $Pe(T_g) = \sum_i c_i u_i \frac{v_g^0}{\lambda_g^0 \sqrt{\frac{T_g^0}{273}}}$; T_g^0 , v_g^0 та λ_g^0 – температура, швидкість та теплопровідність газової суміші на вході в реактор.

$$u_i + b_i \frac{\partial u_i}{\partial x} = u_i^0, \text{ при } x = 0,$$

де $b = \frac{1}{Pe(i)}$, $Pe(i) = \sum_i \frac{v_g^0}{D_g^0 \sqrt{\frac{T_g^0}{273}}}$; u_i^0 та D_g^0 – концентрація та коефіцієнт дифузії початкових реагентів;

$$\frac{\partial u_i}{\partial x} = 0, \text{ при } x = L.$$

Граничні умови для інших речовин, які утворюються і не додаються в потік живлення, такі:

$$\frac{\partial u_i}{\partial x} = 0, \text{ при } x = 0 \text{ та } x = L.$$

Чисельним рішенням системи рівнянь є вихідні параметри: концентрація продукту реакції та температури твердого матеріалу та газу, як функції часу в кожній точці реактора.

Рівняння (5) може включати в себе елементи, які містять парціальні тиски CH_4 та O_2 . В нашому випадку, оскільки реакція є гетерогенною і відбувається на поверхні в стаціонарному режимі, парціальні тиски CH_4 та O_2 приймаються постійними і тому визначається лише CO_2 . Отже, елементи які містять парціальні тиски CH_4 та O_2 об'єднуються з іншими константами в A у рівнянні (5).

Результатом дослідження є створення математичної моделі для визначення оптимального складу реагентів для отримання синтез-газу потрібного складу та визначення кінетичних залежностей.

Розроблена математична модель три-риформінгу метану для пористих каталітических систем у реакторі інтегрального проточного типу дозволяє оцінювати вплив факторів (температури, концентрації компонентів, адіабатичності) на процес та порівнювати експериментальні результати роботи з метою впливу хімічних факторів на активність та селективність процесу. Також розроблена нами математична модель дозволяє оптимізувати процес за необхідними параметрами.

АВТОМАТИЗОВАНЕ ПРОЕКТУВАННЯ ОПТИМАЛЬНОГО СКЛАДУ СБС ІЗ ЗАДАНИМИ РЕОЛОГІЧНИМИ ПОКАЗНИКАМИ

Теліцина Н. Є., Скіданова Г. М., Суруп І. В.

Національний технічний університет України «КПІ», natashakxtp@mail.ru

Вступ. Будівельні суміші – основа промислового і житлового будівництва. Від рівня їхнього виробництва та якості залежать темпи і ефективність будівельних робіт, що суттєво впливає на собівартість житла. Одними із найважливіших показників якості будівельного розчину є реологічні показники, що найбільшим чином впливають на зручність роботи з розчином та на якісні показники затверділого розчину. Це вимагає використання ефективних методів проектування їх складів з урахуванням бажаних рівнів заданих реологічних показників.

Розробка алгоритму проектування сухих сухої будівельної суміші на повітряних в'яжучих. Розчин сухої будівельної суміші (СБС) має специфічні реологічні властивості, такі як в'язкість, пластичність, пружність, міцність, тиксотропність та ін.

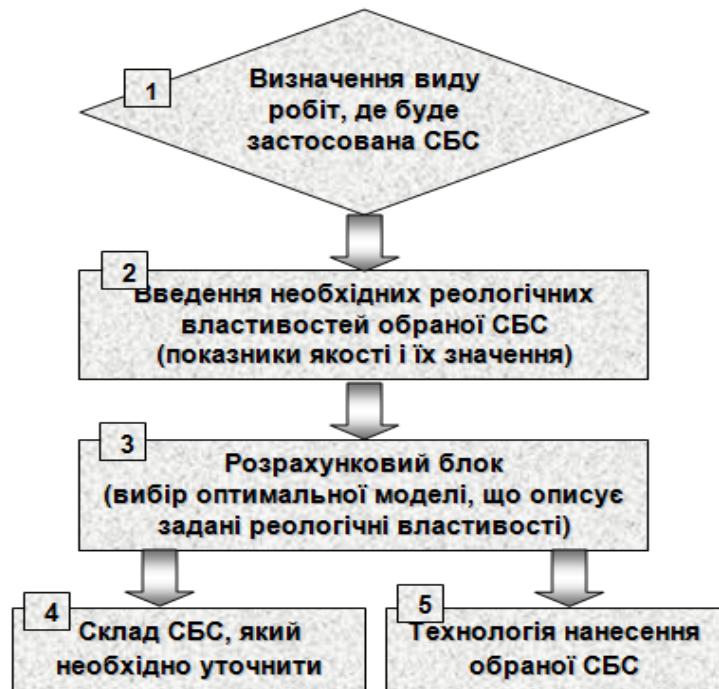


Рис. 1. Блок-схема підбору СБС на повітряних в'яжучих із заданими реологічними показниками

1. Визначення виду робіт, де планується застосування СБС.

Для реалізації даного блоку було використано дві форми введення вихідних даних. На рис. 2 зображений діалог для вибору виду робіт, тобто функціональне призначення СБС [3].

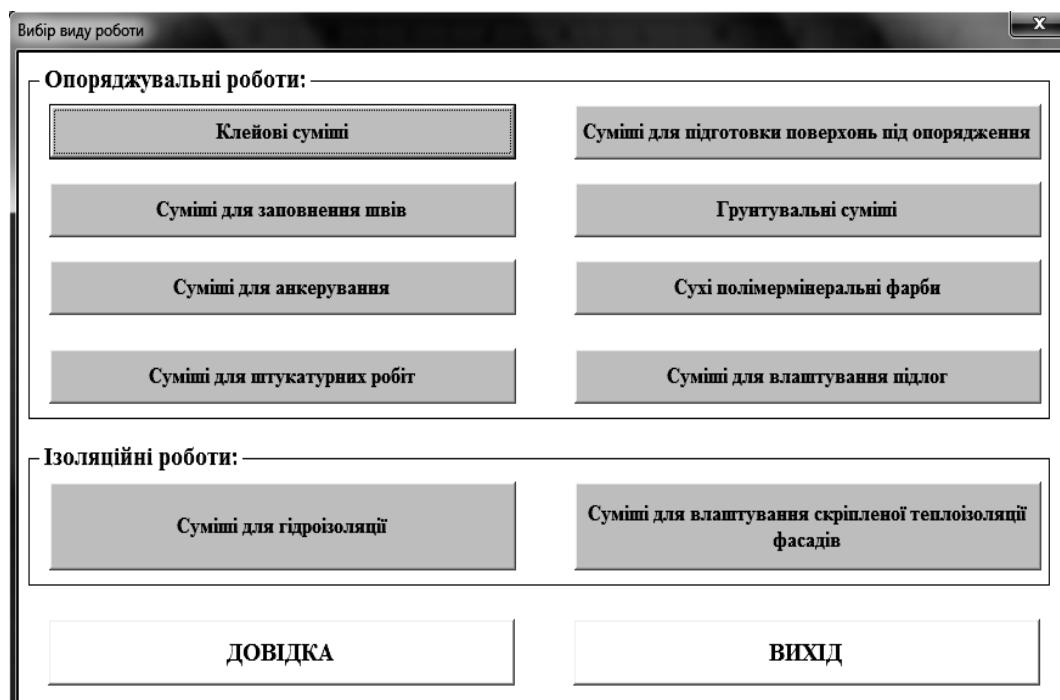


Рис. 2. Вибір виду роботи та функціонального призначення СБС

Регулювання вищезазначених реологічних властивостей досягається за допомогою пластифікаторів та суперпластифікаторів, які розжижають розчинні суміші без підвищення вмісту у них води, що не приводить до зменшення міцності твердого розчину. При дослідженні реологічних властивостей СБС як на повітряних в'яжучих так і на гіdraulічних раціональним є використання як детермінованого так і стохастичного моделювання, що може бути покладене в основу автоматизованого проектування оптимального складу СБС (рис. 1).

Розгорнутий алгоритм підбору СБС на повітряних в'яжучих. За запропонованим алгоритмом була розроблена програма у програмному середовищі Visual Basic for Application. Розглянемо кожен з її блоків окремо.

2. Введення необхідних реологічних властивостей обраної СБС

Після того як користувач обрав потрібну СБС, необхідно натиснути кнопку «Розрахунок». В результаті відкриється вікно для введення необхідних реологічних властивостей та їх значень для майбутньої будівельної суміші (рис. 4).

З довідкових даних можна дізнатись регламентовані значення показників для необхідної СБС.

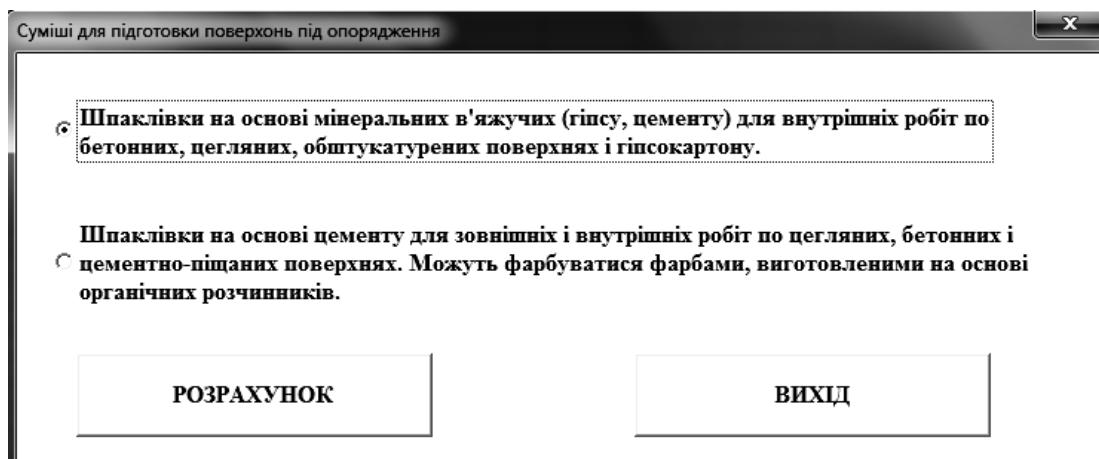


Рис. 3. Вибір виду суміші для підготовки опоряджувальних робіт

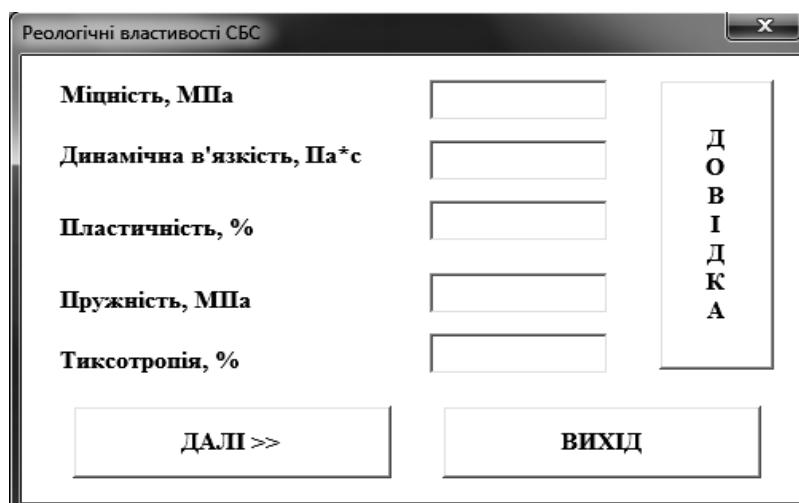


Рис. 4. Введення значень реологічних показників СБС

3. Вибір моделі, що описує задані реологічні властивості СБС

На даному етапі роботи використовуються детерміновані математичні моделі, що показують зв'язок реологічних властивостей розчинної суміші із факторами складу та технології. Вирішення системи даних рівнянь дозволить розрахувати попередній склад СБС на повітряних в'яжучих із заданими реологічними показниками (табл. 1).

Таблиця 1 – Математичні моделі, які описують реологічні властивості сумішей

Змінна	Модель	Фактори
Відносна в'язкість суміші	$h_r = 1 + \frac{3}{\frac{1}{X^{n+1/0,52}}}$	X – спостережувана об'ємна концентрація молекул

Продовження табл. 1

Змінна	Модель	Фактори
Відносна в'язкість суміші	$h_r = 1 + d_{\frac{S_r}{2}} \left(\frac{\frac{1}{X_V} - \frac{1}{X_{VC}}}{\frac{1}{X_V} - \frac{1}{X_{VC}}} \right)^{\frac{S_r}{2}}$	$d_{\frac{S_r}{2}}$ – середній діаметр частинок наповнювача; S_r – питома поверхня наповнювача; X_V – об'ємна концентрація наповнювача; X_{VC} – максимальна об'ємна концентрація наповнювача
Відносна в'язкість суміші	$h_r = \left(1 - \frac{1}{c \cdot V} \right)^{-(A \cdot q + B)}$	c – фактичний об'єм твердих частинок; V – об'ємна концентрація твердих частинок; A, B – емпіричні коефіцієнти; q – модуль крупності твердих частинок
Динамічна напруга зсуву	$P = \eta \cdot \dot{\gamma}$	η – динамічна в'язкість; $\dot{\gamma}$ – швидкість зсуву
Динамічна в'язкість	$\eta = \frac{1}{2} \cdot (W - W_a) \cdot \sqrt[3]{S_M - 1}$	W – вода / тверде (В/Т відношення); W_a – водопоглинення; S_M – питома поверхня суміші
Динамічна в'язкість	$\eta = A \cdot \dot{\gamma}^B \cdot \tau^C$	A, B, C – константи; B, C – коефіцієнт пластичності та тиксотропії відповідно; τ – час релаксації
Показник рухомості	$\varphi = \frac{M + E}{G} \cdot \left(1 + \frac{E}{M} \right)$	M – кількість в'яжучого; E – кількість води; G – кількість наповнювача
Модель Сіско	$P = A \cdot \dot{\gamma} + B \left(\dot{\gamma}^n \right)^n, n < 0$	A, B – емпіричні коефіцієнти; n – постійний реологічний параметр
Модель Уільямса	$P = \left[\frac{A}{B + \dot{\gamma}} + \mu_{\infty} \right] \cdot \dot{\gamma}$	A, B – емпіричні коефіцієнти; μ_{∞} – динамічна в'язкість, що спостерігається для $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$
Модель Пауелла – Ейрінга	$P = \dot{\gamma} \left[C + \frac{1}{B \left \dot{\gamma} \right } \cdot arsh \left(\frac{\dot{\gamma}}{A} \right) \right]$	A, B, C – емпіричні коефіцієнти;
Модель Шведова – Бінгама	$P = P_0 + \mu_p \cdot \dot{\gamma}$	P_0 – гранична рухомість; μ_p – коефіцієнт пластичної в'язкості

Закінчення табл. 1

Змінна	Модель	Фактори
Модель Гершеля – Балклі	$P = P_0 + A \cdot \left(\dot{\gamma}\right)^n$	P_0 – границя рухомості; n, A – постійний реологічний параметр
Модель Рейнера – Філіппова	$P = \left[\mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{1 + \left(\frac{\tau}{A} \right)^2} \right] \dot{\gamma}$	μ_0, μ_∞ – динамічна в'язкість, що спостерігається для $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ та $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ відповідно; A – емпіричний коефіцієнт
Модель Бріана	$P = \mu_\infty \cdot \dot{\gamma} \cdot \left(1 + \frac{P_\infty}{\mu_\infty \cdot m \cdot \dot{\gamma}} \right)^m$	μ_∞ – динамічна в'язкість, що спостерігається для $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$; P_∞ – напруження зсуву при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$
Модель Кесона	$P = \left[k_0 + k_1 \cdot \left(\dot{\gamma}^{\frac{1}{2}} \right)^2 \right]^2$	k_0, k_1 – постійні реологічні параметри

4. Склад СБС, який необхідно уточнити

Математичний апарат блоку базується на плануванні активного експерименту. Вхідними даними для розрахунку є попередній склад СБС, що задовольняє задані реологічні показники — питома поверхня суміші, відношення В/Т, кількість наповнювача, кількість в'яжучого, кількість модифікуючої добавки.

5. Технологія нанесення обраної СБС

Для кожного виду СБС користувач може скористатися довідкою, в якій зазначено технологію нанесення обраної суміші. Наприклад для шпаклівок пропонується вікно із довідкою зображене на рис. 5.

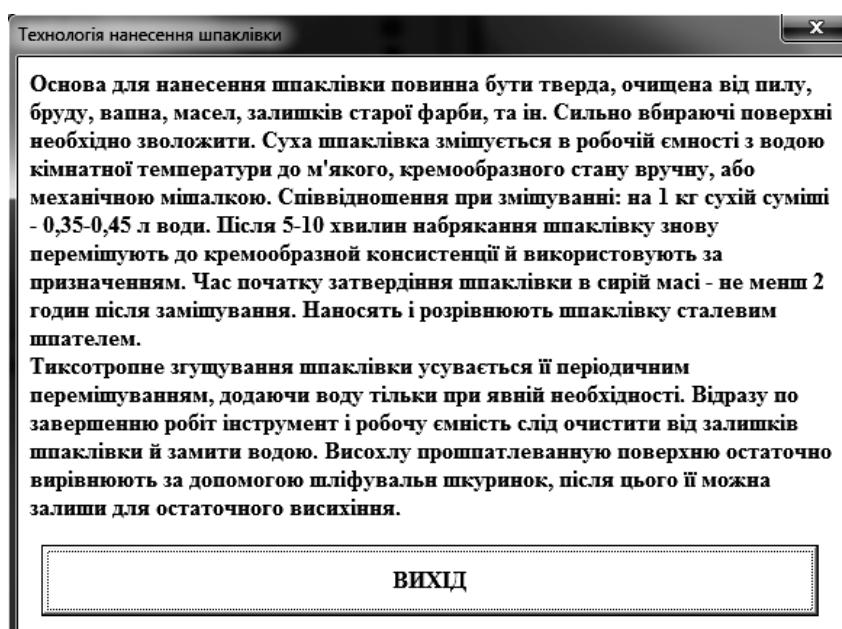


Рис 5. Довідка про технологію нанесення шпаклівки

Висновки. На основі існуючих математичних залежностей була створена база даних детермінованих моделей, що описують реологічні властивості розчинних сумішей на основі СБС. Був розроблений алгоритм автоматизованого підбору складу СБС, що задовольняє задані значення реологічних показників розчину. За даним алгоритмом був створений програмний модуль у Visual Basic for Application, в основі якого лежить аналіз детермінованих та побудова і аналіз експериментально-статистичних моделей, що описують задані реологічні властивості розчину із бажаними значеннями показників якості суміші.

1. Обзор рынка строительных материалов // Бизнес. – №10. – 2000.
2. Коровяков В. Ф. «Гипсовые сухие смеси» // Сухие строительные смеси. – №4. – 2008.
3. Загальний Класифікатор «Галузі народного господарства України»

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ЕКСТРАГУВАННЯ БІОЛОГІЧНО-АКТИВНИХ СПОЛУК ІЗ РОСЛИННОЇ СИРОВИНІ ДЛЯ НЕТРАДИЦІЙНИХ ВИПАДКАХ ПЕРЕБІGU ЕКСТРАКЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

Дячок В.В., Мальований М.С.

Національний університет "Львівська політехніка", mmal@polynet.lviv.ua

Екстрагування біологічно-активних сполук із рослинної сировини є важливим технологічним процесом, підвищення ефективності якого впливає на техніко-економічні показники виробництва цілого ряду галузей промисловості. Збільшити кількість цільових речовин в результаті екстрагування, а також покращити їх якість можна шляхом вдосконалення самого процесу. Метою досліджень було дослідити ефективність та оцінити доцільність проведення технологічної операції – пресування рослинної сировини, на процес екстрагування, ускладнений супутніми явищами (умовно названий нетрадиційним випадком перебігу екстракційних процесів).

Математична інтерпретація операції пресування розглядалась виходячи із такої послідовності протікання процесів, які мають місце в процесі екстрагування рослинної сировини: набухання, кінетичний процес розчинення цільового компоненту з досягненням певного ступеня рівноваги та пресування відпрацьованої рослинної сировини.

Для аналізу вводились такі величини: C_o – початкова концентрація цільового компоненту у твердій фазі (рослинній сировині), W – об'єм екстрагенту, G – маса твердої фази взятої для екстрагування, $\chi = C/C_p$ - ступінь наближення до рівноваги $0 \leq \chi \leq 1$, C_p , C - рівноважна та біжуча концентрація екстрагенту, що міститься у клітинному та міжклітинному просторі твердої фази, або іншими словами у порах та вмістилищах рослинної сировини, $\gamma = [1 - (V/V_o)]$ – ступінь відтиснення, $0 \leq \gamma \leq 1$, тут V та V_o – фактичний об'єм та максимально можливий об'єм екстрагенту, який міститься у порах, клітинному та міжклітинному просторі рослинної сировини, враховуючи здатність її до набухання; $\beta = G/W$ - співвідношення фаз $\eta = V/G$ – об'єм екстрагенту, який утримується твердою фазою після її набухання, $\varphi = V/W$ – співвідношення об'єму екстрагенту, що міститься у порах, клітинному та міжклітинному просторі рослинної сировини, до основного об'єму екстрагенту, завантаженого для екстрагування.

Концентрація цільових речовин у екстрагенті, що міститься у клітинному та міжклітинному просторі твердої фази після умовно першої стадії екстрагування (набухання), рівна:

$$C_{\text{поч.}} = GC_o/V = C_o/\eta. \quad (1)$$

На кінетичній стадії проходить дифузійний перехід цільового компоненту через пори клітинних мембрани, міжклітинний простір і у основний об'єм екстрагенту. Цю стадію доречно називати кінетично-дифузійною. Ступінь наближення до рівноваги на цій стадії виражається рівнянням:

$$C_p = C\chi. \quad (2)$$

Якщо ступінь наближення до рівноваги виразити через концентрацію екстракту, то $C_{lp} = C_1\chi$ (де C_1 і C_{lp} - біжуча та рівноважна концентрації екстракту).

Кількість цільової речовини у екстракті, який міститься у порах та вмістилах (тобто у твердій фазі), рівна VC , а в перерахунку на суху рослинну сировину $VC/G=C\eta$. За таких обставин об'єм основного екстракту зменшиться на V і буде становити $(W-V)$. Таким чином, має місце так зване заміщення фаз, що вимагає уточнення традиційного рівняння матеріального балансу до вигляду:

$$G(C_o - \eta C) = (W-V)C_1, \quad (3)$$

$$\text{тоді } C_1 = \frac{GC_o - VC}{W - V} = \frac{GC_o - \frac{V_o(1-\gamma)C_p}{\chi}}{W - V_o(1-\gamma)}. \quad (4)$$

В технологічному аспекті найбільш вигідною є ситуація, коли концентрація екстрагенту C_1 досягає максимального значення. Із рівняння (4) випливає, що C_1 буде досягати максимального значення тоді, коли ступінь відтиснення γ , а також ступінь наближення до рівноваги χ , наблизятимуться до максимального значення, тобто одиниці.

Кількість цільової речовини, яка перейшла на кінетично-дифузійній стадії у екстрагент, визначається рівнянням:

$$M = GC_o - \frac{V_o(1-\gamma)C_p}{\chi}, \quad (5)$$

або через об'єм екстрагенту:

$$M = (W - V_o(1-\gamma))C_{lp}\chi; \quad M = \left(\frac{1}{\beta} - \eta\right)C_{lp}\chi G, \quad (6)$$

Кількість втраченої цільової речовини з відпрацьованою рослинною сировиною встановлюється виразом:

$$m = V_o(1-\gamma)\frac{C_p}{\chi}. \quad (7)$$

Як випливає з експериментальних даних (таблиця 1), для обох варіантів відділення екстрагенту спостерігається нетрадиційний випадок досягнення умов рівноваги та перебігу екстракційного процесу в цілому, тобто: $C_{lp} \neq C_p$, а $C_p > C_{lp}$. Пояснення цьому полягає в утворенні асоціатів між молекулами екстрагенту та дифільними молекулами алкалоїдів.

Таблиця 1 – Експериментальні дані

№ стадії екстракції	Пресуванням			Фільтруванням		
	$C_{lp}; [\text{кг}/\text{м}^3]$	$C_p; [\text{кг}/\text{м}^3]$	$\Delta C_p; [\text{кг}/\text{м}^3]$	$C_{lp}; [\text{кг}/\text{м}^3]$	$C_p; [\text{кг}/\text{м}^3]$	$\Delta C_p; [\text{кг}/\text{м}^3]$
1	3,60	8,90	5,30	3,30	4,20	0,90
2	1,40	5,02	3,62	2,10	2,85	0,75
3	0,95	3,67	2,69	0,69	1,39	0,70
4	0,35	2,36	2,01	0,14	0,86	0,72
5	0,22	2,04	1,82	0,10	0,82	0,72
6	0,14	1,50	1,36	0,09	0,78	0,69
7	0,12	1,51	1,39	0,08	0,78	0,70

У випадку реалізації методу відтискання, рушійна сила процесу екстрагування виражається рівнянням

$$\Delta C_p = C_p - C_{Ip}. \quad (8)$$

Як видно із табл. 1, концентрація алкалоїдів в основному об'ємі екстракту C_{Ip} , після розділення фаз для варіantu пресування більша за таку ж концентрацію для варіantu фільтрування. Разом з тим, внаслідок реалізації методу пресування концентрація алкалоїдів у клітинному та в деякій мірі у міжклітинному середовищі C_p , також значно більша такої ж у випадку використання методу фільтрування для розділення фаз. Це говорить про те, що мембрани вцілілих клітин внаслідок набухання в екстрагенті частково відновлюють свої початкові властивості напівпроникливих оболонок. В результаті вони легко пропускають молекули екстрагенту і не пропускають молекул алкалоїдів, асоційованих у великі об'ємні комплекси з розчинником.

Таким чином, вирішення проблеми повноти вилучення можливе за рахунок застосування в технології отримання екстракту пресування рослинної сировини після кожного екстрагування. Тому у випадку реалізації процесу екстрагування рослинної сировини на практиці, стадію пресування слід не тільки враховувати, а й проводити.

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ АНАМОКС

Мальований А.М., Ятчишин Й.Й., Мальований М.С.

Національний університет "Львівська політехніка", mmal@polynet.lviv.ua

Біологічний процес анаеробного окислення амонію (Анамокс), який нещодавно був відкритий, дав можливість розробити системи ефективного повністю автотрофного вилучення амонію з висококонцентрованих стічних вод. Першим кроком вилучення амонію у системах, що базуються на процесі Анамокс є трансформація приблизно половини амонію, що міститься у воді, у нітрат із використанням добре відомого процесу нітратації: Другим кроком є процес Анамокс, де залишок амонію окислюється до газоподібного азоту з використанням нітрату, що вироблений у першому кроці, як електрон акцептора. Основними факторами, які проявляють інгібуючий ефект на процес Анамокс є розчинний кисень та вміст органічних речовин з низькою молекулярною масою. Нітрати, сульфіди, фосфати та ацетати проявляють інгібуючі властивості у тих чи інших концентраціях. Амоній та нітрат є головними субстратами для бактерій Анамокс, тому підвищення доступності субстрату повинно збільшувати активність бактерій в зв'язку з пришвидшенням дифузії їх у глибину біоплівки та через мембрани бактерій. Водночас, підвищена концентрація загального амонію та нітрату зменшує активність бактерій Анамокс.

Досліджувався вплив температури, вмісту загального азоту (ЗА) та відношення ВА/ВАК (ВА – вільний амоній, ВАК – вільна азотиста кислота), які можуть мати найбільш важомий вплив на специфічну активність процесу Анамокс (САА). Для планування експериментів з ціллю дослідження впливу температури та вмісту субстрату на САА було обрано програму MODDE версії 7.0, що розроблена Umetrics AB. Ця програма дає можливість визначати залежність кількох відгуків системи від різних факторів (кількістю до 20) використовуючи мінімальну кількість експериментів. У програму вводились відрізки значень факторів, які досліджувались, після чого програма пропонувала сукупність тестів з різною комбінацією значень факторів, які аналізувались. Після проведення тестів значення відгуку вводилось у програму і створювалась модель (використовувався метод множинної лінійної регресії), яка відповідала експериментальним даним. Пізніше обчислювались значення відгуку та межі неточності для кожної точки інтервалів факторів, які аналізувались, та будувались дво-, три- та чотиривимірні графіки залежності відгуку від факторів. Досліджувані проміжки факторів для двох наборів тестів подано у Таблиці. Значення ВА/ВАК використовувались у логарифмічній шкалі. Перший набір тестів не показав

максимуму САА і тому був проведений другий набір тестів і проміжки було зміщено у напрямку росту САА.

Таблиця 1 – Проміжки значень ЗА, ВА/ВАК та Т, що використовувались у наборах тестів

	Перший набір тестів			Другий набір тестів		
	ЗА, мг/л	ВА/ВАК	t, °C	ЗА, мг/л	ВА/ВАК	t, °C
Мінімум	100	0,3	15	300	0,003	22,5
Середина	300	30	22,5	500	0,3	30
Максимум	500	3000	30	700	30	37,5

Для першого набору тестів використовувалась композитна модель з центруванням на грань з двома центральними точками (16 експериментів). Експериментальна робота над другим набором включала 17 експериментів. Для опрацювання даних цього набору використовувалась повнофакторіальна модель з двома центральними точками для того, щоб використати дані першого набору експериментів, які лежать у проміжку першого набору. Результати опрацювання експериментальних даних першого та другого набору тестів програмою MODDE, показали, що створені моделі можуть пояснити 99 % та 96 % відхилення відгуку та передбачити 98% та 79% його відхилення відповідно.

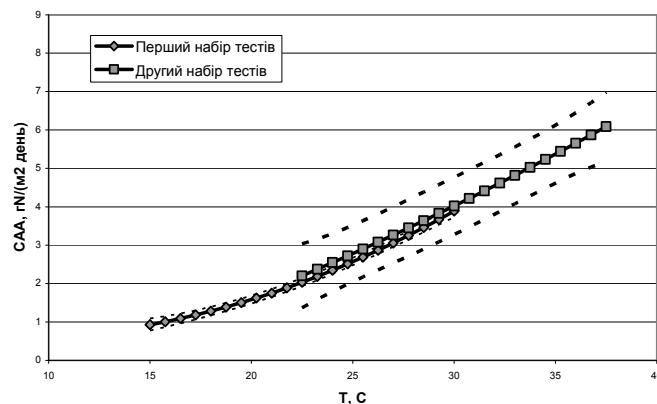


Рис. 1. САА як функція температури, за умови ЗА=300 мг/л та ВА/ВАК=30 (переривчаті лінії визначають інтервал 95% достовірності).

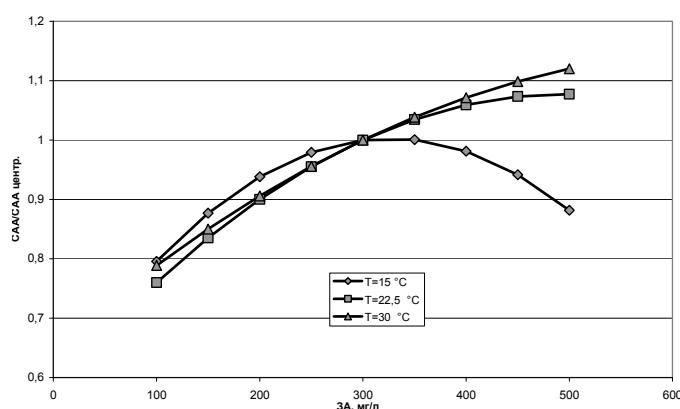


Рис. 2. Залежність САА від ЗА для різних значень температур (базис-центральна точка).

Аналогічно досліджувався і вплив ВА/ВАК на САА.

Результати аналізу експериментальних даних показали, що температура має найбільший вплив на САА і вплив її залежить в значній мірі від інших факторів. Оптимальним є проведення процесу за підвищених температур, проте оскільки економічно необґрунтованим через високі енергетичні затрати є нагрівати стічну воду, важливо підтримання інших параметрів, що впливають на процес, на оптимальному рівні. У випадку високої температури вихідної стічної води (наприклад фільтрату центрифугування мулу анаеробного розкладу), слід вжити заходів для збереження її найвищою до подачі у біологічний реактор. Інгібіція процесу ЗА значно залежить від температури і за вищої температури бактерії можуть працювати за вищих значень ЗА, а оптимум ЗА лежить у проміжку 400-500 мг/л за температур вищих 22,5 °C. Проте підтримання ЗА у реакторі ідеального змішування постійної дії на такому рівні означає, що вихідний потік буде мати таку ж високу концентрацію азоту, а ціллю застосування процесу Анамокс є зменшення рівня ЗА у стічній воді до мінімуму. Такий результат також означає, що чим нижчою є бажана концентрація на виході з реактора, тим довшим має бути гіdraulічний час затримування у реакторі. Оптимум відношення ВА/ВАК лежить у проміжку 0,1-1. Встановлено, що ВА та ВАК залежать від концентрацій амонію та нітрату відповідно, а також від значення pH. Ріст pH підвищує значення ВА/ВАК за сталіх концентрацій амонію та нітрату. Для досягнення низького значення ВА/ВАК, концентрація амонію повинна бути мінімальною з максимальною концентрацією нітрату та низьким pH.

МОДЕЛЮВАННЯ СТАТИКИ ТА КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЇ ЙОНІВ АМОНІЮ

Мацуська О.В., Гумницький Я.М., Параняк Р.П., Сабадаш В.В.

Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С.З. Гжицького

Національний університет «Львівська політехніка»

До промислових забрудників навколошнього середовища належать сільськогосподарські тваринницькі комплекси і комбінати з перероблення м'ясної та молочної продукції. Адже відомо, що перероблення сільськогосподарської сировини супроводжується споживанням значної кількості води, яка після її промислового використання збагачується органічними речовинами, а також рядом біогенних елементів, насамперед, сполук Нітрогену та Фосфору. А надходження цих елементів у водні об'єкти стає лімітуючим фактором для водної рослинності, оскільки спричинює явище евтрофікації, де внаслідок бурхливого розвитку рослинності різко зменшується розчинений у воді Оксиген, порушується процес її самоочищення, що призводить до загибелі аеробної флори та фауни гідроекосистем.

Особливо небезпечними для людей, тварин і рослин є сполуки Нітрогену, які мають здатність нагромаджуватись у поверхневих та ґрунтових водах, а також у повітрі.

Концентрація амонійного азоту у стоках м'ясопереробних підприємств значно перевищує їх гранично допустиму концентрацію ($\text{ГДКН}_4^+ < 1,1 \text{ мг*екв/дм}^3$), тому стічні води перед скидом із підприємства потребують обов'язкового очищення. З метою зменшення навантаження на водні об'єкти існує багато методів очищення стоків даних підприємств. З огляду на те, що очищенню підлягають значні об'єми стічних вод, найбільш економічно доцільним є застосування природних сорбентів.

Тому для досліджень нами було використано цеоліт, основною складовою частиною якого є клиноптилоліт у натрієвій формі та досліджено статику і кінетику сорбції іонів амонію на ньому у діапазоні низьких концентрацій, характерних для стічних вод м'ясокомбінатів. Також досліджувався вплив супутніх забруднень стоків на процеси поглинання іонів NH_4^+ .

Результати досліджень рівноваги сорбції йонів амонію із розчинів, що моделюють стічні води м'ясопереробних підприємств показали, що клиноптилоліт ефективно вилучає цей забруднюючий компонент із розчину. Аналізуючи одержані нами ізотерми адсорбції можемо стверджувати проте, що криві ізотерми лежать в області низьких концентрацій і є першими стадіями перебігу ізотерм Ленгмюра, що відповідає прямолінійній залежності і описуються лінійним рівнянням Генрі:

$$a^*_{\text{NH}_4} = m_1 * C_{\text{NH}_4}, \quad a^*_{\text{NH}_4} = 0,271 * C_{\text{NH}_4}, \quad (1)$$

де $a^*_{\text{NH}_4}$ - рівновага адсорбції амонійного азоту, мг/г; C_{NH_4} - рівноважні концентрації забруднюючих речовин, мг/дм³; m_1 - коефіцієнт пропорційності у рівнянні Генрі.

Дослідження адсорбційної здатності клиноптилоліту до йонів амонію у присутності інших компонентів розчину, а саме фосфатів та білкових фракцій свідчить про зниження обмінної ємності цеоліту через його конкуренцію за активні центри поглинання.

Обґрунтування кінетики іонного обміну та її математичний опис базується на механізмі сорбції, який дозволяє встановити лімітуочу стадію процесу. В результаті експериментальних досліджень нами одержано залежності зміни концентрації амонійного азоту у розчині в залежності від часу, де аналіз одержаних кінетичних кривих адсорбції йонів амонію дозволяє говорити про динаміку зниження їх вмісту у розчині за певні проміжки часу контактування із сорбентом, причому значна кількість амонійного катіона знижується уже за перший інтервал часу - 5 хвилин та досягає гранично допустимих показників за 20 хвилин.

Як відомо, механізм іонного обміну складається з 5 стадій:

1. дифузія йонів NH_4^+ з розчину до поверхні обмінника;
2. внутрішня дифузія йонів NH_4^+ у зерні сорбенту;
3. хімічна реакція заміщення протиону Na^+ на NH_4^+
4. внутрішня дифузія протиону Na^+ до поверхні зерна сорбенту;
5. дифузія Na^+ з поверхні зерна до розчину.

Стадія реакції іонного обміну (3) відбувається дуже швидко, тому лімітуочими можуть виступати лише дифузійні процеси: зовнішня або внутрішня дифузія.

Зовнішньо-дифузійні процеси (стадії 1 і 5) визначаються гідродинамікою. У випадку інтенсивного перемішування, що мало місце у наших дослідах, зовнішньо дифузійний опір є значно меншим від опору внутрішньо-дифузійного, тому кінетика процесу лімітується стадіями 2 і 4 та математично описується диференціальними рівняннями молекулярної дифузії у капілярно-пористих тілах. Приймаючи форму зерен адсорбенту кулястою, диференціальне рівняння молекулярної дифузії має вид:

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D * \left(\frac{\partial^2 C_a}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_a}{\partial r} \right), \quad (2)$$

де C_a – об'ємна концентрація йонів NH_4^+ всередині зерна цеоліту; r – біжучий радіус зерна; t – час.

Дане рівняння послужило для визначення коефіцієнту дифузії (D^*) у процесі адсорбції амонійного катіону на цеоліті.

Задача доповнюється початковими і граничною умовами і умовою симетрії розподілу концентрацій по зерну цеоліту. Використовуючи безрозмірні параметри: $\varphi = \frac{r}{R}$;

$Fo = \frac{D^* t}{R^2}$ число Фур'є, задача може бути записана у виді системи рівнянь:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_a}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 C_a}{\partial \varphi^2} + \frac{2}{\varphi} \frac{\partial C_a}{\partial \varphi} \\ \bar{C}_a = 3 \int_0^1 \varphi^2 C_a d\varphi \\ \alpha \left(1 - \frac{C_1}{C_{10}} \right) = \frac{\bar{C}_a}{C_{a\infty}} \\ \left(\frac{\partial C_a}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=0} = 0 \\ C_a(\varphi, Fo = 0) = 0; C1(Fo = 0) = C_{10} \\ C_1(\varphi \geq 1, \tau) = C_1 \end{array} \right. \quad (3)$$

Рішення системи проводили операційним методом основаним на перетворенні Лапласа. У зображеннях система має нульовий корінь та множину коренів, що визначаються з характеристичного рівняння: $\operatorname{tg} \mu = \frac{3\mu}{3 + \alpha\mu^2}$.

З врахуванням нульового та множини коренів загальне рішення системи, представлене через зміни концентрації C_x у рідкій фазі її зміни в умовах періодичного процесу йонообмінної сорбції. При великих значеннях кореня та великому часі I значення експоненти прямує до нуля, тому можна обмежитись першим коренем характеристичного рівняння (область регулярного режиму), а рівняння може бути приведене до виду:

$$\frac{\frac{c_1}{c_{10}} + \frac{\alpha}{\alpha + 1}}{\frac{1}{\alpha + 1}} = A_1 e^{-\mu_1^2 Fo} \quad (4)$$

яке в напівлогарифмічній системі координат $\ln \frac{\frac{c_1}{c_{10}} + \frac{\alpha}{\alpha + 1}}{\frac{1}{\alpha + 1}} = f(t)$ дає пряму лінію.

Для умов досліду (початкова концентрація для йонів амонію $39,5 \text{ мг/дм}^3$, рівноважна об'ємна ємність цеоліту $= 10,7 \text{ мг/г}_{\text{ад}}$, густина цеоліту 2150 г/дм^3 , пористість зерна $p=0,3$, діаметр фракції цеоліту $d=3,0 \text{ мм.}$) коефіцієнт дифузії (D^*) рівний $1,904 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с.}$, що й підтверджує внутрішньо дифузійні процеси сорбції йонів амонію на цеоліті.

Кінцеве значення концентрації C_1 для даних умов періодичного перемішування, що відповідатиме числу $Fo = \infty$, а умови – рівноважним, із рівняння (4) буде рівним:

$$\frac{c_{1\text{рівн}}}{c_{10}} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} = 0,269 = 0,269; c_{1\text{рівн}} = 10,645 \text{ мг/дм}^3.$$

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ З РАДИКАЛАМИ ГІДРОКСИЛУ У ВОДІ ЗА КАВІТАЦІЙНИХ УМОВ

Т. Вітенько, Я. Гумницький, Р. Петрус
ТНТУ ім. І. Пуллюя, НУ “Львівська політехніка”, Politechnika Rzeszowska

Експериментальні дослідження, присвячені вивченню механізму й енергетики процесів під впливом ультразвукової кавітації на воду, засвідчили, що фізичні процеси, зумовлені динамікою кавітаційних порожнин, призводять до ініціювання значної кількості хімічних реакцій у парогазовій і рідкій фазах. Роботи, присвячені гідродинамічній кавітації,

також обґрунтують можливість її використання для оброблення водних систем з метою зміни їх властивостей. У цих процесах важливу роль відіграють реакції з радикальними продуктами розпаду молекул води. У даній роботі запропонована модель процесів з гідроксильними радикалами, що дає змогу прогнозувати їх концентрації з часом.

В основу моделі було покладено припущення, що концентрація молекул активованої води $C_{H_2O^*}$ є пропорційною введеній питомій ефективній кавітаційній енергії [1]

$$C_{H_2O^*} = a \cdot \varepsilon_{акт.} \quad (1)$$

Оскільки кількість утворених радикалів, зокрема гідроксильних, пропорційна концентрації збуджених молекул води, то кінетичне рівняння, що описує процес надходження радикалів OH^\bullet у воду, може бути записане у вигляді

$$\frac{dC_{OH^\bullet}}{d\tau} = k_1 \cdot \varepsilon_{акт.}, \quad (2)$$

де $\frac{dC_{OH^\bullet}}{d\tau}$ – швидкість надходження гідроксильних радикалів у воду, моль/(дм³·с);

k_1 – константа швидкості реакції утворення радикалів гідроксилу у парогазовій фазі, моль/(Вт·с). Постійна величина a входить у константу k_1 .

Згідно прийнятого механізму, у активованій воді відбуваються інші хімічні перетворення, кожне з яких описується своїм кінетичним рівнянням. До цих перетворень належать:

- реакції радикалів гідроксилу з іншими радикалами, молекулярними продуктами або з розчиненими речовинами. Необхідно зауважити, що регенерація молекулярних продуктів може проходити за різними механізмами. Тому було прийнято, що швидкість реакції за таких умов можна описати рівнянням першого порядку

$$-\frac{dC_{OH^\bullet}}{d\tau} = k_2 \cdot C_{OH^\bullet}, \quad (3)$$

де k_2 – константа швидкості реакції радикалів гідроксилу з іншими радикалами, молекулярними продуктами, розчиненими речовинами, с⁻¹.

- рекомбінація радикалів гідроксилу з утворенням пероксиду водню

$$\frac{dC}{d\tau} = k_3 \cdot C_{OH^\bullet}^2, \quad (4)$$

де $\frac{dC}{d\tau}$ – швидкість зміни концентрації пероксиду водню у воді, моль/(дм³·с);

k_3 – константа швидкості реакції рекомбінації радикалів гідроксилу, дм³/(моль·с).

З урахуванням наведених вище рівнянь швидкість зміни концентрації радикалів гідроксилу C^\bullet буде описуватись кінетичним рівнянням такого вигляду

$$\frac{dC_{OH^\bullet}}{d\tau} = k_1 \varepsilon_{акт.} - k_2 C_{OH^\bullet} - \frac{1}{2} k_3 C_{OH^\bullet}^2. \quad (5)$$

Рівняння (5) після певних математичних перетворень можна записати

$$-\frac{2}{k_3} \cdot \frac{dC^\bullet}{d\tau} = C^\bullet{}^2 + bC^\bullet - \bar{C}, \quad (6)$$

де $b = \frac{2k_2}{k_3}$, $\bar{C} = \frac{2k_1}{k_3} \cdot \varepsilon_{akm}$.

Це рівняння типу $\frac{dx}{dt} = ax^2 + bx + c$, можна розв'язати методом розділення змінних.

Якщо $\Delta = (4ac - b^2) < 0$, то розв'язок може бути записаний таким чином

$$\frac{1}{\sqrt{-\Delta}} \ln \left| \frac{2ax + b - \sqrt{-\Delta}}{2ax + b + \sqrt{-\Delta}} \right| = \tau, \quad (7)$$

де $\Delta = 4\bar{C} - b^2$.

Запишемо отримане диференціальне рівняння у вигляді

$$\int_0^{C^*} \frac{dC^*}{C^{*2} + bC^* - \bar{C}} = -\frac{k_3}{2} \int_0^\tau d\tau. \quad (8)$$

Його загальний розв'язок можна представити рівнянням

$$\frac{k_3 C^* + k_2 + \sqrt{M}}{k_3 C^* + k_2 - \sqrt{M}} = \frac{k_2 + \sqrt{M}}{k_2 - \sqrt{M}} e^{\sqrt{M}\tau}, \quad (9)$$

де $M = 2 \cdot k_1 \cdot k_3 \cdot \varepsilon + k_2^2$.

Розрахунок констант k_1 , k_2 , k_3 , виконували відносно C^* за допомогою пакета прикладних програм Mathcad. Результати розрахунку за рівнянням 9 засвідчили, що максимальні відхилення отриманих значень стаціонарних концентрацій від розрахованих за кінетичною моделлю [2] становить 20%. Таким чином, розглянута аналітична модель хімічних процесів, зокрема, утворення і рекомбінації гідроксильних радикалів, що відбуваються у воді під впливом гідродинамічної кавітації, достатньо точно описує їх кількісну зміну з часом.

1. Вітенсько Т.М. Розподіл енергії при активації води в умовах кавітаційного перемішування / Т.М. Вітенсько // Вісник Тернопільського державного технічного університету. – 2006. – т. 11. – № 4. – С. 214–219.
2. Вітенсько Т.М. Гідродинамічна кавітація у масообмінних, хімічних і біологічних процесах: монографія / Т.М. Вітенсько. – Тернопіль, в-во ТДТУ ім. І. Пуллюя, 2009. – 224с.

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ТЕПЛООБМІНУ ПІД ЧАС ФІЛЬТРАЦІЙНОГО СУШІННЯ ДИСПЕРСНИХ КАПЛЯРНО-ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ

Атаманюк В.М., Мальований М.С., Люті О.В.
Національний університет “Львівська політехніка”

Постановка проблеми. Фільтраційне сушіння відноситься до високоінтенсивних методів, суть якого полягає в профільтровування теплового агента крізь пористу структуру стаціонарного шару в напрямку “шар дисперсного матеріалу – перфорована перегородка” за рахунок перепаду тисків. Кожна частинка шару при цьому омивається тепловим агентом, який фільтруючись крізь стаціонарний шар, віddaє своє тепло і насичується водою. Такий метод сушіння в стаціонарному шарі дає змогу забезпечити економічно доцільні швидкості фільтрування теплового агента крізь водний шар і відповідно коефіцієнти тепло- і масовіддачі. Відомо, що фільтраційне сушіння носить зональний характер. Тобто, під час фільтраційного сушіння фронт тепло- і масообміну в стаціонарному шарі водного матеріалу переміщається в напрямку до перфорованої перегородки. Коли в шарі дисперсного матеріалу водовміст твердих частинок досягне критичного значення, то настає другий період

сушіння. Температура цих частинок в процесі сушіння починає зростати і наближатися до температури теплового агенту. Під час фільтраційного сушіння теплота від теплового агенту до поверхні частинки передається конвективно, а від поверхні частинки до її внутрішніх шарів за рахунок теплопровідності. Необхідно відзначити складну будову вологих капілярно-пористих частинок щодо значень коефіцієнту теплопровідності. Частинка складається із твердого скелету, рідкої фази, якою є вода що заповнює пори та газової фази, що складається із повітря та водяної пари. В процесі висушування лише тверда фаза зберігає свій склад, кількість рідкої фази зменшується, а газоподібної зростає.

Математична модель. З метою спрощення математичної моделі приймається, що коефіцієнт теплопровідності має постійне усереднене значення, а всі частинки полідисперсного шару мають кулясту форму діаметром d . Все тепло, яке підводиться до шару йде на нагрівання частинок і випаровування внутрішньої вологи.

Тоді задача теплообміну у вигляді диференціального рівняння теплопровідності з граничним умовами:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial r} &= a \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right), \\ T_{(r, \tau=0)} &= T_0; \quad t_{(z=0, \tau)} = t_n, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=0} &= 0, \\ -\lambda \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{r=R} &= \alpha \cdot [t_{(\tau, z)} - T_{(R, \tau)}], \end{aligned} \quad (1)$$

або в безрозмірному вигляді:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \varphi} &= \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} + \frac{2}{\varphi} \cdot \frac{\partial T}{\partial \varphi}, \\ T_{(\varphi, \text{Fo}=0)} &= T_0; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=0} = 0, \\ t_{(\omega=0, \text{Fo})} &= t_n, \\ -\left(\frac{\partial T}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=1} &= Bi \cdot (t_{(\omega, \text{Fo})} - T_{(1, \text{Fo})}), \\ \frac{\partial t}{\partial \omega} + 3 \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=1} &= 0, \end{aligned} \quad (2)$$

де $\varphi = r/R$ – безрозмірний радіус; r – біжуний радіус; R – радіус частинки, $\omega = a \cdot \xi \cdot (1 - \varepsilon) \cdot z / (V_0 \cdot R^2)$ – безрозмірна висота шару; $\xi = \rho_s \cdot c_s / (\rho \cdot c)$ – відношення об'ємних теплот дисперсного матеріалу і теплового агенту; z – висота шару, V_0 – фіктивна швидкість руху теплового агенту; a – коефіцієнт температуропровідності, ε – порізність.

Розв'язок системи (2) здійснювали операційним методом і у зображеннях має вигляд:

$$\begin{aligned}
 T_L(\varphi, s) - \frac{T_0}{s} &= B \cdot \frac{sh\sqrt{s} \cdot \varphi}{\varphi}, \\
 T_L(1, s) - \frac{T_0}{s} &= B \cdot sh\sqrt{s} \cdot \varphi, \\
 \left[\frac{dT_L(\varphi, s)}{d\varphi} \right]_{\varphi=1} &= B \cdot (\sqrt{s} \cdot ch\sqrt{s} - sh\sqrt{s}), \\
 \left(\frac{dT_L}{d\varphi} \right)_{\varphi=1} &= Bi \cdot [F - T_L(1, s)], \\
 \frac{dF}{d\omega} + 3 \cdot \left(\frac{dT_L}{d\varphi} \right)_{\varphi=1} &= 0.
 \end{aligned} \tag{3}$$

де F – зображення температури теплового агента $t(\omega, Fo)$,
 $B = -\left(F - \frac{T_0}{s}\right) / \left(\frac{1}{Bi} \cdot \sqrt{s} \cdot ch\sqrt{s} - \left(1 + \frac{1}{Bi}\right) \cdot sh\sqrt{s}\right)$, s – оператор Лапласа.

Остаточний розв'язок системи (3) у зображеннях має вигляд:

$$\frac{F - \frac{T_0}{s}}{\frac{t_n - T_0}{s}} = \frac{1}{s} \cdot \exp \left(-\frac{3 \cdot \omega}{\frac{1}{\sqrt{s} \cdot cth\sqrt{s} - 1} - \frac{1}{Bi}} \right). \tag{4}$$

Висновок. Оригіналу, що відповідав би зображеню (4) немає, тому можливі лише наближені розв'язки. Враховуючи те, що інтенсивність конвективного теплообміну є значно вищою, ніж за рахунок теплопровідності, можна вважати, що $Bi = \infty$, тоді залежність (4) прийме вигляд:

$$\frac{F - \frac{T_0}{s}}{\frac{t_n - T_0}{s}} = \frac{1}{s} \cdot \exp(-3 \cdot \omega \cdot (\sqrt{s} \cdot cth\sqrt{s} - 1)). \tag{5}$$

Отримані наближені розв'язки для $Fo \ll 1$, $Fo \gg 1$, $\omega \ll 1$, $\omega \gg 1$.

*Автори висловлюють їхну вдячність професору Я.М. Гумницькому за надану допомогу під час розв'язання вищепередованої задачі.

СЕКЦІЯ 3
КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

**МЕТОДОЛОГІЧНІ ПИТАННЯ ТЕХНОГЕННОЇ БЕЗПЕКИ ОБ'ЄКТІВ
ГОСПОДАРСЬКОЇ ДІЯЛЬНОСТІ**

Бойко Т.В.

Національний технічний університет України «КПІ», tvbojko@gmail.com

Підходи до збалансування економічних, соціальних і природних факторів при переході до сталого розвитку лежать на шляху до соціальної справедливості, стійкій економіці й екологічній усталеності. Екологічна стійкість містить у собі збереження біорізноманіття, здоров'я людини, а також якості повітря, води й ґрунти на рівні, достатньому для підтримки життя й доброту людини, а також життя тварин і рослин на всі часи.

Важливим питанням у реалізації концепції сталого розвитку – особливо у зв'язку з тим, що вона часто розглядається як така, що еволюціонує – стало виявлення її практичних і вимірюваних індикаторів. Індикатори забезпечують надзвичайно важливу основу для прийняття рішень у багатьох напрямках. Вони сприяють перекладу знань у фізичних і соціальних науках у керовані інформаційні блоки, які оснащують процес прийняття рішень [1]. Індикатори синтезуються на основі показників, які у свою чергу, поставляються системою моніторингу, але, варто підкреслити, що неопрацьовані або статистичні дані не є показниками й вимагають проведення спеціального їхнього аналізу.

Розробка спеціальних методів і засобів математичного моделювання систем з такими складними багатовимірними характеристиками об'єктів, як екологічні, є актуальною для глибокого дослідження структури системи як єдності компонентів і зв'язків, здійснення контролю над складною екологічною обстановкою при одночасному обліку величезної кількості різномірних параметрів, оцінки ступеня ризику для здоров'я населення і прийняття обґрунтованих рішень для його мінімізації.

Техногенна перевантаженість України та постійне зростання кількості техногенних аварій з екологічними наслідками вимагають приділяти більше уваги питанню зменшення промислового ризику. Важливим напрямом зменшення промислового ризику є розроблення та удосконалення методів оцінки рівня безпеки виробництв, об'єктів та установок з метою прогнозування ступеня промислового ризику. Основними проблемами, що обмежують можливість прогнозування ризиків і отримання математично коректних моделей являються: в аналітичному аспекті - відсутність достовірних і порівняльних даних за галузями і підприємствами; в організаційному аспекті – недооцінювання важливості управління екологічними ризиками на підприємствах; в економічному – нестабільність зовнішнього оточення підприємств.

Для розв'язання цих проблем використовують методи математичної статистики, теорії ймовірності, експертні системи, індексні показники, методи і моделі штучного інтелекту і таке інше. Безпосередньо кількісний показник визначається методом, який вибирається для застосування. Слід зауважити, що вирішальним є те яка вихідна інформація присутня – кількісна чи якісна, і яка невизначеність її притаманна.

Перевагами індексних методів є використання безрозмірних індексних оцінок, що значно спрощує використання таких методів і зменшує складність обчислень. Використання індексного підходу дозволяє оцінювати вклад того чи іншого аспекту діяльності підприємства в небезпечний вплив на навколошнє середовище в цілому чи по окремим компонентам природного навколошнього середовища. З допомогою індексних методів досить легко порівнювати безпеку різних об'єктів завдяки тому, що всі індексні методи базуються на шкалі безпеки, за якої відбувається віднесення об'єкту до певного рівня безпеки відповідно з отриманими значеннями індексних показників [2–4].

Слід зауважити, що основними вимогами до вибору критерію прийнятного ризику при проведенні аналізу ризику являється ні його строгість, а обґрунтованість і визначеність. Правильний вибір прийнятного ризику і його міри дозволить зробити і процедуру, і результати аналізу ризику ясними і зрозумілими, що істотно збільшить ефективність управління ризиком. На різних етапах життєвого циклу небезпечного об'єкта можуть визначатися конкретні цілі аналізу ризику.

З позицій сьогодення концепція «нульового ризику» не прийнятна, але залишається невизначеність рівня прийнятного ризику, який необхідно визначати на етапі проектування і забезпечувати при регламентній роботі.

Світова тенденція аналізу ризику базується на значенні рівня ризику як ймовірності, то необхідно мати можливість перетворювати індексні оцінки у «шкалу» ризиків, а також враховувати наскільки може вплинути встановлене граничне значення оцінки ризику на загальний висновок.

З методологічного напрямку щодо оцінки техногенної безпеки об'єктів господарської діяльності є доцільним визначити наступні етапи:

- ✓ аналіз вихідної інформації про об'єкт: визначення етапу життєвого циклу об'єкта; аналіз небезпек і визначення структури техногенного ризику;
- ✓ формування і розрахунок відносних показників, які визначаються нормативно-технічними вимогами і визначення їх фактичних значень (вимірювання, або розрахунок);
- ✓ формування на основі відносних показників системи індексів;
- ✓ згортання індексів до обмеженої кількості, що відповідає структурі техногенного ризику;
- ✓ визначення функціонального зв'язку між індексами і кількісними значеннями встановленого рівня зміни ризику (від прийнятного до неприйнятного);
- ✓ розрахунок значення оцінки рівня ризику;
- ✓ аналіз і прийняття рішення.

Використання такого підходу надало змогу розробити методики оцінки екологічного ризику об'єктів господарської діяльності при виконанні оцінки впливу на навколошнє середовище при проектуванні [2, 3] і оцінки небезпечних видів діяльності промислових підприємств [4].

Визначення ризику впливу на навколошнє природне середовище планованої діяльності для об'єкта проводиться в два етапи. На першому етапі здійснюється визначення значення рівня ризику впливу об'єкта господарської діяльності на компоненти навколошнього середовища. Цим визначається прогнозний рівень техногенного ризику при проектуванні. На основі отриманого значення приймається рішення про прийнятність планованої діяльності у цілому. На другому етапі визначається значення ризику впливу кожного специфічного показника на відповідні компоненти навколошнього природного середовища. Розраховані індекси приводяться до єдиної уніфікованої шкали з наступним визначенням оцінок ризику (ймовірностей) змін у компонентах навколошнього природного середовища при впровадженні об'єкта господарської діяльності.

Оцінка відносної небезпечності промислового об'єкта здійснюється за допомогою обліку зовнішніх і внутрішніх факторів, що впливають на безпеку діяльності об'єкта. Безпечності підприємства визначається індексом відносної небезпечності промислового підприємства та індексом регіональної небезпечності. У залежності від отриманих значень цих індексів відбувається ідентифікація небезпечних промислових підприємств.

Практичне використання розроблених методик до оцінки техногенної безпеки окремих об'єктів дає змогу зробити висновок про перспективність представленого методологічного підходу.

1. Г.О. Статюха, Т.В. Бойко Проблеми розробки і реалізації індикаторів стійкого розвитку регіону// Екологія і ресурси, Київ, 2006, Вип.15, с.83-96.

2. Бойко Т.В. Кількісні показники оцінки техногенної безпеки об'єктів // Восточно-европейский журнал передовых технологий. Информационные технологии. - 2009. - №1/2 (37). - с. 14-17
3. Бойко Т.В. Особливості використання метода «індекс-ризик» для оцінки техногенної безпеки об'єктів // Восточно-европейский журнал передовых технологий. Информационные технологии. - 2009. - №6/5 (42). - с.44-47
4. Г.О. Статюха, Т.В. Бойко, В.І. Бендюг Розробка методики оцінки небезпечних видів діяльності промислових підприємств (Частина 1) / Екологія і ресурси, Київ, 2003, Вип.7, с. 46-54.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА, РАВНОВЕСНОГО С ГРАНИТАМИ

Шибецкий Ю.А.¹, Колябина Д.А.^{1,2}

¹Інститут геохімії навколошнього середовища НАН та МНС України

²Національний технічний університет «Київський політехнічний інститут», amimo@i.ua

Одним из методов оценки распределения веществ в сложных гетерогенных многокомпонентных системах является физико-химическое моделирование. Задача которого сводится к расчету равновесного состава системы с учетом процессов образования водных соединений, осаждения/растворения минеральных фаз и сорбции на поверхности минералов. В данной работе моделирование проводилось с использованием программного обеспечения GEM-Selektor [1]. Исследовались кристаллические породы Овручского района Житомирской области, с. Кованка: скважина 56, глубина 80м, метасоматит по граниту и скважина 60, глубина 80м, гранит биотитовый.

Основываясь на ранее полученных данных в [2], в модельную систему были включены следующие минералы (табл.1).

Таблица 1 – Перечень минералов, включенных в модельную систему.

Плагиоклаз	Портлантид	Гоетит	Брусит
Гибсит	Ангидрид	Пирит	Тальк
Каолинит	Гипс	Троилит	Сера
Графит	Железо	Мелантерит	Кварцит
Анортит	Оксид железа	Мироклин	Силикаты
Аргонит	Сидерит	Мусковит	Доломит
Кальцит	Гематит	Шпинель	Фергидрид
Флюорит	Магнетит	Клинохлор	Магнезит

Валовый состав системы задавался весом минералов пересчитанным из петрохимического описания пород (табл.2), пересчитанным на 1 кг породы. Количество воды задавалось 1000г, 100г и 10г, в зависимости от соотношения раствор/порода.

Моделирование проводилось в системе: Al-Ca-Si-Cl-K-Mg-Na-S-Fe-H-O (элементы, которые присутствуют в пробах воды указанных скважин согласно данным [4]).

Таблица 2 – Содержание минералов в 1 кг породы, г [4].

Минерал	СКВ.56, гл.80	СКВ.60, гл.80
Плагиоклаз	50,00	100,00
Гематит	10,00	20,00
Мироклин	480,00	300,00
Мусковит	50,00	120,00
Кварц	400,00	350,00

Результаты расчетов показали, что рассчитанный минеральный состав системы независимо от соотношения вода/порода в целом хорошо совпадают с экспериментальными данными (табл.3).

Таблица 3 – Рассчитанный состав равновесного раствора.

Оцениваемые параметры	Соотношение раствор/порода 10г/1000г для скв56, гл. 80м.	Экспериментально полученное содержание элементов в пробе для скв56, гл. 80м [2]	Соотношение раствор/порода 10г/1000г для скв60, гл. 80м.	Экспериментально полученное содержание элементов в пробе для скв60, гл. 80м [2]
pH	7.379	7.379	7.22	7,2
Содержание С, г/кг раствора	3,211E-03	3,211E-03	4,674E+00	1,320E-02
Содержание Ca, г/кг раствора	6,479E+00	6,479E+00	6,480E-03	4,000E-03

Рассчитанный состав равновесного раствора отличается от экспериментально полученных величин (табл.4).

Таблица 4 – Рассчитанный равновесный минеральный состав системы.

Содержание минерала, % масс.	скв60, гл. 80м.		скв56, гл. 80м.	
	Соотношение раствор/порода 10г/1000г	Экспериментально полученное содержание элементов в пробе[4]	Соотношение раствор/порода 1000г/1000г	Экспериментально полученное содержание элементов в пробе[4]
Плагиоклаз	10,93	10,00	4,91	5,00
Кальцит	0,04	0,00	0,00	0,00
Гематит	0,00	2,00	0,00	1,00
Гоетит	2,49	0,00	1,12	0,00
Микроклин	33,42	30,00	48,36	48,00
Мусковит	13,74	12,00	5,15	5,00
Кварц	39,39	35,00	40,45	40,00
Аксессорные	1	1	1	1

Полученный результат свидетельствует о том, что воды использованные для анализа были не равновесными с вмещающими породами. Последнее можно объяснить тем, что при отборе воды из гидрогеологических скважин происходит нарушение равновесия в природных водах (вода-порода).

1. Kulik D. e.a. GEM-Selektor, PSI. - <http://les.web.psi.ch/Software/GEMS-PSI>
2. Колябіна І.Л., Бондаренко Г.М., Субботін А.Г., Синицин В. О., Паталаха М.Є., Гурін О., Марініч О.В. Особливості поведінки актинідів (U, Np, Pu, Am) в тріщинних водах гранітоїдів // IV Міжнародна науково-практична конференція «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення»: Зб. Наук. Ст.. у 2-х т. Т. 1 / УкрНДІЕП. –Х.: Райдер, 2008. с. 225-231
3. Щербаков И. Петрология Украинского щита. – Львів: ЗУКЦ. – 2005. – 366 с.
4. Колябіна І.Л., Марініч О.В., Субботін А.Г., ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ АКТИНІДІВ (U, Np, Pu, Am) В ТРИЩИННИХ ВОДАХ ГРАНІТОЇДІВ// IV Міжнародна науково-практична конференція «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення»: Зб. Наук. Ст.. у 2-х т. Т. 1 / УкрНДІЕП. –Х.: Райдер, 2009. с. 219-223

ОПТИМІЗАЦІЯ РОЗТАШУВАННЯ СОНЯЧНИХ КОЛЕКТОРІВ З МЕТОЮ ПІДВИЩЕННЯ ККД ГЕЛІОСИСТЕМ

Сухий М.П., Козлов Я.М., Сухий К.М.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», and8705@yandex.ru

Використання сонячної енергії є досить перспективним з точки зору поліпшення екологічної ситуації, зниження витрат органічного палива й залежності багатьох країн світу від імпорту палива, оскільки велика кількість енергії витрачається на покриття таких потреб як виробництво низкопотенційного тепла для системи гарячого водопостачання, опалення, кондиціювання повітря, технологічних і інших потреб.

Для найбільш ефективного використання сонячного випромінення в геліосистемах необхідно щоб площа абсорбера розташовувалась під прямим кутом до сонячного випромінювання. В ідеальному випадку цього можна досягти використовуючи систему спостереження за сонцем, яка має досить високу вартість та продуктивність. Тому іншим шляхом, для вирішення поставленої проблеми являється знаходження оптимального розташування сонячного колектору, при якому в максимальному можливому ступеню абсорбер буде сприймати сонячне випромінення.

Очевидно, що сонячний колектор може розташовуватися під певним кутом до горизонту і орієнтуватися за сторонами світу.

Для збільшення ефективності роботи сонячних колекторів, їх розташовують під деяким кутом нахилу до горизонту, що пов'язано з тим, що в такому положенні поглинаюча поверхня сонячного колектора дозволяє приймати максимальну кількість сонячного випромінення. Сонячна радіація грає суттєву роль в інженерних розрахунках при визначені термодинамічної ефективності сонячного колектора, тобто його ККД. Її значення вимірюють за допомогою спеціальних пристрій (піргеліометр, піранометр) або користуються середньостатистичними довідниковими даними для певного регіону, але в обох випадках мають справу з величинами сонячної радіації, що надходить під прямим кутом на горизонтальну поверхню. При розташуванні абсорбера під певним кутом до горизонту значення сонячної радіації, яка надходить на поверхню абсорбера змінюється. При визначені надходження сонячного випромінення на площину абсорбера сонячного колектора, розташованого під певним кутом нахилу до горизонту, використовується коефіцієнт перерахування на похилу поверхню R . Тому для визначення оптимального кута нахилу сонячного колектору до горизонту, який би відповідав максимальному надходженню щільності потоку сонячного випромінювання на площину абсорбера, було складено математичну модель, яка дозволяє прослідкувати як змінюється коефіцієнт перерахування на похилу поверхню в залежності від місяця року та від кута нахилу сонячного колектора до горизонту, та від географічного розташування.

Виходячи з загальних міркувань сонячні колектори, орієнтують строго на південь, але в деяких випадках це не представляється можливим з тих чи інших причин: рельєф місцевості, умови забудови площадок для розміщення геліосистем, та інші фактори. Тому для того, щоб вироблення тепла в геліосистемах було максимально ефективним, за допомогою математичної моделі, було визначено в яких межах можливо відхилятися від південної орієнтації без суттєвої втрати ККД, тобто було прослідковано як азимутальний кут впливає на коефіцієнт перерахування на похилу поверхню для різних кутів нахилу сонячного колектора до горизонту та для різних пір року.

Крім описаних факторів істотний вплив на межі ефективного розташування сонячних колекторів мають фотометричні властивості системи прозорих покріттів [1]. Оскільки очевидно, що при певному куті падіння сонячного випромінювання пропускна здатність системи прозорих покріттів буде знижуватися, а при досягненні деякої критичної величини остання буде працювати як дзеркало. Тож програмою передбачено виявлення межі зміщення

кута нахилу сонячного колектору, в яких система прозорих покріттів володіє достатньою пропускною здатністю.

З метою спостереження зміни коефіцієнта пропускання прозорого покриття сонячного колектора від кута його нахилу до горизонту, були розраховані і побудовані залежності пропускної здатності різних систем прозорих покріттів від кута падіння сонячного випромінення.

В якості найбільш перспективних та найбільш розповсюджених прозорих покріттів, по даним робіт [2, 3], було розглянуто скло та полікарбонат.

Виходячи із аналізу пропускної здатності системи прозорих покріттів з різного матеріалу можна стверджувати, що при визначені оптимального кута нахилу для тих типів сонячних колекторів у яких прозора ізоляція виконана на основі скла необхідно враховувати, те що їх кут нахилу до горизонту не повинен бути менш ніж $28^0 \div 34^0$, в залежності від кількості прозорих покріттів та їх сорту, а для системи прозорих покріттів на основі полікарбонату – 31^0 .

При визначені оптимального кута нахилу сонячного колектора до горизонту істотне значення має його географічне розташування.

Оптимальний кут нахилу сонячного колектора до горизонту залежить від призначення системи сонячних колекторів. Так, наприклад в м. Дніпропетровськ, для систем гарячого водопостачання, які працюють цілорічно оптимальний кут нахилу становить 40^0 , які працюють у теплу половину року, с квітня по вересень, з урахуванням того, що при малому куті нахилу сонячного колектора до горизонту $20^0 \div 25^0$ на поверхні системи прозорих покріттів збирається багато бруду та з урахуванням отриманих даних о пропускної здатності системи прозорих покріттів колекторів, оптимальний кут складає $30^0 \div 35^0$, а ті що працюють в холодну половину с жовтня по березень, з урахуванням кількості середньомісячних опадів (снігу) в даній місцевості, кількості ясних днів та тривалості сонячної радіації у період з середини листопада по середину січня, він складає $60^0 \div 68^0$.

За результатами математичного моделювання на вибір максимального азимутального кута, на який можна відхилені сонячний колектор при якому він не суттєво втрачає свою теплопродуктивність впливає пора року.

Для цілорічних геліосистем, наприклад які працюють в м. Дніпропетровськ, кут на який допускається відхилення від південного напрямку сонячного колектора, при якому коефіцієнт перерахунку на похилу поверхню R_{Π} змінюється небільше ніж на 5 % складає $\pm (24^0 \div 25^0)$. Для сезонних геліосистем, які працюють у теплу половину року с квітня по вересень цей кут складає $\pm (29^0 \div 41^0)$, при чому величина найбільшого відхилення від південної орієнтації, при якому коефіцієнт перерахунку на похилу поверхню R_{Π} змінюється небільше ніж на 5 %, спостерігається у червні яке складає $\pm 44^0$, а для сезонних геліосистем, які працюють у холодну половину с жовтня по березень кут на який допускається відхилення становить $\pm (19^0 \div 21^0)$.

Отже азимутальний кут грає суттєву роль для сезонних геліосистем які працюють в осіньо-зимовий період, так як кут на який можливо відхилені сонячний колектор, при якому його теплопродуктивність не істотно зменшиться, сладає не великі значення $\pm (19^0 \div 21^0)$, на відміну від літнього періоду $\pm (29^0 \div 41^0)$. Із зростанням широти місцевості, в літній період, значення азимутального кута на який допускається відхилення від південного напрямку сонячного колектора, без значної зміни його теплопродуктивності, суттєво знижується.

1. Даффи Дж. Бекман У. Тепловые процессы с использованием солнечной энергии. – М.: Мир, 1977. - 354 с.
2. Сухий М.П., Козлов Я.М., Сухий К.М., Бражник Ю.В., Бурмістр М.В. Сонячні колектори на основі стільникових полікарбонатних пластиків // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. - №1. - с.146-149.
3. Воробьев В.М., Селихов Ю.А., Бухкало С.И. Использование полимерных материалов в солнечной энергетике // Экотехнологии и ресурсосбережение. - 2003. - № 6 - С.31-34.

**ПОДБОР СОРБЦИОННЫХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ СИСТЕМ
АКН – ХИТОЗАН**

Тымчук А.Ф., Вытычак Е.А.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Tymchuk@onu.edu.ua

Ранее нами были проведены исследования по определению возможности формального применения некоторых моделей сорбции к системам хитин – алкилсульфат натрия и хитин – хлорид алкилпиридиния. Это известная теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра, модель адсорбции Хилла – де Бура, теории адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера и Харкинса–Юра, учитывающие представления о многослойной адсорбции. Подбор наиболее подходящих моделей для описания сорбционных процессов с учетом рассматриваемой границы раздела фаз в значительной мере облегчает использование элементов компьютерного моделирования. Целью работы явилось продолжение данных исследований на примере систем хитозан - алкилкарбоксилат натрия.

Математическую обработку экспериментальных изотерм сорбции осуществляли путем их линеаризации с последующим использованием программы «Langmuir». В качестве сорбента использовали высокомолекулярный хитозан, полученный из панцирей ракообразных, в качестве сорбатов – анионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) – ряд алкилкарбоксилатов натрия с длиной углеводородных радикалов от 12 до 18 атомов углерода.

Хитозан - деацетилированная производная хитина – 2-амино – 2-дезокси – β - D-глюкан. Деацетилирование обычно проводят в довольно жестких условиях обработкой концентрированным раствором щелочи при температурах до 150⁰С в течение нескольких часов. Хитозан представляет собой аморфно-кристаллический полимер, число структурных модификаций достигает 6, растворим в разбавленных органических кислотах, обладает свойствами полизелектролита. Предварительную подготовку хитозана проводили следующим образом: измельчали его на планетарной мономельнице “Pulverisette 6” с последующим рассеиванием по фракциям с помощью вибрационной просеивающей машины “Analysette 3”. Для исследований была отобрана фракция с размером частиц (1 – 1,5) 10⁻⁵м. Сорбцию проводили в статических условиях в течение одного часа, достаточного, как было показано кинетическим опытом, для установления сорбционного равновесия.

Экспериментально полученные изотермы сорбции ряда анионных ПАВ относятся к L – типу согласно классификации Гильса. Из всех рассмотренных уравнений для описания сорбции АКН, применимо уравнение Лэнгмюра на первоначальном участке изотерм, применимы уравнения Хилла – де Бура и БЭТ в более широком интервале концентраций. Уравнение Хилла – Де Бура выполнимо при средних степенях заполнения сорбента. Выбор сорбционной модели позволил рассчитать параметры, характеризующие процесс сорбции. Параметр k_1 , учитывающий взаимодействие молекул ПАВ с поверхностью хитозана, лежит в пределах 0,10 – 0,42, с увеличением длины углеводородного радикала АКН незначительно усиливается взаимодействие молекул ПАВ с поверхностью сорбента. Параметр k_2 , характеризующий ассоциацию молекул на поверхности сорбента, рассчитанный по уравнению Хилла – де Бура, не превышает 9,2, что говорит в пользу когезии средней силы. Для исследуемых систем использование программы «Langmuir» дает удовлетворительное соответствие величин констант сорбционного равновесия k_1 и предельной сорбции A_∞ , рассчитанных различными методами.

Таким образом, формальное применение уравнений сорбции с использованием компьютерных расчетов показывает, что для систем хитозан – АКН целесообразно использовать несколько уравнений, учитывающих как дополислойную, так и полислойную сорбцию, наблюдающуюся в исследуемых системах.

ПРОБЛЕМИ ПОБУДОВИ МОДЕЛЕЙ МІГРАЦІЇ РАДІОНУКЛІДІВ ШЛЯХОМ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

Скалько Н.А., Унрод В.І.

Черкаський Державний технологічний університет

Дослідження екологічних процесів, пов'язаних з міграцією радіонуклідів в лісових екосистемах, є актуальною темою сьогодні, коли Україна перебуває у стані подолання наслідків Чорнобильської катастрофи. У ситуації, що склалася, особливу турботу викликають лісові екосистеми, які на сьогоднішній день є постачальниками продуктів харчування населення та джерелом сировини для промисловості.

Проблемою, яка потребує невідкладного вирішення, є дослідження міграції радіонуклідів у лісових екосистемах, оскільки радіонукліди включаються у ланцюги живлення, що викликає повторне забруднення екологічних об'єктів.

Науково обґрунтована побудова математичних моделей екологічних процесів не може обійтись без етапу формалізації, оскільки задача побудови математичної моделі є складною. Для вирішення задачі дослідження процесу міграції радіонуклідів, з метою прогнозування та контролю, необхідно провести формалізацію та спроектувати на її основі інформаційне забезпечення для автоматизації математичного моделювання міграції радіонуклідів в лісових екосистемах.

На сьогоднішній день є багато підходів до розробки інформаційних систем для опису процесів стану та міграції радіонуклідів в лісових екосистемах з метою прогнозування [1, с.35-52], однак, в ході радіоекологічних досліджень виникають все нові задачі, які не вирішують повною мірою існуючі системи. В зв'язку з цим існує потреба у створенні нового інформаційного забезпечення [2, с.200-208].

Радіоактивне забруднення лісових екосистем особливо небезпечне з огляду на те, що радіонукліди ^{137}Cs та ^{90}Sr мають великий період напіврозпаду. Це зумовлює їх тривалу циркуляцію в природних екосистемах і подальше повторне забруднення навколошнього природного середовища. Небезпека також криється в тому, що лісові екосистеми є джерелом різноманітної продукції, в тому числі харчової.

Неоднозначність експериментальних даних по забрудненню лісів викликало ряд проблем, які необхідно вирішити для прийняття рішень та розробки конкретних заходів подолання віддалених наслідків Чорнобильської катастрофи. Серед головних напрямків, які потребують розробки є такі [3]:

- провести аналіз та дати кількісну оцінку ролі лісових екосистем у розподіленні радіоактивних опадів по території Черкаського регіону;
- оцінити роль радіоактивного регіонального забруднення лісів як фактору додаткового опромінення населення;
- виявити біогеохімічну роль лісів як фактору, що зменшує інтенсивність горизонтальної та вертикальної міграції радіонуклідів та їх перенесення в локальному та глобальному масштабах;
- дати наукове обґрунтування системи лісокористування в умовах радіоактивного забруднення та виробити заходи, направлені на зменшення негативних наслідків забруднення лісів;
- на основі бази даних розробити довгостроковий прогноз відносно радіоактивного забруднення лісових екосистем.

В значній мірі окремі завдання вирішуються моніторинговими службами, які досліджують стан забрудненості, тобто стежать в цілому за станом середовища, оцінюють його фактичний стан. Моніторинг охоплює комплексні спостереження за фізичними, хімічними та біологічними показниками та реакцію біологічних систем на антропогенний вплив.

В разі комплексного вивчення особливостей лісових екосистем недостатньо визначати лише інтегральні характеристики забруднення, необхідно також проводити дослідження, які

виходять за рамки елементарних операцій і потребують застосування системного аналізу для дослідження міграції радіонуклідів в навколошньому середовищі.

Такий підхід дозволяє за допомогою математичного моделювання дослідити основні закономірності міграції радіонуклідів і крім отримання функціональних залежностей, які на сьогоднішній день ще уточнюються, дозволяє побудувати довготривалий прогноз динаміки міграції радіонуклідів, провести візуалізацію експериментальних даних в лісових екосистемах регіону.

Кількість радіонуклідів, що випали на одиницю площини в лісовах екосистемах, згідно проведених досліджень, значно вища, ніж на безлісних територіях [3]. Це зумовлено тим, що в коронах деревного яруса затримується від 40 до 90% радіоактивних опадів. Коефіцієнт затримування залежить від складу деревного яруса та його зімкнутості [4]. Забруднення різних компонентів деревостану в перший після аварійний період зумовлено переважно аеральним забрудненням. Подальший перерозподіл радіонуклідів по компонентах лісовах екосистем динамічно змінюється і переміщується з крон дерев на поверхню лісової підстилки. В ході мінералізації підстилки радіонукліди надходять в верхній шар ґрунту, де стають доступними для кореневих систем рослин.

На неоднорідність забруднення вплинула плямистість випадінь, оскільки радіонукліди, що випали розподілились нерівномірно по території в силу того, що радіоактивні випадіння на різних територіях були як різними за складом радіоактивних випадінь, так і за інтенсивністю.

Міграція радіонуклідів у лісовій екосистемі зумовлена процесами їх вертикального та горизонтального перенесення.

Можна стверджувати, що характер поводження радіонуклідів, які утворилися при ядерних вибухах та аваріях, включилися в харчові ланцюги, визначається не тільки тим, скільки їх випало з повітря, але також і структурою екосистеми та особливостями біогеохімічних циклів, адже завдяки обмінним реакціям відбувається перерозподіл радіонуклідів між складовими екосистеми [4].

На сьогоднішній день дослідження в даній сфері ведуться декількома шляхами, але з точки зору прогнозування стану лісовах екосистем в радіоекології застосовують різні методи, в тому числі і встановлення виду залежності міграції радіонуклідів за допомогою кореляційного та регресійного аналізу [3].

Дійсно, сьогодні відомі залежності накопичення радіонуклідів багатьма складовими лісовах екосистем (серед них певні види дерев, трав'яно-чагарничкового яруса, плодових тіл грибів та міцелю тощо). Але, дані залежності все ще потребують уточнення, і кожного року інженери-екологи відбирають зразки, після чого апроксимують щорічні (сезонні) вимірювання і уточнюють залежності, з врахуванням розпаду та зв'язування радіоцезію.

Такий підхід є одним з шляхів вирішення проблеми дослідження динаміки накопичення радіонуклідів в складових екосистем, але він не дає можливості застосування комплексного аналізу міграції радіонуклідів в лісовах екосистемах [4]. Такий стан справ вимагає пошуку нових шляхів оцінки становища щодо міграції радіонуклідів в лісовах екосистемах. Для вирішення цієї проблеми, необхідно провести аналіз можливості застосування математичного моделювання в радіоекології та зробити огляд його застосування в загальній екології для вивчення екологічних процесів, що викликані втручанням людини в природні екосистеми.

1. Козлов Ф.В. Справочник по радиационной безопасности. – 4-е изд. перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 352 с.
2. Ярмоненко С.П. Радиобиология человека и животных: Учеб. для биол. спец. вузов – 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 1988, - 424 с.
3. 15 років Чорнобильської катастрофи. Досвід подолання. Національна доповідь України. // МНС України. К., 2001.
4. Орлов О.О. Геохімічна роль різних ярусів фітоценозів в утриманні та біогенній міграції ^{137}Cs у лісовах екосистемах // Міжнародна конференція «П'ятнадцять років Чорнобильської катастрофи. Досвід подолання». Доповіді. К., 2001.

**ДО ПИТАННЯ ВИЗНАЧЕННЯ РИЗИКУ ВПЛИВУ ЕНЕРГЕТИЧНИХ
ЗАБРУДНЕНЬ НА НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ**

Статюха Г.О., Бойко Т.В., Абрамова А.О.

Національний технічний університет України «КПІ»

Сьогодні оцінка впливу об'єктів господарської діяльності при їх проектуванні здійснюється за індексами щодо кожного компонента навколошнього середовища. Для визначення значення екологічного ризику відповідні статистичні дані практично відсутні. Тому авторами розроблена методика визначення ризику впливу енергетичних забруднень на навколошнє середовище, що є найменш розробленими. Процедура розрахунку ризику розроблена на основі запропонованої авторами системи індексів енергетичних забруднень. Система таких індексів сформована на основі кількісних показників, що характеризують енергетичне забруднення (акустичне, вібраційне, електромагнітне, радіаційне), що визначаються згідно нормативної документації [1-4].

Перспективним є встановлення зв'язку показників (індексів) із рівнем екологічного ризику, який формується для об'єкта господарської діяльності. Встановлення такого зв'язку здійснювалось з використанням функції бажаності Харінгтона (кількісної оцінки якості компонента навколошнього середовища, відповідно до об'єкта, що проектується) в результаті сформовано відповідність оцінок по шкалі бажаності, лінгвістичними змінними та значеннями рівнів ризику.

Визначення ризику пропонується проводити для об'єктів, на яких такі ризики можуть бути реально присутніми згідно залежності (1).

$$R_j = a \cdot e^{b \cdot (1 - I_j)} \quad (1)$$

де R_j – ризик по j -ому виду енергетичного забруднення навколошнього середовища, безрозмірний; e – експоненціальна функція; a , b – константи ($a=4,99 \cdot 10^{-6}$, $b=-7,557$); I_j – індекс забруднення по j -ому виду енергетичного забруднення, безрозмірний, визначається згідно табл. 1.

Таблиця 1 – Визначення індексу енергетичного забруднення навколошнього середовища

Вид енергетичного забруднення	Вихідні дані	Розрахункова залежність I_j
Акустичне (шум) ($j=1$)	La – рівень шуму, дБА	$I_1 = e^{-(e^{(0,025 \cdot La-1)})}$,
Акустичне (інфразвук) ($j=2$)	ΔL – рівень звукового тиску, дБ	$I_2 = 1 - e^{-(e^{(0,1 \cdot \Delta L-1)})}$
Акустичне (ультразвук) ($j=3$)	Lvg – логарифмічний рівень віброшвидкості, м/с ²	$I_3 = 1 - e^{-(e^{(0,001 \cdot Lvg-1)})}$
Електромагнітне (Постійні магнітні поля) ($j=4$)	$H_{\text{гд}}$ – граничнодопустиме значення напруженості магнітного поля, кА/м	$I_4 = 1 - e^{-(e^{(0,25 \cdot H_{\text{гд}}-1)})}$
Електромагнітне (Електричні поля частотою (50 Гц)) ($j=5$)	$E_{\text{гд}}$ – граничнодопустиме значення напруженості електричного поля, кВ/м	$I_5 = 1 - e^{-(e^{(0,4 \cdot E_{\text{гд}}-1)})}$

Закінчення табл. 1

<i>Вид енергетичного забруднення</i>	<i>Вихідні дані</i>	<i>Розрахункова залежність I_j</i>
Електромагнітне (Магнітні поля частотою (50 Гц)) (j=6)	$H_{\text{гд}} - \text{граничнодопустиме значення напруженості магнітного поля, кА/м}$	$I_6 = 1 - e^{-(e^{(1,43 \cdot H_{\text{гд}})})}$
Електромагнітне (Магнітні поля у діапазоні частот до 300 МГц) (j=7)	$EH_{W_{\text{гд}}} - \text{граничнодопустима величина енергетичного навантаження W_{\text{гд}} становить Вт}^2 \cdot \text{год}/\text{м}^2$	$I_7 = 1 - e^{-(e^{(10 \cdot EH_{W_{\text{гд}}})})}$
Електромагнітне (Магнітні поля у діапазоні частот 300 МГц - 300 ГГц) (j=8)	$W_{\text{гд}} - \text{граничнодопустиме значення щільності потоку Вт/ м}^2$	$I_8 = 1 - e^{-(e^{(2 \cdot W_{\text{гд}})})}$
Вібраційне (j=9) (j=10) (j=11)	$U - \text{коректоване значення віброшвидкості, м/с} \cdot 10^{-2}$ або коректоване значення віброприскорення, м/с ²	$I_9 = 1 - e^{-(e^{(U)})}$
	$U - \text{коректоване значення віброшвидкості, дБ}$	$I_{10} = 1 - e^{-(e^{(0,018 \cdot U)})}$
	$U - \text{коректоване значення віброприскорення, дБ}$	$I_{11} = 1 - e^{-(e^{(0,026 \cdot U)})}$
Радіаційне (j=12)	$A_{\text{эфф}} - \text{ефективна сумарна питома активність, Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$	$I_{12} = 1 - e^{-(e^{(0,0015 \cdot A_{\text{эфф}})})}$

Проведення оцінки рівня ризику здійснюється відповідно до табл. 2.

Таблиця 2 – Класифікація рівнів ризику планованої діяльності на природне середовище

<i>Рівень ризику</i>	<i>Значення ризику</i>
Неприйнятний	$> 10^{-6}$
Прийнятний	$10^{-6} - 10^{-8}$
Безумовно прийнятний	$< 10^{-8}$

На основі отриманого значення приймається рішення про прийнятність планованої діяльності по даному компоненту навколошнього середовища, її доробці, або відхиленню даного проекту. З врахуванням вже накопиченого досвіду, розроблених методик та умов мінімальної необхідності запропоновано методику визначення ризику впливу енергетичних забруднень об'єкту, що дозволяє прийняти рішення про допустимість проекту та дозволяє здійснювати управління безпекою такого об'єкту.

- ДСН 3.3.6.037-99 Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку
- Державні санітарні правила і норми при роботі з джерелами електромагнітних полів, від 1 грудня 1999 р. № 39
- ДСН 3.3.6.039-99 Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації
- ДБН В.1.4-1.01-97 Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних радіонуклідів в будівництві

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ТЕХНОГЕНО-НЕБЕЗПЕЧНОГО ОБ'ЄКТА НА ОСНОВІ ГЕОІНФОРМАЦІЙНОЇ СИСТЕМИ

Бойко Т.В., Мацан В.Ю.

Національний технічний університет України «КПІ», kxtp@list.ru

Проблема охорони навколошнього середовища є однією з важливих задач науки. Це пов'язано зі збільшенням темпів і масштабів розвитку господарської діяльності людини, що призводять до збільшення долі промислових викидів, що забруднюють навколошнє середовище. Безпека та усунення наслідків в разі надзвичайної ситуації, а також визначення винуватця аварії є однією з найбільш важливих областей життєдіяльності людства. Робота присвячена актуальній проблемі створення методу ідентифікації техногенно-небезпечного промислового хімічного об'єкта як джерела забруднення атмосфери.

Ідентифікація промислового об'єкта як джерела забруднення повітряного басейну можлива в декількох напрямках. Згідно [1] для вирішення поставленої задачі можна використати метод, який оснований на вирішенні рівняння, зв'язаного з напівемпіричним рівнянням турбулентної дифузії, і представлення функціонала від концентрації домішок. Для визначення параметрів джерела забруднення атмосфери (тип, координати і потужність джерела) за відомими даними спостереження та параметрами приземного шару повітря необхідно знайти мінімум функціонала (1):

$$\phi(Q, t, x, y, z) = \sum_{i=1}^N (C_i - Q \int_0^T C_i^*(t, x, y, z) f(t) dt)^2 \quad (1)$$

при обмеженнях

$$Q > 0, \quad 0 < x < L_x, \quad 0 < y < L_y, \quad 0 < z < L_z$$

де Q – кількість речовини, що викидається в повітря (потужність джерела); t, x, y, z – час та координати викиду відповідно; C_i – концентрація i -ї речовини (домішки).

Для числового вирішення завдання використовувались кінцево-різницевий метод та метод кінцевого об'єму. Практичне застосування даного методу обмежується складністю вирішення та доведення адекватності.

Вирішення задачі ідентифікації джерела викиду небезпечної речовини можливе на основі використання геоінформаційної системи, яка будується з ціллю окреслювання її конструкції і функціональності, а при моделюванні атмосферних процесів звернення до географічних даних. Так, в роботі [2] описується схема включення математичної моделі забруднення атмосфери міста в геоінформаційну систему. Формується завдання, яке визначається набором керуючих параметрів, які виділяють територію моделювання, формують базу семантичних даних, активізують файли метеорологічних даних і визначають можливість інтерфейсу з користувачем. Результати розрахунку представляються в просторі сіткової області. Моделювання як метод аналізу можливої реакції територіальної системи на зовнішні дії являється дуже цікавим, але зв'язаний з великими труднощами як в постановці задачі, так і в її вирішенні.

Аналіз існуючих методів та підходів ідентифікації техногено-небезпечного об'єкта як джерела забруднення атмосфери показує те, що для створення математичної моделі складність виявляється в постановці початкових та граничних умов і визначеню коефіцієнтів рівняння.

Авторами запропонована схема ідентифікації промислового об'єкта на основі геоінформаційної системи, що представлена на рис. 1. Схема призначена для знаходження типу, координат і потужності викиду небезпечної хімічної речовини джерела небезпеки.

Одним з головних елементів схеми є керуючі параметри, що включають геоінформаційні параметри та параметри моделі. В свою чергу ГІС параметри це сукупність

даних по потужності викиду небезпечної хімічної речовини, що зафіксовані на станції контролю та метеодані, а параметри моделі це розраховані або задані коефіцієнти та необхідні величини. Керуючі параметри формують базу даних потужності викиду, що зафіксовані на станції контролю, активізують файли метеорологічних даних. Ключовим компонентом являється набір даних в формі GRID. Відповідно всі вказані дані перетворюються в GRID – файли.

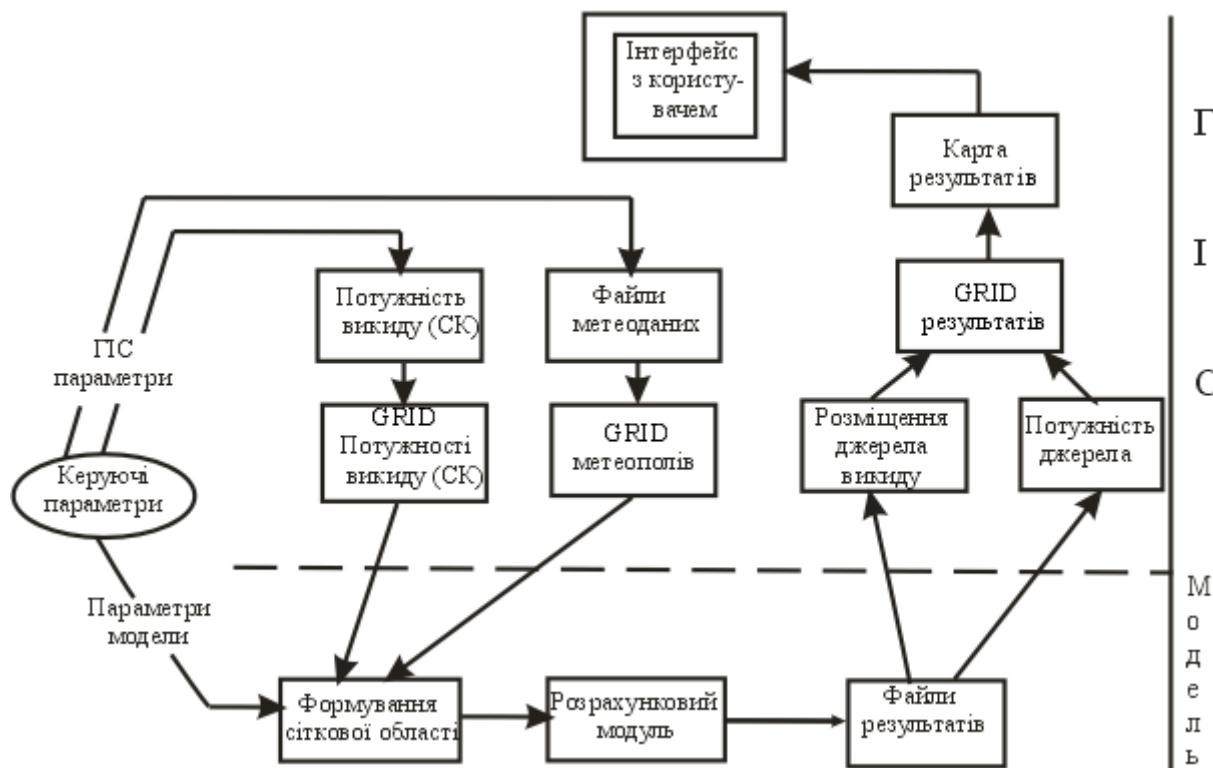


Рис. 1 Модель для ідентифікації джерела забруднення на основі ГІС

Таким чином процес розрахунку включає в себе формулювання сіткової області, тобто представлення всіх початкових величин (зафіксовані на станції контролю потужності викиду, метеорологічні дані) на кінцеворізницівій сітці. Далі проводиться розрахунок і представлення результатів (розміщення джерела викиду та потужність джерела) в просторі цієї сіткової області. Результати у відповідності з ГІС-технологією проходить оборотну процедуру перетворення до GRID – файлу та карт результатів.

Представлена модель дозволить провести ідентифікацію об'єкта викиду кількості хімічної небезпечної речовини у випадку аварії, але на точність ідентифікації джерела може впливати зміна параметрів навколошнього середовища та наявність двох (декількох) аварійних викидів одночасно. Таким чином, даний метод може бути використаний у випадку екстрених ситуацій на підприємствах і надзвичайних ситуацій в районах розміщення потенціальних аварійно небезпечних промислових підприємств.

1. Панасенко Е. А., Старченко Е. А. Численные решения некоторых обратных задач с различными типами источников атмосферного загрязнения [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: www.lib.tsu.ru/mminfo/000063105/mat/03/image/03-047.pdf.
2. Закарин Э. А. Математическое моделирование загрязнения атмосферы города на основе геоинформационной системы [Текст] / Э. А. Закарин, Б. М. Миркаримова // Известия АН. Физика атмосферы и океана. – 2000. – том 36. №3. – С. 366-375.

ОЧИСТКА ГАЗА В ЦИКЛОНЕ С ТАНГЕНЦІАЛЬНИМ ПОДВОДОМ

Плашихин С.В., Безносик Ю.А., Серебрянський Д.А.

Національний техніческий університет України «КПІ», plashihin@rambler.ru

Технические, экономические или технологические разработки, направленные на повышение эффективности циклонов невозможны без изучения гидродинамических особенностей процесса осаждения частиц и их движения во вращающемся потоке газа. Создание математической модели движения аэрозольной частицы в закрученном потоке позволит оценить эффективность пылеулавливания и выявить влияющие на нее факторы.

Рассмотрим извлечения твердой фазы из газовой среды в циклоне с тангенциальным подводом воздуха. Процесс происходит следующим образом. Подлежащий очистке воздух (или иной газ) движущегося по окружности вокруг оси циклона. Твердые частицы более высокой плотности, чем газ, под действием центробежной силы инерции смещаются к внешней стенке циклона. Центробежное ускорение в циклоне в несколько сот или тысячу раз больше ускорения свободного падения. Вследствие чего даже весьма маленькие частицы пыли не в состоянии следовать за линиями тока газов и под влиянием центробежной силы выносятся из кривой движения газов по направлению к стенке.

При рассмотрении центробежного эффекта сепарирования будем считать уловленными частицы, достигшие внешней (наружной) стенки циклона или внешней стенки секции, если циклон разделен на секции с криволинейными каналами. Процесс сепарации частиц пыли рассмотрим как совокупность движения одиночных частиц в потоке, движущихся по окружности в канале с твердой наружной стенкой с радиусом кривизны R . Взаимодействие частиц, их дробление и слияние учитываться не будет.

При составлении математической модели движения аэрозольной частицы в закрученном потоке мы принимаем также следующие допущения:

- влияние турбулентных пульсаций скорости на движение частицы не учитываем;
- течение воздуха рассматривается как установившееся;
- осредненная скорость движения воздуха постоянна по времени и по сечению, эффект проскальзывания частиц относительно газа отсутствует;
- затуханием и переформированием тангенциальной скорости v_T вдоль потока пренебрегаем;
- тангенциальная скорость частиц равна тангенциальной скорости газового потока в точке, в которой они находятся;
- частицы имеют форму шара с диаметром d .

Создание математической модели движения частицы пыли в закрученном потоке позволило нам оценить влияние различных факторов на эффективность улавливания пыли в циклонах, а также создать методику оценки эффективности пылеуловителя. Полученные результаты позволяют нам сделать следующие выводы:

при движении частицы в закрученном потоке радиальное смещение частицы определяется свойствами частицы, скоростью газового потока, вязкостью потока.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ОЧИСТКА ВИКІДНИХ ГАЗІВ

ВІД ОКСИДІВ АЗОТУ ТА СІРКИ НА ШТУЧНИХ ЦЕОЛІТАХ

Приміська С.О., Меренгер А.М., Безносик Ю.О., *Решетіловський В.П.

Національний техніческий університет України «Київський політехнічний інститут»

*Institut fur Technische Chemie Technische Universität Dresden, Germany

Неухильне збільшення витрати палива як у самій енергетиці так і різних галузях промисловості і на транспорті приводить до росту об'єму шкідливих речовин, що надходять в атмосферу. В даний час промислові установки по очищенню димових газів діють у Японії, Німеччині, США. В Україні ж не на одній з ТЕС не проводиться глибоке очищення газових

викидів і тим більше не здійснюється на практиці очищення вихлопних газів автотранспорту. Процес очищення газових викидів може бути заснований на адсорбційному, абсорбційному і каталітичному методах. Найбільш ефективним і економічним інструментом знешкодження забруднюючих речовин до рівня гранично припустимих концентрацій є адсорбційні методи на цеолітах [1].

Цеоліти, що містять значне число катіонів, здатні ефективно і селективно вилучати різні іони з газів, забезпечувати їхнє концентрування. Цеоліти адсорбують лише ті молекули, критичний діаметр яких відповідає розмірам каналів структур каркаса. Дрібні розміри каналів обумовлюють здатність цеолітів до різко вираженої виборчої адсорбції. Вибіркова адсорбція на цеолітах можлива і тоді, коли молекули всіх компонентів суміші досить малі і вільно проникають в адсорбційний простір.

Розвиток і впровадження нових методів очищення газу відіграє важливу роль в вирішенні даної проблеми. Оксиди азоту та сірки відносяться до найбільш небезпечних забруднювачів атмосферного повітря. У противагу до інших методів, адсорбція оксидів азоту та сірки на цеолітах – альтернативний метод, який особливо ефективний для видалення оксидів азоту та сірки на цеолітах низьких концентрацій. Метою дійсної роботи є вивчення параметрів адсорбції оксидів на цеолітах та визначення оптимальних параметрів даного процесу з наступним використанням його на практиці.

1. Приміська С.О., Безносик Ю.О., Статюха Г.О., Решетіловський В.П. Дослідження і моделювання процесів адсорбції/десорбції оксидів азоту на цеолітах. Наукові вісті НТУУ «КПІ», 2008, № 5. – с. 109-113.

МОДЕЛЬ ХЕМОСОРБЦІЙНОГО ПОГЛИНАННЯ СІРКОВОДНЮ МОДИФІКОВАНИМИ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ

Гумницький Я.М.¹, Кріп І.М.¹, Степова К.В.²

¹ Національний університет "Львівська політехніка"

² Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, katyastepova@gmail.com

Особливістю глин, що є відвалами видобутку сірки на Язівському родовищі ДГХП “Сірка”, є наявність підвищеного вмісту карбонатів кальцію та магнію [1]. Наявність карбонатної складової дає можливість проводити процеси модифікування за рахунок її руйнування кислими розчинами солей металів з введенням в склад глини нерозчинних гідролізованих металоформ (гідроксидів заліза або міді). Це дозволяє синтезувати сорбенти для сорбції сірководню.

Процес взаємодії H_2S з гідроксидом заліза (міді) відноситься до одного з типів гетерогенних реакцій, що проходять з утворенням плівки відпрацьованого матеріалу. У роботі представлено фізичну та математичну моделі, що розв'язувалися із застосуванням комп'ютерної техніки.

Процес хімічної взаємодії між газом і твердим тілом складається зазвичай з ряду послідовних стадій, і швидкість процесу, що спостерігається, визначається швидкостями цих окремих стадій. У випадку поглинання H_2S гідроксидом феруму (купруму) сумарний процес може складатися із таких стадій: 1) дифузії H_2S через плівку інертного газу, 2) дифузії H_2S через шар прореагованого матеріалу, 3) реакція між H_2S і $Fe(OH)_3$ ($Cu(OH)_2$) у шарі певної товщини із одночасною дифузією H_2S в реагуючому шарі.

При наявності шару відпрацьованої речовини швидкість процесу визначатиметься дифузією H_2S через шар відпрацьованого матеріалу і хімічною реакцією, що протікає з помірною швидкістю [2].

З метою отримання необхідних даних для розрахунку коефіцієнта швидкості реакції проводили спостереження за зміною швидкості поглинання сірководню залізовмісним сорбентом в умовах незмінної концентрації H_2S у газі та при постійному тиску та

температури. З метою виключення фактору зовнішньої дифузії, дослідження проводили при високих концентраціях H₂S в газі (90 % об.).

Отримані результати свідчать про те, що процес поглинання можна розділити на два етапи: кінетичний і внутрішньодифузійний. Спочатку швидкість поглинання є великою, оскільки процес лімітується тільки швидкістю хімічної реакції між сірководнем та гідроксидом металу. З часом на поверхні сорбента кількість активних центрів зменшується і реакція переміщається у пори, тому процес сповільнюється, а отже, поглинання лімітується внутрішньою дифузією адсорбата у порах адсорбента.

Перший етап поглинання може бути описаний кінетичним рівнянням швидкості реакції:

$$\left(\frac{dC}{d\tau} \right)_{\max} = k \cdot F_{0_{\text{зоб.}}} \cdot C_{H_2S}^m, \quad (1)$$

де С — концентрація адсорбату, кмоль/с; τ - час, с; k — константа швидкості хімічної реакції, 1/м²·с; F_{0_{зоб.}} — площа зовнішньої поверхні адсорбента, м². В результаті одержані такі значення константи швидкості реакції в умовах кімнатної температури і атмосферного тиску: для залізовмісного зразка k = 1,8·10⁻⁵ 1/м²·с; для мідевмісного зразка k = 4,7·10⁻⁵ 1/м²·с.

Другий етап поглинання відбувається у внутрішньодифузійній області, у якій швидкість внутрішньої дифузії є значно меншою від швидкості хімічної реакції. Математично його можна описати за допомогою другого закону Фіка у сферичній системі координат з граничними умовами:

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial \tau} = D * \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right), & 0 \leq r \leq R \\ C(r=R, \tau) = C_{H_2S} \\ C(r, \tau=0) = 0 \end{cases} \quad (2)$$

В умовах низьких концентрацій H₂S у газовому потоці значну роль відіграватиме і зовнішня дифузія, що характеризується коефіцієнтом масовіддачі β. Для цього були проведені дослідження швидкості поглинання при низьких концентраціях сірководню (0,5 – 2% об.) в газовому потоці.

Оскільки в нашому випадку процес масопередачі складається із двох одночасних процесів, а саме дифузії через шар газу до поверхні сорбента та хімічної реакції на поверхні, то коефіцієнт масопередачі має вигляд:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{k}}, \quad (3)$$

Встановивши константу швидкості реакції та обрахувавши коефіцієнт масопередачі, розраховують коефіцієнт масовіддачі β.

Таким чином в результаті проведених розрахунків за представленаю моделлю, встановили чисельні значення: 1) константи швидкості реакції; 2) коефіцієнту масовіддачі; 3) коефіцієнту внутрішньої дифузії.

1. Даценко, Н.М. Литолого-минералогическая характеристика глинистых пород Язовского серного месторождения / Н.М. Даценко, Д.Б. Кузьма. – Львов, 1988. – 33 с. – Деп. в УкрНИИНТИ 22.06.1988, № 1584 – Ук88.
2. Hartmann V.L. Gas-solid reaction modeling as applied to the fine desulfurization of gaseous feedstocks / V.L. Hartmann // Chemical Engineering Journal. – 2007. - № 134. – p. 190–194.
3. Лыков А.В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков – М: Высшая школа, 1967. – 600 с.

**МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ ДИФУЗІЙНО-КОНТРОЛЬОВАНОЇ МІГРАЦІЇ
ЗАБРУДНИКІВ У ГРУНТОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ**

Гумницький Я.М., Лютя О.В.

Національний університет “Львівська політехніка”, atamanyuk@ukr.net

Проникнення різного роду речовин крізь ґрунтове середовище відбувається постійно, посилюючись у період, коли відбувається швидке танення снігу та випадає велика кількість опадів. Таким чином забруднники з атмосфери, а також ті, які потрапили на поверхню ґрунтового середовища, швидко проникають у глибинні шари ґрунту, та переносяться із потоком підземних вод на великі відстані [1]. У той же час процес міграції за відсутності опадів забезпечується проникненням забрудників шляхом молекулярної дифузії, який відбувається постійно.

Одним із основних методів оцінки проникнення і забруднення ґрунтів та підземних вод є метод математичного моделювання процесу переміщення забрудників вертикальним ґрунтовим профілем [2]. Нами були розроблені математичні моделі проникнення шкідливих речовин вглиб ґрунту шляхом молекулярної дифузії на прикладі азотних мінеральних добрив, що спричиняє потрапляння нітратів у підземні басейни прісних вод, які можуть використовуватися для забору питної води. Під час розроблення математичних моделей основну увагу приділяли наступним можливим випадкам процесу міграції за рахунок молекулярної дифузії:

- 1) постійної та змінної концентрації мінерального добрива у поверхневому шарі ґрунту;
- 2) міграції за відсутності та наявності вегетації рослин.

Вище перераховані випадки в комплексі складають неперервний потік компонентів добрив вглиб ґрунту, що сприяє забрудненню довкілля протягом цілого року. Міграція компонентів добрив в умовах вегетації рослин, тобто у весняно-літній період, коли внесені мінеральні добрива поглинаються рослинами, лімітується вбирною здатністю коренів і потребою рослин. В той же час компоненти азотних добрив, які проникають нижче кореневої системи, стають потенційними забрудниками ґрунтового середовища.

Після внесення азотних мінеральних добрив у ґрунт протягом деякого періоду часу у поверхневому шарі залишається постійна концентрація, а далі відбувається проникнення компонентів добрив вглиб ґрунту, що супроводжується зменшенням поверхневої концентрації. Модель постійної концентрації на поверхні ґрунту відповідає періоду розчинення твердого мінерального добрива у вологому ґрунті. Ця математична модель представляється системою рівнянь, які описують міграцію добрив у ґрунті:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (1)$$

$$C(z=0, \tau) = C_{n0} \quad (2)$$

$$C(\infty, \tau) = 0 \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=\infty} = 0 \quad (4)$$

Диференціальне рівняння (1) описує зміну концентрації у просторі і часі, у нашому випадку це одномірне концентраційне поле. Диференціальне рівняння молекулярної дифузії доповнене: початковими умовами (2), граничними умовами (3) та умовою симетрії (4).

Розв'язок системи (1)-(4) дає змогу прогнозувати розподіл концентрації компонентів мінеральних добрив у ґрунті у будь-який момент часу τ :

$$\frac{C(z, \tau)}{C_{n0}} = 1 - erf \frac{k}{2 \cdot \sqrt{\tau}}. \quad (5)$$

Для опису процесу проникнення добрив у весняно-літній період у систему рівнянь

(1)-(4) вводимо величину поглинання добрив рослинами q за постійної концентрації добрив у поверхневому шарі ґрунту:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - q. \quad (6)$$

Величина q представляє собою масу мінерального добрива, що засвоюється рослинами за одиницю часу з одиниці об'єму середовища, а з математичної точки зору рівняння (6) є диференційним рівнянням зі стоком. Розв'язок системи рівнянь дає змогу визначити розподіл концентрації добрива вертикальним профілем ґрунту у будь-який момент часу τ :

$$\frac{C(z, \tau)}{C_{n0}} = \left(1 - \operatorname{erf} \frac{1}{2 \cdot \sqrt{Fo}} \right) - E \cdot Fo \cdot \left(1 + 4 \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \frac{1}{2 \cdot \sqrt{Fo}} \right) \right), \quad (7)$$

де $E = \frac{q \cdot z^2}{C_{n0} \cdot D}$ – безрозмірний комплекс, який є мірою відношення кількості компоненту, що засвоюється кореневою системою рослин, до молекулярного дифузійного потоку.

Розв'язок математичної моделі справедливий за умови:

$$1 - \operatorname{erf} \frac{1}{2 \cdot \sqrt{Fo}} > E \cdot Fo \cdot \left(1 + 4 \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \frac{1}{2 \cdot \sqrt{Fo}} \right) \right).$$

Така умова ставиться за рахунок того, що поглинання компонентів добрив рослинами відбувається по мірі проникнення речовини з поверхні вглиб ґрунту, що і підтверджується статистичними даними щодо засвоєння добрив (не більше 60-70%). Це спричиняє постійне проникнення частини добрива у глибинні ґрутові горизонти та у підземні води [3].

Крім того розглядаємо два випадки міграції зі зміною поверхневої концентрації азотних добрив: за відсутності вегетації рослин і за умови засвоєння добрив рослинами. За відсутності засвоєння добрив рослинами математична модель представляється системою диференціальних рівнянь (1)-(4) доповненою умовою $C(z=0, \tau) = C_n$. Розв'язок цієї моделі дає змогу визначити концентрацію речовини на поверхні ґрунту (9) та концентрацію речовини на будь-якій відстані z від поверхні у будь-який момент часу τ (10):

$$C_n = C_{n0} - \frac{C_{n0}^2 \cdot 2}{C^*} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \sqrt{\tau}; \quad (8)$$

$$C(z, \tau) = C_{n0} - \frac{\alpha \cdot \sqrt{\pi}}{2} \cdot \left[2 \cdot \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \cdot e^{-\frac{k^2}{4 \cdot \tau}} - k \cdot \operatorname{erfc} \frac{k}{2 \cdot \sqrt{\tau}} \right], \quad (9)$$

де $\alpha = 2 \cdot C_{n0}^2 \cdot \sqrt{D/\pi} / C^*$.

У випадку врахування засвоєння внесених добрив рослинами розв'язок математичної моделі дає змогу визначити розподіл концентрації вертикальним профілем ґрунту в часі із врахуванням зміни поверхневої концентрації мінеральних добрив:

$$\begin{aligned} \frac{C(z, \tau)}{C_{n0}} = & e^{-k^2 \cdot \tau} \cdot \left[\cos k \sqrt{\tau} \cdot (1 - \operatorname{erf} \alpha - I_1) + \sin k \sqrt{\tau} \cdot I_2 \right] - \\ & - \frac{q \cdot \tau}{C_{n0}} \cdot \left(1 + 4 \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \frac{k}{2 \cdot \sqrt{\tau}} \right) \right) \end{aligned} \quad (10)$$

де $I_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\alpha^2} \cdot \int_0^\beta e^{y^2} \cdot \sin 2\alpha y \cdot dy$; $I_2 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\alpha^2} \cdot \int_0^\beta e^{y^2} \cdot \cos 2\alpha y \cdot dy$; $\frac{1}{2} \cdot \frac{k}{\sqrt{\tau}} = \alpha$; $k \cdot \sqrt{\tau} = \beta$.

1. Математична модель міграції речовини у підземних водах / І.О. Камаєва, Я.М. Семчук, Л.І. Камаєва, О.М. Лев // Вестник Херсонського національного техніческого університета. – 2006. – Вып. 25. – С. 217-221.
2. Zaradny H. Matematyczne metody opisu i rozwiązań przepływu wody w nienasyconych i nasyconych gruntach i glebach / H. Zaradny // Prace Instytutu Budownictwa Wodnego PAN. – 1990. – № 23. – 367 p.
3. Якість ґрунтів та сучасні стратегії удобрення / [Мельничук Д., Мельников М., Хоффман Дж. та ін.]; під ред. Дж. Хоффмана, Д. Мельничука, М. Городнього. – К.: Арістей, 2004. – 488 с.

ЛАБОРАТОРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СОРБЦІЇ ЦЕЗІЮ ТА СТРОНЦІЮ МОДИФІКОВАНИМИ БЕНТОНІТОВИМИ ГЛІНАМИ

Петрушка І.М., Мальований М.С., Петрова М.А.

Національний університет «Львівська політехніка», petim@mail.ru

Радіоактивні матеріали та джерела іонізуючого випромінювання широко використовуються в ядерно-енергетичній індустрії, медицині, багатьох галузях промисловості та в наукових дослідженнях. Утворення рідких радіоактивних відходів можливе у будь-якій з цих областей. РРВ можуть утворюватися в результаті порушення правил поводження з радіоактивними матеріалами, розгерметизації контейнерів з ДВ, при проведенні дезактиваційних робіт та знятті з експлуатації ядерних установок [1].

Радіоактивні водні розчини складають більше 99% всіх утворених РРВ, тому далі як РРВ будуть розглядатися саме гомогенні водні розчини неорганічних речовин, забруднені радіоактивними речовинами.

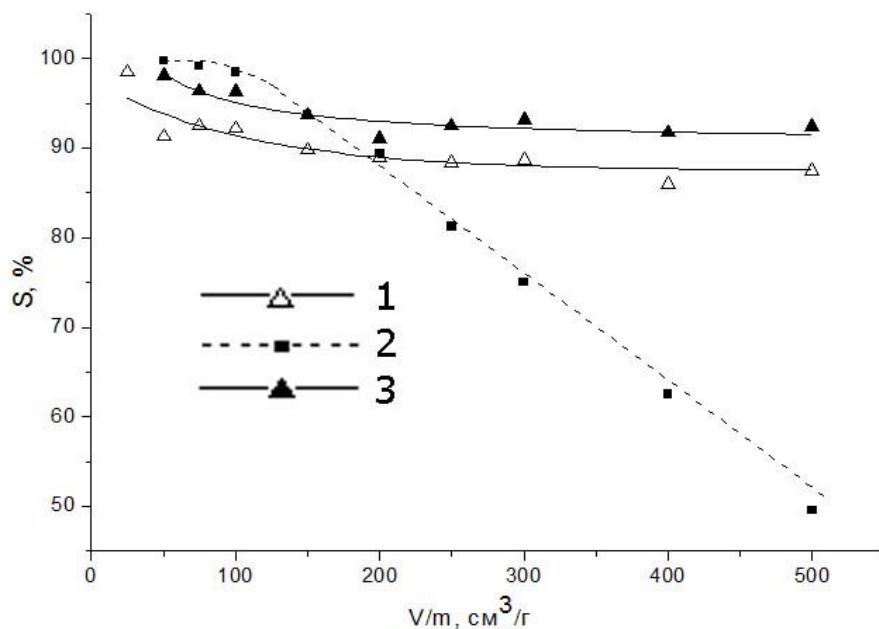
У зв'язку з необхідністю очищення великих об'ємів радіоактивно забруднених вод підвищується інтерес до сорбентів мінерального походження. До їх переваг слід віднести доступність та дешевизну сировини, високу температурну та радіаційну стійкість, широкі можливості модифікування поверхні та одержання матеріалів з високими сорбційними властивостями. Відпрацьований неорганічний сорбційний матеріал шляхом відпалу може бути легко переведений в керамічну масу і направлений у безпечні склади РВ.

Кінцевою метою процесу очищення радіоактивних рідких відходів є досягнення максимального ступеня вилучення радіонуклідів. Проте, зважаючи на неминуче утворення вторинних відходів у вигляді відпрацьованого сорбенту, доцільними є дослідження, спрямовані на визначення мінімальної кількості сорбенту, яка забезпечує достатній ступінь очистки та дозволяє мінімізувати кількість утворених вторинних відходів.

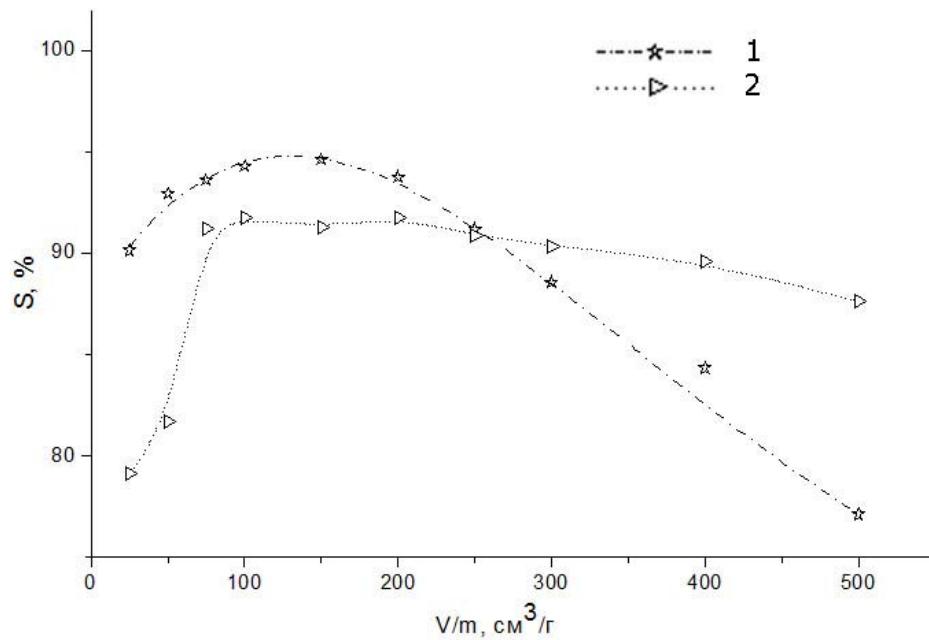
Залежність ступеня вилучення стронцію та цезію від маси доданого сорбенту визначається сорбційною ємністю та ефективністю зачленення поверхні сорбенту до процесу. У випадку застосування сорбенту у співвідношенні „рідина : тверда фаза” $\geq 100 \text{ дм}^3/\text{kg}$ можна вважати, що вся поверхня сорбенту бере участь у сорбції, тоді як при співвідношенні $50 \text{ дм}^3/\text{kg}$ спостерігається видиме утворення „мертвих зон”. При співвідношенні $25 \text{ дм}^3/\text{kg}$ приблизно 30% сорбенту залишалося незадіяним. Отже, збільшення кількості сорбенту до $25 \text{ дм}^3/\text{kg}$ не дає ефекту.

Графічну інтерпретацію залежності ступеня вилучення цезію та стронцію від кількості сорбенту наведено на рис. 1. Видно, що при збільшенні кількості сорбенту МКФ-ГМ в 5-10 разів ступінь вилучення стронцію зростає лише на 5-9% (а, крива 1). Подібний результат було отримано в роботах [121-122]. Збільшення Т-ГМ в 2-5 разів приводить до зростання ефективності сорбції на 16% (б, крива 1). Таким чином, ємність Т-ГМ до стронцію є нижчою, ніж у МКФ-ГМ. Характер залежності для сорбенту Ст-ГМ є дещо іншим (б, крива 2). Так, ступінь сорбції стронцію при його використанні складає 88% для співвідношень $100-500 \text{ дм}^3/\text{kg}$, тоді як при подальшому збільшенні кількості сорбенту ступінь сорбції знижується до 78%. Це можна пояснити складністю забезпечення належного контакту між поверхнею сорбенту і рідиною. Досліджені сорбенти за зменшенням їх сорбційної ємності щодо стронцію можна розмістити в ряд: МКФ-ГМ > Ст-ГМ > Т-ГМ.

Ефективність сорбції цезію на ЗФ-ГМ прямолінійно залежить від кількості доданого сорбенту. Збільшення співвідношення „рідина : тверда фаза” з 500 до 100 дм³/кг збільшує сорбцію на 40%, тоді як подальше збільшення до 50 дм³/кг приводить лише до 9% зростання. Залежність сорбції цезію від кількості доданого сорбенту МКФ-ГМ аналогічна як і при вилученні стронцію.



a



б

Рис. 4.2. Визначення співвідношення „рідина : тверда фаза” для ефективного вилучення стронцію та цезію. Вихідна концентрація стронцію та цезію $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, pH=7; **а**: сорбція стронцію на 1 – МКФ-ГМ, сорбція цезію на 2 – ЗФ-ГМ, 3 – МКФ-ГМ; **б**: сорбція стронцію на 1 – Т-ГМ, 2 – СТ-ГМ.

Таким чином, найефективнішим співвідношенням „рідина: тверда фаза”, за якого забезпечується максимальна площа контакту сорбенту з рідинкою і максимальна очистка, слід вважати 100 дм³/кг.

ОПТИМИЗАЦІЯ ДВУХСТАДИЙНОЇ УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ ВОДИ НА МЕМБРАННЫХ ФІЛЬТРАХ ОБРАТНОГО ОСМОСА И НАНОФІЛЬТРАЦІИ

Шоботов С. С., Квитка А. А.

Національний технічний університет України «КПІ», troy20@ukr.net

На сучасний день дефіцит пресної води для технологіческих потреб являється критическим фактором, препятствує розвитку економики та промисленності цілого ряду країн, в тому числі розташованих на морських побережьях [1].

Задачею настоящої роботи являється оптимізація існуючої двухстадийної баромембранної установки отримання означененої води (рис. 1). Основними критеріями оптимізації є кількість означененої води заданого якості, яке не має перевищувати вказані норми, обмеження на параметри входного потоку, визначені потребами технологічного процесу, та мінімізація капіталовкладень та експлуатаційних затрат.

Оптимізація системи водоочистки включає в себе оптимізацію кожного окремого модуля, структурну оптимізацію системи та оптимізацію експлуатаційних параметрів.

Кожна стадія системи може містити різну кількість мембраних модулів, з'єднаних паралельно в секції. Кожен модуль може містити від одного до восьми мембраних елементів. Модулі кожної з стадій містять елементи певного типу, що дозволяє проводити попередню очистку з використанням більш дешевих типів елементів та знизити навантаження на окрему стадію.

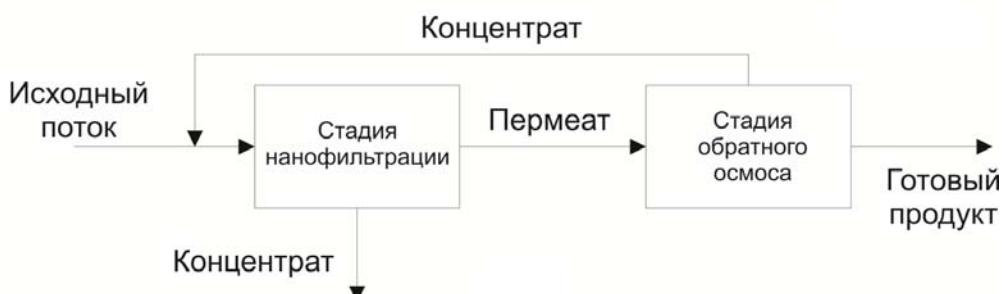


Рис. 1 Принципиальна схема баромембранної установки очистки води

Для проведення структурної оптимізації необхідно мати математичне описание всіх структурних елементів системи, одним з важливіших компонентів якої є мембраний елемент. Из описаних в літературі [2–4] математических моделей нанофильтраційних мембран та мембран обратного осмоса була обрана модель:

$$Q_p = N_s S_s A(\pi) \cdot TCF \cdot FF \cdot P_f - \frac{\Delta P_{f\sigma}}{2} R_p - \pi_f \left(\frac{C_{f\sigma}}{C_f} p_f - (1 - R) \right) \quad (1)$$

$$A(\bar{\pi}) = \begin{cases} 0.125, & \bar{\pi} \leq 25 \\ 0.125 - 0.011 \left(\frac{\bar{\pi} - 25}{35} \right), & 25 \leq \bar{\pi} \leq 200 \\ 0.070 - 0.0001 (\bar{\pi} - 200), & 200 \leq \bar{\pi} \leq 400 \end{cases} \quad (2)$$

$$TCF = \begin{cases} \exp \left(2640 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273 + T} \right) \right), & T \geq 25^\circ\text{C} \\ \exp \left(3020 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273 + T} \right) \right), & T \leq 25^\circ\text{C} \end{cases} \quad (3)$$

$$\Delta P_{f\sigma} = 0.01 n \cdot q_{f\sigma} \quad q_{f\sigma} = \frac{Q_f - Q_c}{2} \quad (4)$$

$$\frac{C_{f\sigma}}{C_f} = \frac{-R \cdot \ln(1 - Y/Y_L)}{Y - (1 - Y_L) \ln(1 - Y/Y_L)} - \text{точний розрахунок} \quad (5)$$

$$\left. \frac{C_{f\sigma}}{C_f} \right|_{Y_L, R=1} = -\frac{\ln(1 - Y)}{Y} - \text{надійний розрахунок} \quad (6)$$

$$Y_L = 1 - \frac{\pi_f \cdot p_f^f \cdot R}{P_f - \Delta P_{f\sigma} - P_p} \quad p_f^f = \exp(0.7 \cdot Y) \quad (7)$$

$$\bar{\pi} = \pi_f \frac{C_{f\sigma}}{C_f} p_f^f \quad \pi_f = 1.12(273 + T) \sum m_i \quad (8)$$

$$C_p = B \cdot C_{f\sigma} \cdot p_f^f \cdot TCF \cdot \frac{N_s S_s}{Q_p} \quad (9)$$

Данная модель позволяет получить характеристики выходного потока, основываясь на параметрах исходной воды и паспортных характеристиках элемента, предоставляемых производителем [2]. Параметры проницаемости мембранные, которые позволяли учесть специфику типа мембран, были получены экспериментальным путем, с использованием данных, полученных на лабораторной установке [3].

В качестве метода оптимизации был выбран комплексный метод, который включает генетический алгоритм и градиентный метод. Использование генетического алгоритма позволило при правильно подобранных параметрах достаточно быстро найти глобальный оптимум, уточнение которого проводилось при помощи градиентного метода. Оптимальные настройки генетического алгоритма, такие как начальное количество особей, тип скрещивания и мутации, алгоритм выбора родительской пары, подбирались итерационно при непосредственном проведении расчетов с целью сведения к минимуму времени работы алгоритма.

В качестве целевой функции рассматривалась разница капитальных, эксплуатационных затрат и прибыли получаемой от реализации готового продукта.

Алгоритм расчета был реализован в среде MATLAB, что позволило ускорить процесс вычислений и подобрать наилучшие параметры алгоритма. С использованием разработанной программы был осуществлен анализ на чувствительность исходной модели. Полученные результаты показали, каким образом и в какой мере оптимальная структура системы зависит от различных факторов, которые изменяются в зависимости от технологических характеристик установки и входного потока. В качестве параметров, которые необходимо изменять в первую очередь для получения оптимального решения, были выбраны расход входного потока (его давление), конфигурация мембранных модулей на каждой из стадий и количество концентрата, возвращаемое на рецикл.

Графические зависимости, полученные в результате сопоставления продуктивности оптимизированной схемы и реального объекта, показали, что повышение прибыли после проведения оптимизации составит около 11%.

1. Фендри Фредж, Обессоливание морской воды – перспективы и проблемы / Фендри Фредж, Митченко Т. Е., Астрелин И. М.; НТУУ «КПИ» – 2008. – 13 с.
2. FILMTEC Reverse osmosis membranes: Technical Manual; Dow Liquid Separations – 2004. – 179 с.
3. Шоботов С. С. Математическое моделирование систем обратного осмоса: збирка тез доповідей II Міжнародної (IV Всеукраїнської) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (22 – 24 квітня); НТУУ «КПІ»: К. – ВПК «Політехніка», 2009. – 364 с.
4. K. Jamal Mathematical modeling of reverse osmosis systems / K. Jamal, M. A. Khan, M. Kamil; Department of Post Harvest Engineering and Technology. – India, 2002. – 14 c.

МОДЕЛЮВАННЯ ТРАНСПОРТНИХ ПОТОКІВ ДЛЯ ОЦІНКИ ЗАБРУДНЕННЯ ПОВІТРЯ В УМОВАХ МІСТА

Антоненко Ю.М., Шахновський А.М.

Національний технічний університет України «КПІ», anjulia@ukr.net

Темпи розвитку світового автомобільного парку постійно збільшуються і нині складають в розвинених країнах 8-15% на рік. Ця тенденція спостерігається і в Україні; в деяких регіонах нашої країни зростання автопарку відбувається інтенсивніше за середньосвітове. Автомобільний транспорт є основним джерелом шкідливого впливу на зовнішнє середовище у великих містах. Так, за наявними даними частка забруднення атмосфери легковим автомобільним транспортом в місті Києві наближається до 70%. Отже, зростання кількості автомобілів на вулицях не може не вплинути на погіршення стану довкілля і, відповідно, стану здоров'я жителів міст.

В такій ситуації проблема зниження негативного впливу автотранспорту на навколоишнє середовище в містах висувається на перший план. Ця проблема є комплексною і передбачає постановку ряду науково-дослідницьких задач, серед яких:

- 1) виявлення механізму формування токсичних викидів в атмосферу автотранспортними потоками у великому місті та дослідження зв'язку цього механізму з об'ємами використовуваного палива;
- 2) дослідження залежності режимів руху транспортних потоків від кількості пального, що спалюється;
- 3) розробка програмно-апаратних засобів для контролю та оцінки рівня забруднення повітря автомобільним транспортом.

Виходячи із специфіки проблеми, в даній роботі у якості предмету дослідження було виділено динаміку транспортних потоків; витрат палива потоками автотранспорту; забруднення атмосфери автотранспортними потоками.

Математична модель автотранспортного потоку на багатосмуговій дорозі являє собою систему рівнянь, які пов'язують нормовані динамічні характеристики транспортного потоку (інтенсивність, щільність, швидкість) на кожній смузі дороги з параметром моделі k [1-3]. Однорідний автотранспортний потік являє собою потік, в якому виключені обгони, вплив світлофорів та виконуються умови неперервності.

Модель однорідного транспортного потоку характеризується:

- динамічними показниками;
- статистичною структурою потоку;
- характером залежності цих показників від часу.

Щільність потоку $q(t,x)$ та його інтенсивність $N(t,x)$ пов'язані співвідношенням:

$$v(q) = \frac{dN}{dq}, \quad (1)$$

де $v(q)$ – швидкість автотранспортного потоку, км/год.

Необхідність безпеки руху приводить до того, що при збільшенні щільності потоку q водії зменшують швидкість руху v , тому швидкість v суттєво залежить від щільності. На рис. 1 представлена проміжні результати моделювання автотранспортного потоку в залежності від обраного параметра моделі k .

Практичний інтерес представляє також залежність сумарних витрат палива транспортним потоком на заданій ділянці вулично-дорожньої мережі від його динамічних характеристик, зокрема від швидкості або щільності.

Питомі витрати палива автотранспортного потоку на односмуговій дорозі можна виразити формулою:

$$Q_1 = q_1 \cdot v_1 \cdot Q_s(v_1) = N_1 \cdot Q_s(v_1), \quad (2)$$

де Q – питомі витрати палива автотранспортного потоку, л/(км год); q_1 – щільність потоку на односмуговій дорозі, авт/км; $v_1 = F(q_1)$ – швидкість потоку на односмуговій дорозі, км/год; N_1 – інтенсивність потоку на односмуговій дорозі, авт/год.

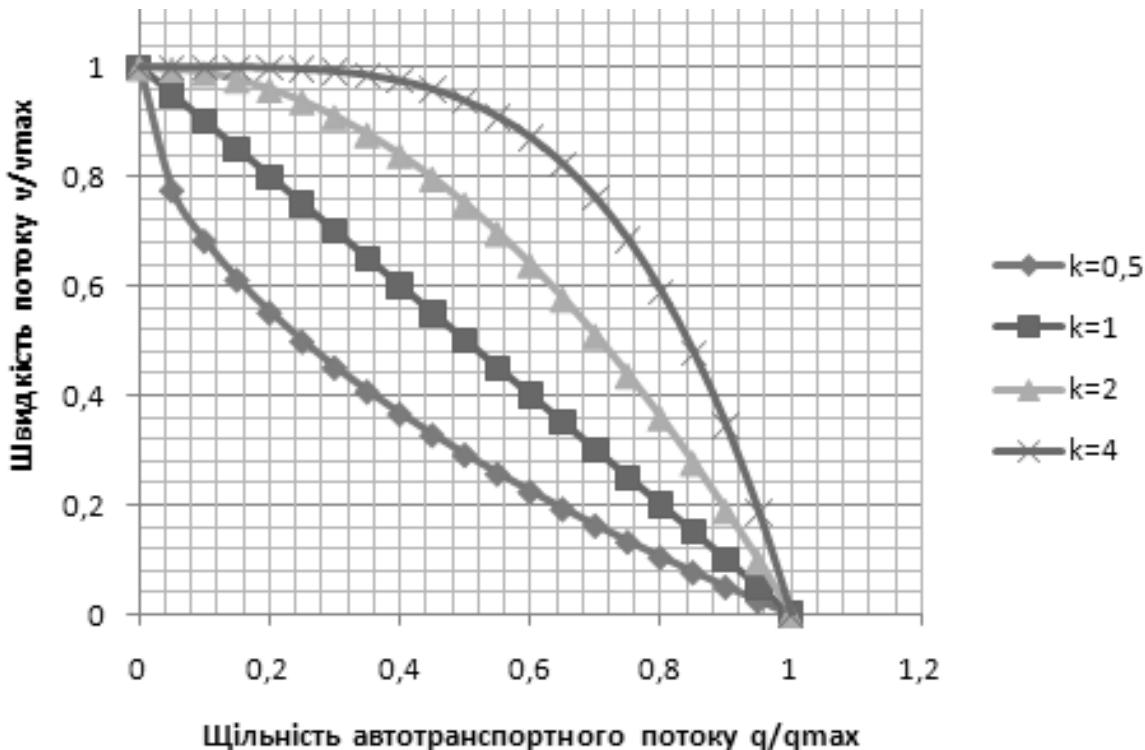


Рис. 1 Залежність швидкості автотранспортного потоку від його щільності

Зауважимо, що формула (2) не враховує структуру транспортних потоків; типізацію елементів дорожно-вуличної мережі міста по динамічним характеристикам; добову та сезонну інтенсивність автотранспортного потоку; роботу системи управління рухом міста.

В рамках представленої роботи було побудовано математичну модель, що описує залежність витрат палива від динаміки транспортного потоку. В основу цієї математичної моделі було покладено співвідношення (2). Аналіз виразу (2) показує, що питомі витрати палива автотранспортним потоком на односмуговій дорозі можна виразити через одну із характеристик потоку: швидкість v_1 , щільність q_1 та інтенсивність N_1 . Були розглянуті всі варіанти і виявлено, що найбільшу практичну цінність має формула залежності питомої витрати палива від інтенсивності.

Методологічно основою вирішення задач оптимізації технічних систем є теорія дослідження операцій, що широко використовує принципи системного підходу. Відповідно до цієї теорії, ефективність роботи транспортного потоку повинна базуватися на прийнятому критерії ефективності. Існує багато підходів до формування загальних оцінок ефективності, але найбільш поширеною є лінійна форма оцінки:

$$\varphi = \sum_{i=1}^m \beta_i g_i, \quad (3)$$

де g_i – окремий нормований показник ефективності; β_i – вагові коефіцієнти, що відповідають умові $\sum_{i=1}^m \beta_i = 1$; m – кількість окремих показників ефективності.

Слід зауважити, що в предметній області, що вивчається, поки що не склалися чіткі правила вибору показників ефективності.

В даній роботі визнано за доцільне використати наступні окремі нормовані показники ефективності [1]:

- 1) енергетичний коефіцієнт корисної дії транспортного потоку, що характеризує виконану потоком корисну роботу;

- 2) паливний коефіцієнт корисної дії транспортного потоку, що характеризує ефективність витрати потоком палива;
- 3) екологічний коефіцієнт корисної дії транспортного потоку, що характеризує роботу потоку з екологічної точки зору.

На рис. 2 представлено залежність енергетичного коефіцієнта корисної дії транспортного потоку від нормованої швидкості потоку для значення параметра моделі $k=1$. Як можна бачити, максимум кінетичної енергії очікується при значенні нормованої швидкості автотранспортного потоку $v/v_{max}=0,67$.

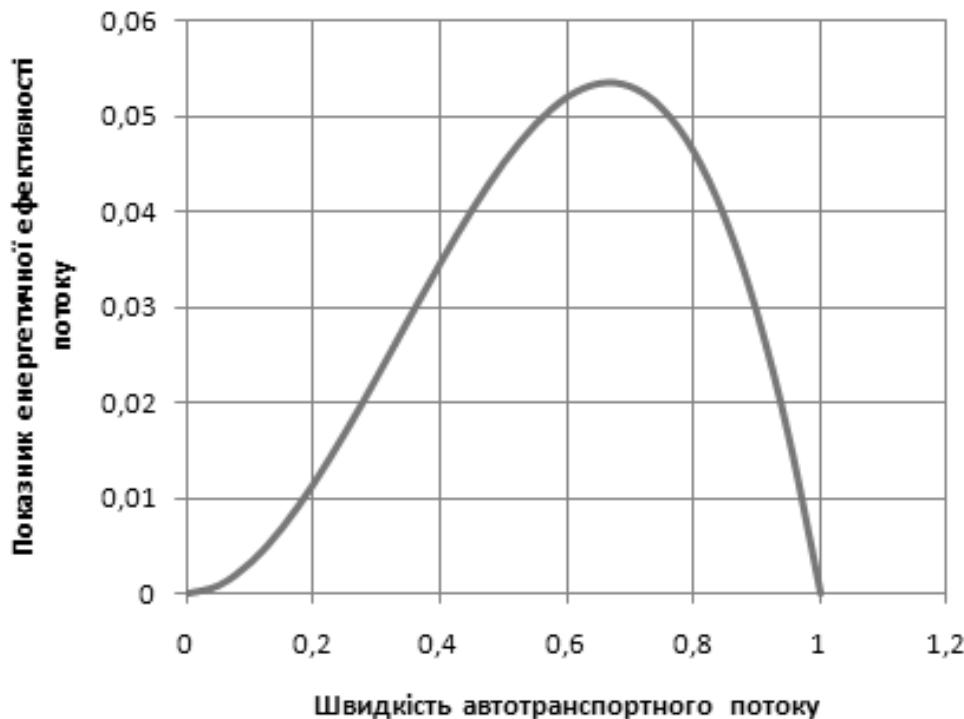


Рис. 2 Залежність енергетичного коефіцієнта корисної дії транспортного потоку від нормованої швидкості потоку

Зауважимо, що кінетична, паливна та екологічна ефективність досягаються різними методами, тому доцільне введення загального критерію ефективності автотранспортного потоку.

Практичною метою подальших досліджень щодо особливостей автотранспортних потоків на дорожньо-вуличній мережі великого міста є знаходження умов підвищення ефективності їх роботи, зниження шкідливого впливу автомобільних потоків на оточуюче середовище.

1. Колесов В.И., Колесников С.П., Колесов Г.В. Динамические характеристики однородного транспортного потока. [Текст] // Транспортные проблемы Западно-Сибирского нефтедобывающего комплекса. – Тюмень, 2002. – С. 130-136.
2. Семенов В.В. Математическое моделирование транспортных потоков мегаполиса [Текст]: Препринт № 34/ Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН. — М., 2004.
3. Сисюк Г.Ю., Мотолига О.М., Скриль І.К. Імітаційна модель транспортного потоку на перехресті [Текст]. // Вісник КДПУ імені Михайла Остроградського. – Випуск 1/2009 (54). – Частина 1. – С. 28-32

ОПТИМІЗАЦІЯ СХЕМ ВОДНОГО ГОСПОДАРСТВА ПІДПРИЄМСТВ НА ОСНОВІ СТРУКТУРНОГО ПІДХОДУ

Статюха Г.О., Єжовський Я*, Єжовська А*, Шахновський А.М., Джигирей І.М., Квітка О.О.

Національний технічний університет України “КПІ”, kxtp@list.ru

*Rzeszów University of Technology, Department of Chemical and Process Engineering, Poland,
ichjj@prz.edu.pl

Мінімізація обсягів водоспоживання у хімічній промисловості та споріднених галузях має сьогодні важливе екологічне та економічне значення. Зменшення обсягів водоспоживання дає також змогу зменшити обсяги утворення стічних вод відповідним технологічним процесом.

Істотне скорочення витрати свіжої води і обсягу утворення стічних вод шляхом повторного використання води з частковим її очищеннем. Подальше зниження вартості очищення стоків може бути досягнуто раціональним розділенням потоків стічних вод. Щоб досягти істотного прогресу проектуванні схем у згаданих випадках, необхідно знайти оптимальні витрати потоків і їх склад у системі, що складається з водоспоживачів (процесів, що споживають свіжу воду), та процесів часткового або повного очищення забрудненої води – схеми водного господарства (СВГ) промислового підприємства. Зауважимо, що пошук оптимального рішення також має на меті визначення топології системи. Процес оптимального проектування СВГ є достатньо складним і тому зазвичай поділяється на дві частини – проектування схеми водоспоживання (СВС), що включає процеси-водоспоживачі, та проектування схеми водоочищення (СВО). Ученими з Національного технічного університету України “КПІ” та Жешувського технологічного університету у тісному співробітництві було досліджено обидві із згаданих підзадач проектування СВГ. Підходи, застосовані до обох мають системний характер і базуються на формулюванні і вирішенні задач структурної оптимізації. Зупинимося коротко на деяких найбільш важливих результатах вищезгаданої наукової співпраці.

Оптимізація схем водоспоживання. У межах цього короткого повідомлення зосередимося на спрощеному варіанті СВС – схемі з багатократним використанням без часткового очищення потоків води. Оскільки така схема не містить процесів очищення, то належне скорочення обсягів споживання свіжої води може бути досягнуто тільки шляхом повторного використання частково забрудненої води. В даному випадку мова йде про змішування у певній пропорції потоків відпрацьованої води з виходу водоспоживачів, із свіжою водою. Утворені змішані потоки спрямовуються на вход водоспоживачів. Проблема проектування СВС може бути коротко сформульована таким чином. Існує P процесів-водоспоживачів. У кожному з цих процесів у воду потрапляють певні забруднюючі домішки. Для кожної з домішок у кожному з процесів задано максимальну припустиму концентрацію на вході водоспоживача; кількість забруднювача, що переходить у воду за одиницю часу; концентрацію забруднювача на виході водоспоживача. У такій постановці процеси, що споживають воду, розглядаються як прості протиточні масообмінні апарати. Задано також множину джерела свіжої води з визначеним значеннями концентрацій забруднювачів. Завдання – спроектувати СВС, що відповідає оптимальному значенню певного критерію якості. Зазвичай як функція мети використовується сумарний обсяг споживання свіжої води, проте свою ефективність показало використання більш складних цільових функцій, що враховують взаємний вплив потоків у СВС. Метою розрахунків є отримання оптимальної у термінах обраного критерію СВС, що одночасно відповідає всім заданим технологічним обмеженням (забезпечення належного ступеню чистоти води на вході водоспоживачів).

Як вже згадувалося вище, у представлених дослідженнях було застосовано засновані на оптимізації методи. У основу розрахунків було покладено концепцію оптимізації узагальненої схеми (надструктурі). Така концепція передбачає побудову на першому етапі узагальненої схеми водоспоживання, яка містить всі можливі варіанти перерозподілу потоків

у даній схемі водоспоживання. Потім на основі узагальненої схеми формулюються математична задача оптимізації. Нарешті, із застосуванням певних числових методів згадана задача оптимізації вирішується, даючи шукані параметри оптимальної СВС. Головна складність такого підходу – у вигляді застосованої задачі оптимізації. Математична задача оптимізації для синтезу оптимальної структури СВС є в загальному випадку нелінійною, і містить у ряді випадків дискретні змінні – маємо задачу частково-ціличисельного нелінійного програмування (ЗЧЦНЛП, MINLPP). При розв'язанні ЗЧЦНЛП неминучі значні обчислювальні труднощі. У представлений формі, для СВС середнього та великого масштабу (більше 10 апаратів-водоспоживачів) оптимальне рішення є практично недосяжним, навіть у випадку застосування потужних комерційних програм-оптимізаторів. Авторами було успішно застосовано на практиці два шляхи вирішення описаної вище проблеми «прокляття розмірності». Було досліджено можливість застосування 1) мета-евристичних/стохастичних підходів до вирішення задач оптимізації; 2) детермінованих алгоритмів у поєднанні з модифікацією вихідного математичного формулювання. Результати спільних досліджень у вказаних напрямах були представлені в багатьох журналах наукових форумах, наприклад в [1-4]. Зокрема, у [3] було запропоновано модель на основі задач лінійного програмування для обчислення максимально досяжного скорочення обсягу водоспоживання. Така модель знаходить застосування на етапі попереднього дослідження СВС, що піддаються модернізації. Такий підхід є більш загальним порівняно із пропонованими іншими дослідниками. Розвитку системного підходу до проектування оптимальної СВС присвячено, зокрема, роботи [1,2]. Тут було запропоновано модель на основі задачі нелінійного програмування. Описана модель є модифікацією вищезгаданої надструктурної моделі загального вигляду. У роботах обґрунтуються внесені у загальну модель спрощення, які гарантують досягнення оптимальних рішень при проектуванні СВС середньої розмірності із використанням наявних стандартних детермінованих числових методів. Описаний підхід враховує також витрати на трубопроводи при перебудові структури потоків.

Значну увагу в спільних дослідженнях було приділено особливостям промислового впровадження розрахованих оптимальних схем. Досліджено, зокрема, методи аналізу вихідних даних для розрахунку в умовах невизначеності. Обґрунтовано також ефективну методологію оптимізації СВС, що мають у складі процесів не масообмінного характеру [4]. Такі СВС характерні для так званих «екологічних парків» і великих непромислових об'єктів (наприклад, готелів).

Оптимізація схем водоочищення. На додаток до скорочення обсягу стічних вод, що утворюються схемою водоспоживання, зменшення вартості очищення води може бути досягнуте за рахунок оптимального структури системи водоочищення. Ключовим моментом для скорочення вартості експлуатації очисних споруд є застосування розподілених систем очищення стічних вод. Основою структурної оптимізації СВО є поділ або поєднання окремих потоків стічних вод в системах очищення. Інвестиційна вартість і операційні витрати для очисних споруд залежать від належного вибору структури СВО і параметрів потоків стічних вод, що очищаються в різних процесах. У розподіленому очищенні стічних вод потоки або очищаються окремо, або тільки частково змішуються, що скорочує обсяги опрацьовуваних потоків у порівнянні з централізованими СВО. Це, у свою чергу, скорочує загальні експлуатаційні витрати, оскільки вони для більшості очисних процесів пропорційні величині витрати стічних вод.

У результаті співпраці було запропоновано ефективний і добре керований проектувальником системний підхід до проектування оптимальних СВО. Проектна процедура є послідовною і застосовує евристичні методи у поєднанні із математичним програмуванням. На першому етапі для створення початкової структури СВО використовується інструментарій водного пінч-аналізу. Наступним кроком є створення узагальненої схеми СВО і задачі математичного програмування на її основі з коефіцієнтами розділення у якості факторів оптимізації. Доведено, що рішення, отримане на етапі пінч-

аналізу, є добрим початковим значенням для вирішення згаданої математичної задачі числовими методами нелінійного програмування. Такий підхід дає змогу використовувати для розрахунків навіть найпростіші методи нелінійної оптимізації. Як і у випадку вищеописаного проектування СВС, запропонована процедура оптимізації може використовуватися як для синтезу нових СВО, так і для модифікації вже існуючих схем водоочищення. Основні ідеї пропонованої процедури, а також результати розрахунків для типових літературних прикладів представлено у спільніх публікаціях. Описана методологія продовжує розвиватися. Так, розглядається можливість підвищення точності розрахунку шляхом використання більш точних моделей процесів очищення; було враховано витрати на транспортування потоків стічних вод, тощо. Спільні роботи представляють результати впровадження модифікованої процедури для промислових СВО.

Співпраця між науковцями НТУУ «КПІ» та ЖТУ не обмежувалася дослідженнями щодо оптимізації СВГ. Слід згадати також опубліковані результати спільних досліджень у галузі «більш чистого виробництва» та екологічних аспектів функціонування промисловості у цілому. Було виконано спільні дослідження у галузі інструментарію і методології автоматизованого проектування технологічних процесів, у галузі математичних методів оптимізації (зокрема, широко застосованого дослідниками ЖТУ адаптивного випадкового пошуку оптимуму). Розвиваються спільні дослідження щодо синтезу оптимальних схем тепло- та масообміну.

Висновки. Підсумовуючи, можна твердити, що на шляху наукової співпраці між науковцями Національного технічного університету України “КПІ” та Жешувського технологічного університету досягнуто істотних успіхів. Планується подальша плідна співпраця між науковими колективами у важливих областях хімічної технології та інженерії.

Подяка: Автори складають ширу подяку науковцям, що також брали участь у спільних дослідженнях: Л.М. Бугаєвій, Ю.О. Безносику, Н.Є. Теліциній з НТУУ «КПІ» та Г. Поплевському, Р. Бохенеку, К. Вальчику з ЖТУ.

1. *Shakhnovsky A.M., Jeżowski J., Kvitka A., Jeżowska A., Statiukha G.* Investigations on optimisation of water networks with the use of mathematical programming // Chemical and Process Engineering.-2004.-No 3/3.-C. 1607-1612.
2. *Шахновський А. М., Єжовський Я.М., Статюха Г. О., Квітка О. О.* Проблема оптимальності в задачах синтезу схем промислового водоспоживання. // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2004. – №6. – с. 35-41
3. *Jeżowski J., Walczyk K., Shakhnovsky A.* Systematic methods for calculating minimum flow rate and cost of water in industrial plants // Chem. Proc. Eng. –2006. –No 27. – C. 1137-1154.
4. *Walczyk K., Poplewski G., Jeżowski J., Jeżowska A., Shakhnovsky A.* Optimization of Water Network with Models of Non-Mass Transfer Processes // Chemical and Process Engineering. –2007. –No 28. – C. 515-525.

СЕКЦІЯ 4 КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

КОМП'ЮТЕРНО – ІНТЕГРОВАНИЙ КОМПЛЕКС ВИЗНАЧЕННЯ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА ВУГЛЕВОДНЕВИХ СУМІШЕЙ

Степанов М.Б., Бондаренко С.Г., Василькевич О.І., Лесік Т.В.

Національний технічний університет України «КПІ», sgb@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Дослідження якості бензину є актуальною задачею, оскільки цей показник безпосередньо впливає на роботу деталей двигуна внутрішнього згоряння автомобіля і визначає його надійність та довговічність. Крім того, застосування неякісного пального суттєво впливає на склад викидів автомобільного двигуна і призводить до забруднення довкілля.

Зараз октанове число визначається моторним або дослідницьким методами на установках IT9-2М, УІТ-65 (ГОСТ 511-82), IT9-6 (ГОСТ 8226-82).

Складний та довготривалий аналіз цими методами не дає змогу оперативно визначати октанове число бензинів під час технологічного процесу виробництва бензину і швидко вносити корективи в режим роботи установок. Тривалість одного визначення складає 1,5-2 години. До того ж вартість стендів для визначення октанового числа сягає сотні тисяч доларів. Серед пристрійств, присутніх на ринку, відсутні вимірювальні системи, які забезпечували б наряду з оперативністю і точністю вимірювання октанового числа.

Існуючі експрес-методи базуються на вимірюванні фізико-хімічних параметрів (спектральні характеристики, діелектрична стала, густина та інші), які слабко корелюють з октановим числом бензинів. Методи, що базуються на хроматографічному визначенні групового складу є довготривалими у часі, коштовними і потребують висококваліфікованого обслуговуючого персоналу і тому також не знайшли широкого застосування. Прилади, які використовують класичний метод холодної полум'яного окиснення працюють у дуже вузькому діапазоні значень октанового числа і потребують постійного калібрування і перевірки за стандартним моторним методом.

Таким чином, на даний момент відсутній надійний експрес-метод визначення октанового числа бензинів, що забезпечує достатню точність вимірювання.

Робота націлена на створення апаратно-програмного комплексу для визначення октанового числа бензина. В основі методу, який взято за основу при створенні апаратно-програмного комплексу лежить вимірювання теплофізичних параметрів реакцій початкових стадій окислення вуглеводнів бензинів у певних термодинамічних умовах. До цих умов належать сталій реакційний об'єм, в якому при певному низькому температурному режимі відбувається окиснення проби бензину киснем повітря в присутності спеціального катализатора. В цих умовах відбувається низькотемпературне окиснення вуглеводнів бензину, яке тотоважне процесам, що протікають на початкових стадіях при спалюванні бензинів у двигунах внутрішнього згоряння. Як показали попередні дослідження, тепловий ефект цих реакцій та інші термодинамічні параметри мають тісний зв'язок з октановим числом.

Установка (рис.1) складається з персонального комп'ютера (ПЕОМ) в який вводяться результати вимірювання теплофізичних параметрів реакцій початкових стадій окислення вуглеводнів бензинів у певних термодинамічних умовах. Результати вимірювань обробляються за розробленим алгоритмом в основу якого покладені математичні моделі процесів окислення. Таким чином обчислюється інтегральна характеристика, яка добре корелює з октановим числом. Проба досліджуваного нафтопродукту може потрапляти на вимірювальний модуль двома шляхами: через кран-дозатор або через шрпци-дозатор. Введення проби через шрпци-дозатор дозволяє використовувати для проведення аналізу проби дуже незначного об'єму (до 5 мл). Модуль вимірювача являє собою хроматографічний блок де і здійснюється аналіз введені проби. Дані хроматографічного аналізу подаються на аналогово-цифровий перетворювач (АЦП), а потім передаються через інтерфейс RS-232 на ПЕОМ (можливе застосування мікропроцесора), де і обчислюється інтегральна

характеристика нафтопродукту на основі запропонованого алгоритму. Інформація про визначене октанове число відображається на екрані монітору. Вихідний сигнал при аналізі різних видів бензину виглядає, як показано на рис.2.

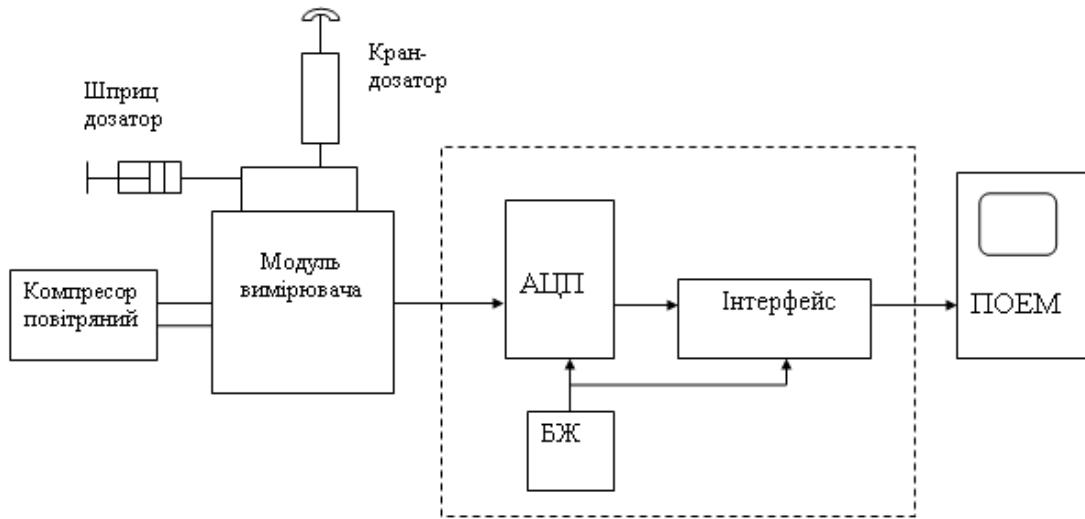


Рис.1 Структурна схема октанометра.

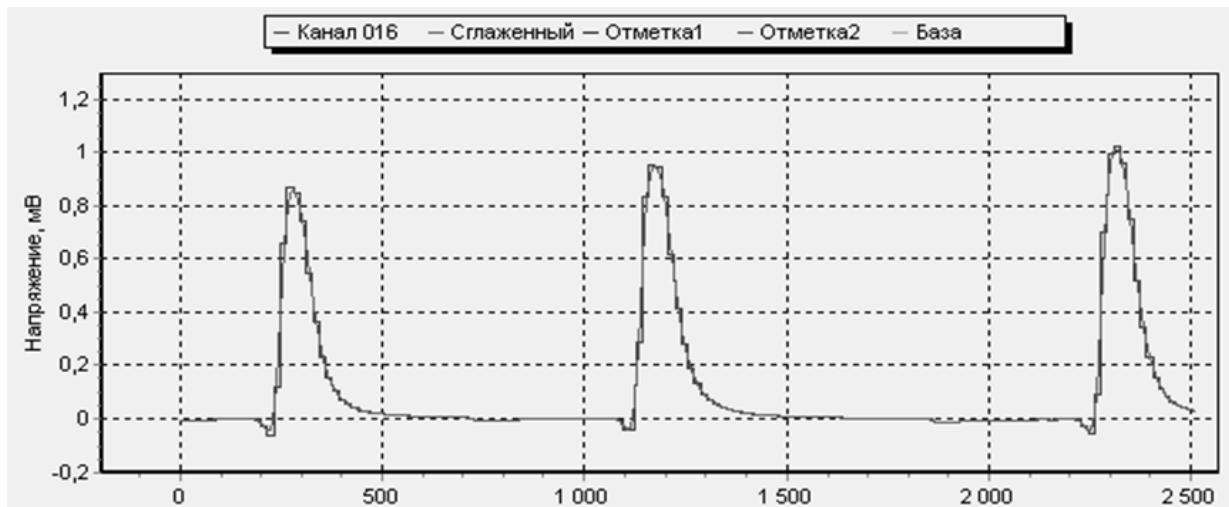


Рис.2 Вихідний сигнал приладу при аналізі різних видів бензину.

Попередні лабораторні дослідження проведенні на розробленому устаткуванні по перевірці методу визначення октанового числа показали високий кореляційний зв'язок кінцевої інтегральної характеристики з октановим числом індивідуальних вуглеводнів, їх суміші та реальних товарних нафтопродуктів.

Апаратно-програмний комплекс дозволяти проводити визначення октанового числа складних вуглеводневих сумішей за короткий проміжок часу (до 60 с) при використанні проби у кількості до 5 мм^3 . Також він простий у застосуванні. Похибка вимірювань не перевищує 1-2%. В апаратно-програмному комплексі усунені недоліки традиційного методу холодно-полум'яного окислення. При проведенні вимірювань не потрібна спеціальна підготовка оператора.

Це дає можливість успішного використання апаратно-програмного комплекса при експрес-аналізі якості нафтопродуктів. Простота апаратурного оформлення методу дослідження, мала трудомісткість і тривалість аналізу відкриває широкі перспективи його використання на виробництві, а також при реалізації нафтопродуктів.

СИСТЕМА КЕРУВАННЯ ОХОЛОДЖЕННЯМ ФУТЕРОВКИ ПЕЧІ ГРАФІТАЦІЇ

Гурчик Г.І., Коржик М.В.

Національний технічний університет України «КПІ», korzhik@kpi.ua

Графітове виробництво є дуже енергоємним. Загальна кількість електроенергії, підведеної до печі Ачесона за кампанію графітації, доходить до 490 МВт·год [1]. Тому зменшення енерговитрат на кампанію графітації у сучасних економічних умовах є важливою науково-практичною задачею.

Найбільші втрати теплоти в період кампанії графітації – це втрати на нагрівання пересипки, теплоізоляційної шихти та постлі (32.7%), втрати теплоти із газами, що уходять, (28.5%) та на нагрівання елементів конструкції печі (27.6%). Лише на футеровку печі припадає до $2.75 \cdot 10^7$ кДж акумульованої за кампанію графітації теплоти.

Відомо [2], що підвищити ефективність процесу графітації можна за рахунок його інтенсифікації. Але, інтенсифікація процесу спричиняє значне і неконтрольоване підвищення термічного навантаження на футеровку печі в період після закінчення кампанії. Тривалий тепловий вплив на футеровку призводить до її швидкого руйнування, частої заміни, а це у свою чергу означає додаткові витрати, пов'язані із капітальним ремонтом та простоєм секції графітації.

Розробка підсистеми охолодження футеровки печі Ачесона є одним із важливих напрямів вдосконалення існуючої системи керування процесом графітації.

Метою даної роботи є збільшення терміну експлуатації печі Ачесона та підвищення ефективності графітового виробництва в цілому за рахунок мінімізації теплового навантаження на футеровку печі шляхом керування процесом її охолодження в період після закінчення кампанії графітації.

Для розв'язання цієї задачі було створено автоматичну систему керування охолодженням футеровки печі, робота якої базується на охолоджені футеровки холодним повітрям, що продувається по витяжних магістралях у кладці печі.

Для оцінювання динаміки та характеру температурного навантаження на футеровку створено математичну модель температурного поля печі [3], що представлена описом спряженої нестационарної нелінійної задачі електро- та теплопровідності з відповідними краївими умовами.

Результати чисельного моделювання показали, що під час кампанії графітації з інтенсивним регламентом підведення енергії температурне навантаження на футеровку печі несуттєве (не перевищує 300°C в “найгарячішому” місці) і починає зростати лише через кілька годин після закінчення кампанії. За відсутності охолодження максимум теплового навантаження на футеровку припадає на 5-ту добу після завершення кампанії графітації. При цьому температура внутрішньої поверхні стін печі може доходити до 980°C, що перевищує межу термічної стійкості матеріалу футеровки. На рис.1 зображене розподіл температурного поля печі графітації на 120 год. після завершення кампанії.

На думку авторів сучасна виробнича практика, коли охолодження стін відбувається під час кампанії і припиняється після її завершення, при інтенсифікації процесу графітації не сприятиме розв'язанню поставленої задачі. В роботі запропоновано задіювати автоматичну систему керування охолодженням футеровки після припинення підведення електроенергії до печі. АСК працює наступним чином: охолодження стін відбувається забортним повітрям, що проходить крізь систему внутрішніх каналів, розташованих в стінах та поді печі, витрата повітря регулюється зміною ступіні відкриття шибера на витяжній магістралі в залежності від значення температури у контрольній точці М футеровки до охолодження стін нижче небезпечного рівня.

Судячи з характеру розподілу температур у об'ємі печі (див. рис. 1), найбільш критичною в сенсі дії високих температур областю є внутрішня частина стіни в проекції заготовок середнього ряду (тобто на лінії N-N'). Виходячи з цього було обрано контрольну точку M стаціонарного встановлення термодатчика у футеровці.

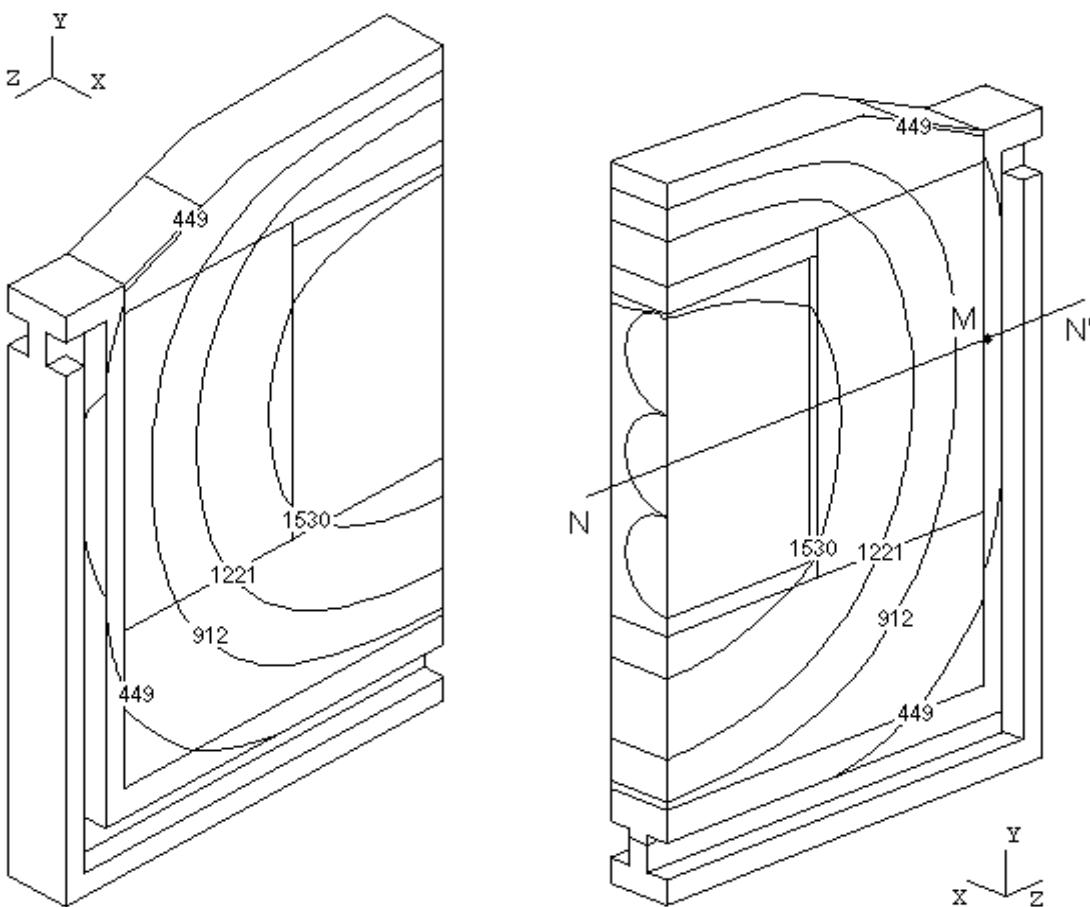


Рис.1. Розподіл температурного поля в печі Ачесона
на 120-ій годині охолодження

У данній роботі запропоновано автоматичну систему охолодження футеровки печі, що сприятиме збільшенню терміну експлуатації печі Ачесона при інтенсифікації процесу графітації та підвищить ефективність графітового виробництва в цілому. Така система керування є простим рішенням поставленої задачі. Разом з тим слід відзначити, що на роботу АСК можуть впливати наступні чинники:

- контроль температури відбувається тільки за однією точкою футеровки, розташованою в “гарячій” зоні, що призводить до частої заміни термодатчиків, а також знижує надійність системи та збільшує її вартість;
- велика інерційність об'єкта керування призводить до повільного відгуку АСК і факт охолодження стіни в контрольній точці нижче небезпечного рівня не гарантує якість системи в цілому.

Розробка АСК охолодження футеровки печі Ачесона, яка базується на аналізі інформації від термодатчиків, що розташовані в безпечній зоні, та враховує динамічні властивості об'єкта шляхом введення в контур керування моделі температурного поля печі є одним із напрямків подальшого вдосконалення промислового процесу графітації.

1. Панов Е.Н. Оценка энергетической эффективности печей графитации постоянного тока / Е.Н.Панов, С.В.Кутузов, И.Л.Шилович [та інш.] // Енергетика. – 2006. – № 2. – С. 34–42.
2. Соседов В.П. Графитация углеродистых материалов / В.П. Соседов, Е.Ф. Чалых. – М. : Металлургия, 1987. – 176 с.
3. Коржик М.В. Модель температурного поля печі графітації / М.В. Коржик, С.В. Кутузов // Наукові вісті НТУУ „КПІ”. – 2007. – № 1. – С. 17–23.

КОМПЬЮТЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИ ПОДДЕРЖКИ МНОГОАССОРТИМЕНТНЫХ ПРОИЗВОДСТВ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Дяченко К.В., Сангинова О.В., Щербашин А.Ю.

НТУУ «КПІ, НПФ "ИРКОМ-ЭКТ", olga.sanginova@gmail.com

Производство строительных материалов значительно более тесно связано с рынком, чем так называемые крупнотоннажные производства. Гибкость производственной системы и время продвижения товара имеют решающее значение, иногда даже большее, чем себестоимость продукции. Поэтому решение о необходимости и объемах выпуска данной продукции необходимо принимать с учетом всего жизненного цикла изделия.

Понятие жизненного цикла связано с именем американского специалиста в области управления качеством продукцией – Э. Демингом. Он отмечал, что любой продукт проходит определенные этапы, связанные с проектированием, производством, сбытом продукции, анализом рынка и внесением изменений в процесс с целью повышения уровня качества (рис. 1). Цикл Деминга – цикл Plan-Do-Check-Action (PDCA) – представляет процесс улучшения качества как непрерывное движение в сторону совершенствования.

Принимая во внимание цикличность развития продукта, необходимо прогнозировать колебания спроса на те или иные виды строительных материалов, изменяя ассортимент продукции в соответствии с требованиями рынка. Оборудование современных предприятий, осуществляющих выпуск многокомпонентных строительных смесей (красок, клеев, лаков, сухих смесей и пр.), позволяет с минимальными затратами организовать выпуск новой либо сезонной продукции.

Задачу управления многоассортиментным производством многокомпонентных материалов можно сформулировать следующим образом: систематическая идентификация требований рынка и преобразование их в технические условия, минимизация затрат на переоборудование, внедрение новейших технологий.

Решение данной задачи состоит из нескольких этапов. На первом этапе необходимо осознать, чего же хочет потребитель. Производитель часто не знает, что действительно необходимо. Представим, что в лаборатории предприятия, специализирующегося на выпуске многокомпонентных смесей, был разработан бесцветный, быстросохнущий клей с цитрусовым ароматом, над формой и цветом тюбика работали лучшие дизайнеры. Однако первые же исследования показали, что потребителю необходим результат, а не цвет, запах и форма тюбика...потребителю необходима прочность клея! Решение задач, характерных для этапа сбора и анализа информации, возможно с применением методов статистики, таких как ABC-анализ, диаграммы Парето, диаграммы причин и результатов и пр.

На втором этапе необходимо сформулировать ожидания потребителя в виде технических условий на продукт и, в случае необходимости, внести изменения в рецептуру продукта (например, клея). Применение QDF-диаграмм (Quality Function Deployment) позволяет ускорить данный процесс. Методология разворачивания функции качества (построение «домов качества») была разработана японскими учеными; базовая структура QDF-диаграммы представлена на рис. 2 [1]. Как правило, строят несколько «домов». Вначале пожелания потребителей переводятся в детальные технические характеристики продукта, а затем – в детальные характеристики способов контроля и управления производством, а также в требования к оборудованию для реализации данного производства.



Рис. 1

Комп'ютерна підтримка виробничих процесів



Рис. 2

Центром внимания для второго дома качества является взаимосвязь между характеристиками продукции и характеристиками компонентов (состава) продукта.

С помощью третьего дома качества устанавливаются критерии выполнения важнейших (критичных) процессов.

Построение четвертого дома качества позволяет преобразовать характеристики процесса в характеристики оборудования и средств контроля технологических операций.

Третий этап решения задачи управления многоассортиментным производством связан с анализом рисков. Применение FMEA-методологии (Failure Mode and Effect Analysis) позволяет определить скрытые формы возможных отказов и оценить последствия (риски, убытки) для производителя продукции. Даная методология используется не только как инструмент системного поиска негатив-

ных последствий, а и для планирования возможных мер по отношению к проблемам.

На следующем этапе проводят активный эксперимент для уточнения состава продукта и технологии производства; оптимизацию состава продукта выполняют с использованием методов теории планирования экспериментов.

Заключительный этап решения задачи управления многоассортиментным производством связан с оценкой и оптимизацией затрат на переоборудование и усовершенствование технологии.

Следует отметить, что если в результате маркетинговых исследований было установлено, что для получения максимальной прибыли на данном этапе необходимо лишь увеличить объем выпускаемого продукта, то второй этап можно опустить.

Применение компьютерных технологий на каждом этапе решения сформулированной задачи позволит существенно сократить время процесса принятия решения и достичь цели управления в кратчайшие сроки и таким образом обеспечить устойчивое развитие предприятия, преимущество над конкурентами, получение максимальной и долгосрочной прибыли.

1. Пономарев С.В., Мищенко С.В., Герасимов Б.И., Трофимов А.В. Квалиметрия и управление качеством. Инструменты управления качеством: Учебное пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. Ун-та., 2005. – 80 с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ИНФОРМАЦИОННЫХ КАНАЛОВ

Жураковский Я.Ю., Жураковская О.С.

Национальный технический университет Украины «КПІ», zhurakovsky@bigmir.net

Современные SCADA-системах для технологических процессов оперируют большими объемами данных, которые необходимо передавать между распределенными в пространстве элементами этих систем. Режим реального времени обеспечивается за счет

повышения скорости передачи данных, а удаление на значительные расстояния элементов систем (датчиков, исполнительных механизмов, контроллеров и т.п.) приводит к необходимости использовать, наряду с кабельными системами связи, и беспроводные системы передачи данных. При передаче данных по беспроводным каналам увеличивается число ошибок передачи вследствие действия помех, что приводит к снижению достоверности передаваемых данных.

Повысить помехоустойчивость каналов позволяют различные процедуры обнаружения и/или исправления ошибок, в том числе повторная передача и помехоустойчивое кодирование. При этом оценку эффективности того или иного способа можно получить, зная статистику распределения ошибок в канале передачи данных.

При передаче данных по каналу передают пакеты, состоящие из последовательности битов. Используемая для моделирования появления ошибок в битах модель Гилберта-Эллиота недостаточно адекватно описывает появление пакетов с ошибками [1], [2]. Для моделирования статистики ошибок на уровне пакетов была использована теория марковских цепей [2]. Анализ наблюдений показывает, что для моделирования необходимо использовать модифицированную марковскую цепь, или нестационарный стохастический процесс.

Пакет считается принятым верно только в случае, когда все биты, входящие в пакет, передаются правильно:

$$P(Z(j) = A) = \prod_{i=b_j}^{b_j+l_j-1} P(Y(i) = 0), \quad (1)$$

где $Z(j)$ – состояние пакета, $j = 0, 1, 2, \dots$ - номер пакета, l_j – длина пакета j , b_j – первый бит пакета.

Состояние бита $Y(i)$, $i = 0, 1, 2, \dots$, определяется для каждого бита, переданного по каналу. Состояние бита может быть «0» - бит передан правильно, или «1» - бит передан с ошибкой. Состояние канала $X(i)$, $i = 0, 1, 2, \dots$, определяем для каждого бита, переданного каналом.

$$X \in \{g, b\}, \quad (2)$$

где g соответствует состоянию канала без помех, а b – с помехами.

Отношение между X и Y :

$$\begin{aligned} P_Y(Y(i) = 0 | X(i) = g) &= 1 - BERg, \\ P_Y(Y(i) = 1 | X(i) = g) &= BERg, \end{aligned} \quad (3)$$

где $BERg$, $BERb$ - частота возникновения ошибок передачи в битах для соответствующих состояний канала [3].

Таким образом, зная начальное состояние канала для одного пакета и используя приведенные зависимости, можно вычислить вероятность ошибки этого пакета, а также вероятности любой комбинации этого и следующих пакетов (рис.1).

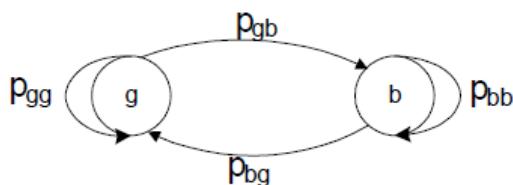


Рис. 1 Марковская модель канала

Используя методики, аналогичные приведенным в [3], можно проанализировать распределение длин пакетов содержащих ошибки, а также распределение количества ошибок

в пакетах. Для этого проведем моделирование процесса передачи, используя вышеизложенные зависимости, а также результаты экспериментов [1]. Процесс моделирования можно представить следующим образом:

- Используем модель марковской цепи для вычисления состояния канала.
- Используем модель независимых одинаково распределенных величин для моделирования состояния передачи каждого бита при вычисленном состоянии канала.
- Полученный поток битов делим на пакеты выбранной длины и определяем состояние пакета. Пакет будет считаться переданным без ошибок, в том случае, если все биты, входящие в пакет, были переданы без ошибок.

Для дальнейших исследований необходимо провести статистический анализ полученных результатов, что позволит реализовать имитационное моделирование каналов с различными методиками коррекции ошибок и определить их эффективность

1. Zorzi M., Rao R. On the Statistics of Block Errors in Bursty Channels//IEEE Transactions on Communications COM-45(6). – 1997. – P.660–667.
2. Галлагер Р. Теория информации и надежная связь:Пер. с англ. – М.: «Советское радио», 1974.-720 с.
3. Jiao C., Schwiebert L., Xu B. On Modeling the Packet Error Statistics in Bursty Channels//27th Annual IEEE Conference on Local Computer Networks (LCN'02). – 2002. – P.534- 541.

ЗАСТОСУВАННЯ АЛГОРИТМУ ОБ'ЄДНАННЯ ДЕРЕВ СЦЕНАРІЙІВ І ВІДМОВ ДЛЯ РОЗРАХУНКУ РИЗИКУ СИСТЕМИ КЕРУВАННЯ ТИСКУ

Статюха Г.А., Бойко Т.В., Ісаченко О.І.

Національний технічний університет України «КПІ», kxtp@list.ru.

На даний час методики визначення кількісної оцінки причинних складових аварій мають ряд недоліків через їх складність і громіздкість. Ще однією важливою проблемою, є використання методів теорії надійності для визначення вірогідності аварії тому, що теорія надійності, вирішує поставлені завдання тільки для окремих простих елементів і технічних вузлів, але ніяк не для складних систем [1].

Для вирішення вищезгаданих проблем пропонується об'єднання методів дерев відмов і сценаріїв. Процес побудови та розрахунку об'єднаного методу полягає у визначенні усіх подій дерева сценаріїв та визначення їх вірогідності через побудову дерева відмов дляожної події. У загальному випадку схему об'єднання методу дерев відмов і рішень можна представити наступним способом (рис.1).

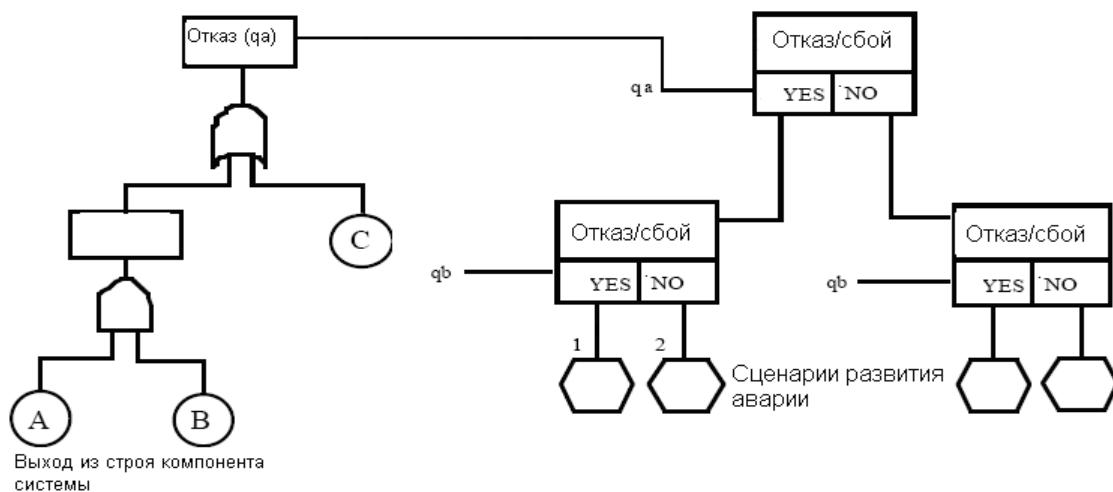


Рис.1 Схема об'єднання дерева подій і дерева сценаріїв

Це об'єднання дозволяє використати переваги двох методів, а саме дозволить аналізувати вплив різних відмов на варіанти розвитку аварії і допоможе усунути існуючі проблеми з визначенням риски аварії [2]. Метод відмов, є добре розробленим і тому можна легко отримати дані для розрахунку дерев відмов.

Для побудови дерева сценаріїв розвитку аварії обраний бінарний підхід. Цей підхід дозволяє спростити та зробити більш прозорим процес побудови сценарію. Математичну модель дерева сценаріїв у цьому випадку, користуючись [3], можна представити як вираз (3).

$$P(C_i|A) = 1 - \prod_{u=1}^U (1 - Q_u), \quad u = 1, 2, \dots, U; \quad (3)$$

де $P(C_i|A)$ – вірогідність розвитку аварії за i -му сценарієм; U – кількість вузлів у вибраній гілці дерева рішень, що реалізовує i -тий сценарій.

Математичну модель дерева відмов в спрощеному випадку згідно [3] можна представити для оператора «І» виразом (1) і для оператора «АБО» виразом (2):

$$Q_A(t) = \begin{cases} P(B_1 \cap B_2 \cap \dots \cap B_n); \\ P(B_1) \cdot P(B_2) \cdot \dots \cdot P(B_n), \end{cases} \quad (1)$$

$$Q_A(t) = P(B_1 \cup B_2 \cup \dots \cup B_n) = 1 - S_A(t) = 1 - [1 - P(B_1)] \cdot [1 - P(B_2)] \cdot \dots \cdot [1 - P(B_n)], \quad (2)$$

де A – подія відмови; $Q_s(t)$ – вірогідність того, що у момент часу t в системі матиме місце подія відмови A ; $P(B)$ – вірогідність базової події; S_A – коефіцієнт готовності.

Використання об'єднання дерев відмов та сценаріїв можливо продемонструвати на прикладі оцінки ризику для системи керування тиску у напірному баку (рис.2). Функції, кожного елементу системи та вірогідність відмови елементу системи наведені у табл. 1.

Використовуючи дані про вірогідність відмови елементів системи з табл.1 були розраховані наступні вірогідності:

- вірогідність нормальній роботи системи: 0,766
- вірогідність не критичних наслідків відмов елементів системи: 0,2213
- вірогідність критичних (небезпечних) наслідків відмов елементів: 1.21×10^{-2}

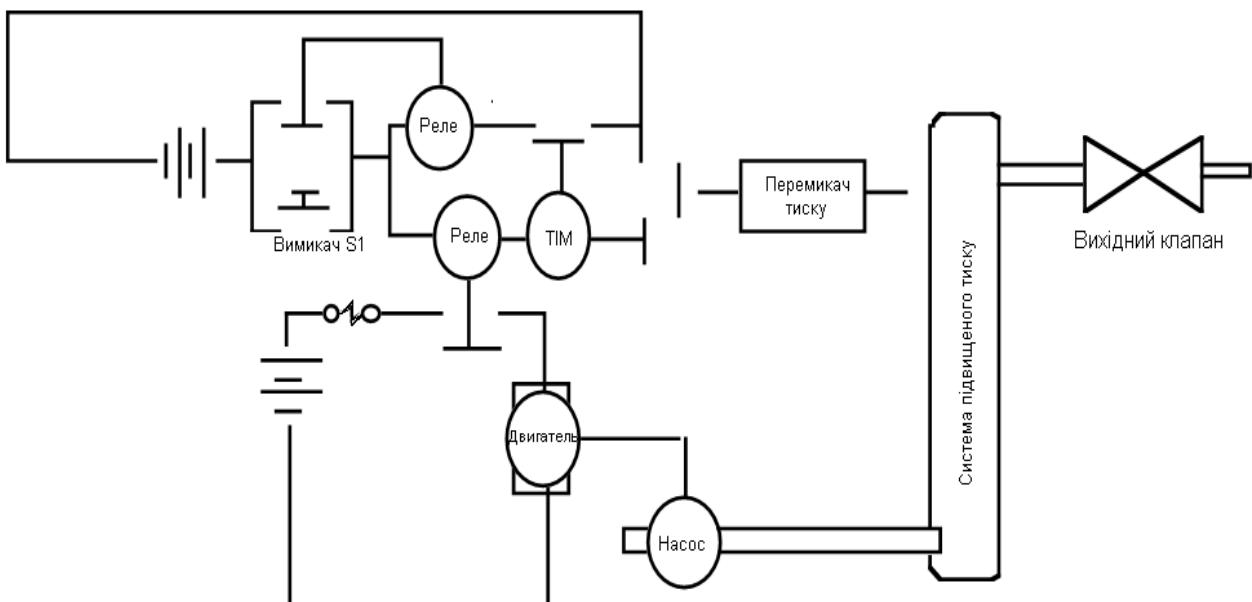


Рис.2 Система керування тиску у напірному баку

Таблиця 1 – Функції та види відмов елементів системи керування тиску

<i>Компонент</i>	<i>Призначення</i>	<i>Види відмов</i>	<i>Вірогідність відмови</i>
Вимикач, S1	Подача живлення на K1	Не вдалось вимкнути S1	1×10^{-6}
		Не вдалось включити S1	$8,698 \times 10^{-4}$
Реле K1	Подача живлення на K2	K1 зnestрумлене	$0,23 \times 10^{-6}$
		K1 не вдалось вимкнути	$0,23 \times 10^{-6}$
		K1 не вдалося ввімкнутися	$0,23 \times 10^{-6}$
Реле K2	Живлення двигуна	Реле K2 зnestрумлене	$0,23 \times 10^{-6}$
		Реле K2 не вдалося вимкнути	$0,23 \times 10^{-6}$
		K2 не вдалось ввімкнути	$0,23 \times 10^{-6}$
Реле Таймера (ТИМ)	Зnestрумлення K2, коли перемикач тиску не працює	Реле не вдалось вимкнути	1×10^{-4}
		Реле не вдалось ввімкнути	1×10^{-4}
Перемикач тиску	зnestрумлення реле K2, коли бак полон	Не вдалось вимкнути	1×10^{-4}
		Не вдалось ввімкнути	1×10^{-4}
Живлення 1 та 2	Живлення реле и двигуна	PS1, PS2: Немає живлення	1×10^{-6}
Двигун	Качає рідину до баку	Не працює	1×10^{-6}

Таким чином аналіз ризику системи керування тиску у напірному баку свідчить о низькому ризику небезпечних відмов.

- Гражданкин, А.И. Использование вероятностных оценок при анализе безопасности опасных производственных объектов [Текст] / А.И. Гражданкин, М.В. Лисанов // Безопасность труда в промышленности. – НТЦ ПБ. – 2001. – №. 5. – С.33-36.
- Ridley, L.M. Reliability of Sequential Systems using the Cause-Consequence Diagram Method.[Текст]/ L.M.Ridley, J.D.Andrews // Journal of Process Mechanical Engineering. – 2001. – № 215. с. 207-220.
- Егоров, А.Ф. Управление безопасностью химических производств на основе новых информационных технологий [Текст] / А.Ф. Егоров, Т.В. Савицкая. – М.: «КолосС», 2006. – 416 с. № 215. с. 207-220.

ПРИМЕНЕНИЕ БАЗ ЗНАНИЙ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ СЛОЖНЫХ ПРОЦЕССОВ

Прокопчук Ю.А., Дубовик Т.Н., Ильхман Я.В.

Украинский государственный химико-технологический университет, itk3@ukr.net

В основе построения вычислительной среды, предназначенной для моделирования и оптимизации сложных процессов, лежит модель ПрО и множество базовых когнитивных операций [1, 2, 3].

Модель ПрО представим в виде кортежа $\langle O, k \rangle$, где O – модель онтологии предметной области, а k - модель адекватной системы знаний. Модель знаний k включает в себя следующие компоненты [3]: $k = k_C \cup k_M \cup k_A \cup k_O$, где k_C - вычислительные знания (элементарные когнитивные процессы); k_M – описания моделей динамических процессов (например, технологических процессов); k_A – множество аксиом, фактов, высказываний с

оценкой их истинности; k_O – прочие знания. Онтология O включает в себя, в частности, Банк тестов вместе с конфигураторами каждого теста, Банк формализованного описания критических состояний и ситуаций, онтологические соглашения. Модель знаний k формируется путем системной реконструкции множества ситуаций действительности $\Omega = \{\alpha\}$.

В развернутом виде модель совокупности когнитивных процессов k_C представим следующим образом [3]:

$$k_C = \{f/\mu: k^1 \rightarrow k^2 \mid \mu \in \{\mu\}_f\} \cup P_k,$$

где f/μ - отображения, реализующие те или иные математические модели; $\{\mu\}_f$ - разные механизмы реализации отображений (со своей энергетикой и ресурсами); k^1 – входные данные задачи (описание информационной среды и задание); k^2 – выходные данные задачи; P_k – правила композиции схем задач, т.е. правила, описывающие способы объединения локальных задач.

Любая ситуация действительности α описывается набором элементарных тестов (тест = значение) [1]: $\alpha = \alpha(\langle J_\tau \underline{t}/T, J_t \underline{t}/\Lambda \rangle)$, где \underline{t}/T – значение элементарного теста τ , выбранное из домена T ; \underline{t}/Λ – значение времени t , выбранное из домена Λ ; J – оператор оценки истинности значения теста. Конструкции $\langle \underline{t}/T, \underline{t}/\Lambda \rangle$ и $\langle \neg \underline{t}/T, \underline{t}/\Lambda \rangle$ определяют *элементарные события*. Конструкция $\langle \{\underline{t}/T\}, \underline{t}/\Lambda \rangle$ определяет *составное событие*, а конструкция $\langle \{\underline{t}/T\}, \underline{\delta}/\Lambda \rangle$ – *протяженное событие*, где $\underline{\delta}$ – временной интервал. Множество ситуаций действительности обозначим через $\Omega = \{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n\}$.

Оказалось, что множество доменов одного теста можно подобрать таким образом, что они строго упорядочиваются по уровню возрастания общности результата. Более того, в подобной иерархии можно задать однозначные правила пересчета значений из одного домена в другой - «вышестоящий» по уровню общности. Подобная иерархия доменов для любого элементарного теста получила название – *конфигуратор теста*. Конфигураторы тестов являются наименьшими квантами знаний, формирующими основу онтологии предметной области.

Основу базовых когнитивных операций составляют операции в рамках метода предельных обобщений (МПО) [1, 2]. Опишем кратко суть метода. Различные комбинации доменов для всех тестов определяют различные уровни общности описания ситуаций действительности. Все множество описаний для конкретной целевой задачи (связанной с диагностикой, прогнозированием или оптимизацией) и заданной выборке примеров ситуаций действительности Ω распадается на три подмножества: критических, докритических и закритических описаний. Критические описания являются наиболее ценными, так как обеспечивают единственность решения целевой задачи на заданной выборке ситуаций действительности Ω и обладают при этом предельными свойствами: их нельзя обобщить ни по одному тесту в рамках заданных конфигураторов без нарушения единственности решения целевой задачи. Докритические описания также обеспечивают единственность решения на Ω , но допускают подобное обобщение. Закритические описания нарушают единственность решения целевой задачи. Для критических описаний предпринимается попытка построения истинных минимальных неизбыточных моделей знаний (множества закономерностей), т.е. таких моделей, которые верны для любых ситуаций действительности данной предметной области.

Решение целевой задачи для новой ситуации действительности, для которой априорно неизвестно заключение, формулируется следующим образом: исходные данные преобразуются в формат критического описания, для которого предположительно построена

истинная неизбыточная модель знаний. С использованием истинной модели знаний находится решение.

Под *информационным множеством* $I_\gamma(\alpha, \{\tau/T\})$ для ситуации α и аспекта $\{\tau/T\}$ будем понимать совокупность всех гипотетических ситуаций действительности, удовлетворяющих заданным критериям истинности γ и совместимых с ситуацией α на уровне общности $\{\tau/T\}$. Можно записать:

$$I_\gamma(\alpha, \{\tau/T\}) = \{\beta \mid \{\tau/T\}\beta = \{\tau/T\}\alpha \ \& \ \gamma(\beta) = \text{true}\},$$

где $\gamma(\)$ – оператор оценки истинности информации, который реализует одну из когнитивных функций базы знаний. В простейшем случае информационное множество может быть получено путем замены в ситуации α точечных событий на совместимые с ними протяженные события, а именно:

$$\alpha = \alpha(\{<J_\tau \underline{\tau}/T, J_t \underline{t}/\Lambda>\}) \rightarrow I(\alpha) = \{\beta = \beta(\{<J_\tau \underline{\tau}/T, J_\delta \underline{\delta}/\Lambda>\})\}.$$

В самом общем случае ситуации β из информационного множества охватывают прошлое, настоящее и будущее развитие ситуации α . Для моделирования развития ситуации необходима база знаний с оператором эволюции. Обозначим элементарные тесты через $a, b, c, \{a\}$ и т.д. Пусть $W(\{c/C\})$ – некоторое многообразие на множестве результатов тестов $\{c/C\}$. Модель знаний k_C представим следующим образом [1]:

$$k_C = \{f/\mu: \{J\beta \ b/B\} \rightarrow \{J\gamma \ a/A\}, \text{ для } \{c/C\} \in Wf(\{c/C\}), \mu \in \{\mu\}f\}.$$

где f/μ - отображения, реализующие те или иные математические модели.

Обозначим через $U(\{c/C\})$ – окрестность множества $\{c/C\}$. Тот факт, что некоторая ситуация α удовлетворяет условиям $U(\{c/C\})$ будем записывать следующим образом: $\alpha \nabla U(\{c/C\})$. Эмпирический оператор эволюции произвольной ситуации действительности $\phi()$ определяет значения заданных тестов $\{a/A\}$ в момент времени \underline{t}/Λ , используя для этого базу прецедентов Ω :

$$\phi t/\Lambda(\{a/A\}/U(\{c/C\})) = \cup_{\alpha \in \Omega} \{f/\mu: t/\Lambda, \{<J_\tau \tau/T, J_t t'/\Lambda>\}\alpha \rightarrow \{J_a a/A\}\alpha \mid \alpha \nabla U(\{c/C\})\},$$

где $f/\mu \in k_C$; $t'/\Lambda = t/\Lambda$ или $t'/\Lambda \in [0, t/\Lambda]$ или $t'/\Lambda \leq t/\Lambda$ (выбор варианта зависит от $\{a/A\}$). Результат представляет собой мультимножество. Отметим, что множество прецедентов Ω может содержать как реальные, так и модельные ситуации. Начальные значения и параметры подобия разных ситуаций содержатся во множестве $U(\{c/C\})$.

1. Прокопчук Ю.А. Метод предельных обобщений для решения слабо формализованных задач // Управляющие системы и машины. – 2009. – №1. – С.31 – 39.
2. Прокопчук Ю.А., Дубовик Т.Н. Метод предельных обобщений: опыт обучения // Сборник докладов VII – й Международной научно – практической конференции «Математическое и программное обеспечение интеллектуальных систем» (Днепропетровск, 25-27 ноября 2009г.). – Дн-ск: Из-во ДНУ, 2009. – С. 232 – 234.
3. Прокопчук Ю.А. Модель синергетического управления динамическими системами и процессами // Збірник наукових праць міжнародної конференції “Інтелектуальні системи прийняття рішень і проблеми обчислювального інтелекту” (Євпаторія 18 – 22 травня 2009р.). Том 2. – Херсон: ХНТУ, 2009. – С. 412 – 416.

КОМП'ЮТЕРНО-ІМІТАЦІЙНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ УКЛАДКИ І УЩІЛЬНЕННЯ ПОРИСТИХ ПРОНИКЛИВИХ МАТЕРІАЛІВ

Рудь В.Д., Сергєєв В.В., Панасюк С.С.

Луцький національний технічний університет, panasyuk@mail.com

Особливу роль в житті людини займає вода, від якості якої залежить здоров'я людини. Враховуючи екологічну ситуацію в Україні виникає необхідність в її очистці і доочистці кінцевими користувачами. Централізовані системи водопідготовки і водопостачання не забезпечують виконання вимог щодо якості води, оскільки більшість з них не тільки вичерпали свій ресурс, але й будучи обладнаними водопроводами у вигляді старих іржавих труб самостійно є джерелом забруднення. Створення нових та ремонт старих централізованих систем водопідготовки і водопостачання питної води вимагає величезних капіталовкладень. Більш раціональним у цьому плані є оснащення житлових будинків фільтрами для очищення питної води.

Перспективним напрямом у цьому плані є створення і використання фільтрів на основі керамічних пористих проникливих матеріалів [1]. За рахунок своїх структурних характеристик вони забезпечують більш тонку очистку води, володіють високою міцністю і корозійною стійкістю, відносно легко піддаються регенерації і при умові використання енергозберігаючих технологій (СВС процес) гарантують мінімальні витрати трудових ресурсів.

Натурні експериментальні дослідження технологій виготовлення та властивостей таких матеріалів і фільтрів на їх основі трудомісткі і вимагають великих капіталовкладень. Раціональним в цьому відношенні є використання методів математичного моделювання. З достатньою точністю методи моделювання дозволяють отримати важливі результати для оцінки початкових етапів засипки і ущільнення без затрат коштів, матеріалів і часу [2].

Так на сьогоднішній день в Луцькому національному технічному університеті розроблено і успішно використовуються різноманітні імітаційні моделі, що реалізовані як в середовищі Delphi так і Open GL і наочно відображають просторові процеси формування і ущільнення структури пористих проникливих матеріалів [3,4].

В програмах реалізовано методи імітаційно-комп'ютерного моделювання процесів формування заготовок з вільною засипкою (під впливом сили тяжіння) монодисперсних та полідисперсних пористих матеріалів.

Робоче вікно програми “Імітаційного моделювання процесів формування структури порошкових матеріалів (3D модель)” зображене на рис. 1.

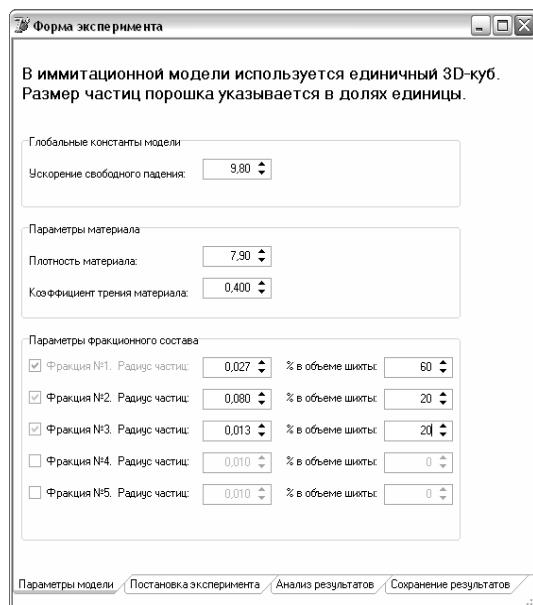


Рис. 1. Робоче вікно програми

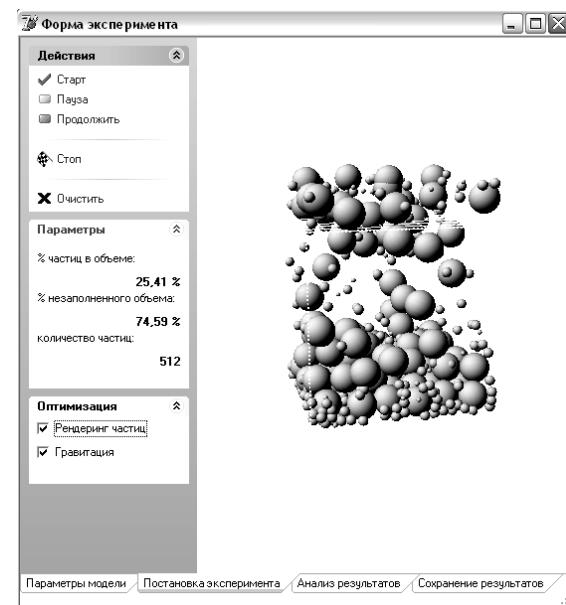


Рис. 2. Модельний експеримент

Для проведення обчислювального експерименту слід спочатку задати певні параметри моделі, а саме: пришвидшення вільного падіння, густину матеріалу, коефіцієнт тертя між частинками, а також визначитись з кількістю фракцій, радіусами частинок (в долях від одиничного куба) та їх процентним співвідношенням в об'ємі шихти. Перейшовши на наступну вкладку та натиснувши на піктограму “Старт” можна спостерігати наочно за моделюванням процесу упаковки частинок, при цьому робоче вікно програми матиме вигляд, фрагмент якого показано на рис. 2.

Для зручності передбачена можливість в будь-який час зупинити програму, натиснувши на піктограму “Пауза”, а також відновити процес засипки за допомогою піктограми “Продовжити”.

Для упаковки кожної чергової сфери розігруються дві випадкові координати її центру, після чого сфера займає положення з мінімальним значенням третьої координати, не перетинаючи ні граней контейнера, ні раніше упакованих сфер. Якщо поблизу цих координат немає сфер, з якою могла б стикатися пакована, не міняючи розіграних координат центру, вона приймає значення третьої координати, рівне радіусу. В подальшому сфера може дотикатися з однією раніше упакованих. Серед упакованих сфер відшукуються дві найближчі сфери за умови, що центр пакованої сфери знаходиться від граней контейнера на відстані величини діаметра.

Після цього розраховують координати пакованої сфери виходячи з умови дотикання її з двома відібраними раніше. При розміщенні центру пакованої сфери більше до грані контейнера більше за діаметр відшукують координати пакованої сфери, при цьому їх розраховують з умови додаткового дотикання з баковою гранню і відібраною сферою. Якщо центр пакованої сфери знаходиться більше за діаметр до двох граней контейнера, координати її відшукують з умови додаткового стикання з цими гранями. Якщо пакована сфера з розрахованими координатами центру не перетинає раніше упакованих сфер, координати центру записують в масив пам'яті ЕВМ, де зберігаються координати всіх упакованих сфер. У разі перетину сфер координати пакованої сфери відкидають і процес упаковки її повторюють, починаючи з розіграшем двох випадкових координат її центру.

Для аналізу отриманих результатів необхідно перейти на наступну вкладку програми (“Аналіз результатів”), де можна отримати дані про щільність заповнення, пористість, а також дисперсію частинок відповідно по осям OX, OY, OZ .

Аналіз можна проводити як після завершення експерименту, так і у реальному часі – під час засипки часток, отриману інформацію можна зберегти в форматі придатному для роботи в редакторі електронних таблиць.

Висновки. Керамічні пористі проникливі матеріали, володіючи рядом важливих характеристик, знаходять все більше застосування в народному господарстві. Однак складність і різноманітність їх структури, обмеженість і велика вартість натурних експериментів вимагають використання нових – прогресивних методів їх дослідження, одним з яких є метод математично-імітаційного моделювання структури. Використання даного методу дозволяє отримати інформацію про процеси, що відбуваються при їх виготовленні та експлуатації і тим самим полегшувати контроль та здійснювати оптимізацію процесів виготовлення.

1. Реут О.П., Багинский Л.С., Петюшук Е.Е. Сухое изостатическое прессование уплотняемых материалов. – Мн.: Дэбор, 1998. – 258 с.;
2. Рудь В.Д., Лотиш В.В., Гуменюк Л.О., Про комп'ютерне моделювання пакування частинок // Порошковая металлургия, 2002, №5-6;
3. Сергєєв В.В., Рудь В.Д., Панасюк С.С. Комп'ютерна програма “Дослідження частинок. Полідисперсний випадок. З використанням віброколивань”/ Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір № 24091 від 26.03.2008;
4. Сергєєв В.В., Рудь В.Д., Панасюк С.С. Комп'ютерна програма “Імітаційне моделювання процесів формування структури порошкових матеріалів (3D модель)’/ Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір № 24426 від 13.07.2009.

ВИКОРИСТАННЯ ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ КЕРУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИМИ ПРОЦЕСАМИ

Ситніков О.В.

Національний технічний університет України «КПІ», axv_sitnikov@mail.ru

Сучасні системи автоматичного керування тепловими режимами виробництва представлені у вигляді дворівневих комплексів програмно-технічних засобів автоматизації. Розглянемо на прикладі систем керування скловарним виробництвом. Впровадження систем автоматизації дозволяє: знизити питомі витрати пального до 10 % (є досить суттєвим фактором при відповідній ціні на пальне); підвищити якість виробленої скломаси; покращити умови роботи обслуговувального персоналу персоналу.

Основною задачею є повна інтернетизація інформаційних технологій, що орієнтують спеціалістів при створенні автоматизованих систем керування на поєднання з офісними інформаційними системами, на основі сетьових обчислень (Network Computing Architecture) з використанням: польових шин замість аналогово-дискретного інтерфейсу з датчиками та виконувальними пристроями; мереж Internet/Extranet/Internet для обміну даними; центрального сервера для зберігання даних; архітектури "клієнт-сервер" для орієнтовного доступу до даних; кросплатформеного програмного забезпечення; WWW-браузера для моніторинга ресурсів мережі через WWW-сервер в стандартних екранних формах.

Відкрита архітектура Open Works [3] дозволяє за рахунок системно-інтегрованих рішень забезпечити сумісність роботи всіх видів забезпечення (організаційного, структуровано-алгоритмічного, інформаційного, технічного, математичного, програмного) між двома рівнями системи управління в двох напрямках : з верхнього на нижній, з нижнього на верхній. Всі протоколи взаємодії компонентів повністю відкриті, тобто документовані з можливістю зміни. За рахунок універсальності програмного забезпечення, задача переконфігурації та розширення не визиває труднощів. Серверна частина системи не залижить від програмно-апаратної платформи (принцип кросплатформеності). Реалізація архітектури «клієнт-сервер» для верхнього і нижнього рівня системи керування дає можливість підключення великого числа клієнтів і дає можливість керування процесом з різних частин виробничогоприміщення і навіть поза його межами.

При створенні системи керування використовуються програмовані логічні контролери або програмовані комп'ютерні контролери сумісні з персональними комп'ютерами. Використання даних контролерів дозволяє використовувати сучасне програмне забезпечення та виконувати офісну наладку роботи системи.

Як технічне забезпечення в створені системи керування використовуються: програмовані комп'ютерні контролери на платформі PC-104; модулі зберігання даних та модулі керування, інтерфейс польової шини RS 485; інтерфейс локальної обчислювальної мережі для верхнього рівня TCP / IP / Ethernet.

При використанні програмного забезпечення користуються принципом, того, що конфігуратор Local Pro є SFC- та FBD- орієнтовним конструктором LCADA-програми. Програмне забезпечення побудовано по модульному принципу, тому використовувалися мови програмування Borland Delphi [1] та Borland C [2]. Мова С використовувалась з використанням орієнтовних функцій Turbo-C.

Взаємодія програмних компонентів системи керування реалізується під керуванням операційної системи Windows NT. Принцип взаємодії вузлів системи показано на схемі рис.1.

На схемі представлена :

- SCADA – спеціалізований програмний засіб для керування технологічним процесом з візуальним відображенням компонентів технологічного процесу;
- SQL – необхідний для обміну даними по стандартним запитам;

- Java-сервер – комунікаційний сервер для підтримки зв’язку між сервером бази даних та програмами нижнього рівня системи автоматизації.

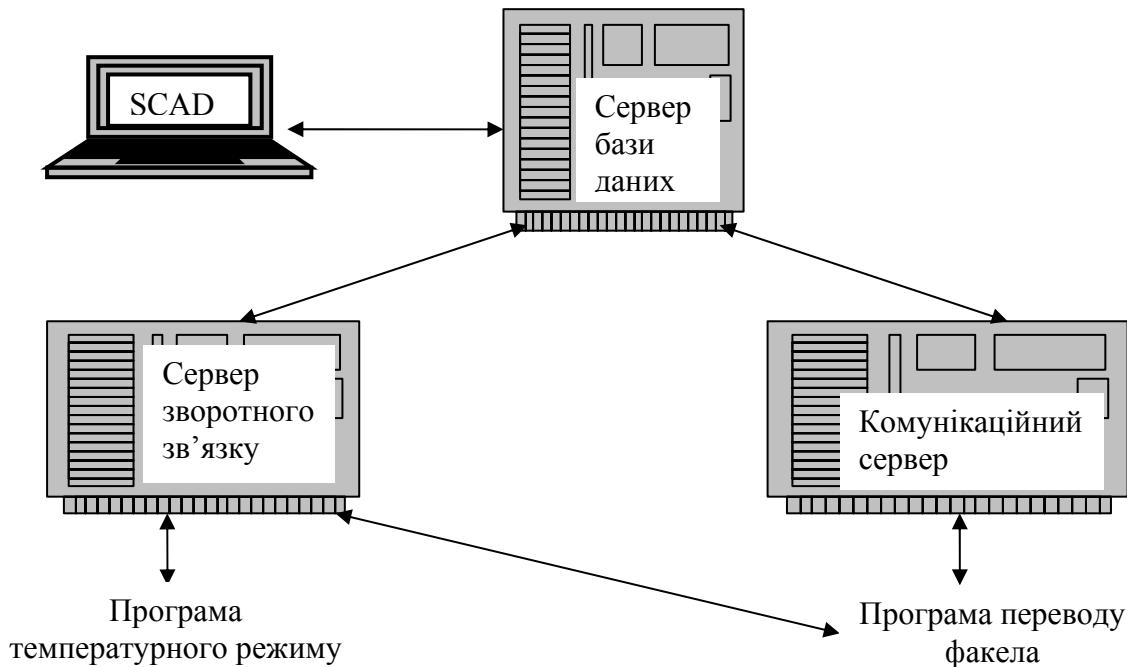


Рис.1. Взаємодія вузлів системи керування.

SCADA-програма реалізована на алгоритмічній мові Borland Delphi, основною функцією є зміна параметрів настройки регулятора.

Сервер бази даних зберігає інформацію про хід технологічного процесу та поточні параметри настройки регулятора, реалізовано на Interbase Server 5.6.

Комунікаційний сервер відповідає за синхронний прийом інформації від станцій нижнього рівня та запис їх в базу даних, реалізований на Java. Сервер зворотного зв’язку призначений для миттєвої передачі параметрів настроек регулятора від SCADA-програми до системи нижнього рівня, реалізований на Borland Delphi.

Програми – регулювання технологічним процесом – регулюють технологічні процеси на основі сигналів від датчиків та параметрів настроек регуляторів, реалізовані на Borland C з використанням DOS-орієнтовних функцій Turbo-C.

Внаслідок проведення роботи було досягнуто наступних покращень в верхньому рівні системи автоматизації керування роботою скловарної печі : збір, обробку та візуалізацію в реальному часі технологічної інформації; архівацію інформації; відображення інформації у вигляді мнемосхем, динамічних та статистичних графіків; супервізор не керування технологічним процесом; діагностику стану обладнання; сигналізацію при виходу за допустимі межі технологічних параметрів.

1. *Архангельский А.Я.* Программирование в Delphi 7 //Бином-Пресс, М. – 2003. – 1152с.
2. *Барри Брей.* Применение микроконтроллеров PIC18. Архитектура, программирование и построение интерфейсов с применением С//МК-пресс, М. – 2008. – 576с.
3. *Роберт Виєйра.* Программирование баз данных Microsoft SQL Server 2008. Базовый курс// Вильямс, М. – 2010. – 816с.

КЕРУВАННЯ ПРОЦЕСОМ ЕКСТРУЗІЇ У ВИРОБНИЦТВІ ТРУБ ПРИ ЗМІНІ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИРОВИНИ

Ярощук Л.Д., Пінчук А.В.

Національний технічний університет України "КПІ", vicleon@i.ua

Властивості труб з полівінілхлориду (ПВХ), зокрема, стійкість до впливу води та декотрих хімічних речовин, які знаходяться в ґрунті та повітрі, сприяють їх інтенсивному виробництву. Найбільш поширеним способом їх виготовлення є екструзія, а основним апаратом у технологічній лінії – екструдер.

Визначальними характеристиками цього об'єкта керування є інерційність, розподіленість температури, тиску та властивостей матеріалу як по довжині циліндра апарату, так і по діаметру, а також багатофакторність. Показниками якості труб з ПВХ є еластичність, міцність, термостійкість, в'язкість; овальність, біологічна інертність та ін.

Сучасні системи керування екструзією розв'язують наступні задачі: регулювання температури в зонах екструдера та голівці, охолоджувальної води, що надходить у шнек, частоти обертів шнека. Передбачено контроль тиску розплаву у зоні голівки.

З усіх задач визначальною є формування необхідного температурного поля екструдера. Якщо технологічна лінія призначена для переробки різних типів сировини, то виникає необхідність розглянути цю задачу детальніше. Подальше вдосконалення системи автори вбачають у використанні бази даних (БД) температурних режимів та коригуванні температурного поля за інтенсивністю газовиділення у зоні з'єднання формувальної голівки з гільзою екструдера. Розглянемо ці пропозиції детальніше.

Відомо, що суттєвим фактором у процесі екструзії є хімічний склад сировини, який обумовлює його фізико – хімічні та механічні властивості. Кожній сировині повинно відповідати окрім температурне поле, вид якого заздалегідь, як правило, невідомий. Пошук необхідного поля, яке забезпечить задану якість продукції, призводить до вимушених експериментів. Неминучим супутником таких експериментів є брак, внаслідок чого зменшується рентабельність.

Пропонується ввести в комп'ютерну систему керування процесом екструзії базу даних (БД), у якій буде зберігатися інформація про склад і властивості сировини, відповідне температурне поле та інші режимні параметри. Для прикладу розглянемо інформаційний об'єкт «Технологічний режим». Він матиме наступні атрибути: **Полівінілхлорид, Стеарат свинцю 3 основний, Стеарат свинцю 2 основний, Стеарат кальцію, Стеаринова кислота, Віск вуглеводневий, Крейда гідрофобна, Температура текучості, Температура склавання, Температура у зонах (T1, T2, T3), Кількість обертів шнека, Тиск.** Атрибути, що відображають концентрації речовин позначені жирним шрифтом, властивості сировини – звичайним курсивом, режимні параметри процесу – жирним курсивом. Кожна температура зони – окремий атрибут. Зрозуміло, що в описі цього інформаційного об'єкта наведені не всі атрибути.

Коли надходить нова партія сировини, то автоматично визначають інтервальні оцінки математичних сподівань кожного атрибута, що характеризує властивості і склад. Відповідні дані використовують для пошуку схожої сировини або властивостей. На рис.1 зображено схему алгоритму керування процесом екструзії за допомогою БД. Зі схеми видно, що формування БД продовжується в процесі виробництва.

Перегрів матеріалу в апараті призводить до зниження міцності продукції. Такі випадки трапляються через низьку термостабільність полімерів. Зазвичай, контролювати якість розплавлення полімеру доводиться людині – оператор має відчути запах, наприклад, формальдегіду, що виділяється при перегріві. Але цей метод не надійний і не гуманний.

Натомість пропонується запровадити лінію контролю концентрації формальдегіду для подальшого коригування завдань регуляторам температурних зон по цьому показнику. Отже,

Комп'ютерна підтримка виробничих процесів

опосередкованим показником граничної температури нагрівання розплаву стає кількість газів, які виділяються. Скориговане температурне поле заносять у БД.

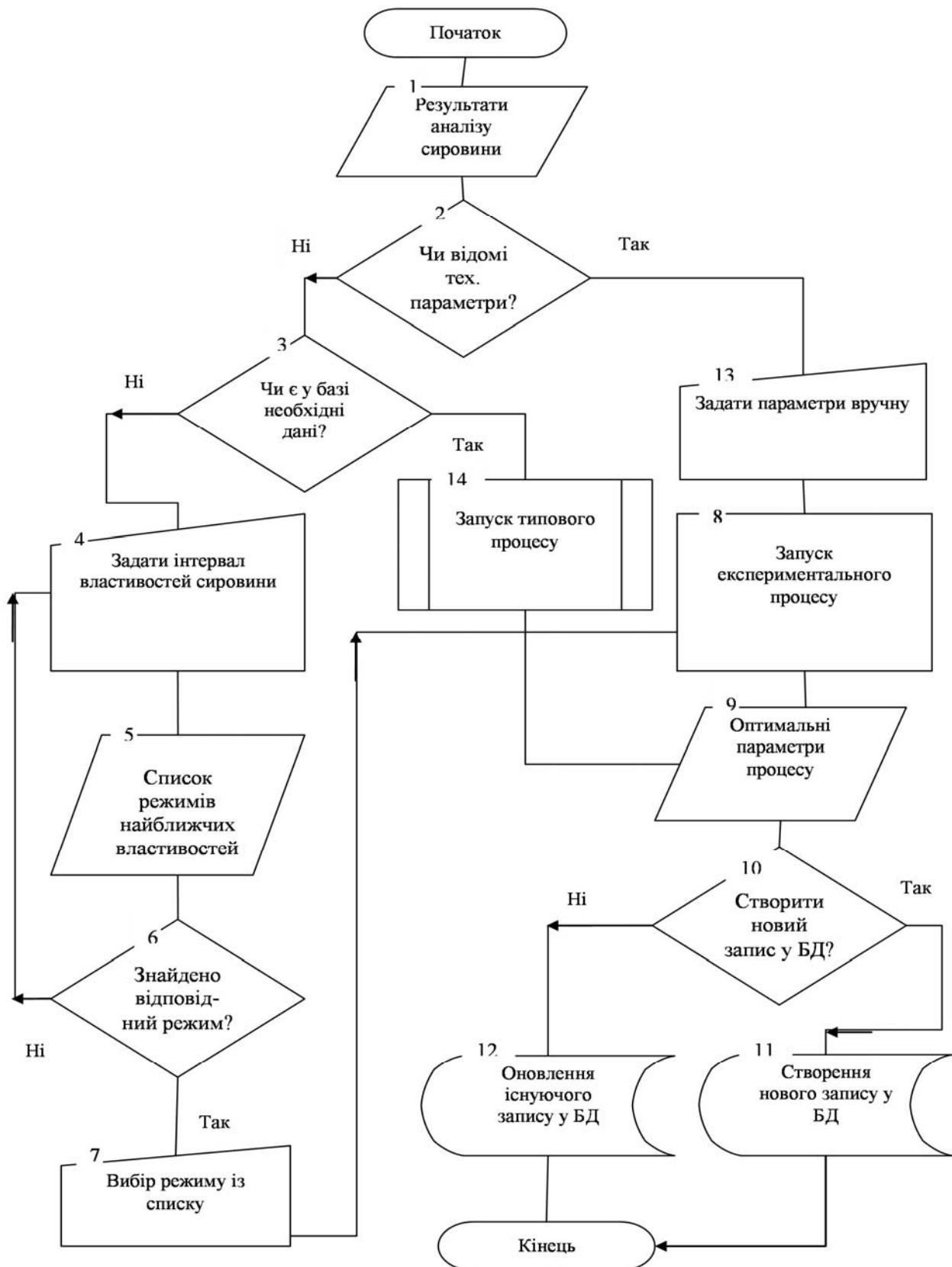


Рис. 1 Схема алгоритму керування процесом екструзії при зміні сировини

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ГАЗИФИКАЦИИ БУРЫХ УГЛЕЙ В АППАРАТЕ С ЖИДКИМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

Гликин М.А.* , Зубцов Е.И.* , Котова О.С.**, Шмелев А.С.**

* – Технологический институт Восточноукраинского национального университета им. В. Даля (г. Северодонецк), ** – Институт химико – технологического проектирования (г. Северодонецк)

В мировой промышленности наблюдается тенденция к разработке многоцелевой переработки угля. Газификация давно рассматривается как альтернатива сжиганию твердых и некоторых жидким топлив, что дает возможность заменить углем природный газ и нефтепродукты в химическом промышленном комплексе. В качестве сырья можно использовать не только уголь, но и биомассу, углеродсодержащие отходы целлюлозной и нефтеперерабатывающей промышленности, отслужившие свой век пластмассы, резины и пр.

Работа выполнена методом математического моделирования с использованием базы экспериментальных данных [1] и информационно – вычислительной системы САТРАПиС [2]. С этой целью разработаны модели угля, превращения и аппарата.

Рассматривается один из вариантов технологического оформления процесса газификации. Реактор состоит из каскада трех зон идеального смешения (рис.1).

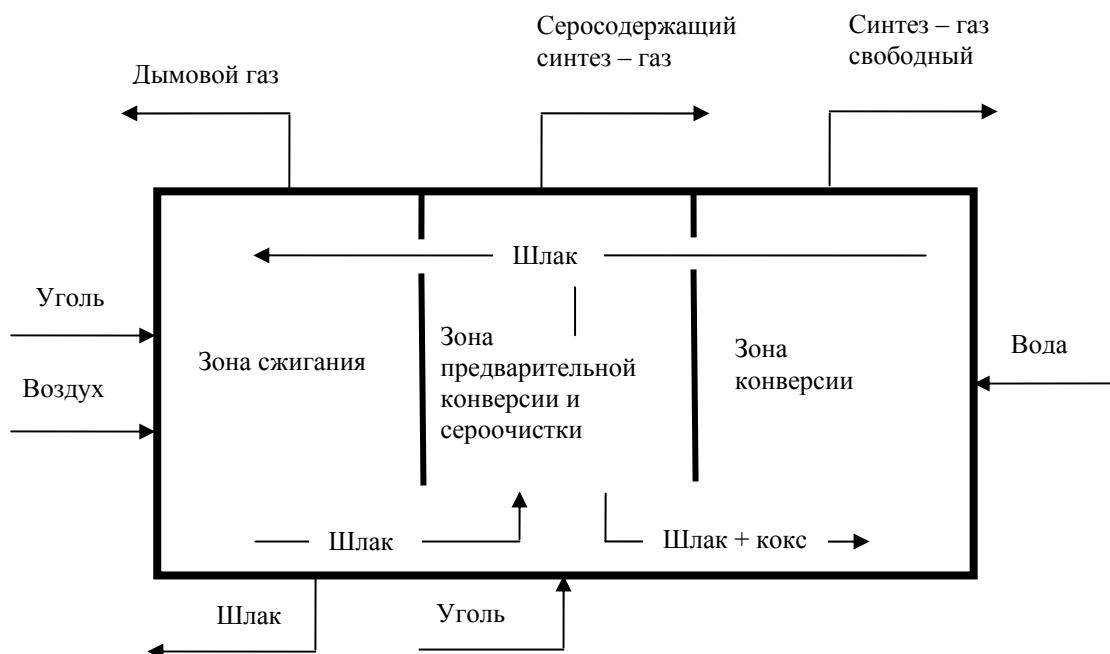


Рис. 1 Реактор газификации

В первую зону сжигания подается часть угля и воздух с коэффициентом избытка 1,05 от стехиометрически необходимого для полного сжигания горючих компонентов угля. Компоненты, создающие зольность угля, образуют шлак, который плавится и самотеком перемещается в зону предварительной конверсии, куда подается остальной уголь. В этой зоне происходит разложение компонентов угля с образованием летучих сероводорода, азота и нелетучего углерода. Далее взвесь не превратившегося углерода и шлак перетекает в зону конверсии, куда подается вода для осуществления реакции конверсии с образованием синтез – газа.

Результаты моделирования. Решением уравнения теплового баланса процесса в предположении бесконечной циркуляции шлака, рассчитана зависимость температуры от соотношения угля, подаваемого в зоны окисления и конверсии. Это позволяет определить максимальную долю угля, направляемого на газификацию по известной температуре плавления шлака.

Решением совместной системы уравнений материального и теплового балансов модели газификатора рассчитана зависимость температур в зонах окисления и конверсии от

интенсивности циркуляции шлака. Установлено, что по мере уменьшения циркуляции шлака температура в зоне конверсии уменьшается, а в зоне окисления увеличивается. Минимально допустимая циркуляция шлака и в этом случае устанавливается по известной температуре затвердевания теплоносителя.

При реализации описанной схемы газификации получается 630 нм³/т угля чистого синтез – газа состава % (об): Н₂ – 52,69, СО₂ – 5,34, СО – 41,97 и серосодержащего газа 160 м³/т угля состава % (об): Н₂ – 67,42, N₂ – 7,72, CO – 20,42, H₂S – 4,44. Оба эти газа могут быть использованы для химического синтеза метанола или углеводородов (синтез Фишера – Тропша). Необходимое для этого стехиометрическое соотношение Н₂:СО 2:1 достигается традиционным способом – по реакции водяного газа. Чистый газ с содержанием серы 50 – 60 ppm при этом может быть доочищен от примесей сероводорода адсорбцией на цинковых поглотителях. Серосодержащий газ предварительно необходимо отмывать от сероводорода, например,monoэтаноламином. Если в зону конверсии добавить воздух, с тем, чтобы получить в синтез – газе соотношение (CO+H₂):N₂ 3:1, то этот газ может быть использован в синтезе аммиака.

1. Гликин М.А. Газификация углей в расплаве. Кинетика и технология / М.А. Гликин, Е.И. Зубцов, И.М. Гликина, В.Ю. Тарасов // Хімічна промисловість України. – 2008. – №3. – С. 24 – 32.
2. Свидетельство Российского Агентства Интеллектуальной Собственности №950424 от 30.10.95.

РАСЧЕТ СВОЙСТВ НЕФТЕПРОДУКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Шмелев А.С., Соловьев-Щедрин К.Н.

Институт химико-технологического проектирования

При исследовании и проектировании процессов нефтепереработки нефть и нефтепродукты рассматриваются обычно как смеси непрерывного состава, т.е. состоящие из бесконечного числа компонентов.

Если расположить эти компоненты в порядке возрастания какого-либо параметра, характеризующего их свойства, то зависимость содержания компонентов в смеси от выбранного свойства называется функцией распределения состава по заданному параметру. В качестве параметров функции распределения используются молекулярный вес, соотношение углерода и водорода в компоненте, нормальная температура кипения, которая и является наиболее распространенным параметром.

Экспериментально функция распределения состава нефтепродукта по температуре кипения может быть получена ректификацией его на колонке с высокой разделяющей способностью при большом флегмовом числе, так называемой разгонкой по ИТК (Рис. 1). Результаты этой разгонки, представляемые графиком зависимости $\frac{de}{dT} = f(T)$ (Рис. 2), где e – доля отгона нефтепродукта, а T – температура в кубе колонны, интерпретируются как функция распределения.

Другая более практическая форма представления функции распределения - ее гистограмма (Рис. 3), для построения которой интервал существования функции разбивается на заданное количество фрагментов и определяется площадь под кривой каждого фрагмента. Эти фрагменты интерпретируются как псевдокомпоненты со свойствами ближайшего по температуре кипения углеводорода, а содержание их в нефтепродукте ассоциируется с площадью фрагмента. К копируемым для псевдокомпонента свойствам из найденного углеводорода относятся: молекулярная масса, критические параметры, коэффициенты уравнений температурозависимых свойств и т.д. Таким образом формулируется задача в классической постановке для дискретной смеси и решается известными методами.

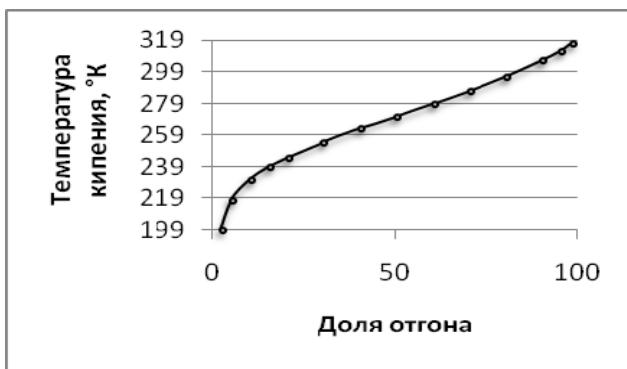


Рис. 1 Кривая выкипания ИТК

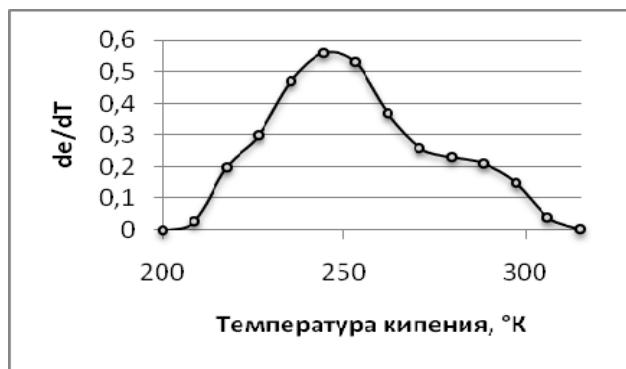


Рис. 2 Функція распределения



Рис. 3 Гистограмма функции распределения

Разгонка по ИТК – процесс длительный и трудоемкий, чаще выполняется разгонка по Энглеру (ASTM D86). Известны эмпирические формулы для пересчета данных Энглеровской разгонки в данные ИТК с последующим построением гистограммы функции распределения [1]. Воспроизведение расчетом разгонки по Энглеру моделируемого таким образом нефтепродукта экспериментальных данных часто недостаточно удовлетворительно. Уточнение модели минимизацией суммы квадратов расхождений расчета и эксперимента вариацией содержания псевдокомпонентов в смеси оказалось плохим из-за полигэкстремальности функции отклика, устранить которую иногда удается снижением числа параметров модели.

С этой целью испытано представление функции распределения аналитическим выражением в виде:

$$f(T) = \sum_{i=1}^n a_i e^{-x_i^2}$$

где $x_i = \frac{T - T_{0i}}{\Delta T_i}$; $a_i = \frac{c_i}{\Delta T_i}$; T_{0i} – положение i -й гауссианы функции распределения; ΔT_i - ширна i -ї гауссианы функции распределения; c_i – концентрация i -ї гауссианы функции распределения.

Воспроизведение экспериментальных данных в этом случае вполне удовлетворительно.

Все вышеизложенное реализовано в виде комплекса программ, входящего в состав САХТО – Системи автоматизованих хіміко-технологічних обчислювань. При выборе свойств псевдокомпонентов используется САХТО-БАНК[2].

1. API Technical Data Book – 1997.
2. В.И. Мирошниченко, А.С. Шмелев «САХТО-БАНК – банк данных для расчета свойств индивидуальных веществ при заданных условиях». Материалы настоящей конференции.

ПРОДОЛЬНАЯ ТЕПЛОПЕРЕДАЧА В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОВОЛОКАХ

Заболотский А.В.

ООО «Группа «Магнезит», zabolotsky@bk.ru

При прохождении электрического тока в металлических проволоках происходит выделение теплоты, что приводит к разогреву проволоки. Данный факт важен для успешного проектирования электрохимической аппаратуры для определения оптимальных геометрических размеров токоподводов (для того чтобы обеспечить допустимую температуру проводников). Расчет температуры проводника постоянного сечения находящегося в однородной среде многократно был описан в литературе [1]. В том случае, если сечение проводника переменно, либо разные участки проводника находятся в разных условиях теплообмена с окружающей средой, существенной становится теплопередача внутри самого проводника. Примером проводника, участки которого находятся в разных условиях теплообмена, могут служить вводы проводников внутрь аппаратуры (как правило, проводники в таких местах окружены дополнительной изоляцией и крепежом) или границы изолированных и неизолированных участков. В реальных условиях равновесные температуры таких соседних участков могут отличаться на несколько десятков градусов, что, естественно не наблюдается при экспериментальной проверке, вследствие перераспределения тепла внутри самого проводника.

Температура проволоки, по которой проходит электрический ток, в стационарном режиме может быть определена при решении следующего уравнения:

$$Q_{\pi}=P, \quad (1)$$

где P – теплота выделяемая в проволоке, а Q_{π} – тепловые потери с поверхности проволоки. После подстановки и преобразований получается следующее выражение для определения температуры проволоки:

$$T_s=T_a+R \cdot I^2 / (\alpha \cdot S_{\pi}), \quad (2)$$

где T_s – температура поверхности проволоки (ввиду высокой теплопроводности металлов допустимо считать, что перепад температуры по сечению проволоки невелик), T_a - температура воздуха, R – электрическое сопротивление проволоки, I – электрический ток в проволоке, α – коэффициент теплоотдачи от поверхности проволоки в окружающую среду, S_{π} - площадь поверхности проволоки. Трудность вызывает расчет коэффициента теплоотдачи α , который зависит от многих факторов, в частности от температур поверхности проводника и окружающей среды, геометрических размеров и положения проволоки (горизонтальное или вертикальное) и т. д. Общий коэффициент теплоотдачи является суммой коэффициентов лучистой (α_l) и конвективной теплоотдачи (α_k):

$$\alpha=\alpha_l+\alpha_k. \quad (3)$$

В свою очередь коэффициент лучистой теплоотдачи определяется через температуры поверхности проволоки и окружающей среды:

$$\alpha_l=5,67 \cdot 10^{-8} \cdot \varepsilon_{\pi} \cdot (T_s^4 - T_a^4) \cdot (T_s - T_a)^{-1}, \quad (4)$$

где ε_{π} – степень черноты поверхности проводника. Коэффициент конвективной теплоотдачи определяется методами теплового подобия, которые подробно изложены в [1]. Таким образом, могут быть получены исходные данные для расчета температуры поверхности при наличии продольной теплопередачи – температуры на участках с постоянным характером теплообмена с окружающей средой.

Алгоритм расчета температуры поверхности проводника следующий:

1. Определяется температура на всех участках проводника в зависимости от изоляции и условий их работы – выражения (2)-(4). Влияние соседних участков проводника не учитывается.

2. На следующем этапе необходимо определить площадь поверхности теплообмена и толщину теплового сопротивления между соседними участками проводника. Предположим, что излучающей тепло поверхностью является граница областей проводника находящихся в разных условиях обмена с окружающей средой; для простоты рассмотрим проводник круглого сечения и будем пользоваться цилиндрическими координатами. Тепловой поток от каждой точки излучающей поверхности равновероятно распределяется ко всем точкам поверхности «холодного» участка проводника. Таким образом, нам надо найти среднее расстояние от сечения разделяющего «горячий» и «холодный» участки до наружной поверхности «холодного» участка и среднюю площадь, через которую происходит теплопередача. Средняя площадь теплопередачи может быть определена как среднее геометрическое площади сечения проводника и площади поверхности «холодного» участка:

$$S_c = \sqrt{\frac{\pi^2 \cdot d^3 \cdot l_c}{4}}, \quad (5)$$

где d – диаметр проводника, l_c – длина «холодного» участка проводника. Расстояние от произвольной точки теплоизлучающего сечения до произвольной точки поверхности «холодного» участка рассчитывается по формуле:

$$\delta_i = l^2 + \frac{d^2}{4} + r^2 - d \cdot r \cdot \cos(\beta - \alpha), \quad (6)$$

где r – расстояние от точки излучающего сечения до его центра, β – угловая координата точки на поверхности «холодного» участка, α – угловая координата точки на излучающем сечении, l – расстояние от точки на «холодной» поверхности до излучающего сечения. Величины, входящие в соотношение (6) показаны на рис. 1 (произвольные точки излучающей поверхности и внешней поверхности «холодного» участка обозначены А и В соответственно).

Среднее расстояние между теплоизлучающим сечением и поверхностью холдного участка (рассевающей поверхностью) соответственно может быть сосчитано следующим образом:

$$\delta = \frac{1}{2 \cdot \pi^2 \cdot d \cdot l_c} \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{d}{2}} \left(l^2 + \frac{d^2}{4} + r^2 - d \cdot r \cdot \cos(\beta - \alpha) \right) dr dl d\alpha d\beta, \quad (7)$$

3. Полученные из расчета по зависимостям (5) и (7) величины и температуры «холодного» и «горячего» участков, рассчитанные по формуле (2) используются для определения теплового потока между этими участками проводника:

$$q = \frac{\Delta T \cdot S_c}{\delta}, \quad (8)$$

где q – количество теплоты, переходящее от «горячего» участка к «холодному» в единицу времени, ΔT – разность температур между участками.

4. Следующим шагом корректируются равновесные тепловые потери для участков проволоки:

$$Q_{ii} = P \pm q, \quad (9)$$

Знак «плюс» применяется к «холодному» участку, получающему дополнительную теплоту. «Минус» - к «горячему» (теряющему теплоту) участку соответственно.

5. Далее уточняются коэффициенты теплоотдачи, при необходимости электрическое сопротивление и выделяемая теплота в участках проводника и вновь рассчитываются температуры.

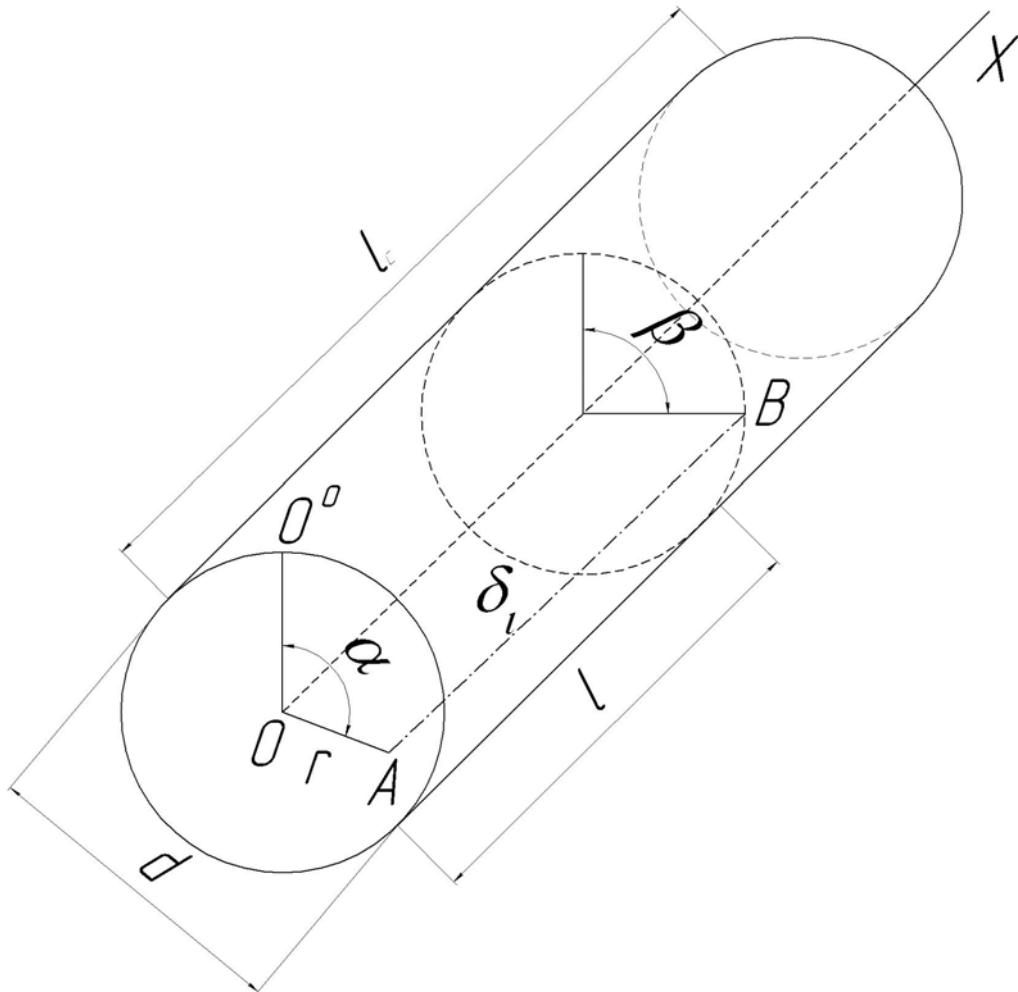


Рис. 1. Схема к расчету расстояния между поверхностями теплообмена

Процедура повторяется до тех пор, пока разность между предыдущим и последующим значением температур не станет меньше заданной точности расчета. Предложенный метод эффективен при отношении длины участка проводника к его диаметру не превышающему 50. В случае большей длины проводника следует дополнительно разделять «горячую» и «холодную» зоны на участки меньшей длины и аналогичным образом рассматривать их взаимное влияние. Этим же способом, разделяя проводник на участки малой длины и рассматривая их влияние друг на друга, возможно построить поле температур по длине проводника.

Методика расчета была проверена при исследовании разогрева металлических проволок электрическим током с участками, имеющими различную тепло- и электроизоляцию и разную степень черноты поверхности (разный коэффициент теплоотдачи соответственно). Расчетные результаты показали высокую степень корреляции с измеренными значениями.

1. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М., «Химия», 1971.

САХТО-БАНК – БАНК ДАННЫХ ДЛЯ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ЗАДАННЫХ УСЛОВИЯХ

Мирошниченко В.И., Шмелев А.С.

Інститут хімико-технологічного проектування (г. Сєверодонецьк)

В процесі комп'ютерного розрахунку великої хімико-технологічної задачі типу матеріально-теплового баланса складної технологічної схеми, як правило, участвують чотири компоненти:

- банки даних, що містять постійну інформацію як-то константи та параметри рівнянь, що дозволяють обчислювати властивості речовин при заданих умовах, ГОСТи та ТУ на конструкційні матеріали, трубопроводи, арматуру, теплообмінники та інші.
- база завдання, де зосредоточені дані, що стосуються непосредственно структури завдання,
- операційна пам'ять комп'ютера, де визначена структура об'єктів завдання та глобальних змінних і, нарешті,
- непосредственно користувач, що визначає цілі та завдання розрахунку та оцінює отриманий результат.

Для організації взаємодействія між цими компонентами обчислювального процесу розробляються системообразуючі програми.

В наявності роботі вказані перші результати розробки САХТО – Системи автоматизованіх хіміко-технологічних обчислювань, а іменно банк даних по властивостям речовин.

САХТО-БАНК містить інформацію про більше ніж 5000 речовин. Ці дані взяты з енциклопедії Yaws[®] [1]. На основі цих даних обчислюються основні термодинамічні, теплофізичні та транспортні властивості речовин при заданих температурі та тиску.

Следует отметить, что САХТО-БАНК – это не только таблица данных, но и программные средства хранения и взаимодействия с этими данными. При этом сам банк, как программная единица может работать как автономно (имеется пользовательский интерфейс для работы с данными), так и в составе других программных систем, так как имеется программный интерфейс взаимодействия (API – Application Programming Interface).

Возможности системы:

- загрузка данных (десериализация объектов, отображающих в системе вещество) и сохранение (серIALIZАЦИЯ объектов). Сейчас поддерживается хранение данных в xml формате в файле на локальном диске, но новые источники данных могут быть без проблем добавлены.

- редактирование значений свойств вещества.

- динамическое (в процессе выполнения программы) изменение качественного состава свойств вещества (удаление имеющихся или добавление новых), как у всех веществ, так и у каждого конкретного вещества в отдельности. Это позволяет настраивать вещества, в случае необходимости. Например, качественный состав свойств может зависеть от типа вещества (кислота, углеводород и тд). При этом изменения влияют не только на отображаемые свойства но и на структуру сохраняемых данных.

- определение поведение системы в тех или иных случаях. Например, имеется возможность назначать выполнение каких-либо действий при каком-либо событии (изменение какого-либо свойства, сохранение/загрузка данных и тд)

- изменение составляющих частей системы. Например, любой желающий может изменить способ хранения данных или добавить новые возможности в систему. Архитектура систему является компонентной, то есть имеется множество компонентов (программных модулей), которые, при загрузке, компонуются в некую структуру, которая и образует систему. Многие компоненты могут быть легко заменены, как при инициализации системы, так и вовремя выполнения.

- проведение выборок данных. Это действует подобно SQL-запросам к базе данных. Хотя имеется одно очень важное отличие – все запросы оперируют списками веществ и в результате запроса получается список объектов, удовлетворяющий данному запросу.

- оценка некоторых свойств вещества (критические параметры, например).
- расчёт свойств вещества, зависящих от температуры и давления при конкретных условиях (теплоёмкость, например).

Информационно-вычислительная система построена на платформе Microsoft .Net framework, а именно Microsoft .Net framework v4.0 .

1. Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds, Knowel, 2003

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ УПРАВЛЕНИЯ СОСТАВОМ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Медведев Р.Б., Матвеева И.В., Щербашин А.Ю.

Национальный Технический Университет Украины «КПИ»,
medvedev@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

В последние годы при производстве строительных материалов активно внедряются технические решения, направленные на максимальное повышение гибкости технологических процессов, обеспечивающих выпуск, продукции различного назначения с широким спектром свойств и характеристик. В производстве строительных материалов находят широкое применение высокодисперсные системы - эмульсии и суспензии (пасты и мастики). Одним из наиболее перспективных путей развития технологии является применение гидродинамической кавитации жидкости в области производства строительных материалов и сопутствующих им процессов.

Одним из факторов, влияющих на качество продукции и снижение трудоемкости производства, является правильное использование разделительных смазок при производстве многих видов строительных материалов. В настоящее время разработаны различные составы высокодисперсных эмульсионных смазок, где кроме основного компонента смазки - эмульсола, используются различные отходы нефтепереработки, в том числе и отработанные масла, что позволяет в 3-4 раза снизить стоимость эмульсии и эффективно использовать отходы промышленности - соалсток, жировой гудрон и другое [1].

Управление составом многокомпонентных гетерогенных смесей затрудняется, когда речь идет о конкретных качественных характеристиках требуемых потребителю. Для чего с успехом можно использовать теорию размытых множеств [2].

Для создания модели процесса смешения применим метод имитационного моделирования, то есть изучаемую динамическую систему заменим ее имитатором и будем проводить эксперименты с целью получения информации об изучаемой системе. Для исследования поведения сложного технологического объекта будем использовать систему STAR. [3] Математическая модель объекта на предварительной стадии представляется в виде сигнального графа, вершинами которого являются переменные состояния объекта, а дугами – динамические операторы их преобразования. Структуру имитационной модели получаем на основании теоретических разработок и экспериментальных данных, полученных на конкретной опытной установке.

Этапами получения прогноза химического состава материала будут:

1. Преобразование требований о качестве будущего продукта – эмульсола – в лингвистическую форму. Данные о содержании компонента А в суспензии преобразуются по формуле:

$$\mu_{ji} = \frac{A}{A + c(x_j + R_i)}, \quad (1)$$

где μ_{ij} – степень принадлежности j-ой переменной i-му лингвистическому значению; $c=0,05$ – константа определяющая степень принадлежности; x_j – действительное значение j-ой переменной; R_i – i-ое значение лингвистической переменной из массива заранее назначенных по технологическим соображениям значений R;

$i = \overline{A, K}$, где K-количество значений лингвистической переменной;

$i = \overline{A, n}$, где n-количество действительных переменных;

$0 \leq \mu_{ij} \leq A$.

2. Составление таблицы предпочтений. Соответствующий номер строки таблицы предпочтений определяется по формуле:

$$N_{cstr} = A + \sum_{j=1}^n (i - A) \prod_{l=j+1}^n n_l, \quad (2)$$

где N_{cstr} – номер строки в таблице решений; $i = \overline{A, n}$ – число входных переменных; n_l – количество уровней лингвистической переменной для данной действительной переменной, i-уровень лингвистической переменной из строки таблицы решений.

3. По номеру строки таблицы решений определяется уровень прогнозируемого значения компонента А в материале. Производится преобразование из лингвистического значения переменной в действительное значение. Преобразование производится по таблице предпочтений R.

4. Прогнозируемое значение сохраняется в файл истории параметров. В случае плохого прогноза выдается совет оператору.

5. Определяется разность между действительным и прогнозируемым значением содержания компонента А в материале. Если эта разность превышает 1,5% более чем для двух выгрузок подряд, то выдается совет оператору.

Структура алгоритма управления с использованием лингвистических переменных представлена на рис. 1.



Рис. 1 Структура алгоритма управления

Свойства строительных материалов определяют области их применения. Только при правильной оценке качества материалов, т. е. их важнейших свойств, могут быть получены прочные и долговечные строительные конструкции зданий и сооружений высокой технико-экономической эффективности. При помощи представленной схемы расчета состава

многокомпонентных гетерогенных смесей в производстве строительных материалов можно получить заданный состав смеси и при возникновении ошибок на пульт оператора будет выводиться сообщение о рекомендуемом изменении определенного компонента.

1. <http://www.stroinauka.ru/d26dr6275m0rr64.html>
2. Заде Л.А. Понятие лингвистической переменной и его применение к методу нечетких множеств. – М.: Мир, 1976 г.
3. Земляк Е.М., Статюха Г.О. Автоматизоване моделювання безперервних та періодичних процесів і систем: Навчальний посібник. – К.: НМК ВО, 1992 г. – 144с. – Російською мовою.

ІМІТАЦІЙНЕ МОДЕЛЮВАННЯ У СЕРЕДОВИЩІ EXPERION PKS

Медведєв Р.Б., Євтушенко А.О., Сангінова О.В., Сербін В.О.

Національний технічний університет України «КПІ», kxtp@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

У даній роботі розглядається можливість організації віртуального тренажера, призначеного для моделювання об'єктів хімічної та іншої промисловості, відпрацювання алгоритмів керування такими об'єктами, проведення навчально-практичних занять з суміжних дисциплін у вузах.

Область завдань, що вирішуються за допомогою розробленого на кафедрі кібернетики хіміко-технологічних процесів НТТУ «КПІ» стенда на базі контролеру C200 Honeywell, може бути істотно розширеня завдяки наявній у програмному забезпеченні Experion PKS, що використовується для керування контролером, середовища імітаційного управління Simulation Control Environment (SCE). Середовище SCE дозволяє моделювати систему автоматичного керування технологічним процесом без необхідності підключення контролера, і завдяки цьому не вимагає наявності самого об'єкта управління. Середовище SCE використовується спільно з системою Shadow Plant Honeywell.

На рис.1 надана типова схема зв'язку середовища SCE та Shadow Plant із системою управління.

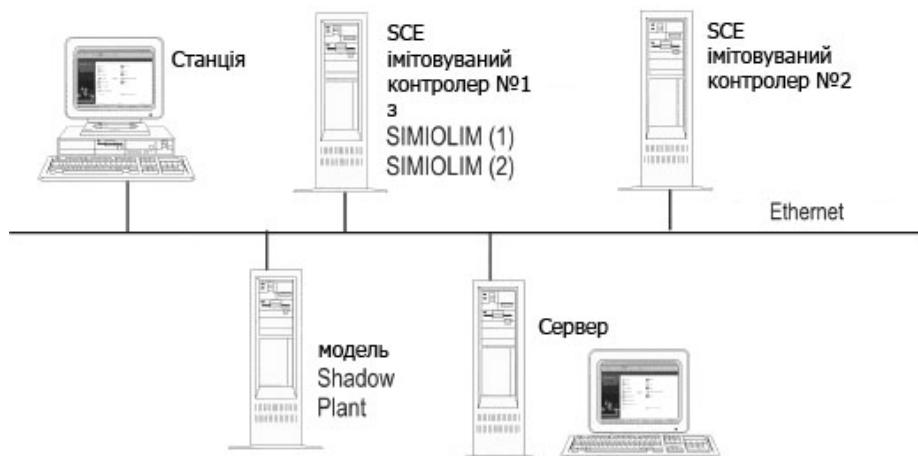


Рис. 1 Схема системи моделювання

Система моделювання складається з сервера Experion PKS, однієї або декількох операторських станцій, одного або декількох вузлів SCE та вузла Shadow Plant. Компоненти системи моделювання зв'язуються між собою через мережу Ethernet. Середовище SCE встановлюється у операційній системі Windows Server.

Середовище SCE емулює функції Середовища реалізації управління Control Execution Environment (CEE), що завантажується у Модуль керуючого процесора контролеру, та підтримує ту ж швидкість виконання алгоритму керування, що й CEE.

Середовище SCE підтримує функції системи Shadow Plant у тому числі «заморожування» та «розморожування» управління, що дозволяє перевіряти стан алгоритмів

керування у кінці кожного циклу та оцінити правильність алгоритму управління; прискорене та послідовне управління; збереження динамічного стану процесу; ініціалізацію регуляторів для певного стану процесу.

Налаштування середовища SCE та створення імітуємого алгоритму керування об'єктом керування здійснюється у середовищі програмування контролеру Control Builder, що входить до складу програмного забезпечення Сервера Experion PKS.

Конфігурування модулів вводу/виводу для алгоритму керування здійснюється у Control Builder. Завдання значень параметрів модельованого процесу управління для блоків вхідних каналів та зчитування величин сигналів вихідних каналів проводиться середовищем Shadow Plant. Для імітації процесорів введення/виводу, що використовуються у Experion PKS для створення складних систем управління, служать блоки SIMIOLIM (Simulation I/O Link Interface Module), які розташовані у бібліотеці Control Builder.

Зі середовищем SCE зв'язується (асоціюється) середовище реалізації імітаційного управління Simulation Control Execution (CEESCE). SCE та CEESCE вирішують два основні завдання: 1) формують імітаційне середовище для інтеграції з Shadow Plant; 2) реалізують можливість емуляції контролера, що служить для перевірки створеного алгоритму керування.

Спрощена функціональна схема імітаційної середовища наведена на рис. 2.

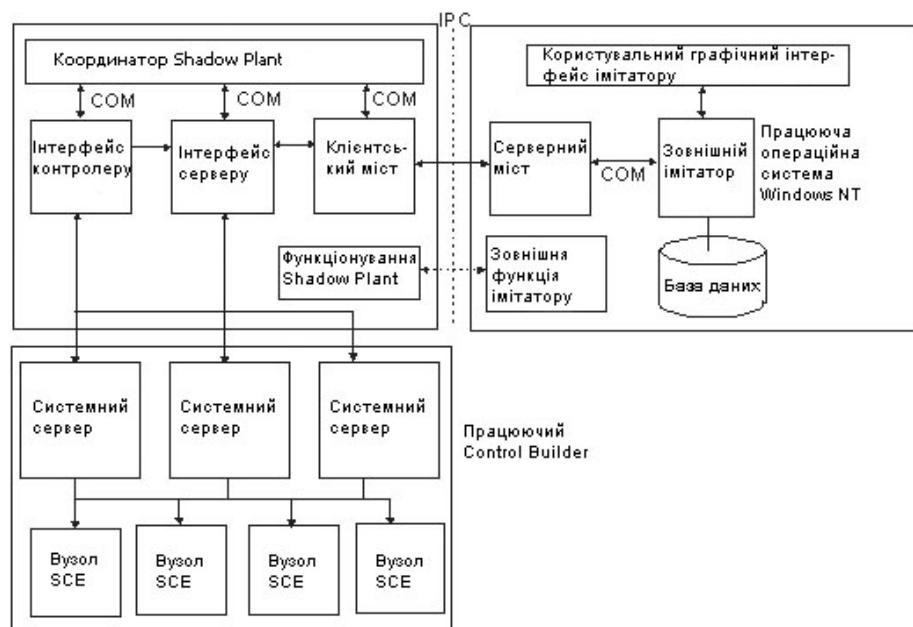


Рис. 2 Функціональна схема імітаційної середовища

Алгоритм (стратегія) управління імітованим об'єктом принципово не відрізняється від алгоритму управління реальним об'єктом за допомогою контролера; в обох випадках використовуються одні й ті ж функціональні блоки з бібліотеки Control Builder, за винятком того, що замість програмного блоку-контейнера СЕЕ використовується блок CEESCE, а замість програмного модулю процесора управління (CPM) - блок SCE. При цьому, у вікні «Monitoring» середовища Control Builder замість блоків СЕЕ та СPM відображаються, відповідно, блоки CEESCE та SCE (див. рис. 3).

Shadow Plant містить програму графічного відображення інформації, яка дозволяє бачити і контролювати процес моделювання на кольорових графічних зображеннях. Приблизне подання об'єкту, описаного у [1], наведено на рис. 4. За допомогою графічного представлення моделі можна досліджувати параметри процесу, аналізувати залежності, змінювати уставки, вмикати та вимикати двигуни тощо.

Конфігурація контролеру може переноситися між модельованим та реальним контролером за допомогою наявних у Experion PKS функцій експорту та імпорту.



Рис. 3 Зразок вікна «Monitoring» при роботі імітаційної моделі у Control Builder

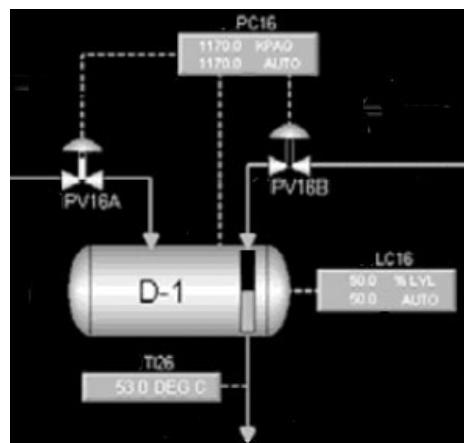


Рис. 4 Графічне відображення моделі у Shadow Plant

Таким чином, використання середовища імітаційного моделювання SCE, що входить до складу Experion PKS, та системи Shadow Plant дозволяє організувати на базі навчальної кафедри тренажер для дослідження різних технологічних процесів та алгоритмів управління ними. Особливістю такого тренажера є використання у якості своїх структурних складових програмних та апаратних продуктів, що застосовуються для реалізації сучасних АСУ ТП підприємств хімічної та іншої промисловості.

1. Медведев Р.Б., Бондаренко С.Г., Сангінова О.В. Навчальна система побудови стратегій керування на базі мікропроцесорної техніки // Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження / Науковий вісник НТУУ «КПІ». – Київ, 2008. - № 2. – С. 31-36.

ЭКВИВАЛЕНТИРОВАНИЕ И СВОРАЧИВАНИЕ УЧАСТКОВ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ СЕТЕЙ ПРИ РАСЧЕТЕ ПАРАМЕТРОВ

Медведева В. Н., Исаенко С. А.

Национальный технический университет Украины «КПИ», svetlyachok7@gmail.com

Степень детализации модели гидравлической системы на уровне принципиальной схемы сети приводит к системам уравнений большой размерности, и хотя существующие методы расчета гидравлических сетей позволяют решать системы уравнений до 10 000 неизвестных – уменьшение размерности решаемых систем актуально с точки зрения сокращения времени расчета. Кроме того, встречаются сети, для определенных участков которых невозможно составить соответствующее уравнение, в силу отсутствия начальных данных или особенностей сети, но которые становятся доступными для расчета после выполнения некоторых преобразований расчетной схемы.

В данной работе представлен обзор механизмов подобных преобразований для сетей с висящими узлами, а также алгоритмы эквивалентирования участков сети, приводящие к уменьшению размерности решаемых систем уравнений.

Сначала рассмотрим существующие алгоритмы исключения (или т. н. сворачивания) висящих узлов. При расчете параметров висящих узлов графа гидравлической сети возникают сложности на этапе составления уравнения материального баланса. В связи с этим, требуются специальные механизмы для обработки таких узлов перед тем, как приступить к расчету всех остальных участков сети [1]. Ниже рассмотрены два алгоритма по сворачиванию висящих узлов, которые позволяют рассчитывать сети вида, приведенного на рис. 1. Первый алгоритм используется в методе узловых давлений расчета параметров гидравлических сетей, второй является составляющей метода топологической свертки, который еще будет упомянут позже.

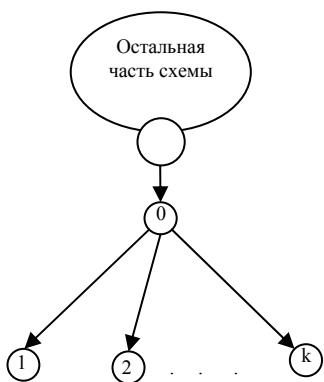


Рис. 1 Топологическая схема участка

Исключение висячего узла по методу узловых давлений
Это традиционный способ исключения висячего узла, используемый в методе узловых давлений. Его суть сводится к тому, что неизвестные расходы поочередно исключаются из частей соответствующих уравнений и подставляются в уравнение баланса расходов в узле. Затем просто решить уравнение относительно давления во внутреннем узле и автономно пересчитывать расходы в каждой ветви в отдельности [2].

Как показали практические исследования, для подготовки расчетной схемы и выполнения операций над элементами матрицы, а также для определения расходов в ветвях для участка сети, состоящего из 1 корневого узла и k отходящих от него висячих узлов, требуется выполнение следующего количества операций: $k+3$ - делений; $2k+4$ - умножений; $4k+4$ – сложений и вычитаний.

Исключение висячего узла методом топологической свертки

Способ основан на замене висячего узла эквивалентной ветвью, вычислении граничного давления и перепада давления эквивалентной ветви, а также долей расхода, распределенного в i -ю ветвь. Вычисление перепада давления при сворачивании висячих узлов является обязательным, поскольку для эквивалентной висячemu узлу ветви необходимо сформировать зависимость между перепадом давления и расходом [1].

Всего операций: $2k+2$ - делений; $3k$ - умножений; $5k$ – сложений и вычитаний.

Если учесть, что чаще всего число ветвей в узле (степень вершин) равняется 3 (т.е. $k=2$), то можно сделать вывод, что оба способа практически эквивалентны: 6 и 5 делений; 6 и 8 умножений; 10 и 12 сложений и вычитаний. Но важно заметить при этом, что оценка максимальной относительной погрешности для метода узловых давлений выше чем для метода топологической свертки [1].

Далее рассмотрим некоторые методы эквивалентирования участков гидравлических сетей. Наиболее эффективно снижает вычислительные затраты метод эквивалентирования сетей, связанных с магистральным трубопроводом одной врезкой.

Квартальные сети теплосетей, как правило, присоединяются к магистральному трубопроводу одной врезкой, т.е. образуют ответвление, которое можно назвать “листом”. Общепринято такие “листы” заменять обобщенным потребителем, с эквивалентным сопротивлением, которое равно сопротивлению “листа”. Такой подход укрупняет схему, а следовательно, уменьшает размерность решаемой системы нелинейных уравнений и улучшает сходимость вычислительного процесса.

После решения задачи потокораспределения и определения напоров в узлах определяется разность напоров на врезке, что позволяет затем решить задачу потокораспределения внутри квартальной сети (“листа”). Отметим, что такой подход правомерен, если внутри листа отсутствуют источники напоров и регуляторы расхода и напора, т.е. элементы с изменяющимся сопротивлением.

Еще один алгоритм эквивалентирования представлен в методе топологической свертки расчета параметров гидравлической сети. Он эффективен для сетей структуры, изображенной на рис. 2.

Если все граничные узлы с граничным давлением объединить в один узел, то получим систему параллельных ветвей, которые можно заменять одной ветвью с эквивалентным сопротивлением. Затем для параллельных ветвей рассчитываются общее сопротивление и соотношение между расходами в ветвях. Продолжая таким образом, приходим к тому, что расход в произвольной из ветвей системы можно найти как произведение, в которое входит

расход в первой ветви и соотношения между расходами для двух из трех ветвей узлов, через которые проходит путь от ветви 1 до ветви с искомым расходом. С помощью такого подхода для схем, аналогичных представленной на рис 2, можно с высокой точностью определять расходы в ветвях системы [1].

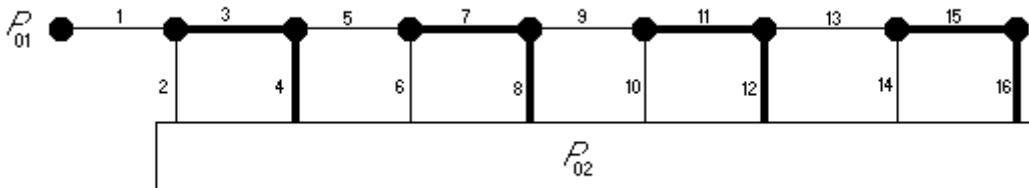


Рис. 2 Топологическая схема гидравлической сети при определенном задании начальных условий

Для реализации представленных выше алгоритмов разработано программное обеспечение, которое реализует эквивалентирование участков сетей и сворачивание висящих узлов автоматически без участия пользователя и не вносит погрешности в расчеты.

1. Винничук С. Д. Метод линейной свертки для расчета распределительных сетей. // Моделирование и диагностика сложных процессов и систем: Сб. науч. тр. – Киев: ИПМЭ НАН Украины, 1997. – с. 71-79.
2. Меренков А.П., Хасилев В.Я. Теория гидравлических цепей. – М.: Наука, 1985. – 278 с.

СИСТЕМА ПРИЙНЯТТЯ РІШЕНЬ ДЛЯ ВИБОРУ ГАЗОТУРБІННОГО УСТАТКУВАННЯ

Бугаєва Л.М., Горб М.П.

Національний технічний університет України «КПІ», bugaeva_l@ukr.net

В наш час можна спостерігати зростаючий попит на газотурбінне устаткування, тому й газотурбінним технологіям, їх екологічності приділяється все більша увага. Так у жовтні 2008 року в Брюсселі пройшла конференція, присвячена перспективам розвитку газотурбінних технологій, де виступили представники Оксфордського університету та провідні фахівці відомих світових електротехнічних компаній, такі як RWE Power (Великобританія), німецької Siemens та ін. Насамперед розглядалися перспективні технології, що забезпечують найбільшу ефективність та надійність устаткування (ГТУ). Особливу увагу було приділено задачам підвищення екологічності ГТУ, що не можуть бути вирішенні без застосування сучасних стаціонарних засобів контролю відпрацьованих газів з метою екологічного моніторингу сучасних ГТУ. Зрозуміло, що регулярні моніторингові спостереження дозволять не тільки визначати обсяг викидів шкідливих речовин, але й контролювати ефективність спалювання палива, оптимізувати технологічні процеси його горіння.

Аналіз програм розвитку газотранспортних систем (ГТС) в Росії та Україні також показує зростаючу актуальність питань підвищення ефективності роботи ГТУ та їх екологічності у відповідності до міжнародних стандартів та протоколів.

Суттєвим недоліком газотурбінних двигунів (ГТД), що працюють на ГТС України, є низький коефіцієнт корисної дії (ККД) – 18–25%. Крім того, їх основні показники істотно нижче зарубіжних аналогів (10–25 МВт), які мають ресурс до 150 тис. годин і ККД на рівні 34–38%. У цих умовах щорічна перевитрата природного газу на власні потреби в українській ГТС дуже висока, у 2006 р. він складала близько 2 млрд м³, що в цінах 2008 р. еквівалентно \$ 400 млн.

Для радикального і довгострокового вирішення викладених проблем потрібен принципово новий підхід, пов'язаний зі створенням та використанням ГТД, які задовольняють основним вимогам їх експлуатації в газотранспортній системі України. Такі

двигуни повинні створюватися на основі сучасних газотурбінних технологій, які застосовуються в авіаційних і судноплавних ГТД військового призначення, і з самого початку проектуватися із урахуванням специфіки експлуатації на газопроводах України. Створення високотехнологічного ГТД є складною науково-технічної проблемою, яка потребує державного підходу і серйозних фінансових інвестицій.

Відомий цілий ряд іноземних фірм, а також десятки підприємств в Росії, що виготовляють ГТУ різних типів. В Україні виробників ГТУ небагато, й найкрупніші представлено в таблиці. Виробники ГТУ – це насамперед підприємства, що спеціалізуються на авіаційних газотурбінних двигунах і ГТУ, які створюються спеціально для використання в енергетиці.

Огляд публікацій та ресурсів Інтернет показав, що велика кількість виробників ГТУ, кожний з яких випускає, як правило, декілька типів ГТУ, призвела до великого різноманіття ГТУ та ускладнення задачі вибору цих установок. До того ж кожна з ГТУ характеризується великою кількістю параметрів. Найбільш важливими критеріями є безпека і надійність при тривалій експлуатації, висока економічність (ККД), відносна простота конструкції та низька вартість життєвого циклу [1, 2, 3]. Таким чином, особлива роль відводиться пошуку оптимальних варіантів ГТУ. При цьому треба розраховувати ефективність термічної ступені ГТУ, виявляти рівень викидів шкідливих речовин, включаючи тверді часточки.

Таблиця 1 – Виробники ГТУ в Україні

Країна	Підприємство	Тип ГТУ
Україна	ВАТ "Мотор Січ" (м. Запоріжжя)	ЕГ - 1000/ ПАЕС-2500 (ЕГ – 2500)/ ЕГ-6000
Україна	НГ НПКГШ "Зоря-Машпроект" (м. Миколаїв)	UGT 2500C /UGT 6000C/ UGT10000C/ UGT15000C/ UGT16000C/ UGT25000C
Україна	НПО "Турбоатом" (м. Харків)	ГТЕ-45-3 /ГТЕ-45-4

Як підкреслювалось вище, найбільша увага при виборі ГТУ приділяється безпеці і надійності при довготривалій експлуатації, високому ККД, низькій вартості, екологічності. Тобто маємо задачу оптимізації із багатьма протиречивими критеріями.

Можна бачити, задача оптимального вибору варіанту ГТУ має бути складною за рахунок багатокритеріальноті та багатоваріантності. Тому для її рішення може бути корисною комп'ютерна система, що містить базу даних по всіх сучасних ГТУ, базу знань, що містить критерії та евристики вибору ГТУ для різних практичних застосувань й дозволяє здійснювати ефективний пошук найкращого варіанту за обраними умовами та критеріями.

Саме з цих міркувань на кафедрі кібернетики хіміко-технологічних процесів НТТУ «КПІ» здійснюється розробка системи підтримки прийняття рішень для вибору ГТУ. Розроблювана система дозволить реалізувати багатоваріантну процедуру пошуку найкращого варіанту ГТУ при мінімальних витратах часу, у відповідності з умовами експлуатації і вимогами замовника. Вона може бути корисною і для знайомства студентів та інженерно-технічних працівників із ринком та характеристиками існуючих ГТУ.

1. Микаэлян Э.А. Требования к эксплуатационной пригодности газотурбинных газоперекачивающих агрегатов. // "Газотурбинные технологии". - 2004. - №1.
2. Микаэлян Э.А. Повышение качества, обеспечение надежности и безопасности магистральных газонефтепроводов для совершенствования эксплуатационной пригодности. // Серия: Устойчивая энергетика и общество. Под редакцией профессора Г.Д. Маргулова. — М.: Топливо и энергетика. - 2001. – 640 с.
3. Микаэлян Э.А. Техническое обслуживание энерготехнологического оборудования, газотурбинных газоперекачивающих агрегатов системы сбора и транспорта газа // Методология, исследования, анализ и практика. — М.: Топливо и энергетика, 2000. – 314 с.

СЕКЦІЯ 5 СТАЛИЙ РОЗВИТОК РЕГІОНІВ

ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

ЯК НЕВІД'ЄМНА ЧАСТИНА СТАЛОГО РОЗВИТКУ РЕГІОНІВ УКРАЇНИ

Бойко Т.В., Бенджуг В.І., Комариста Б.М.

Національний технічний університет України «КПІ», Vio77@mail.ru

Україна має значний геополітичний потенціал: сприятливі кліматичні, зокрема агрокліматичні, умови, вигідне географічне положення, достатні природні ресурси, високий рівень освіти і кваліфікації громадян, вагому культурно-історичну спадщину.

Актуальність впровадження Стратегії сталого розвитку в Україні обумовлена необхідністю стабілізації техногенного навантаження на навколошнє природне середовище та розв'язання комплексу екологічних проблем в умовах соціально-економічного зростання.

Протягом тривалого часу економічний розвиток України супроводжувався незбалансованою експлуатацією природних ресурсів. Наслідки такої економічної діяльності продовжують негативно впливати на навколошнє середовище, що призводить до виснаження ресурсного потенціалу, зростання витрат на захист населення і територій, ліквідацію наслідків надзвичайних ситуацій та відтворення природної рівноваги [1].

Існування в Україні загроз пожежо-вибухонебезпеки обумовлено функціонуванням понад 1,5 тис. вибухо- та пожежонебезпечних об'єктів, на яких зосереджено близько 13 млн. тонн твердих і рідких вибухо- та пожежонебезпечних речовин. Функціонування значної кількості хімічних, нафто- і газопереробних, коксохімічних, металургійних та машинобудівних підприємств, розгалуженої мережі нафто-, газо-, аміакопроводів та експлуатація нафто- і газопромислов, вугільних шахт, у тому числі надкатегорійних за метаном та небезпеки вибуху вугільного пилу, підвищує ризик виникнення НС у центральних, східних і південних регіонах України, де знаходиться переважна більшість вибухо-, пожежонебезпечних об'єктів. Розподіл кількості пожеж, вибухів та постраждалих внаслідок них за регіонами України у 2008 р. наведений на рис. 1.

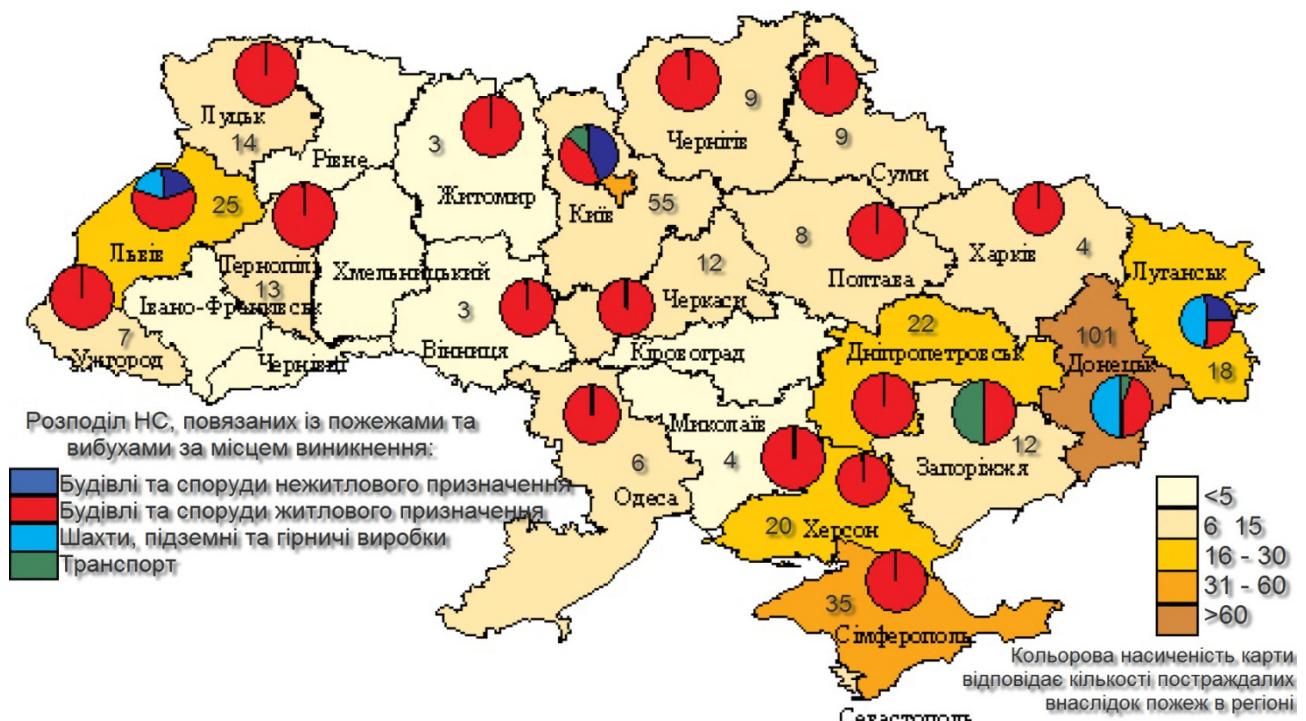


Рис. 1 Розподіл кількості НС, пов'язаних з пожежами та вибухами за регіонами України у 2008 р.

Сталий розвиток регіонів

Більшість підприємств усіх галузей промисловості працює на морально застарілому обладнанні, а найбільш ризиковою щодо небезпеки виникнення пожеж та вибухів є вугільна промисловість України, зокрема вугільні шахти.

У 2008 році в Україні зареєстровано 73 випадки пожеж та вибухів, які набули ознак надзвичайних ситуацій. Внаслідок цих НС загинули 211 осіб (з них 22 дітей) та 149 осіб постраждали (з них 8 дітей), завдано збитків на суму понад 21 млн. гривень.

За масштабами ці НС розподілися на:

- державного рівня - 3;
- регіонального рівня - 2;
- місцевого рівня - 50;
- об'єктового рівня - 18.

З зазначеного вище випливає необхідність визначення безпеки промислових підприємств, кількісного аналізу ризику потенційно небезпечних об'єктів для прийняття управлінських рішень та формування стратегії сталого розвитку країни.

Нами розроблена методика оцінки техногенної безпеки промислових підприємств, яка дозволяє визначати рівень небезпеки для населення та навколоишнього середовища наявності отруйних та вибухо і пожежонебезпечних речовин та сполук на промислових об'єктах [2-3]. За допомогою створеної методики та розробленого на її основі програмно-обчислювального комплексу, був проведений розрахунок пожежо- та вибухонебезпечності холдингової компанії «Луганськ тепловоз». Серед пожежо- чи вибухонебезпечних речовин, які знаходяться чи використовуються на даному підприємстві зокрема є такі: природний газ, який циркулює в газопроводах, загальним обсягом 572,16 кг, та бензин (73 т) і дизельне паливо (73 т), що містяться у сховищах. При розрахунках враховувалось місце розташування підприємства та його близькість до житлових масивів міста.

За результатами розрахунку небезпеки від наявності на об'єкті природного газу була сформована таблиця з показниками небезпеки (табл. 1).

Таблиця 1 – Показники небезпеки наявності природного газу на об'єкті

Показник небезпеки	Значення
Індекс ризику виникнення аварії	0,186
Індекс потенційної шкоди	0,128
Індекс пожежовибухонебезпечності	0,158
Індекс відносної небезпечності	0,121
Індекс регіональної небезпечності	0,174
Категорія небезпеки	<i>мало небезпечний об'єкт</i>
Масштаб небезпеки	<i>об'єктний</i>

Внаслідок розрахунку небезпеки наявності на промисловому підприємстві пожежовибухонебезпечних рідин – бензину та дизельного пального були отримані відповідні показники небезпеки, які наведені в табл. 2.

Таблиця 2 – Показники небезпеки наявності бензину на об'єкті

Показник небезпеки	Значення	
	для бензину	для дизпалива
Індекс ризику виникнення аварії	0,186	0,186
Індекс потенційної шкоди	0,128	0,128
Індекс пожежовибухонебезпечності	0,165	0,164
Індекс відносної небезпечності	0,123	0,122
Індекс регіональної небезпечності	0,175	0,175
Категорія небезпеки	<i>мало небезпечний об'єкт</i>	<i>мало небезпечний об'єкт</i>
Масштаб небезпеки	<i>об'єктний</i>	<i>об'єктний</i>

Згідно з отриманими показниками небезпеки, оцінюване промислове підприємство може буди віднесене до мало небезпечних підприємств за категорією небезпеки, а за масштабом до об'єктного рівня.

1. Биченок М.М., Трофимчук О.М. Проблеми природно-техногенної безпеки в Україні. – К.: УІНСіР, 2002.- 153 с.
2. Бендюг В.І. Оцінка техногенної безпеки промислових підприємств: методологія та програмне забезпечення // Зб. наук. пр. Луганського державного аграрного університету. Сер. техніч. науки. – 2004. – №40(52). – С. 366-374.
3. Бендюг В.І., Бойко Т.В., Статюха Г.О. Розробка програмного комплексу визначення безпечності промислових підприємств // Вісник Житомирського державного технологічного університету. – 2004. – №2. – С. 155-163.

МОНИТОРИНГ СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ – ВАЖНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ РЕГИОНА

Каленчук-Порханова А.А.

Інститут кибернетики им. В.М.Глушкова НАН України, ioanna@public.icyb.kiev.ua

С научной точки зрения отдельные государства и в целом планета Земля являются едиными системами, с такими основными составляющими, как экономическая, социальная и экологическая подсистемы. Согласно одному из фундаментальных законов кибернетики как науки об управлении процессами и системами, если одна из подсистем в системе функционирует без согласования с другими ее подсистемами, то такая система утрачивает стойкость и становится разбалансированной. При этом, стойкое функционирование подсистем на отдельных этапах развития системы в целом зависит от правильно установленных приоритетов.

Известно, что на протяжении многих лет развитие стран осуществлялось с приоритетом экономической составляющей без должного учета такой важной подсистемы, как экология. В результате этого возникла угроза безопасности существования настоящего и будущих поколений человечества, что и послужило причиной принятия Концепции устойчивого развития планеты Земля [1] и соответствующих Концепций отдельных государств.

Обеспечение безопасности государства и его устойчивого развития предполагает решение следующих задач:

1. Удовлетворение потребностей общества в жизненно важных ресурсах и природных условиях в заданном объеме и качестве на основе развития экономики.
2. Обеспечение воспроизводства (сохранения) природных ресурсов и воссоздание природных условий на основе поддержки существующих биосферных циклов, описываемых экологическими моделями.
3. Предупреждение ухудшения качественных и количественных параметров природно-ресурсного потенциала страны с помощью *інтегрального мониторинга устойчивого розвиття*. При этом развитие экономики осуществляется на основе анализа и прогноза экологических последствий воздействия техносфера на биосферу. Качественная перестройка биосфера при техногенном воздействии может происходить не только как результат крупномасштабных возмущений таких, как ядерная война или нефтяные и ядерные катастрофы, но и при превышении порогов устойчивости в результате малых, но постоянно действующих возмущений.

Таким образом, сбалансированное решение социально-экономических проблем требует *системного подхода* к их решению с учетом взаимосвязи и взаимного влияния.

Механизмом реализации такого подхода с информационной поддержкой анализа и принятия решений должен стать *еколого-экономический мониторинг*. Последний объединяет

методологии сбора экологических и экономических данных с учетом их взаимного влияния и открывает новые возможности для долгосрочного (перспективного) регулирования состояния окружающей среды и экономики на основе соответствующих эколого-экономических моделей. Общепринятое деление экономики на микро- и макроэкономику может быть отнесено и к эколого-экономическому мониторингу.

Микромониторинг имеет локальную направленность и обеспечивает информационную поддержку решений, принимаемых на нижнем локальном уровне (предприятий, промышленных зон, отдельных территорий, городов). На этом уровне осуществляется непосредственный сбор информации о ситуации в регионе (экологической и экономической) с помощью различных измерительных средств сбора и обработки информации.

Макромониторинг проводится на общегосударственном уровне и предназначен для обобщения данных, поступающих от систем микромониторинга, с целью выработки научно обоснованных рекомендаций для принятия управленческих решений, в том числе касающихся проблем эколого-экономической безопасности государства.

Так как основным источником загрязнений окружающей среды являются промышленные предприятия, то проведение микромониторинга с учетом принципа устойчивого развития следует проводить на основе анализа работы отдельных предприятий. Учитывая то, что производство продуктов и выбросы отходов представляют единый технологический процесс, с целью прогнозирования количества выбросов контроль за этим процессом следует проводить *не апостериорно* на основе анализа загрязнений (как это делается повсеместно), *а априорно* по данным о количестве продукции, производство которой планируется.

Таким образом, экологическая постановка задачи управления предприятием заключается в том, что при повышении штрафов на загрязнения от выбросов отходов в окружающую среду предприятия будут вынуждены заранее планировать количество получаемой продукции и управлять процессом его производства по *критерию минимизации отходов*. В случае, когда при этом не удается снизить отходы до требуемого уровня предприятие вынуждено будет приступить к технологической реструктуризации производства. Другими словами, экологический фактор будет способствовать самоконтролю предприятий для принятия ими своевременных мер по снижению отходов и подключению *рыночного механизма* к формированию экологической политики с целью реализации принципов устойчивого развития.

Учитывая вышеизложенное, экологический фактор должен стать основным приоритетом при планировании перспектив развития государств как единых социо-эколого-экономических систем.

Структура функционирования государства как системы определяется структурой взаимодействия ее подсистем - экономической, экологической, социальной - с их локальными целями, направленными на обеспечение общей цели - интегральной безопасности государства [2].

Структуры экономики государства выбираются с учетом местных условий и целей, преследуемых государством. В основе процесса структуризации лежит принцип однородности. Часто используют модель отраслевой структуры экономики, когда различные предприятия объединяются в одну отрасль по принципу однородности выпускаемого продукта или используемых технологий. Достичь идеального деления экономики на отрасли не удается из-за того, что зачастую отдельные предприятия вынуждены выпускать согласно существующим технологиям продукцию, относящуюся к другим отраслям. Поэтому можно рассматривать и региональную структуру экономики.

Социальная структура государства определяется задачами, связанными с решением этнических, профессиональных, возрастных, медицинских и других проблем.

Экологическая структура государства связана с анализом регионального распределения ресурсов (реки, озера, леса, ...), сложившейся структуры промышленности и загрязняющих отходов производства, особенностей климатических зон и др.

Упрощенную эколого-экономическую модель устойчивого развития государства как основу для принятия решений в области экономической и экологической политики тезисно можно представить на примере отраслевой структуры экономики, описываемой моделями межотраслевого баланса [3], ограничиваясь производственными и экологическими задачами (оставляя в стороне социальные, финансовые и другие проблемы). При этом структура производственной составляющей экономики государства может быть представлена тремя уровнями:

1. Уровень отдельного предприятия, где элементами системы являются отдельные производства, цеха, службы. Внешней средой являются отрасль или регион.
2. Уровень отрасли, где элементами системы являются предприятия, а внешнюю среду представляют другие отрасли или потребляющие структуры государства.
3. Уровень межотраслевой, где элементами системы служат отдельные отрасли, а внешней средой являются другие государства, осуществляющие торговые, культурные, политические и другие связи.

Каждый структурный уровень может быть описан в первом приближении линейной моделью межотраслевого баланса, объединяющей производственные и экологические элементы.

На основе эколого-экономической модели отрасли можно перейти к главному показателю эффективности экономики государства - валовому внутреннему продукту (ВВП), который равен сумме добавленных стоимостей всех субъектов экономической деятельности государства (предприятия, торговля, банки, биржи, и т.д.). Объединение добавленных стоимостей по отраслям составляет основу *еколого-экономической модели государства*.

С учетом того, что продукт приобретает рыночную стоимость, если его количество ограничено, основа экологической политики государства заключается в научно обоснованных ограничениях (квотах) на загрязнения биосфера, допускающих ее саморегенерацию.

Другими словами, *еколого-рыночный механизм* состоит в создании системы квот по регионам на право загрязнения окружающей среды и в их продаже предприятиям на первичном рынке квот. В дальнейшем предприятия могут торговаться друг с другом приобретенными квотами на вторичном рынке квот. Это означает, что, с одной стороны, предприятие, которое позаботилось заранее о безотходных технологиях и других экологических мерах, меньше затратит средств на покупку квот, а с другой стороны, предприятие, которое приобрело квоты, но улучшило в дальнейшем свою экологическую ситуацию, может продать эти квоты и скомпенсировать понесенные экологические затраты .

Учитывая то, что основные проблемы устойчивого развития государств возникают и решаются на уровне регионов, начиная с отдельных предприятий, как основных источников загрязнения окружающей среды, основное внимание уделяется устойчивому развитию населенных пунктов городов, городов и мегаполисов. Поэтому решение проблем, связанных с функционированием и развитием отдельных регионов и вообще с урбанизацией общества, определено ООН как одно из наиболее актуальных [4].

Особое внимание следует уделить *мегаполисам*, которые являются результатом самоорганизации общества. Стратегия их устойчивого развития должна быть направлена на уменьшение последствий противоречия которое заключается в том, что с одной стороны, мегаполисы определяют рост научно-технического потенциала, который удовлетворяет потребности и рост жизненного уровня человека, а с другой стороны, вместе с этим, они существенно ухудшают окружающую среду.

Таким образом, с научной точки зрения мегаполис (в том числе и Киев) как объект устойчивого развития, является *сложной эколого-социально-экономической системой*, основным методом исследования которой является *метод математического моделирования* поведения отдельных ее подсистем (экологической, социальной, экономической) с учетом их взаимодействия.

Поэтому, одним из механизмов реализации принципов развития мегаполиса должен стать *интегральный мониторинг* его устойчивого развития, который объединяет сбор и анализ экологических, экономических и социальных данных с учетом их взаимного влияния на основе использования эколого-экономических моделей. Основным результатом такого мониторинга является разработка научно-обоснованных рекомендаций для принятия управлеченческих решений.

Следует заметить, что, к сожалению, в существующих системах наблюдений за состоянием окружающей среды которые являются основой экологического мониторинга, сбор и обработка информации, в основном, не автоматизированы. Они, как правило, основаны на лабораторно-химических методах анализа проб и используются не столько для принятия оперативных управлеченческих решений, сколько для статистического анализа. Поэтому значительные трудности в работе природоохранных органов регионов включая мегаполисы, обусловлены не только отсутствием эффективного экономико-правового влияния на источники загрязнений, но и отсутствием в системах наблюдений *обратной связи* с этими источниками. Это еще раз подтверждает то, что проблемы чисто экологические должны решаться одновременно с экономическими проблемами в рамках проведения интегрального мониторинга с учетом приоритета экологического фактора и на основе принципов системного анализа.

Эффективное решение этих проблем требует *новых системно-технических подходов* и наличия *автоматизированных региональных систем контроля* состояния окружающей среды. Актуальность создания таких систем обусловлена не только их отсутствием, а прежде всего тем, что экологические катастрофы и техногенные влияния экологически опасных регионов выходят далеко за их пределы, следствием чего является увеличение негативного влияния на здоровье человека.

Институт кибернетики им. В.М.Глушкова НАН Украины наряду с некоторыми институтами Академии Наук имеет опыт и конкретные наработки по системному подходу к решению эколого-экономических проблем, в частности, по использованию моделей межотраслевого баланса как основы формирования экологической и экономической политики структур экономики, а также по созданию типовых региональных автоматизированных систем экологического мониторинга (СЭМ) в том числе для города Киева.

1. ООН. Конференция по окружающей среде и развитию (1992, Рио-де-Жанейро): Программа действий: Повестка дня на ХХI век. – Женева: Центр "За наше общее будущее", 1993. – С.70.
2. Методические подходы к выбору стратегии устойчивого развития территории: В 2 т. – Под науч. ред. Шапаря А.Г. – Днепропетровск: Ин-т пробл. природопользования и экологии, 1996. – С.51.
3. Палагин А.В., Каленчук-Порханова А.А., Томашов В.М. О системной концепции экологической политики в Украине как составной части концепции устойчивого развития планеты //Сб. Технические и системные средства экологического мониторинга. Киев, 1998. – С.4-10.
4. Палагин А.В., Каленчук-Порханова А.А., Слободянюк Т.Ф., Томашов В.М. Эколого-производственный мониторинг как инструмент устойчивого развития Украины //Сб. Технические и системные средства экологического мониторинга. Киев, 1998. – С.10-14.

ЕКОЛОГІЧНИЙ ПРОЦЕС ПЛАЗМОХІМІЧНОГО ОТРИМАННЯ СИНТЕТИЧНОГО ГАЗА З ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ

Петров С.В., *Бондаренко С.Г., *Секеда В.В., *Дідик О.О.

Інститут газа НАН України, Plasma@SVP.relc.com

*Національний технічний університет України «КПІ», sgb@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Щорічно у всьому світі, а також і в Україні мільярди тонн твердих, пастоподібних, рідких, газоподібних відходів надходить в біосферу, наносячи тим самим невиправну втрату як живій, так і неживій природі. У глобальних масштабах змінюється кругообіг води і газовий баланс в атмосфері. Небезпечні речовини впливають на живі організми зокрема на генетичному рівні, що призводить до ураження цілого ряду поколінь організмів. Незважаючи на велику кількість досліджень в області екологічно чистого виробництва, проблема утилізації і переробки промислових відходів є надзвичайно важливою і актуальною. Важливо, що відходи мають істотний потенціал як поновлювані джерела енергії.

Розвиток в Україні енергетики, заснованої на використанні поновлюваних джерел енергії, стимулюється дефіцитом традиційних паливно-енергетичних ресурсів і рухом в захист екології. Наявність промислової бази, придатної для виробництва практично всіх видів обладнання для нетрадиційної енергетики, робить рішення цієї задачі реальною. Останнім часом в світі зростає інтерес до створення на базі плазмових процесів нових екологічно безпечних технологій. Про це свідчить бурхливе зростання наукових і патентних публікацій в даній області.

Пошук нових видів палив, зокрема отримання яких суміщене з утилізацією відходів, останніми роками привертає все більшу увагу вчених і спеціалістів у всьому світі. Має оригінальне рішення проблема перетворення рідких органічних відходів в енергію з використанням плазмової технології. Плазма є унікальним джерелом хіміко-термічної обробки матеріалів завдяки інтенсифікації плазмохімічних перетворень: високою концентрацією енергії в одиниці об'єму, радіаційними, акустичними і електромагнітними діями. При синтезі нових чистих енергій і палив слід забезпечити дотримання наступним вимогам: не створювати проблем із забрудненням навколишнього середовища; бути прийнятними для використання в двигунах внутрішнього згорання; бути конкуренто спроможними з доступними на ринку природними паливами.

У розвиток цих ідей д-р Ругерро Марія Сантіллі 1998 р. побудував реактор PlasmaArcFlowTMRecyclers – пристрій для виробництва принципово нового газоподібного палива «magnegas». Такий газ утворюється в умовах дуже інтенсивних магнітних полів в електричній дузі, зануреній в рідку сировину, що переробляється. Практично важливий з погляду енергетики аспект винаходу Сантіллі полягає в тому, що за певних умов групи атомів можуть утворювати не молекулярні комплекси – "магнекули". Енергії зв'язків в подібних комплексах можуть істотно перевищувати відповідні величини для звичайних молекул, тому теплотворна здатність магнегаза вища, ніж у звичайного синтезу газа аналогічного хімічного складу. «Магнекули» стійкі за звичайних умов, так що для зберігання газу не вимагається яких-небудь осібливих умов, в порівнянні з природним газом. Більш того, магнегаз легше за повітря і не спалахує від удару, що робить його ще привабливішим з погляду безпеки. За даними агенції охорони навколишнього середовища (США) при використанні цього газу питомий викид забруднюючих речовин в 5 разів менше в порівнянні з вихлопами двигунів, що працюють на чистому високооктановому бензині, і в 50 разів менше в порівнянні з викидами двигунів, що працюють на природному газі.

В роботі розглядається розроблена лабораторна установка плазмової дугової переробки рідких відходів (рис.1). Установка включає плазмохімічний реактор модульного типу для отримання синтезу газа (магнегаза з покращуваними властивостями. Реактор заповнюється рідинною, яку слід переробити в горючий газ. Рідина за допомогою циркуляційного насоса прокачується через електричний розряд постійного струму.

Електроди (рухомий і нерухомий), між якими горить дуговий розряд, знаходяться всередині реактора (занурені в рідину). Електрооживлення дуги здійснюється від випрямляча зварювального універсального (ВДУ-1202). Газ в пузырях спливає на поверхню, очищається від водяної пари, охолоджується в теплообміннику і надходить в ресивер. Далі насосами закачується в балони.

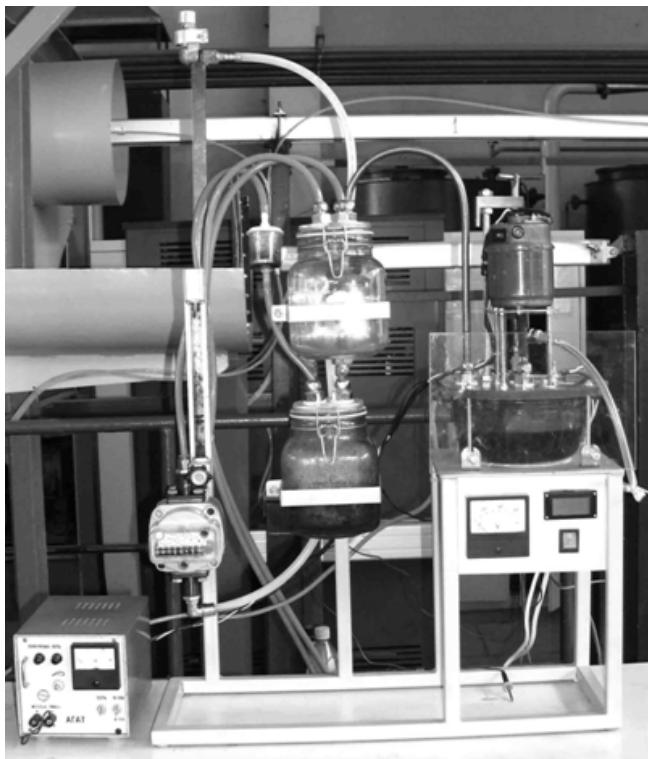


Рис.1. Лабораторна установка

У схемі контролюються температура і рівень рідини в реакторі, температура газу в теплообміннику, а також параметри схеми електрооживлення. Кількість виробленого газу фіксує газовий лічильник.

В якості сировини для установки можна використовувати рідкі відходи на основі нафти (автомобільні рідкі відходи, сільськогосподарські відходи нафти, відходи масла для смажіння з ресторанів швидкого живлення McDonald's, відпрацьоване масло кораблів, сиру нафту та інше), і відходи на основі води (міські, сільськогосподарські стічні води або шлам, води з водомийщ або відстійників і тому подібне), в співвідношенні один об'єм нафтових відходів до двох об'ємів відходів на основі води.

Можливість застосування стічних вод пояснюється стерилізуючою дією високотемпературної електричної дуги, сильного електричного струму, магнітного поля і інтенсивного ультрафіолетового випромінювання. Теплотворна здатність магнегаза

залежить від сировини, з якої він вироблений, – чим більше насыченість стоків вуглеводнями, тим вона вища. Так, з суміші антифризу і органічних стоків вона складає близько 7700 ккал/м³, з суміші нафтопродуктів з водою – 8900 ккал/м³.

Аналіз компонентів складу газової суміші (табл. 1), отриманої на лабораторній установці (рис.1) з рідких органічних відходів, виконали на газовому хроматографі 6890 N фірми Agilent.

Таблиця 1 – Склад отриманої газової суміші

Компоненти	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	H ₂ S	C ₃ H ₆	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	H ₂ O
%, об'ємні	49,89	1,99	35,25	2,52	3,37	3,92	0,13	0,13	0,45	0,20	0,23	1,92

Виконані випробування роботи електростанції Genpower generator GSM800 потужністю 6 кВт (що працює від бензинового двигуна внутрішнього згорання, який модернізовано для роботи на природному газі) на синтез газі (табл.1), виробленому на лабораторній установці. Параметри роботи лабораторної установки: струм дуги 80 А, напруга на дузі 35 В, робоче середовище – суміш води з відпрацьованим мастилом в пропорції 2/1. Зафікована стійка робота електростанції у всьому діапазоні робочих параметрів, що вказує на високу якість отриманого синтез газу.

Поєднання технології газифікації органічних відходів і синтезу Фішера-Тропша – це багатообіцяючий спосіб виробництва поновлюваного або «зеленого» автомобільного палива.

Таким чином, технологія отримання синтетичного газа з органічних відходів позиціонується як спосіб вигідної утилізації промислових і господарських відходів з отриманням нового палива.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Демидовский Р.Ю., Безносик Ю.А.

Национальный технический университет Украины «КПИ»,
demidovskiy@bigmir.net

Любой химический процесс требует знания массового и энергетического балансов, термодинамики, химических реакций, экологии и экономики. Авторы работы объединили воздействия на окружающую среду в процесс через массовый баланс. Он связывает воздействие на окружающую среду с некоторым измеримым количеством этого воздействия, таким как расход потоков, состав и химическая особенность определенных воздействий на окружающую среду. Особенность определенных воздействий может быть вычислена при использовании метода нечетких множеств. Использование нечеткости включает в себя два основных шага: объединение и ранжирование. Объединение определяет конечное полезное значение (затраты на работу выраженные через нечеткие числа) для каждой альтернативы путем группировки критерия качества работы различных индивидуальных критериев. Ранжирование включает в себя упорядочение всех альтернативных решений, основанных на получении результата методами нечеткой логики конечного выгодного значения.

Воздействие на окружающую среду обычно моделируется с помощью соответствующих экологических индексов и индикаторов, которые охватывают загрязнение воздуха, водное загрязнение, загрязнение почвы, глобальное потепление и фотохимическое окисление. Методология для анализа материальных ресурсов процесса и степени его влияния изображена на рис. 1.

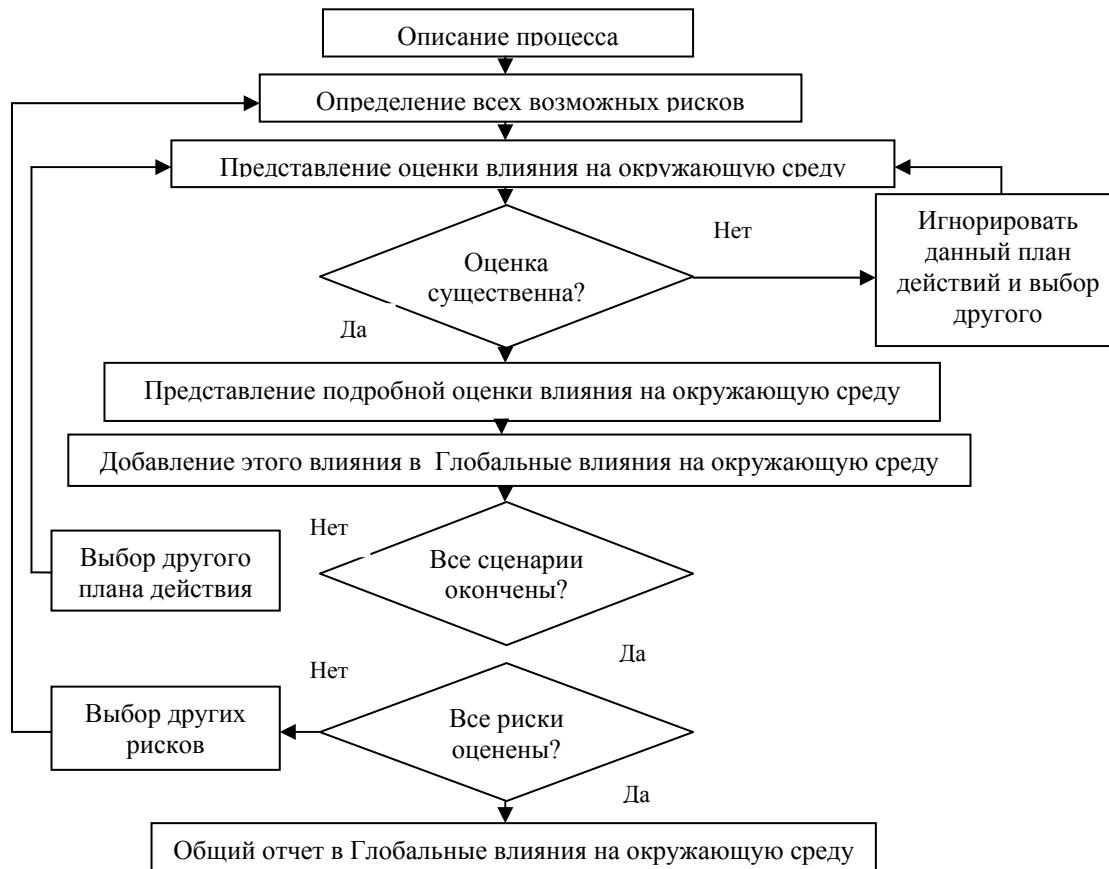


Рис. 1. Анализ материальных ресурсов процесса и степени его влияния

Предложенная методика была использована при оценке альтернативных технологий при проектировании систем очистки отходящих газов химического предприятия. Различные альтернативные технологии обработки эффективны для удаления различных загрязнителей

и, дополняя друг друга, увеличивают эффективность обработки, если используются последовательно и параллельно. Различные альтернативы обработки могут быть сгруппированы, чтобы осуществить полную стратегию обработки. Определенные стратегии обработки представлены в таблице, которые оценены во второй стадии предложенной методологии.

Предложенный алгоритм был применен к каждому варианту обработки для оценки функции полезности на первой и второй стадиях. Было проведено ранжирование каждой из предложенных альтернативных технологий и ранжирование порядка различных стратегий обработки. Были найдены соответствующие альтернативы и произведено сравнение технологий очистки в зависимости от различных категорий. Чтобы сравнить доступные технологии была произведена вторая стадия оценивания (табл. 1). Стратегия обработки S_3 , была оценена как лучшая система очистки и оценена лучше всего.

Таблица 1 – Вторая стадия оценивания

Стратегии	Система технологий	Комментарии	Ранжирование	
S_1	Циклон + Абсорбция (хемосорбция) растворами карбамида A4 + A7	Циклон Размер частиц 20 – 1000 мкм (1 микрометр = 10^{-6} м) Хемосорбция растворами карбамида	0.699	2
S_2	Циклон + Каталитическое восстановление A4 + A9	Циклон Размер частиц 20 – 1000 мкм Высокотемпературное каталитическое восстановление $2\text{NO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0.664	5
S_3	Циклон + Адсорбция цеолитами A4 + A13	Циклон Размер частиц 20 – 1000 мкм Адсорбция цеолитами	0.708	1
S_4	Батарейные циклоны + Гидроциклон A6 + A10	Батарейные циклоны Размер частиц 5 – 1000 мкм Гидроциклон Размер частиц 20 – 100 мкм	0.697	3
S_6	Циклон + Абсорбция водой + Абсорбция водными щелочными растворами A4 + A3 + A5	Циклон Размер частиц 20 – 1000 мкм Абсорбция водой $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ Абсорбция щелочными растворами $2\text{NO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{NaNO}_3 + \text{CO}_2$ $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CO}_2$ $\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{NaHCO}_3$	0.651	6
S_7	Пылеосадительные камеры + Адсорбция углеми A1 + A8	Пылеосадительные камеры Размер частиц 50 – 1000 мкм Адсорбция углеми	0.666	4

Циклон и адсорбция хорошо себя зарекомендовали в настоящее время. Кроме того, эксплуатационные расходы и воздействия на окружающую среду этих технологий являются самими минимальными.

СИСТЕМНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ДИНАМІКИ РЕГІОНАЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ У КОНТЕКСТІ СТАЛОГО РОЗВИТКУ

Бугаєва Л.М., Османов М.М., Статюха Г.О.

Національний технічний університет України «КПІ», bugaeva_l@ukr.net

Для моделювання процесів розвитку таких складних динамічних систем, як регіон, може бути застосований метод системної динаміки, розроблений Дж. Форестером [1]. Системна динаміка була призначена спеціально для дослідження моделей, які неможливо описати аналітично; моделей, що базуються на реалістичних припущеннях про людську поведінку, методах прийняття рішень, методах, що засновані на використанні повного діапазону доступних даних, не лише чисельних, а й даних для визначення та оцінки відносин.

Аналіз і моделювання соціально-економічних регіональних процесів необхідно виконувати з урахуванням їх характерних особливостей [2, 3]:

- Регіон це складна слабо структурована система, системне моделювання якої передбачає виявлення великої кількості причинно-наслідкових зв'язків між факторами, результати дій яких не завжди очевидні при прийнятті рішень.
- Регіональні системи знаходяться під впливом випадкових факторів, тому їх дослідження приходиться виконувати в умовах невизначеності і неоднозначності.
- Регіон – соціальна система, тому у ній домінують і враховуються природні і психологічні (пов'язані з інтересами людей та ін.) фактори. При прийнятті рішень необхідно враховувати довгострокові інтереси суспільства. Рівень розвитку регіону покликаний, в першу чергу, забезпечувати умови відтворювання людського життя.
- Регіон – динамічна система. Дослідження процесів відтворення вимагає вивчення динаміки розвитку системи, аналізу процесів росту, з урахуванням загального життєвого циклу регіону і його частин (населення, підприємства, житловий фонд та ін.), адаптивної еволюції.
- Регіон є самокерованою системою. Керування відбувається через внутрішні організаційні процеси саморегулювання і засноване на зміні законів і методів внутрішнього керування. На слабкість адміністративних заходів, неефективність цільового фінансування та інших адміністративних програм, не пов'язаних з приведенням в дію економічних регуляторів вказував ще Дж. Форестер [1]. Соціальні програми призводять до зсуvin, порушення балансу.
- Існує конфлікт між цілями довгострокового планування і короткостроковими рішеннями, тому необхідна координація при прийнятті рішень.
- Умовою нормального розвитку в системі є підтримання економічної рівноваги (досягнення балансу використання ресурсів в системі).

Соціально економічна система має складну внутрішню структуру. В своєму дослідженні ми розглядали декомпозицію на підсистеми, що представлена на рис. 1.

Кожна підсистема взаємодіє з іншими за допомогою петель обернених зв'язків. При розробці моделі були використані в основному дані Державного комітету статистики України (Держкомстату) і Головних управлінь статистики відповідних областей. Основним правилом при проектуванні був принцип достатньої необхідності. Звісно завжди є бажання включити до моделі якомога більше наявних даних, проте в більшості випадків це лише шкодить, оскільки при більшій деталізації кількість обернених зв'язків зростає пропорційно ступеню деталізації. Тому потрібно або розробляти окремий програмний комплекс, що враховує всі наявні ресурси, підприємства окремого регіону, та навіть міста, або можна взяти за основу лише базові компоненти розвитку, як це зроблено, наприклад, у роботі [3]. Ми будемо розглядати лише основні компоненти.

Розглянемо склад кожної підсистеми окремо, без урахування зв'язків з іншими компонентами.

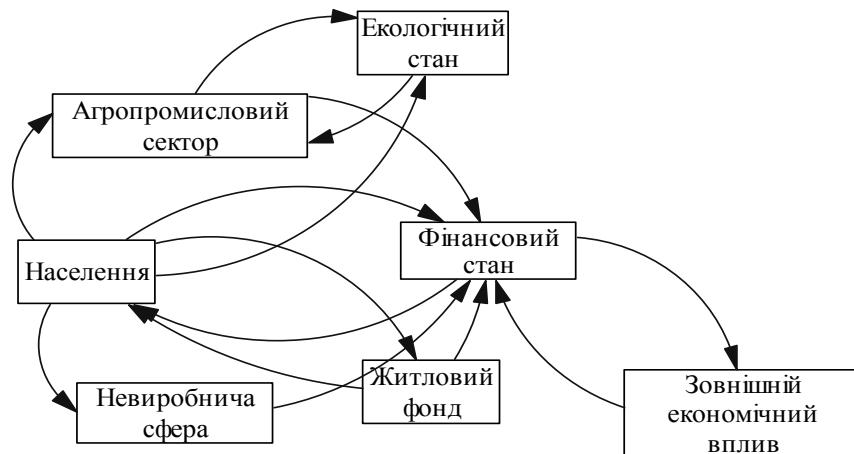


Рис.1 Структура соціально-економічної системи регіону

Населення. Основним рівнем, що характеризує підсистему, є кількість населення.

Очевидно, що основними потоками, що впливають на даний рівень буде кількість новонароджених і кількість померлих. Кількість померлих залежить від середньої тривалості життя, проте дана величина залежить від рівня медичних послуг, тому буде розглянуто в окремій компоненті. Також на склад населення впливає кількість людей, що емігрують з області і що прибувають у ній. Крім того, додатковим обмеженнями на зростання населення є несуча спроможність території і привабливість регіону з точки зору екологічної чистоти, що враховується оберненим зв'язком з екологічною підсистемою.

Невиробнича сфера (сектор послуг). Аналізуючи дані держкомстату видно, що основними невиробничими послугами по регіонах України (як в принципі і в світі) є медичні послуги, освітньо-наукові послуги (школи, професійно-технічні заклади освіти, університети, наукові установи) та туризм. Дані підсистема є однією з ключових для подальшого розвитку, оскільки залежно від розвитку медицини буде зростати чи зменшувати рівень смертності, а також рівень виживання при народженні. В залежності від кількості спеціалістів з вищою освітою, і кількості інноваційних винаходів, які вони виробляють, буде розвиватись промисловість. Звісно дана підсистема сильно залежить від фінансового стану регіону, оскільки фінансування даних невиробничих секторів практично повністю державне (регіональне). Рівень розвитку туристичної галузі базується на природно-рекреаційному потенціалі, який є екологічною складовою.

Агропромисловий сектор. Агропромисловий комплекс це, на даний момент, найбільш прибутковий сектор, практично кожного регіону України. Дані підсистема складається з двох основних компонентів – промисловий сектор і аграрний сектор. До промислового сектора відносять такі області економіки: добувна промисловість, харчова, легка, деревообробна, видавнича, нафтопереробна, хімічна, мінеральна, металургійна і машинобудівна промисловості. До аграрного сектору віднесено тваринництво, рослинництво і рибне господарство. Одразу видно, наскільки великий вплив даного сектору на усі інші, оскільки є зв'язок і з екологічною підсистемою – забруднення, зменшення несучої спроможності території, є також зв'язок з фінансовою, демографічною та не безпосередньо взаємодія з усіма іншими підсистемами. Інвестування у агропромисловий комплекс враховано у двох інших підсистемах – фінансовий стан (внутрішні інвестиції), та зовнішні фінансові інвестиції.

Житловий фонд. Дані підсистема має чи найпростішу структуру, проте її важливість на демографічну ситуацію складно переоцінити. Усі інвестиції розглянуто в підсистемах, що відносяться до фінансового стану регіону. До даної підсистеми включено, як основний рівень кількість будівель, так і кількість введеного в експлуатацію житла, амортизацію житла.

Екологічний стан. Вважатимемо, що екологічна компонента складається з природно ресурсного потенціалу, який має наступні показники:

- мінеральний;
- водний;
- земельний;
- лісовий;
- фауністичний;
- природно-рекреаційний.

Звісно не усі можливі екологічні забруднення можна передбачити за допомогою методів системної динаміки, наприклад, вибух Чорнобильської атомної електростанції, або вибух метанового газу у шахтах в Донецькому регіоні. Проте, аналізуючи передісторію та розвиток промисловості, можливу кількість небезпечних речовин та кількість потерпілих врахувати цілком реально. Відповідно може бути оцінений вплив забруднень на природний потенціал областей і подальшу несучу спроможність. Екологічна система взаємодіє з більшістю підсистем регіону, в основному з агропромисловим комплексом. Забруднення промисловості впливає на природно-рекреаційний показник регіону, розвиток сільського господарства і виробництва зменшують розміри водного, земельного показнику, видобувна галузь безпосередньо зменшує мінеральний показник регіону. Вирубування дерев з подальшою обробкою або продажем зменшує розміри лісистості регіону. На відновлення властивостей природно-ресурсного потенціалу потрібні кошти, які надходитимуть з бюджету регіону. Також у свої моделі ми намагалися врахувати можливі виснаження ресурсів і ґрунтів.

Фінансовий стан і зовнішні інвестиції. Дано підсистема складається з декількох складових таких як, валовий регіональний продукт, внутрішні й зовнішні інвестиції та значення експорту і імпорту. Окремо ця підсистема може не досліджуватись, оскільки найбільш важливою є взаємодія між компонентами цієї підсистеми з усіма іншими підсистемами. Важливість інвестицій (внутрішніх і зовнішніх) буде показана через їх вплив на весь агропромисловий сектор.

На основі побудованих моделей компонентів системи можна відобразити взаємозв'язки між ними і загальну модель регіону. Як зауважувалось вище, найважливішою задачею є необхідність точно визначити взаємозв'язки між елементами підсистем.

Виходячи з наявних даних очевидно, що специфіка розвитку кожного регіону абсолютно різна, і наприклад для моделювання ресурсного середовища потрібно використовувати різні коефіцієнти. Ці відмінності безумовно слід враховувати при розробці стратегії розвитку кожного регіону. Але є й спільні задачі аналізу регіонів. Доцільним є проведення дослідження регіонального розвитку по наступним стратегіям:

1. Покращення демографічної ситуації.
2. Інноваційна стратегія. Під даною стратегією будемо розуміти лише збільшення обсягів інвестування у інноваційну діяльність.
3. Інноваційно-соціальна стратегія. Дано стратегія є розширенням попередньої стратегії. Але окрім виключного фінансування інноваційних досліджень у цій стратегії фінансуються також заклади охорони здоров'я і соціальної сфери.
4. Стратегія покращення економічних показників. Неофіційна сьогодення стратегія.

За обраними стратегіями із використанням побудованої моделі динамічного розвитку регіону було проведено дослідження майже всіх регіонів-областей України.

Розглянемо дослідження динаміки регіону на прикладі Вінницької області. Згідно даних головного управління статистики Вінницької області основними галузями є переробна промисловість і сільське господарство, що зменшує ризик впливу виснаження невідновлюваних ресурсів на економіку регіону. Достатньо велика кількість основних засобів закладів освіти і охорони здоров'я дозволяє проводити інноваційну політику в області і ставити стратегічні цілі, щодо покращення демографічної ситуації шляхом збільшення середньої тривалості життя.

На рис. 2 можна бачити динаміку валового регіонального продукту області при різних стратегіях - при нинішній політиці ВРП в середньому буде зростати. При чому періоди збільшення будуть змінюватись періодами зменшення продукту. Дано ситуація пов'язана з поступовим виснаженням ресурсів.

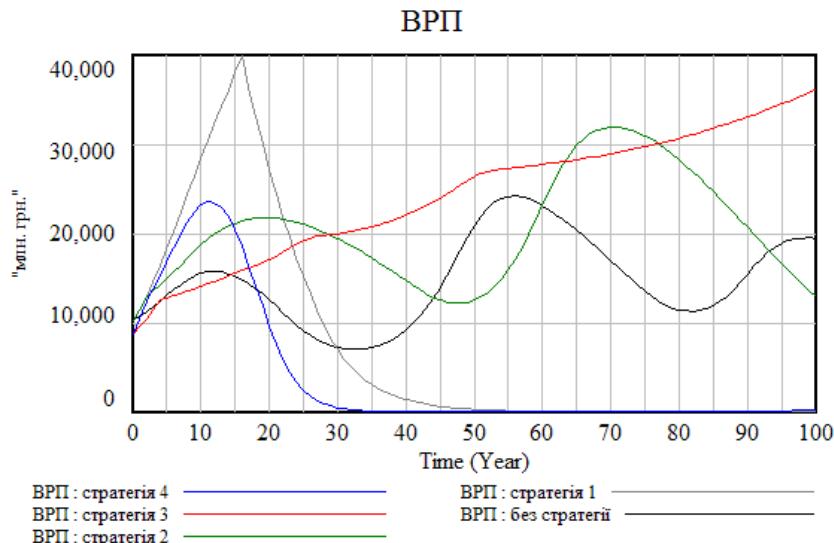


Рис. 2 Динаміка валового регіонального продукту за різних стратегій

Дослідивши поведінку розвитку ряду областей України із використанням розробленої моделі динаміки регіонів для обраних чотирьох сценаріїв було показано, що промислова стратегія призводить до катастрофічних наслідків, незважаючи на те, що для перших десяти років моделювання дає оптимістичні результати. Analogічний результат розвитку областей маємо при застосуванні демографічної стратегії, що полягає у спробах максимально збільшити кількість населення, в основному за рахунок міграції. А от інноваційна і науково-соціальна стратегії показали можливість їх застосування для стійкого розвитку області.

Проведення таких досліджень надасть можливість прийняти ефективні рішення на рівні регіонів, що мають забезпечити задовільний рівень їх сталого розвитку.

Таким чином, авторами було розглянуто можливість використання системної динаміки для моделювання розвитку областей України. Для цього використовувалась спрощена модель регіону-області, за допомогою якої проводилось оцінювання різних стратегій сталого розвитку та вибір найефективніших з них.

1. *Форрестер Дж. Мировая динамика* // М., Наука. – 1978.
2. *Лычко Н.Н. Компьютерное моделирование социально-экономического развития регионов в системах поддержки принятия решений/ III Международная конференция «Идентификация систем и задачи управления» SICPRO'04, М., 2004.*
3. *Путолов В.А., Горохов А.В. Системная динамика регионального развития. //Мурманск, НИЦ «Пазори» - 2002. – 306 с.*

ОЦІНЮВАННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ СКЛАДОВОЇ СТАЛОГО РОЗВИТКУ РЕГІОНІВ УКРАЇНИ З ВИКОРИСТАННЯМ ІНДЕКСУ ЕКОЛОГІЧНОЇ КЕРОВАНОСТІ

Коломієць Д.Р., Джигірей І.М.

Національний технічний університет України «КПІ», disclaimer@mail.ru

Індикатори є основою для прийняття рішень у багатьох напрямках та сприяють перенесенню знань фізичних і соціальних наук у керовані інформаційні системи, які забезпечують процес прийняття рішень. За допомогою індикаторів можна вимірювати, оцінювати й аналізувати прогрес у досягненні цілей сталого розвитку. Серед існуючих

систем індикаторів сталого розвитку варто виділити індекс екологічної керованості (EPI 2008) [1], що зосереджений не лише на оцінюванні екологічної сталості, але й дозволяє проаналізувати ефективність екологічної політики оцінюваних об'єктів (країн), а саме

- визначати пріоритетні екологічні проблеми;
- відслідковувати контролювання забруднень й ефективність керування природними ресурсами;
- висвітлити, які рішення й дії призвели до позитивних зрушень;
- виявити неефективне керування;
- забезпечити порівняльний аналіз, визначення лідерів й аутсайдерів;
- виявити найкращі практики й успішні моделі екологічного керування.

EPI 2008 та його складові визначають здатність тієї або іншої країни захищати своє навколоішнє середовище як у теперішній період часу, так і в довгостроковій перспективі, виходячи з наявної національної екологічної системи; можливості протидії екологічним впливам і зниження залежності людей від екологічних впливів; соціальних і інституціональних можливостей країни відповідати на екологічні виклики; можливості глобального контролю над екологічним станом країни й т.п. Крім того, вони можуть використовуватися як потужний інструмент для прийняття рішень на аналітичній основі з врахуванням соціального й економічного вимірів сталого розвитку країни [2].

Запропоновано регіональний індекс екологічної керованості (УкрPIEK), який концептуально спирається на систему оцінювання EPI 2008, але враховує національні пріоритети в екологічній політиці, призначений для оцінювання об'єктів нижчого рівня (регіони України) та використовує наявну мережу моніторингу як джерело вихідних даних [3]. Індекс оцінювання регіональної екологічної керованості, як і базовий EPI 2008, містить дві категорії «Екологічне здоров'я» (санітарний стан навколоішнього середовища) і «Продуктивні природні ресурси» (життєздатність екосистем), які у свою чергу включають набір індикаторів сталого розвитку. Для оцінювання екологічної керованості використовується принцип «блізькість до мети»: призначаючи цілі й вимірюючи близькість відповідного показника для оцінюваного регіону України до мети, УкрPIEK забезпечує реальний фундамент для політичного аналізу й рамки для оцінювання ефективності керування природоохоронною діяльністю.

Адаптація індексу екологічної керованості для оцінювання регіонів України вимагає не тільки модифікації набору індикаторів, їх узгодження та обґрунтування з метою використання на регіональному рівні, але й отримання абсолютнох зафікованих цілей, до яких необхідно прагнути. У визначені значень цілей для індикаторів зокрема керувались діючими нормативами гранично допустимої концентрації хімічних речовин у ґрунтах, для водних об'єктів та повітря. Необхідно також відзначити, що значення деяких цілей були отримані на основі Цілей Розвитку Тисячоліття для України, адаптованих з урахуванням особливостей стану і розвитку нашої країни.

Після адаптування системи оцінювання було проведено розрахунок значень УкрPIEK для областей України та сформовано їх рейтинг на основі даних 2008 р. Першу п'ятірку представлено в табл. 1. Виконано аналіз чутливості системи оцінювання та порівнювання отриманого рейтингу з раніше розрахованими рейтингами екологічної керованості для регіонів України.

Таблиця 1 – Рейтинг областей Україна згідно значень УкрPIEK 2008

Область	Позиція
Херсонська	1
Чернігівська	2
Волинська	3
Миколаївська	4
Харківська	5

Розроблено програмний комплекс розрахунку УкрPIEK за даними звітних років (рис. 1). Програмний продукт дозволяє змінювати вплив різних складових (клімат, якість атмосферного повітря, охорона здоров'я населення тощо) на загальний рейтинг об'єкту згідно УкрPIEK.

	1	2	3	4	5	6
1	Область	Позиція	Балы	Область	Позиція	Балы
2	Николаївська	1	95	Запорізька	13	60
3	Сумська	2	94	Полтавська	14	59
4	Чернігівська	3	94	Донецька	15	59
5	Херсонська	4	89	Київська	16	58
6	Львівська	5	82	Вінницька	17	57
7	Тернопільська	6	81	Дніпропетровська	18	55
8	Івано-Франківська	7	79	Луганська	19	53
9	Харківська	8	75	АР Крим	20	50
10	Кіровоградська	9	70	Житомирська	21	50
11	Хмельницька	10	66	Волинська	22	50
12	Рівненська	11	65	Закарпатська	23	48
13	Черкаська	12	65	Одеська	24	37

Рис. 1. Виведення результатів розрахунку у вікні програмного продукту (мовою оригіналу)

Незважаючи на гостру необхідність в індикаторах, зокрема й агрегованих, які дозволяють відслідковувати стан навколошнього середовища на національній базі, оцінювати керування навколошнім середовищем і природними ресурсами, розробки у цьому напрямку потребують вдосконалення. Запропонований УкрPIEK може бути використано як самостійний інструмент оцінювання сталого розвитку, так і як одну зі складових комплексного соціо-екологічного-економічного оцінювання розвитку регіонів, наприклад у якості індексу екологічного виміру в дослідженні [2].

1. *Environmental Performance Index 2008* [Electron. resource] / Yale University. – Access link: <http://epi.yale.edu/>
2. Аналіз сталого розвитку – глобальний і регіональний контексти: У 2 ч. / Міжнар. рада з науки (ICSU) [та ін.]; наук. кер. М. Згуровський. – К.: НТУУ «КПІ», 2009. – Ч. 1. Глобальний аналіз якості і безпеки життя людей.
3. Коломієць, Д.Р. Оцінювання екологічної керованості регіонів України з використанням принципу близькості до мети [Текст] / Д.Р. Коломієць, І.М. Джигірей // Матеріали XI міжн. наук.-техн. конф. «Системний аналіз та інформаційні технології», Київ, 26-30 травня 2009 р. / [наук. ред. Н.Д. Панкратова]. – Київ: ННК «ІПСА» НТУУ «КПІ», 2009. – С. 117.
4. Аналіз сталого розвитку – глобальний і регіональний контексти: У 2 ч. / Міжнар. рада з науки (ICSU) [та ін.]; наук. кер. М. Згуровський. – К.: НТУУ «КПІ», 2009. – Ч. 2. Україна в індикаторах сталого розвитку. Аналіз – 2009.

СВІТОВА ПРАКТИКА КОМПЛЕКСНОГО КЕРУВАННЯ І ОЦІНЮВАННЯ СТАЛОСТІ РОЗВИТКУ ПРИБЕРЕЖНИХ ЗОН

Статюха Г.О., Чашник Д.В.

Національний технічний університет України «КПІ», gen.statyukha@mail.ru

«Комплексне керування прибережною зоною (інтегрована система керування прибережними територіями) є адаптивний процес керування ресурсами для сталого розвитку прибережних територій. Сталий розвиток вимагає забезпечення гарантованої кількості і якості прибережних ресурсів не лише для задоволення потреб теперішнього покоління, але й для забезпечення майбутніх поколінь стійкими доходами від економічних та екологічних послуг» [1].

Нині в Євросоюзі прийнята і функціонує програма комплексного керування прибережними зонами (ККПЗ). Індикатори сталості цієї програми відображають різні сфери

сталого розвитку прибережних територій. Основою ККПЗ є набір індикаторів з описом та методиками розрахунку і структура розподілення індикаторів за напрямками [2]. Індикатори відповідають основним напрямкам (завданням) сталого керування прибережними зонами, що забезпечує можливість інверсного аналізу та ранжування. Робоча група з індикаторів і даних (WG-ID) запропонувала у 2003 р. впровадження двох наборів індикаторів:

- набір індикаторів для оцінювання процесу впровадження ККПЗ (*індикатори прогресу*);
- основний набір з 27 індикаторів (містять 44 змінні) для оцінювання сталого розвитку прибережних зон (*індикатори сталості*).

Основними документами для проекту DEDUCE [3] – практичної частини ККПЗ – є *стандартний формат індикаторів*, тобто методологія їх розрахунку, (SIF, Standard Indicator Format) та *таблиці індикаторів*, тобто аналітична, таблична й графічна результуюча інформація, (IFS, Indicator Fact Sheet).

Альтернативою ККПЗ є такі розробки у сфері оцінювання сталого розвитку прибережних зон як

- проект SAIL (Schéma d'Aménagement Intégré du Littoral) для південного регіону Північного моря, започаткований у 1999 р.;
- проект Nordic Sustainable Development Indicators (2009 р.) Ради міністрів Північних країн;
- проект NSESD (National Strategy for Ecologically Sustainable Development) уряду Австралії та розроблені у його рамках індикатори для звітування щодо екологічної сталості дельти річки та морських зон;
- проект «Індикатори сталого розвитку для комплексного керування прибережною зоною південно-східної Балтики» (SDI-4-SEB), реалізований при фінансовій підтримці Євросоюзу в рамках програми «Сусідство: Литва, Польща й Калінінградська область Російської Федерації» та інші проекти.

Аналіз цілей та результатів проектів із впровадженням сталого розвитку прибережних зон дозволяє зробити такі висновки:

- ступінь відповідності європейського методологічного досвіду екологічним реаліям України є високою (а саме високою є практична застосовність методології ККПЗ для України);
- Україна відстає у впровадженні ККПЗ порівняно з країнами Причорномор'я;
- Для країн Причорномор'я відсутні інструменти для оцінювання прогресу впровадження ККПЗ, тоді як методології контролювання впровадження ККПЗ в Європі є досить чіткими;
- в Чорноморському регіоні відсутні інструменти оцінювання сталого розвитку прибережних зон;
- необхідне більш широке впровадження в Україні практичної сторони методології ККПЗ.

Для кількісного вимірювання сталого розвитку прибережних регіонів України пропонується використовувати набір індикаторів та методологічну базу ККПЗ. Однак для використання методологічної бази ККПЗ на суб-національному рівні необхідне її адаптування. Кроки по адаптації методології ККПЗ:

- модифікування системи оцінювання (набору індикаторів);
- перерозподілення індикаторів по напрямам (цілям, завданням);
- оцінювання актуальності індикаторів для України;
- коригування масштабів вимірювання змінних;
- змінювання методології розрахунку індикаторів.

У рамках дослідження розглянуто досвід впровадження проектів зі сталого керування приморськими регіонами для країн Чорноморського басейну, розглянуто проекти DEDUCE, SPICOSA, PlanCoast та інші, які розвиваються в країнах Євросоюзу. Запропоновано рекомендації щодо впровадження методики оцінювання сталого керування прибережними зонами для України та відібрано ключові питання і завдання, які потребують вирішення при

оцінюванні сталого розвитку приморських регіонів у масштабі України (зонування за критеріями, вибір індикаторів та індексів тощо). Особливу увагу приділено розробленню моделей оброблення даних для прибережних зон з метою розрахунку індексів якості та безпеки життя людей. Розглянуто перспективи циклічної моделі «морська екосистема – скидання відходів у море» та її інтеграції в загальну систему оцінювання сталого розвитку.

Це дослідження пов'язане з роботами НТУУ «КПІ» та ННК «ПІСА» у сфері оцінювання сталого розвитку на регіональному рівні в Україні [4]. Дослідження проводиться за підтримки Світового центру даних «Геоінформатика та станий розвиток» і мережі університетів Чорноморського регіону (BSUN).

1. *Coastal Zone Management* [Electron. resource]. – Access link: <http://www.unep.org/egionalseas/Issues/management/mngt/default.asp>
2. *Evaluation of Integrated Coastal Zone Management (ICZM) in Europe* [Electron. resource]: Final Report / International Ocean Institute. – Cologne, 2006. – 360 p. – Access link: http://ec.europa.eu/environment/iczm/pdf/evaluation_iczm_report.pdf
3. *Indicators guideline* [Electron. resource]: To adopt and indicator-based approach to evaluate coastal sustainable development // DEDUCE consortium. – Barcelona, 2007. – 98 p. – Access link: http://deduce.eu/PDF-NewsLetter/indicators_guidelines.pdf
4. Аналіз сталого розвитку – глобальний і регіональний контексти: У 2 ч. / Міжнар. рада з науки (ICSU) [та ін.]; наук. кер. М. З. Згурівський. – К.: НТУУ «КПІ», 2009. – Ч. 2. Україна в індикаторах сталого розвитку. Аналіз – 2009.

ВИКОРИСТАННЯ ПАРТИЦИПАТИВНОГО ПІДХОДУ ДО КЕРУВАННЯ ПРИРОДНИМИ РЕСУРСАМИ В УКРАЇНІ

Статюха Г.О., Джигирей І.М., Оборонов Т.Ю., Шевченко Я.В.

Національний технічний університет України «КПІ», dzhygutey@gmail.com

Партиципативне керування природними ресурсами (ПКПР, англ. Participatory Natural Resource Management) передбачає залучення до прийняття рішень усіх зацікавлених сторін, спільне встановлення задач та побудування спільного плану дій для їх вирішення. Типовими складовими ПКПР є узгодження принципів, правил та норм керування природними ресурсами та контролювання їх дотримання. Партиципативність означає повне залучення місцевої громади у певну програму розроблювану щодо керування природними ресурсами – від попереднього аналізу до планування, впровадження, моніторингу, оцінювання, сталих функціонування та експлуатування [1]. Посередником і зацікавленою стороною у цьому процесі може виступати державна установа, недержавна організація тощо. Інституціоналізація є основним підґрунтям ефективного ПКПР, тобто керування природними ресурсами є більш ефективним і сталим, якщо його законно інституціоналізовано на місцевому рівні.

Екологічне прийняття рішень вимагає комплексного розгляду екологічних, економічних і соціальних аспектів та активної участі усіх зацікавлених сторін, їх раннього залучення у екологічні проекти, зокрема і у проекти сталого керування природними ресурсами. З цієї точки зору партіципативний підхід може бути використано для керування природними ресурсами у різноманітних галузях – лісогосподарюванні, водогосподарюванні, керуванні приморськими зонами, рибальстві, керуванні природоохоронними зонами, тваринництві тощо – як запоруку відповідності прийнятих рішень та впроваджуваних проектів принципам сталого розвитку. Це дослідження представляє використання партіципативного підходу в двох напрямах – сталому лісогосподарюванні (англ. Sustainable Forest Management) та комплексному керуванні водними ресурсами (англ. Integrated Water Resource Management).

Згідно з визначенням продовольчої та сільськогосподарської організації ООН «стале лісівництво – це керування і використання лісів і лісових угідь таким чином і на такому рівні, що сприяє збереженню біорізноманіття, продуктивності, відновної здатності,

життєздатності та потенціалу виконувати, нині й у майбутньому, необхідних екологічних, економічних і соціальних функцій на місцевому, національному і глобальному рівнях не шкодячи іншим екосистемам». Тобто мова йде про баланс між зростаючими вимогами суспільства щодо лісопродукції та збереженням здоров'я лісів і різноманіття. Оскільки ліси – спільний ресурс, місцеві інституції є основою сталого лісівництва, а соціальні, технічні, організаційні й адміністративні можливості повинні базуватись на існуючих місцевих ініціативах. Впровадження партicipативного керування лісогосподарствами як активної взаємодії місцевої громади і місцевого уряду для прийняття рішень стосовно ведення лісогосподарювання на усіх рівнях є необхідною запорукою сталого розвитку [2].

Комплексне керування водними ресурсами, за визначенням Глобального водного партнерства, – це процес, що сприяє координованому розвитку та керуванню водними, земельними та пов'язаними з ними ресурсами для підвищення результативності економічного та соціального добробуту, справедливим чином і не наражаючи на небезпеку сталий розвиток життєво важливих екосистем. Участь громадськості через залучення місцевих громад у прийняття рішень щодо керування водними ресурсами набуває значимості й широкого визнання. Наприклад, один з дублінських принципів, а саме інституційний, проголошує: «Розвиток і керування водними ресурсами повинні базуватись на партicipативному підході з залученням користувачів, проектувальників й осіб, що приймають рішення, на усіх рівнях» [3]. Все частіше рішення щодо керування природними ресурсами стають спільними, на відміну від прийняття їх виключно експертами, урядовцями або іншими фахівцями.

Методи ПКПР повинні забезпечувати механізми реалізації групового прийняття рішень. окрім зацікавлені особи разом з членами місцевих громад звичайно мають різні сподівання та, можливо, конфліктуючі цілі, які безперечно ускладнюють прийняття рішень щодо керування природними ресурсами. Багатокритеріальне прийняття рішень (БПР) – одна з найуживаніших моделей у керуванні природними ресурсами, яка дозволяє враховувати безліч факторів, допомагає структурувати задачу та забезпечує отримання раціональних, допустимих й зрозумілих рішень. Спільне використання БПР та партicipативного підходу є дієвим інструментом керування природними ресурсами, який дозволяє залучити усіх зацікавлених до процесу прийняття рішень.

Аналіз множини методів БПР показав, що слід обрати метод аналізу ієархій (MAI) як метод використовуваний для ПКПР у цьому дослідженні. Метод аналізу ієархій дає змогу зрозумілим і раціональним чином структурувати складну проблему прийняття рішень у вигляді ієархії, порівняти й виконати кількісне оцінювання альтернативних варіантів рішення. Оскільки партicipативне дослідження, яке передує розробленню і впровадженню проекту ПКПР, часто вимагає врахування конфліктуючих цілей місцевої громади, місцевого уряду, квазі-урядових структур, недержавних організацій, зокрема й екологічних, приватного сектору і т.д., пропонується використати дворівневе зважування у процедурі прийняття рішень. Вагами нижнього рівня будемо вважати пріоритети критеріїв вузлів отримуваної ієархічної структури. Інформацію для розставлення цих ваг одержують за допомогою оцінювання тверджень експертів, залучених у проект, або зовнішніх експертів. Вагами верхнього рівня будемо вважати відносну важливість думки «опонентів» – ключових учасників. Ваги верхнього рівня присвоює «посередник» – зовнішні експерти не залучені у проект, державні урядовці і т.п., тобто третя, незацікавлена сторона, або ці ваги одержують за допомогою додаткових емпіричних досліджень (як, наприклад, у дослідженні [4]).

Запропонована методика прийняття рішень для ПКПР, у тому числі сталого керування природними ресурсами, нині успішно реалізується у двох проектах

- безпосередня участь місцевої громади у лісовпорядкуванні лісництв державного підприємства «Клеванське лісове господарство» (Рівненська область);

Місцеві жителі є інформаційною «підтримкою» в керуванні багатофункціональними лісогосподарствами, яким є Клеванський держлісгосп, що реалізує лісозаготівлю, лісовідтворення, лісозбереження, відтворення мисливського фонду тощо та знаходиться на

кордоні двох фізико-географічних областей – Луцько-Рівненської та Костопільської – що відобразилося у неоднорідності оцінюваних у дослідженні лісових масивів.

- залучення молоді до боротьби з забрудненням, замулюванням і заростанням р. Остер (Чернігівська область).

Остер, і особливо малі річки його басейну, внаслідок природних особливостей (низький потенціал самоочищення) і високого навантаження (будівництво водосховищ і ставків, вплив житлово-промислового комплексу м. Ніжин тощо) зазнають значного антропогенного впливу. Другий представлений проект реалізується як веб-орієнтована система підтримання прийняття рішень у комплексному керуванні водними ресурсами з метою широкого охоплення представників місцевих громад, особливо молоді.

1. Negi S.S. Participatory Natural Resource Management [Text] / S.S. Negi. – New Delhi: Indus Pub. Co., 2001. – 211 p.
2. Статюха, Г.О. До питання впровадження інноваційних інструментів сталого лісогосподарювання в Україні [Текст] / Г.О. Статюха, І.М. Джигирей, Оборонов Т.Ю. // Матеріали XI міжн. наук.-техн. конф. «Системний аналіз та інформаційні технології», Київ, 26-30 травня 2009 р. / [наук. ред. Н.Д. Панкратова]. – Київ: ННК «ІПСА» НТУУ «КПІ», 2009. – С. 206.
3. The Dublin Statement on Water and Sustainable Development: [Electron. resource]. – Access link: <http://www.un-documents.net/h2o-dub.htm>
4. Слава, С.С. Ключові учасники життєздатного розвитку: порівняльні емпіричні моделі м. Ужгород (Україна) та м. Атенс (США) [Текст] / С.С.Слава, С.Кондрей // Науковий вісник Ужгородського університету. Економіка. – 2008. – Вип. 26. – С. 156–162.

СЕКЦІЯ 6
КОМП'ЮТЕРНО-ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ
В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

**ЗАСТОСУВАННЯ КОМП'ЮТЕРНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ПРИ ВИКЛАДАННІ
ДИСЦИПЛІНИ «МЕТРОЛОГІЯ, ТЕХНОЛОГІЧНІ ВИМІРЮВАННЯ ТА ПРИЛАДИ»**

Бондаренко С.Г., Сангінова О.В.

Національний технічний університет України «КПІ», sgb@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Сьогодні зростаючого значення набувають університети, здатні продукувати ключову складову сучасної економіки - знання. Тому їх роль полягає в підготовці кадрів відповідно до потреб швидко змінюючогося ринку праці, фахівців, які вміють як розробляти новітні технології, так і оперативно упроваджувати їх у виробництво.

Останнім часом збільшується протиріччя між зростаючим потоком нової інформації, яку необхідно засвоїти студентам, і часом, що відведений на аудиторні заняття. Внаслідок зменшення за останні роки аудиторної кількості годин, які виділяються на вивчення курсу приблизно у два рази, ускладнюється можливість висвітлення основних питань програми на лекційних заняттях, а самостійно опанувати 40-60 відсотків складного теоретичного матеріалу студентам досить складно. Разом з тим на практичні та лабораторні заняття виділяється незначна кількість годин, що вимагає застосування інноваційних технологій організації навчального процесу для ефективного засвоєння практичного матеріалу і набуття практичних навичок розв'язання задач та роботи з вимірювальними приладами.

Застосування комп'ютерних інформаційних технологій при викладанні дисциплін дозволяє систематизувати матеріал курсу і покращити якість як викладання, так і засвоєння матеріалу.

Дисципліна «Метрологія, технологічні вимірювання та прилади» відноситься до циклу професійної та практичної підготовки і викладається для студентів З курсу. Детальна інформація з дисципліни наведена в табл. 1.

Таблиця 1 - Розподіл навчального часу дисципліни «Метрологія, технологічні вимірювання та прилади» за видами занять для студентів хіміко-технологічного факультету

Освітньо-кваліфікаційний рівень: бакалавр								
Напрям підготовки: 0925 автоматизація та комп'ютерно-інтегрованих технологій								
Семестри	Всього кредитів/годин	Розподіл навчального часу за видами занять				Контрольні заходи		Семестр. атест.
		Лекції	Практ. Занят.	Лаб. роботи	Самос. робота	МКР	РР, РГР	
5,6	5,0/180	36	18	18	90	2	1/1	5,6

МКР – модульна контрольна робота, РР – розрахункова робота, РГР – розрахунково-графічна робота

Як видно з наведеної таблиці, обсяг годин, запланований для даної дисципліни, дозволяє в достатньо повному обсязі розглянути загальні метрологічні поняття і принципи визначення метрологічних характеристик засобів вимірювальної техніки, будову і принципи дії основних приладів, що застосовуються на хімічних виробництвах, проте не дозволяє в повному обсязі ознайомити студентів з новітніми й постійно змінюючимися розробками провідних виробників засобів вимірювання. Безперечним є те, що підготовка творчо мислячого інженера вимагає не тільки вивчення базових понять дисципліни, а і вміння застосовувати отримані знання для розвязання практичних задач, а також знайомство з новітніми розробками у цій області й формування установки на безперервну освіту.

З цією метою на кафедрі кібернетики хіміко-технологічних процесів університету впроваджена модульна побудова курсу. Дисципліна складається з двох модулів -

«Метрологія» та «Технологічні вимірювання та прилади». Перший модуль містить 18 годин лекцій та 18 годин практичних занять. Для перевірки знань передбачено РР та МКР. Одна МКР поділяється на 2 частини для проміжної перевірки знань з основних розділів дисципліни. Другий модуль включає 18 лекційних годин та 18 годин для виконання лабораторних робіт. Для перевірки знань передбачено РГР та МКР.

В рамках вказаних модулів лекційний курс будується таким чином, щоб забезпечити можливість опанування фундаментальних принципів дисципліни.

При проведенні лабораторних робіт виконується не тільки експериментальна та розрахункова частини, а й захист лабораторних робіт. Уведена рейтингова система оцінювання передбачає оцінювання окремо підготовки до виконання лабораторної роботи (вхідний контроль) та якості підготовленого протоколу до роботи; виконання запланованої експериментальної частини та перевірку достовірності отриманих даних; захист лабораторної роботи, який передбачає спілкування студента з викладачем, висвітлення й обговорення найбільш суттєвих питань як теоретичного, так і експериментального плану. Під час виконання лабораторних робіт студент не тільки набуває навичок практичної роботи з засобами вимірювальної техніки (ЗВТ), а й вчиться визначати метрологічні характеристики ЗВТ, аналізувати та математично обробляти результати вимірювань.

В процесі навчання у студентів необхідно сформувати цілісні уявлення про основи будови і функціонування ЗВТ. Для цього недостатньо лише виконання лабораторних робіт. Слід продовжити таке ознайомлення при розв'язуванні практичних (експериментальних) задач, які пов'язані з визначенням метрологічних характеристик ЗВТ, специфічністю їх конструкції, умовами застосування тощо.

Враховуючи важливість самостійної роботи студентів та її роль у вдосконаленні фундаментальної підготовки, на кафедрі розроблені методичні вказівки, які враховують специфіку кожного з розділів дисципліни і містять не тільки теоретичний матеріал, але й вказівки до проведення лабораторних і практичних занять, а також питання для самоконтролю студентів.

Студенти мають можливість ознайомитись з методикою виконання лабораторних робіт як за допомогою методичних вказівок, що видані на кафедрі (друковані та електронні видання), так і в режимі on-line (матеріали на сторінках викладачів кафедри). Також на кафедрі розроблений мультимедійний дистанційний курс [1], який дозволяє студентам підготуватись до виконання лабораторних робіт і виконати заплановані дослідження на віртуальних установках, які повністю відтворюють реальну картину дослідів. Цей етап роботи студент може виконати як у комп'ютерних класах кафедри, так і на домашньому комп'ютері, отримавши доступ у викладача. Фактично лабораторний практикум WEB можна використовувати для навчання (у тому числі і дистанційного) як в глобальній, так і в локальній мережі або ж на компакт-диск дисках.

Контроль якості засвоєння матеріалу перевіряється протягом семестру: під час розв'язання індивідуальних задач на практичних заняттях, при виконанні РР та РГ, а також при написанні модульних контрольних робіт. Для кожного студента розробляється індивідуальний варіант завдання. Всі види робіт протягом семестру оцінюються за бальною системою, які враховуються у семестровій атестації. Передбачені також заохочувальні та штрафні бали.

Застосування комп'ютерних інформаційних технологій при викладанні дисциплін дозволило покращити сприйняття матеріалу, що виноситься на самостійне вивчення, за рахунок наочності віртуальних курсів, надання студентам додаткових матеріалів з мережі Internet.

1. Бондаренко С.Г., Сангинова О.В., Мелихов Л.А. Разработка интерактивной информационной обучающей системы «Технологические измерения». Тези доповідей Першої науково-практичної конференції з міжнародною участю «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях», Черкаси: Вид-во «Черкаський ЦНТЕІ», 2008.-С.198-199.

ДЕЯКІ ЗАСОБИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКЛАДАННЯ ДИСЦИПЛІНИ «ТЕОРІЯ ЙМОВІРНОСТІ ТА ВИПАДКОВІ ПРОЦЕСИ»

Брановицька С.В., Бондаренко О.С.

Національний технічний університет України «КПІ», kxtp@ntu-kpi.kiev.ua

Учбова дисципліна «Теорія ймовірності та випадкові процеси» належить до циклу фундаментальних дисциплін при підготовці бакалавра зі спеціальності «Комп'ютерно-інтегровані технологічні процеси та виробництва» і викладається згідно з курсового плану студентам хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «КПІ» (напрямок підготовки «Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології»).

Мета та завдання дисципліни – навчити студентів користуватись на практиці ймовірно-статистичними методами, які є базовими для теорії прийняття рішень – складової частини сучасного менеджменту.

Уесь матеріал дисципліни складається з трьох розділів: основи теорії ймовірностей, основи математичної статистики, елементи теорії випадкових функцій. В кожному з розділів розглядаються основні поняття, означення, правила, необхідні для розв'язування конкретних задач.

Багаторічний досвід викладання цієї дисципліни показує, що найбільші труднощі виникають у студентів при застосуванні теорії для розв'язування практичних задач. Тому для набуття студентами навичок самостійного застосування ймовірносно-статистичних методів для обробки і аналізу результатів експериментальних спостережень і прийняття на їх основі обґрунтованих рішень були видані методичні вказівки [1], [2]. Вони містять в стисливому вигляді необхідний теоретичний матеріал, приклади розв'язування типових задач, контрольні завдання для самостійної роботи. На кожному практичному занятті кожен студент отримує індивідуальне завдання. Це дає можливість викладачу оцінити якість засвоєння теоретичного матеріалу, а студенту набути практичні навички.

Прикладом одного з таких завдань може бути:

1. Пристрій складається з трьох незалежно працюючих елементів. Імовірність відмови кожного елемента в одному досліді дорівнює 0,1. Що імовірніше, що в одному досліді відмовлять:

- а) менше двох елементів;
- б) не менше двох елементів;
- в) рівно два елементи?

2. Випадкові величини X, Y, Z задані диференціальними функціями:

$$f(x) = \frac{1}{3\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-1)^2}{18}}$$

$$f(y) = \frac{1}{5\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(y-1)^2}{50}}$$

$$f(z) = \frac{1}{6\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(z-2)^2}{72}}$$

Для якої з випадкових величин нормальна крива буде найбільш «пологою»?

3. Випадкові величини X, Y, Z задані законами розподілу:

X	2	3
p	0,6	0,4

Y	1	4
p	0,9	0,1

Z	2	5
p	0,3	0,7

Яка з випадкових величин має найбільший центральний момент другого порядку?

4. Випадкові величини X , Y , Z розподілені рівномірно: X - в інтервалі $(1; 3)$; Y – в інтервалі $(2; 6)$; Z – в інтервалі $(1; 7)$. Яка з випадкових величин має найменше середнє квадратичне відхилення?

5. Випадкові величини X , Y , Z задані інтегральними функціями:

$$F(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } x \leq 0 \\ \frac{x}{2} & \text{при } 0 < x \leq 2 \\ 1 & \text{при } x > 2 \end{cases}; \quad F(y) = \begin{cases} 0 & \text{при } y \leq 0 \\ \frac{y}{4} & \text{при } 0 < y \leq 4 \\ 1 & \text{при } y > 4 \end{cases}; \quad F(z) = \begin{cases} 0 & \text{при } z \leq 0 \\ \frac{z}{3} & \text{при } 0 < z \leq 3 \\ 1 & \text{при } z > 3 \end{cases}$$

Яка із випадкових величин має найбільшу дисперсію?

Розв'язання таких задач не потребує знання складних формул та складних математичних розрахунків, потрібно уважно проаналізувати задачу і зробити правильні висновки.

При вивченні статистичних методів обробки експериментальних даних, таких, як статистична перевірка статистичних гіпотез, кореляційний та регресійний аналіз, визначення характеристик випадкових функцій на основі дослідних даних, з метою активізації самостійної роботи студентів (СРС) та підвищення її ефективності, необхідно користуватися існуючим програмним забезпеченням ПЕОМ [3], а також вміти самостійно розробляти необхідні програми.

У програмному забезпечення Excel передбачена можливість розв'язання багатьох важливих задач теорії ймовірностей та математичної статистики. При цьому забезпечується висока точність обчислень, можливість роботи з великими об'ємами статистичних даних.

Одним із засобів покращення засвоєння студентами учебового матеріалу на лекції є пояснення теоретичних положень на великій кількості задач, які не потребують складних розрахунків, а спонукають студентів думати і аналізувати ту чи іншу ситуацію.

Для кращого засвоєння методів математичної статистики, учебним планом передбачена розрахункова робота, виконання якої у студентів не викличе труднощів, якщо вони скористаються методичними вказівками [2] і ПЕОМ [3].

Ефективність управління процесом навчання підвищується тільки в результаті його індивідуалізації, методично правильного вибору частоти, форми і змісту контролю для кожного виду занять. В даній дисципліні контроль відбувається у відповідності з рейтинговою системою оцінки успішності студентів.

1. Теорія ймовірностей та випадкові процеси: Метод. вказівки і завдання до виконання самостійної роботи для студ. напряму підготов. 6.050202 «Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології». / Уклад.: С.В.Брановицька, Т.В.Бойко, О.М.Жигір. – К.: НТУУ «КПІ», 2008. – Ч.І: Основи теорії ймовірностей. -44с.
2. Теорія ймовірностей та випадкові процеси: Метод. вказівки до виконання розрахункової роботи для студ. напряму підготов. 6.050202 «Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології» / Уклад.: С.В.Брановицька, Т. В.Бойко, О.В.Сангінова. – К.: НТУУ «КПІ», 2008. – Ч.2: Математична статистика. -48с.
3. Барковський В.В., Барковська Н.В., Лопатін О.К. Теорія ймовірностей та математична статистика. – Київ: ЦУЛ. 2002 – 448 с. – Серія: Математичні науки.

ЗАСТОСУВАННЯ НОВІТНІХ ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ОРГАНІЗАЦІЇ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ З КУРСУ «ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ»

Соколова І.В., Грузнова С.В.

Чернігівський національний педагогічний університет ім. Т.Г. Шевченка

У даній роботі представлений програмний комплекс дисципліни „Загальна хімія” направлений на організацію самостійної роботи студентів з хімії вищих навчальних закладів в умовах застосування новітніх інформаційних технологій. Сучасний етап реформування вищої освіти України характеризується поступовим входженням її до європейського

освітнього простору в рамках, встановлених Болонською декларацією. Згідно з цим відбулися зміни в організації навчання студентів - перехід до кредитно-модульної системи, що призвело до скорочення аудиторного навантаження студентів і збільшення часу на самостійну роботу.

Самостійна діяльність студента полягає переважно в опрацюванні відповідної навчально-наукової літератури та періодичних видань з метою надбання загальноосвітніх та професійних знань, умінь і навичок. Однак, недостатнє фінансування державою системи освіти, привело до збідення бібліотечних фондів, недостатнього забезпечення студентів друкованою навчальною літературою. Вихід з такої ситуації ми бачимо в створенні та впровадженні в навчальний процес літератури нового типу — електронного підручника.

В основу створення електронного підручника, нами закладено принципи, запропоновані О. В. Зіміною [1]:

- 1) принцип квантування: розбивка матеріалу на розділи, що складаються з модулів, мінімальних за об'ємом, але замкнутих за змістом;
- 2) принцип повноти: кожен модуль повинен мати наступні компоненти теоретичне ядро, контрольні питання по теорії, приклади розв'язування задач, задачі та вправи для самостійного розв'язування тощо;
- 3) принцип наочності: кожен модуль повинен складатися з колекції кadrів з мінімумом тексту й візуалізацією, що полегшує розуміння й запам'ятовування нових понять, тверджень і методів;
- 4) принцип розгалуження: кожен модуль повинен бути зв'язаний гіпертекстними посиланнями з іншими модулями так, щоб у користувача був вибір переходу в будь-який інший модуль;
- 5) принцип регулювання: учень самостійно управляє зміною кadrів, має можливість викликати на екран будь-яку кількість прикладів, розв'язати необхідну йому кількість задач, а також перевірити себе, відповівши на контрольні питання й виконавши контрольну роботу;
- 6) принцип збирання: електронний підручник повинний бути виконаний у форматі, що дозволить розширювати й доповнювати його новими розділами й темами.

Ефективність роботи комп'ютерних навчальних програм багато в чому залежить від інтерфейсу користувача. Дизайн програми безпосередньо впливає на швидкість сприйняття інформації тощо.

При побудові інтерфейсу навчального комп'ютерного середовища ми виходили з наступних положень [2]:

- 1) зміст навчального матеріалу повинен бути стислим (великий текст важко читати з екрану), заголовки повинні бути короткими, кожному положенню (ідеї) повинен бути відведений окремий абзац, доповнення тексту графічними об'єктами повинно чітко відповідати викладеному матеріалу;
- 2) детальна та інтегральна інформація, що потребується учню на чітко розмежованих стадіях розв'язання задачі, повинна розділятися в часі (одночасне відображення в різних зонах екрану) і просторі (послідовне відображення інформації);
- 3) гіперпосилання повинні містити докладну інформацію про те, куди вони ведуть і бути чітко позначеними;
- 4) текст повинний, по можливості, розміщуватись на 1-2 екранах. Якщо розділ досить великий, то слід спочатку зробити список підрозділів (міток) і від них організовувати локальні посилання в межах розділу;
- 5) в кінці кожного розділу повинні бути кнопки: повернення до початку, переходу до змісту та переходу до наступного розділу;
- 6) слід враховувати фізіологічні особливості сприйняття кольорів і форм.

Навчальний матеріал запропонованого нами електронного підручника з дисципліни «Загальна хімія» структурований відповідно до технології модульного навчання. Даний програмний комплекс розроблений в спеціальній програмі для створення електронних

Комп'ютерно-інформаційні технології в багаторівневій вищій освіті

підручників, лабораторних практикумів тощо, CourseLab 2.4. За змістом даний підручник розбитий на 11 логічно завершених частин - змістових модулів, кожний з яких містить необхідну теоретичну частину, приклади розв'язування типових завдань, питання або тестові завдання для самоконтролю, завдання для самостійного розв'язування тощо. У теоретичній частині кожного модулю стисло і коротко викладено весь навчальний матеріал.

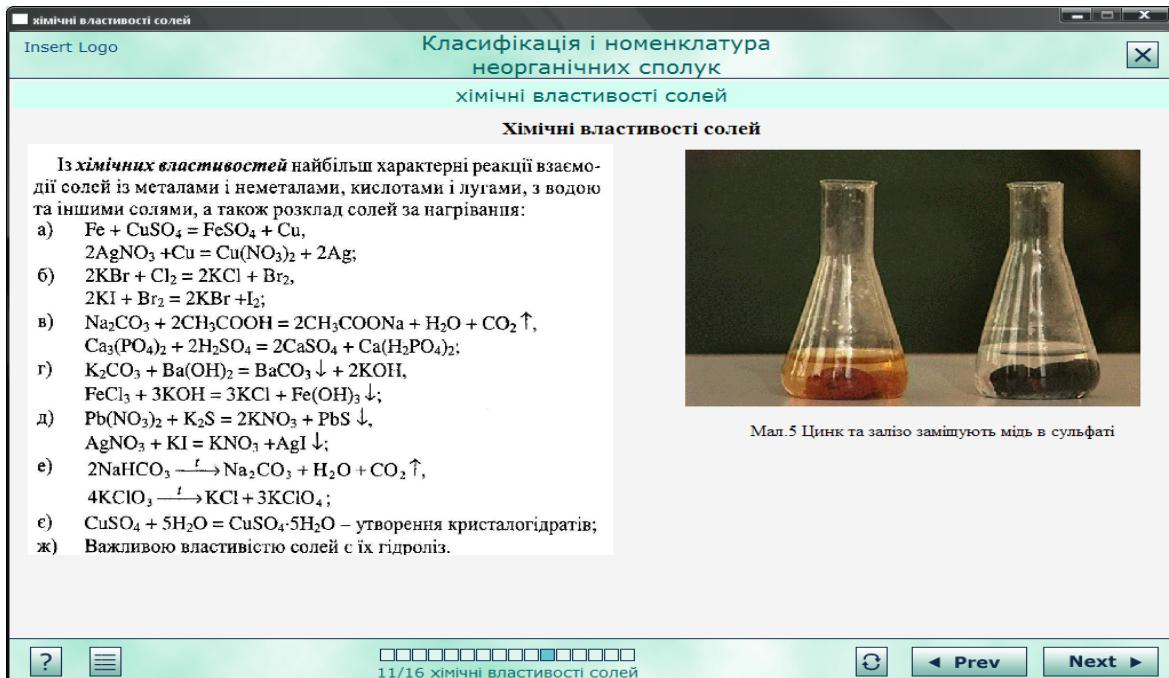


Рис.1 Фрагмент вікна електронного підручника

Вся інформація пред'являється поспіль, але разом з тим існує можливість повернутись до повторного перегляду матеріалу. Тестові завдання та завдання для самостійного розв'язування виділені окремими блоками, що дає змогу перевірити самим студентом якість засвоєння ним навчального матеріалу. Таким чином, електронний підручник виступає своєрідним керівником діями користувача для досягнення сформульованої викладачем в неявному вигляді навчальної мети.

1. Зимина О. В, Кириллов А. И. Рекомендации по созданию электронного учебника, 2003, http://www.academixxi.ru/Meth_Papers/AO_recom.htm.
2. Кречетников К. Г. Особенности проектирования интерфейса средств обучения//Информатика и образование. – 2002. – №4. – С.65–73.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА С МАТИСАД, MAPLE И MCS: КНИГА + САЙТ

Коробов В.И., Очков В.Ф. *

Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара, korvik58@mail.ru

*Московский энергетический институт (технический университет), OchkovVF@mpei.ru

Изданная авторами доклада книга «Химическая кинетика: введение с Mathcad/Maple/MCS» (М.: Горячая линия - Телеком, 2009) имеет некоторые особенности, отличающие ее от традиционных книг по химической кинетике. Во-первых, представленный читателю материал рассматривается с позиции реализации расчетов с помощью современных систем компьютерной математики Mathcad и Maple. Во-вторых, подавляющее большинство иллюстраций к книге являются полноценными расчетными документами. Пользователю необязательно воспроизводить последовательность расчетов путем формирования собственных документов. Достаточно обратиться на сайт книги (<http://twt.mpei.ac.ru/TTHB/ChemKin.html>), где можно скачать готовый документ Mathcad (наиболее

расспространенных версий 11, 13, 14) или Maple. Многие документы реализованы в сетевом варианте, т. е. работать с ними можно, не устанавливая на компьютер пользователя систему Mathcad. Расчет при этом осуществляется по технологии Mathcad Calculation Server (MCS) дистанционно через сеть Интернет.

Chemical Kinetics Simulator on the MCS

from S.Bruff (UK), V.Korobov (UA), V.Ochkov (RU) and I.Geleta (UA)

Define a new set of chemical equations

(The number of elementary steps should be equal 2 or more)

A->B; B->A; B->C; C->D; B+C->E; E->F;

Define the rate coefficients

NumberOfSteps = 6 *The number of rate coefficients should be equal to number of steps

0.1 0.04 0.03 0.005 0.001 0.015

Define the initial concentrations

NumberOfSpecies = 6 *The number of initial concentrations should be equal to number of species

1 0 0 0 0.5 0

Choose Integrator

- AdamsBDF
- Radau
- Rkadapt
- rkfixed
- Adams
- BDF

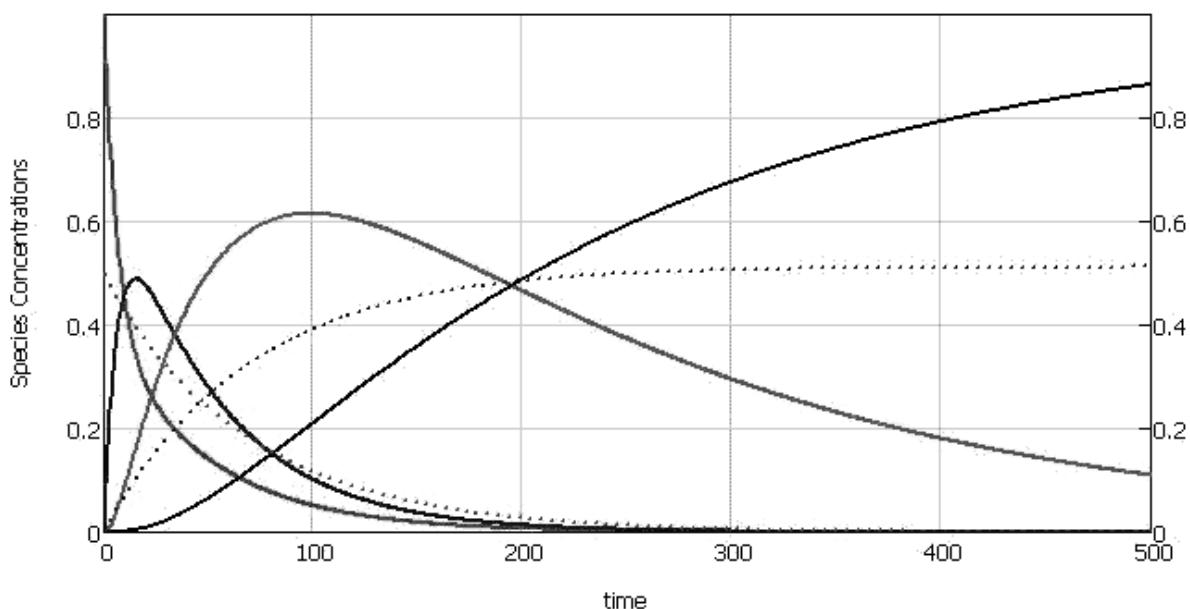
500

Number of the integration steps

Recalculate

1000

Plot the results (sorry, not more 16 curves)



Mathcad
Calculation Server



This web page is running on a [Mathcad Calculation Server](#), and was authored with Mathcad

This web page can use the [WaterSteamPro](#) functions.

You can also visit our products site at <http://www.trie.ru>.

Copyright (c) Moscow Power Engineering Institute, 2007-2008.

Рис. 1 Сетевой вариант кинетического симулятора на Mathcad Calculation Server

Структура книги охватывает 7 разделов. В первых двух из них речь идет о формально-кинетическом описании простых реакций, а также тех сложных реакций, для которых возможно аналитическое решение прямой задачи. Раздел 3 посвящен численным методам расчета кинетических кривых всех участников многостадийных реакций, математической моделью которых есть системы нелинейных дифференциальных уравнений. Показано, что системы Mathcad и Maple обладают достаточным арсеналом встроенных функций-интеграторов, применение которых дает возможность быстрого и точного прогноза эволюции реакционной системы во времени. На базе пакета Mathcad 14 разработан сетевой вариант универсального кинетического симулятора многостадийных реакций (рис. 1).

Значительное место в книге уделено методам оценки констант скоростей элементарных стадий многостадийных реакций по экспериментальным кинетическим данным. Показано, что встроенные средства пакета Mathcad позволяют эффективно оценивать кинетические параметры даже в тех случаях, когда математическая модель реакции не имеет аналитического решения относительно текущих концентраций участников реакции. Предложен универсальный подход к решению обратных задач химической кинетики, базирующийся на применении исключительно численных методов расчета. На первом этапе вычислений проводится обработка кинетических данных средствами интерполяции с формированием функции пользователя, значения которой передаются в программный блок GIVEN/MINERR, минимизирующий сумму квадратов отклонений экспериментальных значений концентраций от их расчетных величин. При таком подходе конечный результат расчета констант практически не зависит от задаваемых начальных приближений. В наиболее сложных случаях, когда гиперповерхность, характеризующая сумму квадратов отклонений, имеет множество локальных минимумов, предлагается использовать генетический алгоритм оптимизации.

Впервые приведена компьютерная реализация решения основных задач кинетики электрохимических реакций, включающих замедленные стадии разряда-ионизации и диффузии. Проанализирован случай последовательного переноса заряда при реакциях с участием многозарядных ионов.

Рассмотрены вопросы расширенного использования интерфейса Mathcad, призванные повысить эффективность работы пользователя в применении к проведению кинетических расчетов. Приведены задачи для самостоятельного решения, многие из которых носят выраженный исследовательский характер.

Авторы выражают признательность профессорам В.П.Дьяконову (Смоленск), В.И.Ткачу (Днепропетровск) и А.С.Шмелеву (Северодонецк) за ценные замечания и предложения по улучшению материала книги, высказанные ими в процессе рецензирования.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЛЯ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА КАК СОСТАВНАЯ ЧАСТЬ ХИМИКО- ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ

RESCHETILOWSKI WLADIMIR, Dr. rer. nat. habil., Prof. Prof. h.c.

Technische Universität Dresden, Institut für Technische Chemie, D - 01062 Dresden

E-mail: wladimir.reschetilowski@chemie.tu-dresden.de

В этом докладе даётся обзор по состоянию и перспективам химико-технологического образования в Германии на примере института технической химии Дрезденского технического университета, который является одним из самых старых университетов такого типа. Сейчас в университете учатся больше 30.000 студентов на 14 факультетах, охватывающих все области инженерно-технических, естественных и гуманитарных наук, включая медицину. В университете работают примерно 6.000 штатных и внештатных сотрудников, в том числе около 600 профессоров.

Химико-технологическое образование имеется в университете со времён его основания, когда оно подавалось в качестве вспомогательного предмета по технической и экономической химии. В итоге бурного развития химической промышленности в прошлом веке произошло постепенное становление химической технологии не только как способа производства, но и как науки.

В свою очередь это положительно отразилось на развитии химико-технологического образования в немецких ВУЗах. Специальная комиссия по учебной работе в области технической химии при Немецком обществе по химической технике и биотехнологии (DECHEMA) составила и систематизировала основные направления соответствующего учебно-методического образования в ВУЗах [1].

Сюда входят теоретические разделы по изучению химических реакторов и химико-технологических процессов и аппаратов, включая применение новейших методов математического моделирования для их исследования и рассмотрения новых перспективных методов повышения интенсификации химических производств и улучшения их экономических и экологических показателей.

Важно отметить, что математическое моделирование сложных химических процессов, сопровождающихся потоком информационных данных, приобрело в последнее время чрезвычайную актуальность и стало возможным только благодаря применению современных информационных технологий и вычислительной техники. При этом использование специальных комплексов программ, подлежащих постоянному усовершенствованию, дает возможность значительно сократить время от исследования процесса до его внедрения в промышленность. Поэтому важно в возрастающей мере при подготовке молодых специалистов уже во время учебного процесса давать будущим химикам-технологам необходимые знания по современным программным комплексам и способам их применения в области моделирования и оптимизации процессов.

Для закрепления и углубления теоретических знаний необходимо проведение лабораторных работ и экскурсий на химические предприятия. В институте технической химии Дрезденского университета для этого создан технологический практикум [2], где студенты на лабораторных установках приобретают практические навыки по проведению химико-технологического процесса, включая его управление при помощи современных контрольно-измерительных приборов и компьютеров, создание эффективного режима, выполнение анализов и усовершенствование в методах обработки полученных результатов.

Компьютерная поддержка практических занятий является одним из самых важных средств современного химико-технологического обучения студентов. Таким образом, уже во время учебного процесса они приобретают необходимые знания по современным программным комплексам для их применения в области моделирования и оптимизации режимов химико-технологических процессов.

Следовательно, новейшие информационные технологии должны интенсивно внедряться в учебный процесс вузов, так как они являются одним из самых важных средств современного химико-технологического обучения студентов.

1. „Lehrprofil Technische Chemie”, DECHEMA-Unterrichtsausschuss für Technische Chemie an Wissenschaftlichen Hochschulen, 2. Auflage, Frankfurt am Main, 2002.
2. *W. Reschetilowski*, „Technisch-Chemisches Praktikum”, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

ОПЫТ ОРГАНИЗАЦИИ И РАБОТЫ СТУДЕНЧЕСКОГО КОНСТРУКТОРСКОГО БЮРО

Каращук А.М.*, Овсиенко О.Л.**, Шмелев А.С.*, Ефименко Т.М.* , Болховецкий А.В.* ,
Липко Г.В.**

* – Институт химико – технологического проектирования (г. Северодонецк)

** – Северодонецкий Технологический институт Восточноукраинского национального
университета им. В. И. Даля (г. Северодонецк)

Институт химико–технологического проектирования (ИХТП) и Северодонецкий технологический институт Восточноукраинского национального университета им. В. И. Даля (СТИ ВНУ г. Северодонецк) в 2008 году заключили договор об организации студенческого проектного бюро с целью приобщения студентов к работе с современным математическим обеспечением, которое реально используется при базовом и рабочем проектировании. СТИ ВНУ выделил производственное помещение для компьютерного класса на 12 рабочих мест, а ИХТП установил на этих компьютерах имеющееся в его распоряжении лицензионное программное обеспечение. Занятия в классе проводятся во внеучебное время специалистами ИХТП. Контингент слушателей составляют студенты химико–технологических специальностей 3-5 курсов.

Разработана программа обучения пользованию системой GasCad, состоящей из AutoCad-14 и базы данных по ГОСТам на элементы технологического оборудования. Программой обучения предусматривается выполнение трехмерного моделирования как технологических трубопроводов, так и всей строительной части проекта. В результате такого моделирования появляется возможность видеть проектируемый объект с разных сторон, получать проекции этой трехмерной модели на плоскость, т.е. создавать детализированную монтажно – технологическую документацию проектируемого объекта.

На следующем этапе с использованием встроенной в систему базы данных на технологические объекты создается сводная спецификация изделий и материалов, а затем и сметная документация на реализацию проектируемого объекта.

Таким образом, из набора простых элементов под руководством специалистов ИХТП студенты участвуют непосредственно в разработке проектно – сметной документации.

Выполнение технологических расчетов при базовом проектировании осуществляется с использованием информационно-вычислительных систем PRO/II и VSatrapis, имеющихся в ИХТП. Студенты осваивают проблемы выбора моделей состава сырья и продуктов процесса, моделей технологического оборудования и технологических схем.

За время обучения разрабатывались процессы производства метил – трет – бутилового эфира, экстракции ароматических компонентов из бензина каталитического риформинга, коксования бурых углей в расплаве теплоносителя и др.

Некоторые студенты 5-го курса по окончании СТИ ВНУ были оформлены на работу в ИХТП и быстро адаптировались на рабочих местах.

ЗАСТОСУВАННЯ ІНФОРМАЦІЙНО-КОМУНІКАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ПРИ ВИВЧЕННІ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Пацкова Т.В., Бойко Т.В., Бендюг В.І.

Національний технічний університет України «КПІ», Vio77@mail.ru

У зв'язку з входженням освітньої системи України в єдину європейську систему, впровадження нових інформаційних технологій навчання студентів стає своєчасним і актуальним [1,2]. Для підвищення рівня підготовки студентів, які навчаються в технічних вузах і університетах України, застосовуються спеціальні системи тестування, а також програмні комплекси дистанційного навчання для різних навчальних дисциплін [3]. Сучасна комп'ютерна освіта уже сьогодні є надійним і ефективним способом забезпечення якісного дистанційного навчання для студентів, які мають деякі фізичні відхилення. Педагогічні

програмні середовища можуть досить ефективно використовуватися на практиці в тих галузях освіти, де наочність відіграє головну роль. Крім того, дистанційні інформаційні технології навчання можна з успіхом використовувати для підготовки абітурієнтів.

На даний час серед напрацьованих дистанційних інформаційних ресурсів курсів з технічних дисциплін вкрай мало, оскільки їх реалізація є принципово складнішою задачею, вирішення якої потребує набагато більшого професіоналізму розробників, дорожчого програмного інструментарію, витрат часу і, відповідно, коштів. Тому фінансову підтримку професійних команд, які здатні реалізовувати такі курси з належною якістю, можуть дозволити собі лише потужні технічні університети. Непоганим прикладом такої професійної роботи є започаткований у 2008 році у НТУУ «КПІ» проект створення повного циклу дистанційних курсів (а це близько 60 дисциплін) для підготовки бакалаврів за спеціальністю «Метрологія та вимірювальна техніка». На поточний момент у межах проекту уже розроблено понад 30 курсів.

Безумовно, створених дистанційних курсів для організації в масштабах країни масового навчального процесу в дистанційному форматі, явно не достатньо. Крім того, як уже відмічалося вище, ступінь уніфікації розроблених дистанційних курсів є вкрай низькою. Тому для вирішення означених проблем Міністерство освіти і науки профінансувало Українському інституту інформаційних технологій в освіті НТУУ «КПІ» реалізацію проекту створення уніфікованого банку інформаційних ресурсів навчального призначення. Метою проекту є закладення нормативної, організаційно-методичної і технологічної основи для накопичення, обміну і спільногоВикористання у системі дистанційного навчання різних електронних інформаційних ресурсів в інтересах усіх учасників освітньої спільноти, що принципово вплине на ефективність подальшого впровадження в освітню систему України новітніх засобів навчання.

Крім того є надія, що буде забезпечено економію коштів при розробленні нових інформаційних ресурсів і знижено рівень дублювання аналогічних робіт у багатьох начальних закладах.

В рамках реалізацію проекту створення уніфікованого банку інформаційних ресурсів навчального призначення Українського інституту інформаційних технологій в освіті НТУУ «КПІ» нами розробляється курс лабораторних робіт з хімії. Як було зазначено вище, реалізація дистанційних курсів з технічних дисциплін, в тому числі базових курсів, таких як хімія, пов'язане з певними труднощами і набагато складніше у втіленні в життя. Складність при створенні дистанційних навчальних курсів виникає особливо при необхідності вивчення практичних курсів, курсів з практичною складовою, наявністю лабораторних дослідів, які призначені для покращення розуміння теоритичних основ курсу та оволодіння практичними навичками.

Можливості середовища Adobe Flash, дозволяють повністю інтегрувати створюваний курс лабораторних робіт у WEB-інтерфейс та отримувати і фіксувати результати виконання роботи в режимі реального часу, що вимагає більш складної реалізації, або спростити організацію лабораторних робіт та реалізацію WEB-оболонки до режиму завантаження файлів лабораторних робіт з сайту дисципліни, автономного виконання роботи за допомогою отриманого файлу, проведення необхідної обробки отриманих результатів та відправлення їх для перевірки та оцінювання беспосередньо викладачу засобами електронної пошти. При розробці електронних лабораторних робіт наму за основу був взятий останній варіант, що дозволяє не прив'язуватись до певної WEB-оболонки та не накладає суворих вимог на електронну сторінку дистанційного курсу внаслідок тісної інтеграції безпосередньо самих робіт у цю оболонку.

Приклад реалізації однієї з лабораторних робіт на тему: «Атомно-молекулярне вчення, основні поняття атомно-молекулярного вчення» зображеній на рис. 1.

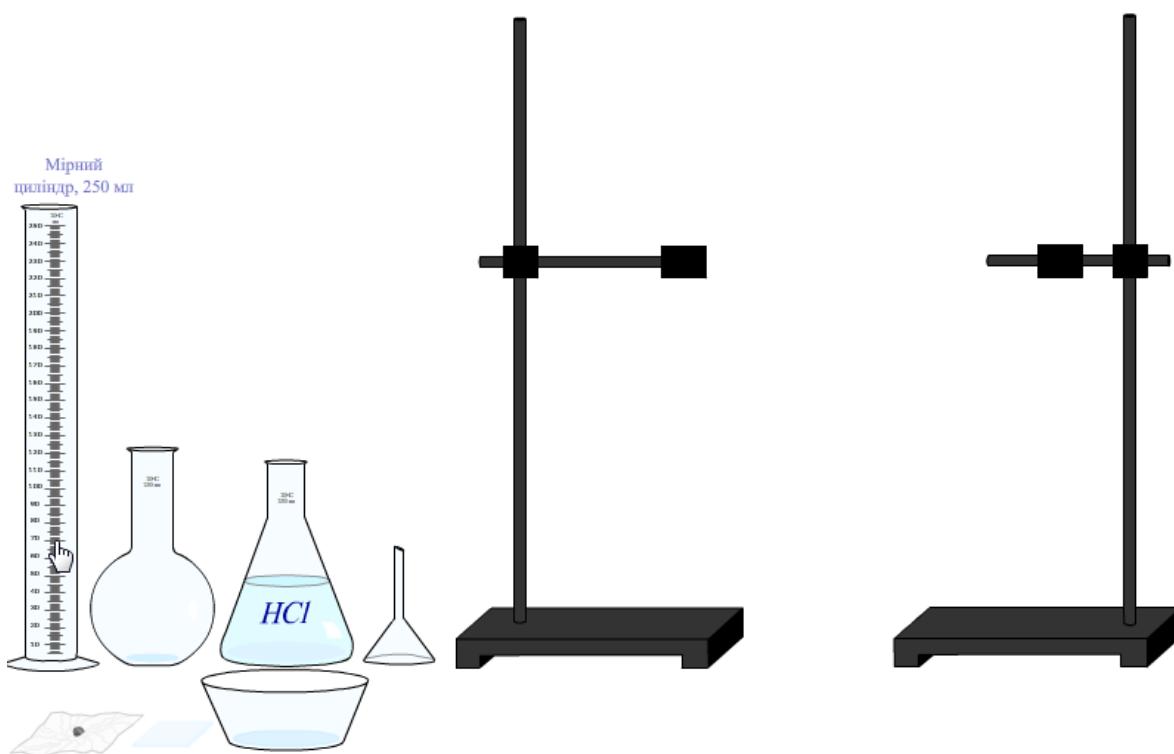


Рис. 1 Лабораторне устаткування для визначення молярної маси еквівалентів металу

До кожної лабораторної роботи студент також отримує рекомендації щодо її виконання з певними теоритичними аспектами проведення роботи в електронному вигляді, які можуть бути завантажені студентом з сайту дисципліни разом з файлом для виконання роботи.

Після ознайомлення з лабораторним обладнанням, студент може безпосередньо приступати до виконання роботи. Для цього просто достатньо натиснути мишею на відповідні одиниці обладнання, щоб ініціалізувати запуск частини анімованого ролику.

Комп'ютерні лабораторні роботи можна застосовувати не тільки в дистанційному курсі, а і при вивчення курсу у стаціонарній формі навчання. Це дозволить студенту краще підготуватися до виконання роботи в хімічній лабораторії, засвоїти всі аспекти та етапи проведення роботи і чітко собі уявляти весь процес проведення експериментів та кінцевий результат. Комп'ютерні лабораторні роботи також дозволять уявити та проілюструвати ті аспекти, які не можливо спостерігати фізично в лабораторії, наприклад візуалізовані хімічні реакції на рівні молекул та атомів, різні фізичні процеси, тощо. Okрім того, комп'ютерні лабораторні роботи допоможуть освоїти курс студентам, які з певних причин, наприклад хвороба, не змогли їх виконати в хімічній лабораторії.

1. Національна доктрина розвитку освіти у ХХІ столітті: Проект // Педагогічна газета. — 2001. — № 7. — С. 4–6.
2. Зубко В. Компаративний аналіз систем вищої освіти як умова успіху в її реформуванні / В. Зубко, В. Козаков // Порівняльний аналіз сучасних систем вищої освіти в реформуванні вищої школи України: матер. міжнар. наук. конф., Київ, 23 – 26 берез. 1996 р.— К., 1996. — С. 3–6.
3. Антоненко П.С. Система дистанционной проверки программ через WEB-интерфейс / П.С. Антоненко // Новые информационные технологии в учебных заведениях Украины: матер. междунар. конф. памяти профессора И.И. Мархеля. Одесса, 21 – 26 июня 2005 г.— Одесса, 2005. — С. 14–15.

ДОСВІД РОЗРОБКИ ДИСТАНЦІЙНОГО КУРСУ З СТАЛОГО РОЗВИТКУ СУСПІЛЬСТВА

Статюха Г.О., Джигирей І.М., Бендюг В.І., Шахновський А.М.

Національний технічний університет України "КПІ", kxtp@xtf-ntu-kpi.kiev.ua

Сталий розвиток – це концепція, що динамічно розвивається та має різні аспекти й тлумачення, і вона відбиває відповідне місцевим і культурним умовам бачення світу, у якому процес розвитку "слугує задоволенню потреб нинішнього покоління без шкоди для можливості майбутніх поколінь задовольняти свої власні потреби".

Концепція сталого розвитку безупинно розвивається. Тому для забезпечення освіти в інтересах сталого розвитку необхідно мати чітку уяву про те, що означає станий розвиток і які цілі він переслідує [1-3].

Дистанційний курс з основ сталого розвитку розроблено в рамках системи освітніх програм задля сталого розвитку в Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут". Системне впровадження освіти у галузі сталого розвитку в Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут" передбачає:

- підготовування магістрів за спеціальністю «Сталий розвиток і глобальне керування»;
- викладання курсів з основ сталого розвитку для студентів різних освітньо-кваліфікаційних рівнів, включаючи магістрів всіх напрямів підготовки;
- впровадження понять сталого розвитку в усі університетські навчальні програми;
- викладання усіх дисциплін з точки зору сталого розвитку.

Даний курс належить до числа новітніх освітніх курсів і припускає міждисциплінарний і системний підхід до вивчення основних проблем взаємодії людини й навколошнього середовища з погляду принципів сталого розвитку.

При вивчені курсу студенти одержують комплекс знань по трьох напрямках сталого розвитку: суспільство, навколошнє середовище й економіко – технологічний напрямок як рушійна сила сталого розвитку.

- *Суспільство*: розуміння того, що являють собою суспільні інститути, а також їхньої ролі в перетворенні й сталому розвитку. Участь демократичних систем у забезпеченні вираження думки, зміцнення консенсусу і переборювання розбіжностей для досягнення цілей сталого розвитку.
- *Навколошнє середовище*: усвідомлення того, які у природного навколошнього середовища є ресурси, наскільки воно нестабільне і як на нього впливають діяльність і рішення людини. Прояв твердого наміру враховувати екологічні стурбованості при розробці соціальної й економічної політики.
- *Економіко-технологічний напрямок*: врахування всіх пов'язаних із промисловим й економічним зростанням обмежень і потенційних можливостей, їхній вплив на суспільство і навколошнє середовище. Прагнення визначити той рівень особистого й суспільного споживання, що викликає стурбованість із погляду навколошнього середовища й соціальної справедливості.

Окрема увага надається розвитку ідеї природного капіталізму, як основи економіко – технологічного напрямку в розвитку суспільства, яке спрямоване на заощадження природних ресурсів.

Вивчення курсу базується на знанні студентами основних понять хімії, фізики, математики, економіки, соціології, екології й спрямоване на вироблення в них навичок системного підходу до вивчення й рішення завдань сталого розвитку, а також здатності правильно оцінювати локальні й віддалені наслідки прийнятих рішень відносно навколошнього середовища.

Особливістю курсу сталого розвитку як дистанційного є орієнтація на широку цільову аудиторію. У першу чергу серед цільової аудиторії – особи, що за родом обов'язків

приймають керівні рішення; фахівці, чия професійна діяльність пов'язана з муніципальним господарством, енергетикою, транспортом, з впливом на оточуюче середовище в цілому; викладачі та студенти старших курсів вищих навчальних закладів.

Мета дистанційного курсу – навчити оперувати сучасними поняттями в галузі сталого розвитку, які необхідні для правильного сприйняття руху технічного прогресу та забезпечення безпечних умов існування людства в майбутньому.

В результаті вивчення дисципліни студент повинен знати:

- основні положення концепції сталого розвитку;
- основні принципи побудування безпечного існування людства з урахуванням економічних, соціальних та екологічних аспектів;
- основні відомості про світові сучасні тенденції в напрямку сталого розвитку людства.

Використовуючи вказані вище знання студент повинен знати:

- проводити розрахунки індексних показників сталого розвитку;
- користуватися основним набором індикаторів сталого розвитку;
- орієнтуватись в сучасних методиках визначення техногенної, екологічної, економічної та соціальної безпеки людини.

Частиною загального курсу, який, окрім лекційної та розрахунково-практичної частини і тестування, є також тренінги для студентів.

Навчання за дистанційним курсом заплановано за допомогою веб-порталу Українського інституту інформаційних технологій в освіті (УПІТО) при Національному технічному університеті України «КПІ». Навчання закінчується складанням тестів за курсом, написанням підсумкової роботи та отриманням Сертифікату.

1. Згуровський М.З. Сталий розвиток у глобальному та регіональному вимірах. – Київ: НТУУ«КПІ», Політехніка. – 2006.
2. Згуровский М.З., Статюха Г.А. Роль инженерной науки и практики в устойчивом развитии общества // Системні дослідження та інформаційні технології. – №1. – 2007. – с. 19-38.
3. Zgurovsky M., Statyukha G., Kvitka O., Shakhnovsky A., Dzhygyrey I. The Systems Approach to Design of Optimal Water Usage and Wastewater Treatment Networks // Abstracts of International Conference on Environment: Survival and Sustainability. – 2007, 19–24 February, Nicosia – Northern Cyprus. – MT-14. – p. 623-624.

ДОСВІД ВИКЛАДАННЯ КОМП'ЮТЕРНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ СТУДЕНТІВ ПЕРШОГО КУРСУ

Шахновський А. М., Квітка О. О.

Національний технічний університет України «КПІ», arcadyshakhn@rambler.ru

Дисципліною, що закладає фундамент комп'ютерної підготовки фахівців спеціальності «Комп'ютерно-інтегровані технологічні процеси і виробництва» є «Комп'ютерна техніка та організація обчислювальних робіт» [1], яка вивчається у 1 та 2 семестрах. Метою її викладання є навчання майбутніх фахівців основним принципам будови комп'ютера, прищеплення навичок експлуатації сучасної обчислюваної техніки та володіння відповідним програмним забезпеченням. Це є необхідною умовою для подальшого засвоєння зокрема таких дисциплін як "Програмування та алгоритмічні мови", "Числові методи і математичне моделювання на ЕОМ", "Комп'ютерні мережі" та інших, а також якісної реалізації на ПК практичних задач в курсових і дипломних роботах і проектах.

Дана дисципліна складається з двох кредитних модулів (рис. 1) перший з яких починається з вхідного контролю знань. Багаторічний досвід свідчить, що рівень знань першокурсників із шкільного курсу інформатики розрізняється в межах однієї академічної групи дуже суттєво, що заражає подальшому повноцінному веденню навчального процесу. Тому перший кредитний модуль виконує насамперед функцію вирівнювання знань. По результатах вхідного контролю студенти за обсягом знань та навичок, здобутих у середній школі, розподіляються на групи.

«Слабка» група займається за спеціальною програмою, яка вимушено певною мірою повторює шкільну (виходячи з вищезгаданого). Студенти «сильної» групи виконують навчальний план за стандартною програмою. Найбільш підготовлені студенти за бажанням виконують індивідуальні завдання підвищеної складності. Використання завдань різної складності (відповідної рівню знань студента) забезпечує кращу мотивацію у більшості студентів. Підсумковий

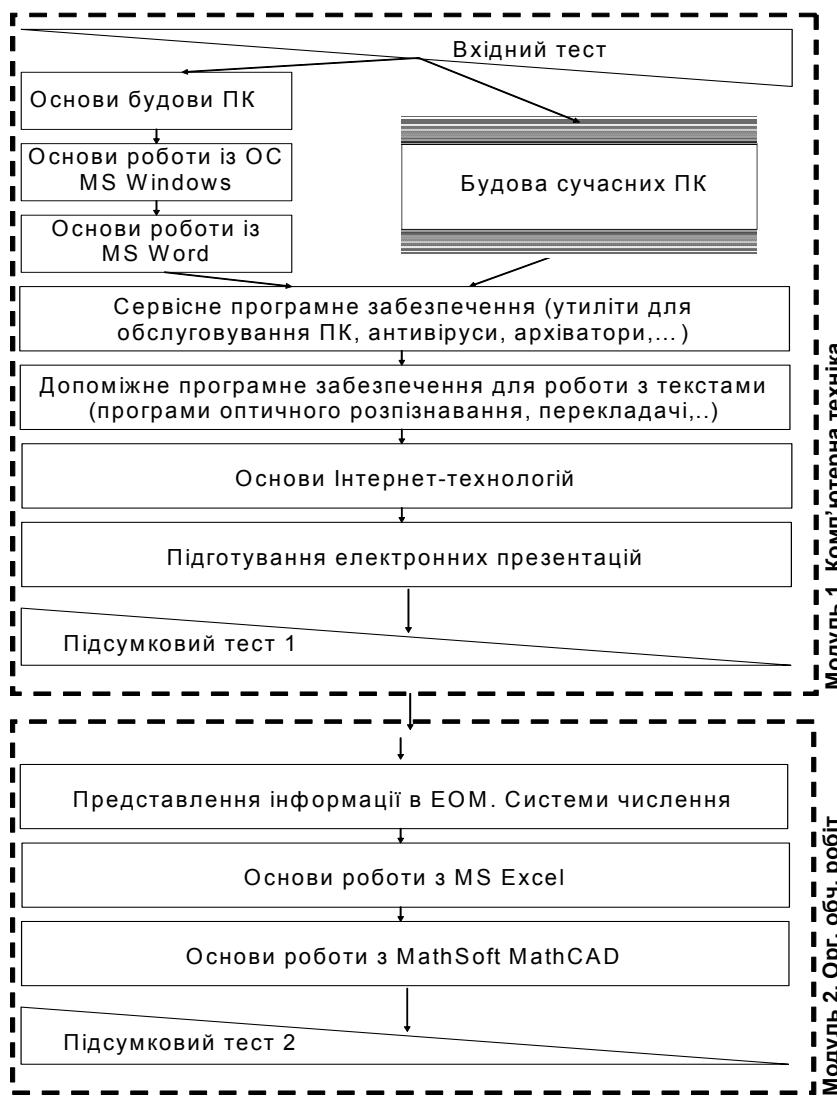


Рис. 1 Структурна схема дисципліни

тест, що завершує перший модуль, показує об'єктивну картину рівня знань студентів всіх категорій. Такий розподіл за групами відповідним чином відображене у рейтинговій системі оцінювання набутих студентами під час вивчення дисципліни знань та вмінь.

Головною метою другого модуля є опанування студентами професійних навичок роботи в середовищах MS Excel та MathCAD, конче необхідних фахівцю з будь-якої технічної спеціальності. Студенти отримують уявлення про весь спектр можливостей згаданих середовищ. При цьому основні розрахунки під час лабораторних, практичних робіт, розрахунково-графічної роботи здійснюються на основі знань, вже отриманих студентами в середній школі та в університеті (сортування списків, візуалізація даних, операції з матрицями, диференціювання та інтегрування, тощо). По результатах підсумкового тесту оцінюється ступінь засвоєння навчального матеріалу.

Значний внесок у якість засвоєння курсу має вносити методика самостійної роботи студентів. Так, передбачено виконання індивідуальних завдань з пошуку інформації про новітні доробки у галузі апаратного і програмного забезпечення комп'ютерів. Пошук здійснюється в електронному каталозі Науково-технічної бібліотеки НТУУ «КПІ» та у мережі Інтернет. Результати пошуку оформлюються у вигляді короткого аналізу інформаційних

джерел і електронної презентації. В подальшому вони доповідаються та захищаються студентами на практичних заняттях. Інші питання, вивчені студентами самостійно, використовуються при виконанні та захисті лабораторних робіт. Згадані теми для самостійного опрацювання сформульовано у завданнях до відповідних лабораторних робіт.

Важливу роль у засвоенні навчальної програми відіграє використання у навчальному процесі програм-емуляторів (тренажерів) для дослідження об'єктів, доступ до яких обмежений у навчальних комп'ютерних класах. Так, у навчальному процесі використовуються, зокрема, емулятори BIOS SETUP, антивірусних програм (із передбаченими ситуаціями знаходження вірусів), дистрибутиву MS Office, тощо.

Використання емуляторів забезпечує необхідну наочність процесу, що вивчається, дає студентам змогу опрацювати дії у різних ситуаціях, включаючи позаштатні. Наприклад, перевіряються дії студента у випадок знеструмлення частини BIOS, що зберігає користувачькі налаштування; зараження файлів вірусами; вірусної атаки на комп'ютер, тощо. Навчання на тренажерах забезпечує можливість глибше вивчити сутність процесів, що відбувається, набути практичних навичок. Додаткову мотивацію додає інформація про те, що частина програм-емуляторів розроблена самими студентами в рамках виконання індивідуальних завдань.

Значну увагу при вивченні дисципліни «Комп'ютерна техніка та організація обчислювальних робіт» приділено елементам дослідження в лабораторних роботах. Зокрема, крім вищезгаданого опрацювання типових ситуацій на тренажерах-емуляторах, при вивченні сервісного програмного забезпечення студентам пропонується створити мовою програмування BASIC найпростіший тест продуктивності обчислювальної системи, та проаналізувати продуктивність комп'ютера для різних задач. Отримання інформації про комп'ютер із використанням кількох інформаційних пакетів (SiSoft Sandra, Everest, Norton SysInfo та інші), частину з яких представлено у застарілих версіях, дає змогу не тільки скласти уявлення про конфігурацію даного комп'ютера, а й зробити висновки про доцільність використання застарілого програмного забезпечення. Вивчаючи ступінь завантаженості центрального процесора у Диспечері завдань операційної системи MS Windows, студенти роблять практичні висновки про принципи організації багатозадачності у операційній системі. Враховуючи загальну цікавість студентів до інформаційних технологій, описані вище підходи сприяють глибшому та якіснішому засвоєнню матеріалу з дисципліни.

1. Статюха Г.О., Квітка О.О., Бугаєва Л.М., Шахновський А.М. Система комп'ютерної підготовки фахівців зі спеціальністі «комп'ютерно-інтегровані технологічні процеси і виробництва» // Тези доповідей Першої науково-практичної конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях». – Черкаси, 12-16 травня 2008 р., – с. 193 –194.

**МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ТЕПЛООБМІНУ ПРОЦЕСУ КАПСУЛЮВАННЯ
ДИСПЕРСНОГО МАТЕРІАЛУ В СТАНІ ПСЕВДОЗРІДЖЕННЯ**

Нагурський О.А., Гумницький Я.М.

Національний університет «Львівська політехніка», nahurskyy@mail.ru

В роботі представлено результати досліджень розпиленої рідкої фази на теплообмін в процесі капсулювання дисперсного матеріалу в стані псевдозрідження. Процес теплообміну при капсулюванні дисперсного матеріалу в псевдозрідженому шарі відрізняється від сушіння чи простого нагрівання (охолодження) наявністю на поверхні частинок розчину плівкоутворюючого матеріалу. Температурний режим процесу капсулювання визначається інтенсивністю витрат тепла на випаровування розчинника з поверхні частинок матеріалу та на їх нагрівання. Ці два процеси йдуть паралельно, однак для спрощення вирішення даної задачі розглядаємо їх окремо.

Теплообмін процесу випаровування розчинника з поверхні частинок описували, приймаючи, що в зоні інтесивного випаровування температура поверхні частинок дорівнює температурі мокрого термометра. Тоді рівняння теплового балансу:

$$V_c \rho c t = V_c \rho c \left(t + \frac{\partial t}{\partial z} dz \right) + rdW \quad (1)$$

де V_c – витрата псевдозріджуючого повітря, m^3/c ; ρ – густина псевдозріджуючого повітря, kg/m^3 ; c – теплоємність псевдозріджуючого повітря, $Dж/(kg \times K)$; t – температура псевдозріджуючого повітря на нижній границі деякого виділеного елементарного об’єму шару дисперсного матеріалу, K ; r – питома теплота пароутворення води, $Dж/kg$; W – кількість випареної вологи, kg/c .

Кількість видаленої з поверхні dF частинок вологи [1]:

$$rdW = \alpha dF(t - t_{mm}) \quad (2)$$

де α – коефіцієнт тепловіддачі від псевдозріджуючого повітря до поверхні частинки, $Bm/(m^2 \times grad)$; t_{mm} – температура мокрого термометра, K .

Виражаючи площину поверхні частинок у виділеному об’ємі через геометричні параметри шару, перепишемо рівняння (2) та розділимо змінні диференціювання:

$$rdW = \frac{\alpha \delta M (1 - \varepsilon)}{\rho_s d_0 H_0 (1 - \varepsilon_0)} (t - t_{mm}) dh \quad (3)$$

де M – маса частинок, кг; ρ_s – густина матеріалу частинок, kg/m^3 ; d_0 – діаметр частинок, м; H_0 – висота шару матеріалу у нерухомому шарі, м; ε_0 - величина газовмісту в нерухомому стані; ε - величина газовмісту в рухомому стані.

З рівняння (1), з врахуванням рівняння (4), отримуємо:

$$-V_c \rho c \frac{\partial t}{\partial z} dz = \frac{\alpha \delta M (1 - \varepsilon)}{\rho_s d_0 H_0 (1 - \varepsilon_0)} (t - t_{mm}) dh \quad (4)$$

Переписавши в інтегральному виді і проінтегрувавши, отримуємо:

$$\ln \frac{t - t_{mm}}{t_n - t_{mm}} = - \frac{\alpha \delta M (1 - \varepsilon)}{\rho_s d_0 H_0 (1 - \varepsilon_0) V_c \rho c} h \quad (5)$$

Дане рівняння дозволяє встановити залежність температури псевдозріджуючого агенту і геометричних розмірів зони випаровування розчинника.

Розглядаючи теплообмін процесу нагрівання дисперсного матеріалу, приймаємо допущення, що частинки поступають у цю зону із температурою поверхні, рівною температурі мокрого термометра. Коефіцієнт тепловіддачі від повітря до поверхні частинки визначаємо із рівняння [1]:

$$\alpha = \frac{Q}{F(t_1 - t_n)} \quad (7)$$

де t_n – температура поверхні частинки, $^{\circ}\text{C}$; \bar{t}_1 - середня температура повітря в зоні нагрівання, $^{\circ}\text{C}$:

$$\bar{t}_1 = \frac{t_{ln} + t_{lk}}{2}. \quad (8)$$

Експерименти проводили на установці та за методикою наведеною у роботі [2]. В якості дисперсного матеріалу використовували гранульовані синтетичні мінеральні добрива (нітроамофоска) та модельні частинки кулястої форми, виготовлені з полістиролу, діаметром $5,5 \times 10^{-3}$ м. У мінерального добрива відсівали фракцію, меншу за 3 мм.

Значення коефіцієнту тепловіддачі від псевдозріджуючого повітря до поверхні частинки в процесі випаровування розчинника для зони максимального змочення частинок рідиною $\alpha_{\text{вл}}$, знаходимо графічним методом з рівняння (6). Для зони сухої поверхні - за рівнянням (7).

Узагальнення отриманих експериментальних результатів проводили за рівнянням [1]:

$$Nu_e = A \cdot Re_e^n \cdot Pr^m \quad (9)$$

Враховуючи, що фізичні параметри повітря змінювалися у вузькому діапазоні, приймаємо $Nu_e \sim Pr^{0,33}$ [9]. Для визначення невідомих коефіцієнтів «A» і «n» експериментальні значення представляли залежністю $Nu_e/Pr^{0,33} = f(Re_e)$ у логарифмічній системі координат (рис.1). Криві, які описують теплообмін двох типів дисперсних матеріалів практично співпадають, що дозволяє зробити висновок про мінімальний вплив вологопоглинальних властивостях добрива на перебіг процесу теплообміну.

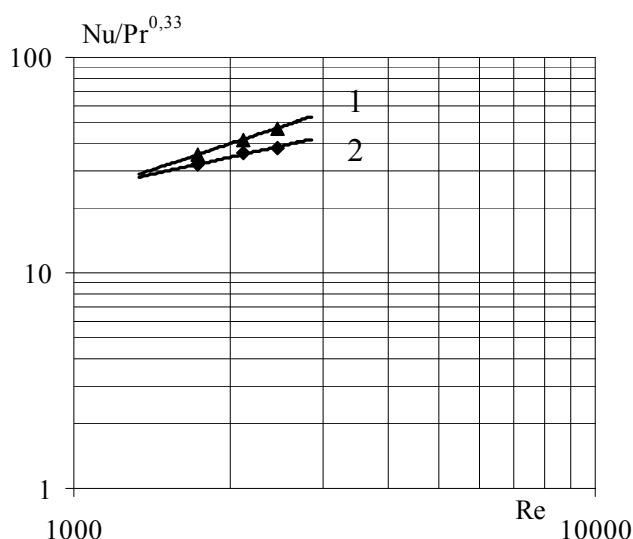


Рис.1. Результати експериментального визначення коефіцієнтів тепловіддачі в шарі дисперсного матеріалу: 1 – гранулована нітроамофоска, 2 – модельні частинки

Кінцеве рівняння для нітрамофоски має такий вид:

$$Nu_e = 0,087 \cdot Re_e^{0,8} \cdot Pr^{0,33} \quad (10)$$

Дане рівняння дозволяє прогнозувати теплообмін процесу капсулювання в стані псевдозрідження гранульованої нітроамофоски водними розчинами плівкоутворювачів. Отримані залежності корелюються із значеннями, наведеними в [3] для кулястих частинок в стані псевдозрідження.

1. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. В двух книгах. – М.: Химия, 1981. – 812 с.
2. Нагурський О.А., Сороківський А.Я. Методика визначення температурних показників процесу капсулювання дисперсних матеріалів в стані псевдо зрідження // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування», № 644 , Львів, 2009, с. 180-185.
3. Кунін Д., Левеншпиль О. промышленное псевдоожижение. США, 1969. Пер. с англ. под ред. М.Г. Слинько и Г.С. Яблонского. М.: Химия, 1976. – 448 с.

АВТОРСЬКИЙ ВКАЗІВНИК

- Абрамова Алла Олександрівна 112
Антоненко Юлія Миколаївна 125
Антонов Сергій Вікторович 67
Атаманюк Володимир Михайлович 100
Баланда А.О. 59
Бараков Роман Юрійович 6
Бджола В.Г. 43, 59
Безносик Юрій Олександрович 85, 116, 172
Бендюг Владислав Іванович 164, 193, 196
Бєлікова Світлана Володимирівна 39
Богула Неллі Юріївна 81
Бойко Тетяна Владиславівна 103, 112, 114, 138, 164, 193
Болотін Олександр Вікторович 8, 10, 12
Болховецький Олександр Володимирович 193
Бондаренко Сергій Григорович 41, 45, 63, 131, 170, 184
Брановицька Слава Вікторівна 186
Брюховецька Н.В. 59
Бугаєва Людмила Миколаївна 162, 174
Булычев В.В. 34
Василенко Інна Анатоліївна 14
Василькевич Олександр Іванович 41, 45, 131
Вітенко Т. 98
Волнянська Олена Вікторівна 12
Вытычак Е.А. 109
Гельмболдт В.О. 28
Гликин М.А. 149
Горб Марія 162
Гребенюк Анатолій Георгійович 16, 18, 36, 55, 76
Грицай Володимир Петрович 71
Грищенко Андрій Анатолійович 43
Грузнова Світлана Вікторівна 187
Губарені Є.В. 85
Гузенко Олена Михайлівна 32
Гумницький Ярослав Михайлович 96, 98, 117, 119, 200
Гурчик Ганна Ігорівна 133
Дем'яненко Євгеній Миколайович 18
Демидовский Руслан Юрійович 172
Джигирей Ірина Миколаївна 128, 177, 181, 196
Дідик Олександр Олексійович 63, 170
Дубовик Тетяна Миколаївна 140
Дудка Сергій Володимирович 53
Дяченко Катерина Валеріївна 135
Дячок Василь Володимирович 92
Євтушенко Артем Олександрович 158
Єжовська Аліна 128
Єжовський Яцек 128
Єфименко Тетяна Михайлівна 193
Єфимова Ірина Сергіївна 32
Жураковська Оксана Сергіївна 136
Жураковський Ярослав Юрійович 136
Заболотський Андрій Васильович 152
Захаров Іван Іванович 30
Захарова Ольга Іванівна 30
Згурівський Михайло Захарович 4
Зятдінов Надір Нізамович 60, 67, 81
Зубцов Е.И. 149
Іванов Віктор Ілліч 47, 71
Ільхман Яна Вікторівна 140
Ісаєнко Світлана Анатоліївна 160
Ісаченко Олег Ігорович 138
Каленчук-Порханова Жанна Олексіївна 166
Каращук Олександр Михайлович 193
Карпенко Оксана Сергіївна 51
Каурковська Вероніка Миколаївна 20
Качоровська Ольга Петрівна 36
Квітка Олександр Олександрович 123, 128, 197
Клименко Руслан Миколайович 53
Козлов Ярослав Миколайович 107
Коломієць Денис Ростиславович 177
Колябіна Дар'я Олександровна 105
Комариста Богдана Миколаївна 164
Кондратов Сергій Олексійович 22, 24
Коржик Михайло Володимирович 133
Коробов Віктор Іванович 189
Корчик Наталя Михайлівна 39

- Котей І.М. 59
Котова О.С. 149
Кравченко Андрій Анатолійович 55
Кремень О.С. 49
Кріп Ігор Михайлович 117
Куманєв Сергій Олександрович 14, 34
Кухаренко О.П. 43, 59
Куць Володимир Сергійович 49
Ладієва Леся Ростиславівна 82
Лаптєва Тетяна Володимирівна 60
Лесік Тарас Володимирович 131
Липко Геннадій Вікторович 193
Лобанов Віктор Васильович 18, 20, 26, 49, 55, 76
Лорія Марина Геннадіївна 30
Лютा О.В. 100, 119
Мальований Андрій Мирославович 94
Мальований Мирослав Степанович 92, 94, 100, 121
Матвєєва Ірина Вікторівна 156
Мацан Валентина Юріївна 114
Мацуська О.В. 96
Медведєва Валентина Миколаївна 160
Медведєв Ромуальд Броніславович 156, 158
Мельников Б.І. 14
Мердук Світлана Леонідівна 69
Меренгер Анна Михайлівна 116
Мінаєв Борис Пилипович 6
Мінаєва Валентина Олександровна 6
Мирошниченко Віталій Іванович 155
Мусабекова Лейла Мухамеджанівна 57
Нагурський Олег Антонович 200
Нестеренко Тетяна Миколаївна 71
Нечіпорук Василь Васильович 8, 10
Оборонов Тарас Юрійович 181
Овсієнко Ольга Леонідівна 193
Олійник Валерія Вікторівна 22
Османов Максим Мунірович 174
Остринська Ольга Василівна 59
Островский Геннадій Маркович 60
Очков Валерій Федорович 189
Панасюк Сергій Степанович 143
Параняк Р.П. 96
Пацкова Тетяна Валентинівна 193
Петров Станіслав Володимирович 63, 170
Петрова Маріанна Анатоліївна 121
Петрус Р. 98
Петрушка Ігор Михайлович 121
Пєрвухін Ілля Дмитрович 60
Пінчук Анна Василівна 147
Плашихин Сергій Володимирович 116
Приміська Світлана Олексіївна 116
Прокопчук Юрій Олександрович 140
Райко Валентина Федорівна 65, 74
Решетіловський Володимир Петрович 116, 191
Рижов Денис Олександрович 67
Рудь Віктор Дмитрович 143
Сабадаш В.В. 96
Сангінова Ольга Вікторівна 69, 135, 158, 184
Секеда Вікторія Володимирівна 63, 170
Сербін В.О. 158
Сергєєв Володимир Володимирович 143
Серебрянський Д.А. 116
Сиротінська Ірина Дмитрівна 24
Ситніков Олексій Володимирович 145
Скалько Наталія Анатоліївна 110
Скачков Віктор Олексійович 47, 71
Скіданова Галина 87
Соколова Ірина Володимирівна 187
Соловьев-Щедрин К.Н. 150
Солодовнік Тетяна Володимирівна 6
Старостін Антон Ростиславович 45
Статюха Геннадій Олексійович 4, 79, 112, 128, 138, 174, 179, 181, 196
Степанов Микола Борисович 41, 45, 131
Степова Катерина Вікторівна 117
Суруп Ірина Володимирівна 87
Сухий Костянтин Михайлович 107
Сухий Михайло Порфирійович 34, 107
Теліцина Наталія Євгенівна 79, 87
Теребінська Марія Іванівна 26
Тимчук Алла Федорівна 109
Титула Віктор Миколайович 28
Ткач Володимир Іванович 8, 10, 12
Ткаченко А.А. 85
Тошинський Володимир Ілліч 53
Трачевський Володимир Васильович 36

- Унрод Володимир Ізяславович 110
Холоднов Владислав Олексійович
73
Хома Руслан Євгенійович 28
Хоменко Анастасія Олексіївна 41
Цейтлін Мусій Абрамович 74
Целіщев Олексій Борисович 30
Цендра Оксана Михайлівна 76
Чашник Дмитро Вікторович 179
Чеботарьов Олександр Миколайович
32
Шахновський Аркадій Маркусович
125, 128, 196, 197
Шевченко Ярослав В'ячеславович
181
Шестака А.А. 28
Шибецький Ю.А. 105
Шийчук Олександр Васильович 24
Шмельов Олександр Сергійович
149, 150, 155, 193
Шоботов Сергій Сергійович 123
Щербакова Тетяна Михайлівна 32
Щербашин Андрій Юрійович 135,
156
Ярмолюк С.М. 43, 59
Ярошук Людмила Дем'янівна 147
Ятчишин Йосип Йосипович 94
Яцков Микола Васильович 39

ЗМІСТ

Згурівський М.З., Статюха Г.А. Концептуальна модель розвиття общества 4

СЕКЦІЯ 1
КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ В ХІМІЇ,
КОМП'ЮТЕРНІ МЕТОДИ СИНТЕЗУ НОВИХ РЕЧОВИН

1.	Бараков Р.Ю., Солодовнік Т.В., Мінаєв Б.П., Мінаєва В.О. ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ІНФРАЧЕРВОНОГО СПЕКТРУ ХІТОЗАНУ МЕТОДОМ ФУНКЦІОНАЛУ ГУСТИНИ	6
2.	Болотін О.В., Нечіпорук В.В., Ткач В.І. МАТЕМАТИЧНЕ ТА КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ ЕЛЕКТРОАНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ, ЯКІ ВІДБУВАЮТЬСЯ ПІД ЧАС ВІДЛЕННЯ АЛКАЛОЇДІВ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОЛІЗУ	8
3.	Болотін О.В., Нечіпорук В.В., Ткач В.І. МАТЕМАТИЧНЕ ТА КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДАХ АНАЛІЗУ	10
4.	Болотін О.В., Волнянська О.В., Ткач В.І. ОПТИМІЗАЦІЯ АНАЛІТИЧНОГО СИГНАЛУ ПРИ АМПЕРОМЕТРИЧНОМУ ВИЗНАЧЕННІ ХАРЧОВОЇ ДОБАВКИ Е-239 (УРОТРОПІН) МЕТОДАМИ МАТЕМАТИЧНОГО І КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ	12
5.	Василенко И.А., Мельников Б.И., Куманев С.А. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ОКСИГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ	14
6.	Гребенюк А.Г. СИМЕТРІЯ СТЕХІOMETРИЧНИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ МОДЕЛЕЙ НАНОЧАСТИНОК НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК СКЛАДУ A_2B_3	16
7.	Дем'яненко Е.М., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. РОЛЬ ПРОТОЛІТИЧНОЇ РІВНОВАГИ У ГІДРОЛІЗІ АЦЕТИЛСАЛІЦИЛОВОЇ КИСЛОТИ В ПОВЕРХНЕВОМУ ШАРІ КРЕМНЕЗЕМУ	18
8.	Лобанов В.В., Каурковська В.М. ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ КЛАСТЕРІВ-ІЗОМЕРІВ $16VO_2 \cdot 14H_2O$	20
9.	Олейник В.М., Кондратов С.А. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНОЙ ДЕПОЛИ-МЕРИЗАЦИИ	22
10.	Кондратов С.А., Шийчук А.В., Сиротинська И.Д. О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПРОДУКТОВ ЗАМЕЩЕНИЯ В ДЕНДРИМЕРАХ	24
11.	Теребінська М.І., Лобанов В.В. МОДЕЛЮВАННЯ РОЗПОДІЛУ НАПРУЖЕНОСТІ ЕЛЕКТРОСТАТИЧНОГО ПОЛЯ В ОКОЛІ ПІРАМІДАЛЬНИХ НАНОУТВОРЕНЬ НА ПОВЕРХНІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ	26
12.	Хома Р.Е., Шестака А.А., Титула В.Н., Гельмольдт В.О. МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ " $SO_2 - C_6N_4H_{12} - H_2O$ " И " $SO_2 - NH_2(CH_2)_6NH_2 - H_2O$ "	28
13.	Целищев А.Б., Захаров И.И., Захарова О.И., Лория М.Г. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОТО-АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В МЕТАНОЛ	30
14.	Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М., Ефимова И.С., Щербакова Т.М. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ЦВЕТОМЕТРИИ	32
15.	Куманев С.А., Сухой М.П., Булычев В.В. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОПОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧЕТОМ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ	34
16.	Качоровська О.П., Трачевський В.В., Гребенюк А.Г. ПРОСТОРОВА БУДОВА ТА ЕНЕРГІЙ УТВОРЕННЯ ІЗОМЕРНИХ ФОРМ КОМПЛЕКСІВ Со(ІІІ) з β -АМІНОЕТАНОЛОМ ТА ЙОГО ПОХІДНИМИ	36

СЕКЦІЯ 2

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

1.	Яцков М.В., Корчик Н.М., Бєлікова С.В. МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ ХРОМОВМІСНИХ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА.....	39
2.	Бондаренко С.Г., Степанов М.Б., Василькевич О.І., Хоменко А.О. КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ СИНТЕТИЧНОГО ПАЛИВА З СИРОВИНИ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ.....	41
3.	Грищенко А.А., Бджола В.Г., Кухаренко О.П., Ярмолюк С.М. ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ В РОЗРОБЦІ ІНГІБІТОРІВ ПРОТЕЇНКІНАЗИ FGFR1.....	43
4.	Бондаренко С.Г., Степанов М.Б., Василькевич О.І., Старостін А.Р. КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ УТИЛІЗАЦІЇ ПРОДУКТІВ ХІМІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ.....	45
5.	Скачков В.О., Іванов В.І. КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФОРМУВАННЯ ЩІЛЬНОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИТІВ ПІД ЧАС УЩІЛЬНЕННЯ З ГАЗОВОЇ ФАЗИ.....	47
6.	Кремень О.С., Куць В.С., Лобанов В.В. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ.....	49
7.	Карпенко О.С. ВЛАСТИВОСТИ КАРБОНОВИХ НАНОКЛАСТЕРОВ З ДЕФЕКТАМИ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ.....	51
8.	Клименко Р.Н., Тошинский В.И., Дудка С.В. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОСФОРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СИРИЙСКИХ ФОСФОРИТОВ.....	53
9.	Кравченко А.А., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТОЛІТИЧНОЇ РІВНОВАГИ АМОНІАКУ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ.....	55
10.	Мусабекова Л.М. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ С ПОДВИЖНЫМИ ФРОНТАМИ РАЗДЕЛА КИНЕТИЧЕСКИХ ЗОН.....	57
11.	Остринська О.В., Кухаренко О.П., Бджола В.Г., Баланда А.О., Котей І.М., Брюховецька Н.В., Ярмолюк С.М. РОЗРОБКА НОВИХ ІНГІБІТОРІВ СК2 ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТОДІВ КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ, КОМБІНАТОРНОЇ ХІМІЇ ТА ТЕСТИВ IN VITRO.....	59
12.	Островский Г.М., Зиятдинов Н.Н., Лаптева Т.В., Первухин Д.Д. ВЕРХНЯЯ ОЦЕНКА ОДНОЭТАПНОЙ ЗАДАЧИ ОПТИМИЗАЦИИ С МЯГКИМИ ОГРАНИЧЕНИЯМИ.....	60
13.	Петров С.В., Бондаренко С.Г., Дідик О.О., Секеда В.В. АЛГОРИТМ РОЗРАХУНКУ МАКСИМАЛЬНОЇ ПРОДУКТИВНОСТІ УСТАНОВКИ ПЛАЗМОХІМІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ.....	63
14.	Райко В.Ф. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛО-МАССООБМЕНА НА БЕСПЕРЕЛИВНЫХ ТАРЕЛКАХ.....	65
15.	Рыжов Д.А., Зиятдинов Н.Н., Антонов С.В. ИССЛЕДОВАНИЕ СТАТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УЗЛА РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОПРЕН-ИЗОАМИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ИЗОПРЕНА.....	67
16.	Мердух С.Л., Сангинова О.В. КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ У ДРУГОМУ КОНТУРІ АЭС З РЕАКТОРОМ ТИПУ ВВЕР-1000.....	69
17.	Скачков В.О., Грицай В.П., Іванов В.І., Нестеренко Т.М. МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ АВТОКЛАВНОГО ЗАТВЕРДІВАННЯ ЗАГОТОВОВОК З ВУГЛЕПЛАСТИКІВ.....	71
18.	Холоднов В.А. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЬЮТЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕССОВ І СИСТЕМ.....	73
19.	Цейтлин М.А., Райко В.Ф. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗО-ЖИДКОСТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ.....	74
20.	Цендра О.М., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. МОДЕЛЮВАННЯ РЕАКЦІЇ ГІДРОЛІЗУ САХАРОЗИ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ.....	76

21.	Статюха Г.О., Теліцина Н.Є. МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ЖИТТЄВОГО ЦИКЛУ ПРОДУКЦІЇ.....	79
22.	Богула Н. Ю., Зиятдинов Н.Н. О ПОДХОДЕ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧИ ОПТИМАЛЬНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ СИСТЕМЫ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН МЕТОДОМ ВЕТВЕЙ И ГРАНИЦ.....	81
23.	Ладієва Л.Р. МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ ГАЗОВОЇ МЕМБРАННОЇ ДИСТИЛЯЦІЇ.....	82
24.	Ткаченко А.А., Губарені Є.В., Безносик Ю.О. КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ КАТАЛІТИЧНОГО ТРИ-РІФОРМІНГУ МЕТАНУ В ІНТЕГРАЛЬНОМУ ПРОТОЧНОМУ РЕАКТОРІ.....	85
25.	Теліцина Н.Є., Скіданова Г.М., Суруп І.В. АВТОМАТИЗОВАНЕ ПРОЕКТУВАННЯ ОПТИМАЛЬНОГО СКЛАДУ СБС ІЗ ЗАДАНИМИ РЕОЛОГІЧНИМИ ПОКАЗНИКАМИ.....	87
26.	Дячок В.В., Мальований М.С. МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ЕКСТРАГУВАННЯ БІОЛОГІЧНО-АКТИВНИХ СПОЛУК ІЗ РОСЛИННОЇ СИРОВИНІ ДЛЯ НЕТРАДИЦІЙНИХ ВИПАДКАХ ПЕРЕБІГУ ЕКСТРАКЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ.....	92
27.	Мальований А.М., Ятчишин Й.Й., Мальований М.С. МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ АНАМОКС.....	94
28.	Мацуська О.В., Гумницький Я.М., Параняк Р.П., Сабадаш В.В. МОДЕЛЮВАННЯ СТАТИКИ ТА КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЇ ЙОНІВ АМОНІЮ.....	96
29.	Вітенсько Т., Гумницький Я., Петрус Р. МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ З РАДИКАЛАМИ ГІДРОКСИЛУ У ВОДІ ЗА КАВІТАЦІЙНИХ УМОВ.....	98
30.	Атаманюк В.М., Мальований М.С., Люта О.В. МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ТЕПЛООБМІНУ ПІД ЧАС ФІЛЬТРАЦІЙНОГО СУШІННЯ ДИСПЕРСНИХ КАПІЛЯРНО-ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ.....	100

СЕКЦІЯ 3 КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

1.	Бойко Т.В. МЕТОДОЛОГІЧНІ ПИТАННЯ ТЕХНОГЕННОЇ БЕЗПЕКИ ОБ'ЄКТІВ ГОСПОДАРСЬКОЇ ДІЯЛЬНОСТІ.....	103
2.	Шибецький Ю.А., Колябіна Д.А. МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА, РАВНОВЕСНОГО С ГРАНИТАМИ.....	105
3.	Сухий М.П., Козлов Я.М., Сухий К.М. ОПТИМІЗАЦІЯ РОЗТАШУВАННЯ СОНЯЧНИХ КОЛЕКТОРІВ З МЕТОЮ ПІДВИЩЕННЯ ККД ГЕЛЮСИСТЕМ	107
4.	Тымчук А.Ф., Вытычак Е.А. ПОДБОР СОРБЦІОННИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ СИСТЕМ АКН – ХІТОЗАН	109
5.	Скалько Н.А., Унрод В.І. ПРОБЛЕМИ ПОБУДОВИ МОДЕЛЕЙ МІГРАЦІЇ РАДІОНУКЛІДІВ ШЛЯХОМ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ.....	110
6.	Статюха Г.О., Бойко Т.В., Абрамова А.О. ДО ПИТАННЯ ВИЗНАЧЕННЯ РИЗИКУ ВПЛИВУ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ЗАБРУДНЕнь на НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ.....	112
7.	Бойко Т.В., Мацан В.Ю. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ТЕХНОГЕНО-НЕБЕЗПЕЧНОГО ОБ'ЄКТА НА ОСНОВІ ГЕОІНФОРМАЦІЙНОЇ СИСТЕМИ.....	114
8.	Плашихин С.В., Безносик Ю.А., Серебрянський Д.А. ОЧИСТКА ГАЗА В ЦИКЛОНЕ С ТАНГЕНЦІАЛЬНИМ ПОДВОДОМ.....	116
9.	Приміська С.О., Меренгер А.М., Безносик Ю.О., Решетіловський В.П. КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ОЧИСТКА ВИКИДНИХ ГАЗІВ ВІД ОКСИДІВ АЗОТУ ТА СІРКИ НА ШТУЧНИХ ЦЕОЛІТАХ.....	116
10.	Гумницький Я.М., Кріп І.М., Степова К.В. МОДЕЛЬ ХЕМОСОРБЦІЙНОГО ПОГЛИНАННЯ СІРКОВОДНЮ МОДИФІКОВАНИМИ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ.....	117
11.	Гумницький Я.М., Люта О.В. МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ ДИФУЗІЙНО-КОНТРОЛЬОВАНОЇ МІГРАЦІЇ ЗАБРУДНИКІВ У ГРУНТОВУМУ СЕРЕДОВИЩІ.....	119
12.	Петрушка І.М., Мальований М.С., Петрова М.А. ЛАБОРАТОРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СОРБЦІЇ ЦЕЗІЮ ТА СТРОНЦІЮ МОДИФІКОВАНИМИ БЕНТОНІТОВИМИ ГЛІНАМИ	121

13.	Шоботов С. С., Квітка А. А. ОПТИМИЗАЦІЯ ДВУХСТАДИЙНОЇ УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ ВОДИ НА МЕМБРАННЫХ ФІЛЬТРАХ ОБРАТНОГО ОСМОСА И НАНОФІЛЬТРАЦІИ.....	123
14.	Антоненко Ю.М., Шахновський А.М. МОДЕЛЮВАННЯ ТРАНСПОРТНИХ ПОТОКІВ ДЛЯ ОЦІНКИ ЗАБРУДНЕННЯ ПОВІТРЯ В УМОВАХ МІСТА.....	125
15.	Статюха Г.О, Єжовський Я., Єжовська А, Шахновський А.М., Джигірєй І.М., Квітка О.О. ОПТИМІЗАЦІЯ СХЕМ ВОДНОГО ГОСПОДАРСТВА ПІДПРИЄМСТВ НА ОСНОВІ СТРУКТУРНОГО ПІДХОДУ.....	128

**СЕКЦІЯ 4
КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ**

1.	Степанов М.Б., Бондаренко С.Г., Василькевич О.І., Лесік Т.В. КОМП'ЮТЕРНО – ІНТЕГРОВАНИЙ КОМПЛЕКС ВИЗНАЧЕННЯ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА ВУГЛЕВОДНЕВИХ СУМІШЕЙ.....	131
2.	Гурчик Г.І., Коржик М.В. СИСТЕМА КЕРУВАННЯ ОХОЛОДЖЕННЯМ ФУТЕРОВКИ ПЕЧІ ГРАФІТАЦІЇ.....	133
3.	Дьяченко К.В., Сангинова О.В., Щербашин А.Ю. КОМПЬЮТЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИ ПОДДЕРЖКИ МНОГОАССОРТИМЕНТНЫХ ПРОИЗВОДСТВ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	135
4.	Жураковский Я.Ю., Жураковская О.С. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ИНФОРМАЦИОННЫХ КАНАЛОВ.....	136
5.	Статюха Г.А., Бойко Т.В., Ісащенко О.І. ЗАСТОСУВАННЯ АЛГОРИТМУ ОБ'ЄДНАННЯ ДЕРЕВ СЦЕНАРІЇВ І ВІДМОВ ДЛЯ РОЗРАХУНКУ РИЗИКУ СИСТЕМИ КЕРУВАННЯ ТИСКУ.....	138
6.	Прокопчук Ю.А., Дубовик Т.Н., Ільхман Я.В. ПРИМЕНЕНИЕ БАЗ ЗНАНИЙ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ СЛОЖНЫХ ПРОЦЕССОВ.....	140
7.	Рудь В.Д., Сергєєв В.В., Панаєюк С.С. КОМП'ЮТЕРНО-ІМІТАЦІЙНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ УКЛАДКИ І УЩІЛЬНЕННЯ ПОРИСТИХ ПРОНИКЛИВИХ МАТЕРІАЛІВ.....	143
8.	Ситников О.В. ВИКОРИСТАННЯ ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ КЕРУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИМИ ПРОЦЕСАМИ.....	145
9.	Ярошук Л.Д., Пінчук А.В. КЕРУВАННЯ ПРОЦЕСОМ ЕКСТРУЗІЇ У ВИРОБНИЦТВІ ТРУБ ПРИ ЗМІНІ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИРОВИНІ.....	147
10.	Гликін М.А., Зубцов Е.І., Котова О.С., Шмелев А.С. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ГАЗИФИКАЦИИ БУРЫХ УГЛЕЙ В АППАРАТЕ С ЖИДКИМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ТЕПЛНОСИТЕЛЕМ.....	149
11.	Шмелев А.С., Соловьев-Щедрин К.Н. РАСЧЕТ СВОЙСТВ НЕФТЕПРОДУКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ.....	150
12.	Заболотский А.В. ПРОДОЛЬНАЯ ТЕПЛОПЕРЕДАЧА В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОВОЛОКАХ.....	152
13.	Мирошниченко В.И., Шмелев А.С. САХТО-БАНК – БАНК ДАННЫХ ДЛЯ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ЗАДАННЫХ УСЛОВИЯХ.....	155
14.	Медведев Р.Б., Матвеева И.В., Щербашин А.Ю. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ УПРАВЛЕНИЯ СОСТАВОМ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	156
15.	Медведев Р.Б., Євтушенко А.О., Сангінова О.В., Сербін В.О. ІМІТАЦІЙНЕ МОДЕЛЮВАННЯ У СЕРЕДОВИЩІ EXPERION PKS.....	158
16.	Медведева В.Н., Ісаєнко С.А. ЭКВИВАЛЕНТИРОВАНИЕ И СВОРАЧИВАНИЕ УЧАСТКОВ ГІДРАВЛІЧЕСКИХ СЕТЕЙ ПРИ РАСЧЕТЕ ПАРАМЕТРОВ.....	160
17.	Бугаєва Л.М., Горб М.П. СИСТЕМА ПРИЙНЯТТЯ РІШЕНЬ ДЛЯ ВИБОРУ ГАЗОТУРБІННОГО УСТАТКУВАННЯ.....	162

**СЕКЦІЯ 5
СТАЛИЙ РОЗВИТОК РЕГІОНІВ**

1.	Бойко Т.В., Бендюг В.І., Комариста Б.М. ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА ЯК НЕВІД'ЄМНА ЧАСТИНА СТАЛОГО РОЗВИТКУ РЕГІОНІВ УКРАЇНИ.....	164
2.	Каленчук-Порханова А.А. МОНИТОРИНГ СОСТОЯННЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ – ВАЖНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ РЕГІОНА.....	166
3.	Петров С.В., Бондаренко С.Г., Секеда В.В., Дідик О.О. ЕКОЛОГІЧНИЙ ПРОЦЕС ПЛАЗМОХІМІЧНОГО ОТРИМАННЯ СИНТЕТИЧНОГО ГАЗА З ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ.....	170
4.	Демидовский Р.Ю., Безносик Ю.А. ЕФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ.....	172
5.	Бугаєва Л.М., Османов М.М., Статюха Г.О. СИСТЕМНЕ МОДЕлювання динаміки регіональних процесів у контексті сталого розвитку.....	174
6.	Коломієць Д.Р., Джигирей І.М. ОЦІНЮВАННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ СКЛАДОВОЇ СТАЛОГО РОЗВИТКУ РЕГІОНІВ УКРАЇНИ З ВИКОРИСТАННЯМ ІНДЕКСУ ЕКОЛОГІЧНОЇ КЕРОВАНОСТІ	177
7.	Статюха Г.О., Чашник Д.В. СВІТОВА ПРАКТИКА КОМПЛЕКСНОГО КЕРУВАННЯ І ОЦІНЮВАННЯ СТАЛОСТІ РОЗВИТКУ ПРИБЕРЕЖНИХ ЗОН.....	179
8.	Статюха Г.О., Джигирей І.М., Оборонов Т.Ю., Шевченко Я.В. ВИКОРИСТАННЯ ПАРТИЦІПАТИВНОГО ПІДХОДУ ДО КЕРУВАННЯ ПРИРОДНИМИ РЕСУРСАМИ В УКРАЇНІ.....	181

СЕКЦІЯ 6

КОМП'ЮТЕРНО-ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

1.	Бондаренко С.Г., Сангінова О.В. ЗАСТОСУВАННЯ КОМП'ЮТЕРНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ПРИ ВИКЛАДАННІ ДИСЦИПЛІНИ «МЕТРОЛОГІЯ, ТЕХНОЛОГІЧНІ ВИМІРЮВАННЯ ТА ПРИЛАДИ».....	184
2.	Брановицька С.В. ДЕЯКІ ЗАСОБИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКЛАДАННЯ ДИСЦИПЛІНИ «ТЕОРІЯ ЙМОВІРНОСТІ ТА ВИПАДКОВІ ПРОЦЕСИ».....	186
3.	Соколова І.В., Грузнова С.В. ЗАСТОСУВАННЯ НОВІТНІХ ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ОРГАНІЗАЦІЇ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ З КУРСУ «ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ»	187
4.	Коробов В.И., Очков В.Ф. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА С МАТСАД, MAPLE И MCS: КНИГА + САЙТ.....	189
5.	Решетіловський В. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЛЯ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА КАК СОСТАВНАЯ ЧАСТЬ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ.....	191
6.	Каращук А.М., Овсиенко О.Л., Шмелев А.С., Ефименко Т.М., Болховецкий А.В., Липко Г.В. ОПЫТ ОРГАНИЗАЦИИ И РАБОТЫ СТУДЕНЧЕСКОГО КОНСТРУКТОРСКОГО БЮРО	193
7.	Пацкова Т.В., Бойко Т.В., Бендюг В.І. ЗАСТОСУВАННЯ ІНФОРМАЦІЙНО-КОМУНІКАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ПРИ ВІВЧЕННІ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ.....	193
8.	Статюха Г.О., Джигирей І.М., Бендюг В.І., Шахновський А.М. ДОСВІД РОЗРОБКИ ДІСТАНЦІЙНОГО КУРСУ З СТАЛОГО РОЗВИТКУ СУСПІЛЬСТВА.....	196
9.	Шахновський А. М., Квітка О. О. ДОСВІД ВИКЛАДАННЯ КОМП'ЮТЕРНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ СТУДЕНТІВ ПЕРШОГО КУРСУ.....	197
	Нагурський О.А., Гумницький Я.М. МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ТЕПЛООБМІНУ ПРОЦЕСУ КАПСУЛОВАННЯ ДІСПЕСНОГО МАТЕРІАЛУ В СТАНІ ПСЕВДОЗРІДЖЕННЯ.....	200
	Авторський вказівник.....	203

Оргкомітет конференції КМХП-2010

ГОЛОВА:

Згуровський М.З. – академік НАН України, ректор НТУУ «КПІ»

СПІВГОЛОВА:

Астrelін І.М. – професор, д.т.н., декан ХТФ НТУУ «КПІ»;

ЗАСТУПНИК ГОЛОВИ:

Статюха Г.О. – професор, д.т.н., зав. кафедри НТУУ «КПІ»

ЧЛЕНИ ОРГКОМИТЕТУ:

<i>Гумницький Я.М.</i>	– професор, д.т.н, Львів
<i>Мальований М.С.</i>	– професор, д.т.н, Львів
<i>Шмельов О.С.</i>	– професор, д.т.н, Сєверодонецьк
<i>Картель М.Т.</i>	– член-кор. НАН України, Київ
<i>Безносик Ю.О.</i>	– доцент, к.т.н., Київ
<i>Бойко Т.В.</i>	– доцент, к.т.н., Київ
<i>Бендюг В.І.</i>	– доцент, к.т.н., Київ
<i>Джигирей І.М.</i>	– ст. викл, к.т.н., Київ
<i>Павлинський Ю.М.</i>	– генеральний директор, Київ
<i>Митронов О.П.</i>	– головний інженер, Сєверодонецьк
<i>Стешенко Н.Н.</i>	– к.т.н., Київ
<i>Суруп В.Ю.</i>	– генеральний директор, Київ
<i>Холоднов В.О.</i>	– професор, д.т.н, С. – Петербург
<i>Зіятдінов Н.Н.</i>	– професор, д.т.н., Казань
<i>Reschetilowski W.</i>	– professor, Dr. Ing, Dresden
<i>Jezowski J.</i>	– professor, Dr., Rzeszów

Наукове видання

Друга міжнародна науково-практична конференція
«Комп’ютерне моделювання в хімії та технологіях
і сталій розвиток»

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

Під загальною редакцією
проф. Статюхи Г.О.

Матеріали конференції видано в авторській редакції

Укладач: Безносик Ю.О.

Комп’ютерна верстка: Джигирей І.М.

Обкладинка: Алексенко Н.М.

Підп. до друку ____ р. Формат 42×28.7½. Папір офсетний. Гарнітура Times New Roman.
Друк різографічний. Умов.-друк. арк. 39,06. .облік.-вид. арк. 41,26. Наклад ____ прим.
Надруковано _____